



**Universidade de Aveiro Departamento de Química**  
**Ano 2013**

**Jacinto Moreira da  
Veiga**

**Catalisadores ácidos de carbono na reação do 5-  
(hidroximetil) furfural**



**Universidade de  
Aveiro**

**2013**

Departamento de Química

**Jacinto Moreira da  
Veiga**

**Catalisadores ácidos de carbono na reação do 5-  
(hidroximetil)furfural**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Anabela Tavares Aguiar Valente, Investigadora Auxiliar do CICECO, Universidade de Aveiro e do Doutor Dmitry Victorovitch Evtugin, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.



Dedico este trabalho aos meus pais, irmãos, primos e amigos

Apoio financeiro de:

FCT,FEDER (projetos POCTI/QUI/56112/2004,PTDC/CTM/098361/2008  
e CICECO (PEst-C/CTM/LA0011/2013).



**O júri**  
Presidente

**Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco**  
Professora Auxiliar do departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Doutor José Eduardo dos Santos Félix Castanheiro**  
Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Évora

**Doutora Anabela Tavares Aguiar Valente**  
Investigadora Auxiliar do Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos da Universidade e Aveiro



## Agradecimentos

Aos meus orientadores, Doutora Anabela Aguiar Valente e Professor Dmitry Evtugin, pela disponibilidade, paciência e pelos conhecimentos que me transmitiram.

Às minhas colegas de laboratório, Doutora Margarida Antunes e Doutora Patrícia Russo, pelo apoio incondicional no trabalho laboratorial.

Ao Doutor Luís Mafra (CICECO), pela colaboração nas medidas das propriedades ácidas dos catalisadores.

À minha mãe e os meus irmãos pelo apoio, compreensão e positivismo demonstrado ao longo do meu percurso académico mesmo estando longe.

À Romine Semedo por todo amor, carinho e compreensão demonstrado ao longo destes anos.

A todos os meus amigos e colegas da Universidade de Aveiro, pelo apoio, respeito e força, em especial, Neusa Foios, Neka Evelyn, Marcos Cruz, Cristiano Júnior, Nair Lopes, Odair Tolentino, Mestre Luis Fernandes e Engenheiro Dilas Fortes.

A todos aqueles que de forma direta ou indireta, contribuíram para que este trabalho fosse possível.

Agradeço o apoio financeiro de FCT, FEDER (projeto POCTI/QUI/56112/2004) e CICECO (PEst-C/CTM/LA0011/2013).





## Palavras-chave

biomassa, 5-(hidroximetil)furfural, catálise ácida, carbono, bio-ésteres

## Resumo

Os ésteres do ácido levulínico (EAL) podem ser utilizados como aditivos ou intermediários para (bio) combustíveis, aromatizantes, entre outras aplicações. Os EAL podem ser sintetizados a partir da reação do 5-(hidroximetil)-2-furfural (HMF) com álcoois alifáticos, na presença de catalisadores ácidos. Por sua vez, o HMF, considerado um “produto químico plataforma” (pode ser usado como intermediário na produção de uma vasta gama de compostos químicos), é sintetizado a partir de carboidratos através de uma série de reações químicas. Esta forma de valorização da biomassa vegetal insere-se no conceito da Biorefinaria e nos objetivos de investigação do laboratório associado CICECO.

Estudou-se a reação do HMF com etanol, na presença de catalisadores ácidos à base de carbono. Numa primeira fase, o trabalho centrou-se na análise da literatura disponível sobre vias catalíticas de conversão de carboidratos à base de hexoses (ou intermediários) em bio-ésteres (ex. EAL), e identificar requisitos importantes para os catalisadores a utilizar nestes sistemas reacionais. Seguidamente, prepararam-se catalisadores sólidos através de tratamentos ácidos aplicados a diferentes precursores de carbono; nomeadamente do óxido de grafeno parcialmente reduzido (S-OGR), nanotubos de carbono (S-NTCs) e negro de fumo (S-CB). Para efeitos comparativos, testaram-se compostos lenhossulfonatos (LSF e LSG) como catalisadores homogéneos; trata-se de compostos provenientes de um processo de cozimento ao sulfito ácido. Os catalisadores foram testados na reação do HMF com etanol, em reatores descontínuos a 110-140 °C. Dos catalisadores testados, o S-OGR exibiu o melhor desempenho catalítico; este também foi superior ao da resina comercial Amberlyst™-15 que contém maior quantidade de grupos ácidos (fortes). Em suma, o S-OGR apresentou maior estabilidade catalítica. Estes resultados foram explicados com base em estudos de caracterização dos catalisadores.



**Keywords**

biomass, 5-(hydroxymethyl)furfural, acid catalysis, carbon, bio-esters

**Abstract**

Esters of levulinic acid (EAL) may be used as additives or intermediates for producing (bio)fuels, flavors and other products. EAL can be synthesized from the reaction of 5-(hydroxymethyl)furfural (HMF) with aliphatic alcohols, in the presence of acid catalysts. In turn, HMF, considered a platform chemical with a potentially wide applications profile, may be prepared from hexose-based carbohydrates via a series of reactions. This is a route towards the valorization of plant biomass, compatible with a biorefinery concept and within the research objectives of CICECO.

This work focuses on the reaction of HMF with ethanol, in the presence of carbon-based acid catalysts. Initially, the work involved a literature search of the state of the art and comparative analysis of the performances of different types of catalysts for the conversion of carbohydrates (or intermediates) to EAL. Based on this review, important requirements to be put on the catalysts for the target reaction were identified. Solid acid catalysts were prepared via acid treatment of different carbon precursors, namely partially reduced graphene oxide (S-OGR), carbon nanotubes (S-NTCs) and carbon black (S-CB). For comparative purposes, organic lignosulphonates derived from spent liquors of sulphite pulping of wood (LSF e LSG; homogeneous catalysts), as well as the well-known commercial sulfonic-acid resin Amberlyst-15 (with a relatively high amount of acid groups), were tested as catalysts. The catalysts were tested in the reaction of HMF with ethanol, in batch reactors, at 110-140 °C. The S-OGR catalyst exhibited superior catalytic performance (activity, selectivity and stability), and these results were explained based on characterisation studies of the catalysts.





## Índice geral

1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento .....	1
1.2. Biomassa vegetal como fonte de matéria-prima renovável .....	3
1.3. Composição da matéria lenhocelulósica.....	5
1.4. Processos de conversão da biomassa vegetal.....	7
1.5. Valorização química dos carboidratos por hidrólise ácida.....	11
1.6. Vias catalíticas para a conversão de sacarídeos e compostos derivados em ésteres de ácido levulínico.....	14
1.7. Materiais à base de carbono .....	20
1.8. Aplicações da lenhina e industria de papel .....	21
1.8.1. Processo de produção da pasta para papel.....	22
1.8.2. Processo Kraft .....	22
1.8.3. Processo sulfito.....	23
1.8.4. Lenhossulfonatos .....	23
2. Parte Experimental .....	25
2.1. Preparação dos catalisadores.....	25
2.2. Caracterização dos catalisadores .....	26
2.3. Testes catalíticos .....	27
2.4. Identificação e quantificação dos produtos da reação .....	28
3. Resultados e Discussão .....	30
3.1. Caracterização dos catalisadores .....	30
3.2. Desempenho catalítico dos catalisadores à base de carbono .....	35
3.3. Estabilidade catalítica dos materiais à base de carbono .....	40
3.4. Comparação do desempenho catalítico do S-OGR com os de catalisadores orgânicos.....	42
4. Sinopse e perspectivas de trabalho futuro.....	49
Bibliografia.....	51

## Índice de figuras

Figura 1. Principais componentes da matéria lenhocelulósica e respetivas quantidades tipicamente encontradas nas plantas. <sup>18</sup> .....	5
Figura 2. Tipos de unidades fenilpropano constituintes da lenhina: 1 - álcool p-cumarílico (H), 2 - álcool coniferílico (G), 3 - álcool sinapílico (S).....	7
Figura 3. Tipos de processos da conversão da biomassa. <sup>12</sup> .....	9
Figura 4. Descrição dos processos integrados numa biorrefenaria. <sup>25</sup> .....	11
Figura 5. Representação simplificada da hidrólise da celulose. <sup>30</sup> .....	12
Figura 6. Representação simplificada da conversão da matéria lenhocelulósica em ésteres do ácido levulínico .....	13
Figura 7. a) Imagem SEM do S-OGR; b) Mapas de distribuição do Carbono e (c) de grupos sulfónicos na superfície do S-OGR (a) ;d) S-CB; e) S-NTCs .....	31
Figura 8. Isotérmicas da adsorção (símbolos com fundo preto) e dessorção (símbolos com fundo branco) do nitrogénio (N <sub>2</sub> ) a -196 °C do S-CB (o), S-NTCs (Δ) e S-OGR (□).....	32
Figura 9. Espectro Raman do CB (1), S-CB (2), OGR (3), S-OGR (4), NTCs (5) e S-NTCs (6).....	33
Figura 10. Espectros FT-IR dos NTCs (1), S-NTCs (2), CB (3), S-CB (4), OGR (5) e S-OGR (6).....	34
Figura 11. Curvas termogravimétricas do S-CB (1), S-NTCs (2), S-OGR (3). .....	35
Figura 12. Variação da conversão em função do tempo na presença dos catalisadores S-OGR (Δ), S-NTCs (o), S-CB (□) e LSF (x) a 140 °C. Condições reacionais: [HMF] <sub>o</sub> =0,33 M, etanol ,catalisador ~ 10 g <sub>cat</sub> dm <sup>-3</sup> .....	37
Figura 13. Rendimento dos produtos BioEs (●-EMF, □-EMFDA, Δ-EL) em função do tempo na reação do HMF (gráfico a, c, e) ou da conversão do HMF (gráfico b, d, f) na presença dos catalisadores S-OGR (a, b), S-CB (c, d) e S-NTCs (e, f).Condições reacionais: [HMF] <sub>o</sub> =0,33 M , etanol; catalisador ~10 g <sub>cat</sub> dm <sup>-3</sup> ; 140 °C.....	38
Figura 14. Espectro MAS RMN <sup>31</sup> P do óxido de trietilfosfina (TEPO) adsorvido nos materiais OGR; S-OGR e Amberlyst <sup>TM</sup> -15.....	40
Figura 15. Espectros FT-IR do S-OGR (1), S-OGR-140ct (2) e S-OGR após um <i>batch</i> catalítico de 24 h (3).....	42
Figura 16. Conversão do HMF em função do tempo (figura 16a) e rendimento obtido em função do tempo reacional (figura 16b) ou em função da conversão do HMF (figura 16c) para os produtos BioEs (O-EMF, □-EMFDA e Δ-EL), utilizando S-OGR como catalisador a 110 °C (símbolos com fundo branco) ou a 140 °C (símbolos com fundo preto). Condições reacionais: [HMF] <sub>o</sub> = 0,33 M , etanol, catalisador ~ 10 g <sub>cat</sub> dm <sup>-3</sup> .....	44



Figura 17. Conversão do HMF em função do tempo , na presença dos catalisadores S-OGR ( $\Delta$ ) e Amberlyst<sup>TM</sup>-15 (-) a 110 ° C. Condições reacionais:  $[HMF]_0 = 0,33 \text{ M}$  , etanol; catalisador  $\sim 10 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ dm}^{-3}$ . ..... 45

Figura 18. Rendimento dos BioEs em função do tempo na presença de S-OGR ou Amberlyst<sup>TM</sup>-15 (gráficos (a) e (c) respectivamente), e ainda o rendimento em função da conversão do HMF, na presença dos catalisadores S-OGR ( $\Delta$  - EL,  $\bullet$  - EMF,  $\square$  - EMFDA)<sup>b</sup> e Amberlyst<sup>TM</sup>-15 ( $\Delta$  - EL,  $\bullet$  - EMF,  $\square$  - EMFDA)<sup>d</sup> a 110 °C. Condições reacionais:  $[HMF]_0 = 0.33 \text{ M}$ , etanol; catalisador  $\sim 10 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ dm}^{-3}$ . ..... 46

## Índice de tabelas

Tabela 1. Gerações de biocombustíveis. <sup>3,17</sup> .....	4
Tabela 2. Tipos de biomassa lenhocelulósica e as respectivas composições dos três componentes principais. <sup>14, 19</sup> .....	6
Tabela 3. Principais diferenças entre a composição dos carboidratos, e gasolina ou gasóleo. <sup>8</sup> .....	8
Tabela 4. Comparação entre as características dos catalisadores homogêneos e heterogêneos. <sup>35</sup> .....	15
Tabela 5. Síntese de ésteres de ácido levulínico a partir de vários substratos usando diferentes catalisadores. ....	17
Tabela 6. Métodos e condições do cozimento sulfito. <sup>56</sup> .....	23
Tabela 7. Composição química (% m/m) de lenhossulfonatos isolados a partir de licores finos (LSF) e grosso (LSG) do processamento de <i>Eucalyptus globulus</i> . <sup>62,63</sup> .....	25
Tabela 8. Características texturais e químicas dos catalisadores a base de carbono. ....	31
Tabela 9. Reação do HMF em bio esterres na presença de catalisadores à base de carbono a 140 °C. <sup>a</sup> .....	36
Tabela 10. Quantidade de enxofre e de centros ácidos dos catalisadores de carbono após o tratamento com etanol, nas condições reacionais.....	41
Tabela 11. Comparação dos resultados obtidos para o catalisador S-OGR na reação do HMF em etanol com o existente na literatura para catalisadores que contêm grupos de ácido sulfônico. ....	48

## Lista de abreviaturas e símbolos

AL	Ácido levulínico
BioEs	Bio ésteres (levulinato) e bio éteres furânicos
CB	Negro de fumo
EDS	Espectroscopia de dispersão e energia de raio X
EL	Etil levulinato
EAL	Ésteres de ácido levulínico
EMF	5-(etoximetil)furfural
EMFDA	Dietilacetal do 5-(etoximetil)furfural
FT-IR	Espectroscopia de infravermelho em transformadas de Fourier
GC	Cromatografia de gás
HMF	5-(hidroximetil)-2-furfural
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
LSF	Lenhosulfonato de licor fino
LSG	Lenhosulfonato de licor grosso
NTCs	Nanotubos de carbono
OG	Óxido de grafeno
OGR	Óxido de grafeno parcialmente reduzido
RMN	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear
SEM	Microscopia eletrônica de varrimento
S-NTCs	Nanotubos de carbono tratados com ácido sulfúrico
S-OGR	Óxido grafeno sulfonado tratado com ácido sulfúrico
S-CB	Negro de fumo sulfonado tratado com ácido sulfúrico
TEPO	Óxido de trietilfosfina
TGA	Análise termogravimétrica



## **1. Introdução**

Ao longo de várias décadas tem sido crescente a preocupação com o uso de fontes de matéria-prima não renováveis (petróleo, carvão e gás natural) para produzir energia, combustíveis e produtos de consumo. O aumento dos preços dos combustíveis fósseis e as suas contribuições para o aquecimento global do nosso planeta (ex. emissões de CO<sub>2</sub>) são as principais causas.<sup>1, 2, 3</sup> Por conseguinte, tem-se registado uma tendência crescente para o uso de fontes de matéria-prima renováveis e limpas.<sup>4</sup> Segundo a Diretiva 2001/77/CE, artigo 2º a), as fontes de energia renováveis são as fontes de energia não fósseis (energia eólica, solar, geotérmica, hidráulica, das ondas e das marés, biomassa; biogás; entre outras).<sup>5</sup> Em muitos países mais de 50% da energia produzida provém destas novas apostas; por exemplo, 67% no caso da Nova Zelândia em 2007.<sup>6</sup>

### **1.1. Enquadramento**

A temática do presente trabalho está relacionada com a transformação e valorização química da biomassa. Segundo a Diretiva 2001/77/CE, artigo 2º b), a biomassa refere-se à fração biodegradável de produtos e resíduos provenientes da agricultura (incluindo substâncias vegetais e animais), da silvicultura e das indústrias conexas, bem como a fração biodegradável de resíduos industriais e urbanos.<sup>5</sup> Por exemplo, a utilização da biomassa vegetal permite, por vias fotossintéticas, reciclar o CO<sub>2</sub> libertado no seu processo de conversão. O presente trabalho foca-se no aproveitamento da biomassa vegetal que pode ter origem nos resíduos agrícolas, florestais, urbanos (papel) e nos subprodutos da indústria da pasta para papel. Em particular, os carboidratos constituem um dos principais componentes da biomassa vegetal.

Uma instalação que integre os processos da conversão da biomassa e equipamentos para produzir energia, combustíveis e outros produtos químicos a partir de diversas fontes da biomassa é considerada uma biorefinaria.<sup>7</sup> Uma biorefinaria é semelhante a uma refinaria do petróleo na medida em que a matéria-prima (biomassa versus petróleo) é convertida em múltiplos produtos químicos (produtos bio derivados versus petroquímicos).<sup>7</sup> Contudo, a

valorização química da biomassa apresenta desafios bastante diferentes da dos combustíveis fósseis, uma vez que ao contrário destes, a biomassa é composta por moléculas muito funcionalizadas, sendo desejável reduzir o seu “grau” de funcionalização.<sup>8</sup> À semelhança do que se verifica no caso das refinarias de petróleo, o uso de catalisadores nas biorefinarias é importante para tornar as reações químicas mais eficientes.<sup>9,10</sup> A conversão de carboidratos em monossacarídeos (hexoses e pentoses) e a destes em furfural e 5-(hidroximetil)-2-furfural (HMF) são importantes vias de valorização da biomassa. O HMF formado a partir da desidratação de hexoses pode ser convertido em numerosos produtos químicos de valor acrescentado. Estas reações podem ser aceleradas e os produtos desejados podem ser formados com maiores rendimentos através do uso de catalisadores específicos. Um catalisador é uma substância presente em pequena quantidade relativamente ao reagente limitante e estranha à estequiometria da reação, aumenta a velocidade da reação química, (fazendo com que a conversão do reagente seja maior) e diminuir a energia de ativação sem ser consumido.<sup>11</sup>

No presente trabalho investigaram-se vias catalíticas para a conversão do HMF em bioésteres, nomeadamente de ésteres do ácido levulínico, sendo um dos objetivos a identificação de catalisadores a utilizar nestes sistemas reacionais. A metodologia de trabalho passou por uma revisão bibliográfica (secção 1), seguido de estudos catalíticos experimentais (reação do HMF em etanol) em que foram testados diferentes tipos de catalisadores. Foram preparados e caracterizados catalisadores ácidos de diferentes tipos contendo grupos ácido sulfónicos (secção 2). Os desempenhos catalíticos dos materiais preparados foram comparados com amostras de lenhossulfonatos (catalisadores homogéneos) e com a resina de permuta iónica Amberlyst<sup>TM</sup>-15 (secção 3). O trabalho foi realizado no laboratório associado Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CICECO), no âmbito do grupo “Biorefinarias, materiais biológicos e reciclagem”, da linha “Sustentabilidade e biomateriais” que integra os grupos dos orientadores do presente trabalho.

## 1.2. Biomassa vegetal como fonte de matéria-prima renovável

A biomassa vegetal é uma forma de energia potencial química. Tratando-se de um recurso natural versátil, abundante e largamente distribuído pela Terra, a biomassa vegetal perfila-se como uma fonte de matéria-prima que pode contribuir para a sustentabilidade e segurança energética.<sup>2</sup> A sustentabilidade associada à utilização da biomassa vegetal para a obtenção de produtos químicos, materiais e combustíveis, assenta no pressuposto de que a quantidade total de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) libertado na conversão de determinado tipo de planta é semelhante à quantidade total de CO<sub>2</sub>.<sup>12</sup> Desta forma, a utilização da biomassa como fonte de matéria-prima para a indústria química permite evitar o efeito de estufa causado pelo uso dos combustíveis fósseis.<sup>13</sup>

Nas últimas décadas efetuaram-se muitos estudos sobre a composição e propriedades da biomassa (ex. teor de humidade, poder calorífico) e processos de sua transformação, em prol de uma utilização mais racional e sustentável deste recurso.<sup>1,14</sup> Apesar dos referidos aspetos positivos sobre a utilização da biomassa, ainda surgem algumas preocupações como a desflorestação e a energia despendida no seu processo de conversão.<sup>1,2,15</sup> É importante escolher o tipo de biomassa no sentido de evitar efeitos adversos na cadeia alimentar, especialmente quando se trata de produção em grande escala como é o caso da produção de biocombustíveis.<sup>15</sup>

Um biocombustível é geralmente entendido como um combustível derivado de matéria biológica (ex. plantas, óleos vegetais, produtos florestais) e que pode contribuir para a redução das emissões de poluentes atmosféricos e efeito estufa causados pelos combustíveis fósseis.<sup>2,12,15</sup> Alguns dos biocombustíveis mais comuns são o bio-etanol produzido por exemplo a partir da cana-de-açúcar e do milho, e o biodiesel produzido a partir de óleos vegetais (ex. óleo de palma, soja, colza).<sup>3,16</sup> Os biocombustíveis podem ser classificados consoante a matéria-prima e tecnologia utilizadas nos seus processos de produção.<sup>3</sup> Na Tabela 1, são indicadas: quatro gerações de biocombustíveis, as suas matérias-primas e exemplos de tipos de produtos obtidos. No caso dos biocombustíveis da primeira geração a matéria-prima consiste em produtos como a cana do açúcar, milho, amido e óleos vegetais que também são utilizados no setor alimentar; os processos de conversão podem ser químicos (ex. esterificação de ácidos gordos ou a transterificação dos

triglicerídeos para dar biodiesel) ou bioquímicos (ex. fermentação da cana do açúcar para dar bio etanol).<sup>2, 3, 12</sup>

A segunda geração envolve o uso de matéria lenhocelulósica que se encontra por exemplo na madeira, árvores, resíduos agrícolas, florestais ou urbanos, ou como subprodutos da indústria da pasta para papel.<sup>2, 3</sup> Os principais componentes da matéria lenhocelulósica são a lenhina e os carboidratos (polissacarídeos), celulose e hemiceluloses. Os polissacarídeos representam os polímeros orgânicos naturais mais abundantes no nosso planeta. A segunda geração é considerada mais sustentável que a primeira na medida em que não compete com o setor alimentar; os processos de conversão da matéria lenhocelulósica podem ser químicos (alguns catalíticos) ou termoquímicos, em contraste com a fermentação tipicamente aplicada na primeira geração para converter sacarídeos.<sup>3, 12</sup> A terceira geração baseia-se no uso de matérias-primas como as algas para a produção de biodiesel e a quarta, por exemplo, na conversão de algas geneticamente modificadas em biocombustíveis.<sup>3, 17</sup>

**Tabela 1.** Gerações de biocombustíveis.<sup>3, 17</sup>

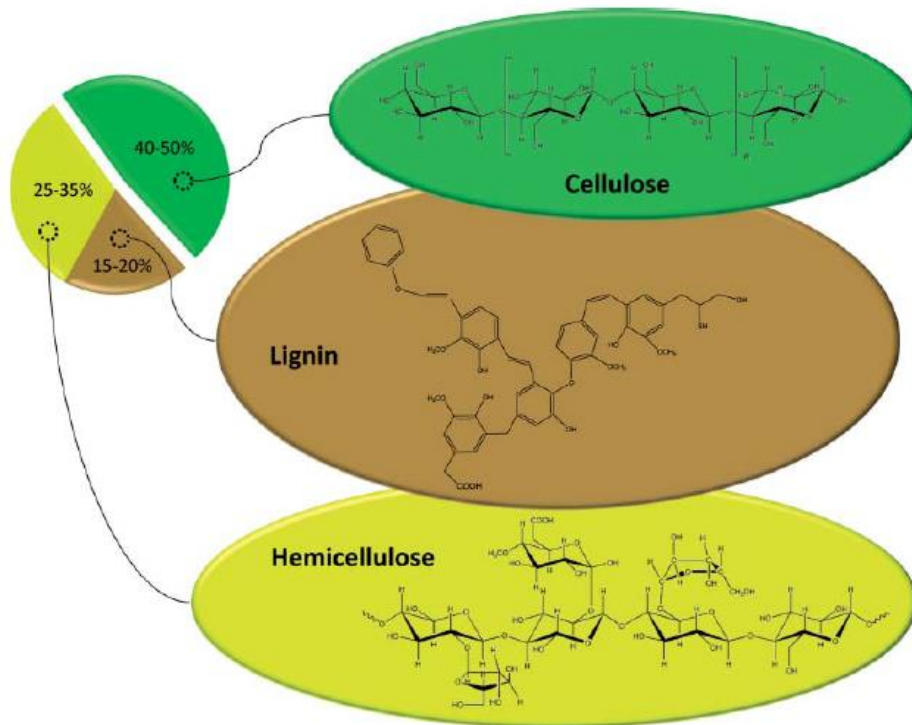
<b>Gerações de</b>		
<b>Biocombustíveis</b>	<b>Matéria-prima</b>	<b>Produtos</b>
Primeira	Cana do açúcar, amido, óleos vegetais e gorduras animais	Bio-álcoois, biodiesel, biogás.
Segunda	Matéria lenho celulósica	Bio-álcoois, bio-hidrogénio, biocombustível sintético obtido por via Fischer-Tropsch <sup>(a)</sup>
Terceira	Microalgas	Óleos vegetais, Biodiesel
Quarta	Óleos vegetais, biodiesel, plantas geneticamente modificadas	Bio-gasolina <sup>(b)</sup>

<sup>(a)</sup> Conversão de misturas de CO e H<sub>2</sub> (gás de síntese) em combustíveis líquidos. <sup>(b)</sup> Hidrocarbonetos tipicamente com 6-12 átomos de carbono.



### 1.3. Composição da matéria lenhocelulósica

A matéria lenhocelulósica é composta por macromoléculas como a lenhina, as hemiceluloses, celulose e ainda compostos de baixa massa molecular como os compostos extratáveis, terpenos entre outros.<sup>14,18</sup> Na Figura 1 encontram-se representados de forma simplificada as estruturas moleculares dos três principais componentes da matéria lenhocelulósica e as suas respectivas composições.<sup>14</sup>



**Figura 1.** Principais componentes da matéria lenhocelulósica e respectivas quantidades tipicamente encontradas nas plantas.<sup>18</sup>

A composição química da biomassa depende, em parte, da sua origem e das condições climáticas.<sup>14</sup> Na Tabela 2 encontram-se indicados alguns tipos de biomassa lenhocelulósica e as quantidades relativas dos seus três componentes principais.

**Tabela 2.** Tipos de biomassa lenhocelulósica e as respectivas composições dos três componentes principais. <sup>14, 19</sup>

Grupo	Exemplos	Composição química (%) <sup>a</sup>		
		Celulose	Hemiceluloses	Lenhina
Biomassa à base da madeira	Folhas, arbustos, ramos, cascas e outras espécies de madeira.	40-50	20-30	20-30
Biomassa herbácea e agrícola	Plantas anuais, resíduos agrícolas, ervas, flores, fibras entre outros resíduos.	20-40	30-50	10-20
Biomassa aquática	Algas, espécies unicelulares e pluricelulares.			
Resíduos sólidos	Resíduos industriais e municipais.	30-90	30-50	1-20

<sup>(a)</sup> As percentagens da composição química baseiam na massa da matéria seca.

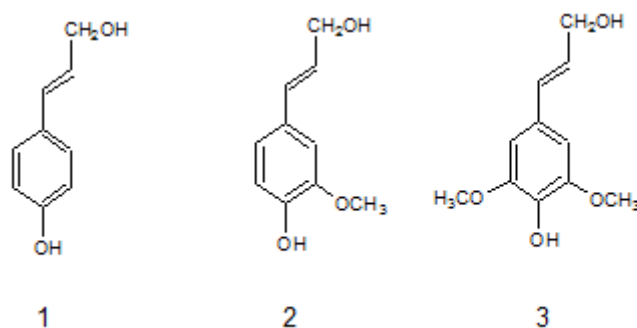
A celulose é a base estrutural das células das plantas, isto é, garante o suporte, a forma e a resistência à parede celular. <sup>19</sup> Trata-se de um homopolímero ((C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub>) formado por cadeias lineares de resíduos glucopiranosose unidos por ligações glicosídicas do tipo (beta 1-4) e pode ter um grau de polimerização até 10000 (Figura 1). <sup>18,19,20</sup> A quantidade de celulose depende do tipo de planta (Tabela 1). <sup>14</sup> Por exemplo, o algodão pode conter 95-99% m/m de celulose, e o *Eucalyptus globulus* contém 55%.<sup>19,20</sup> A estrutura da celulose pode ser amorfa (formada por cadeias desordenadas) ou cristalina (em que as cadeias encontram-se distribuídas de uma forma ordenada). <sup>19,20</sup> Os resíduos glucopiranosose possuem três grupos hidroxilos livres nas posições C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> e C<sub>6</sub> que podem estabelecer pontes de hidrogénio inter e intramoleculares. <sup>19,20</sup> Em parte devido a estas ligações químicas, a celulose possui resistência mecânica e química e é quase insolúvel em água. <sup>19,20</sup>

As hemiceluloses, a par da celulose, têm como principal função o suporte da parede celular da planta. <sup>19,20, 21</sup> São heteropolímeros de cadeias lineares ou ramificadas, por uma estrutura amorfa, têm um grau de polimerização relativamente baixo e podem ser compostos por

unidades pentose ( $\alpha$ -L-arabinose,  $\beta$ -D-xilose), hexose ( $\beta$ -D-manose,  $\beta$ -D-glucose ou  $\alpha$ -D-galactose), ácidos urónicos (ácidos  $\alpha$ -D-galacturónico,  $\alpha$ -D-4-O-metilglucurónico, ácidos  $\beta$ -D glucurónico), desoxihexoses ( $\alpha$ -L-ramnose) e alguns grupos de acetilo (Figura 1).<sup>19,20</sup>

<sup>21</sup> As cadeias poliméricas compostas por unidades pentose designam-se pentosanas ((C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>)<sub>n</sub>).

A lenhina tem como principal função conferir coesão à estrutura fibrosa do tecido vegetal das plantas<sup>19,20</sup> Trata-se de um polímero ramificado, com estrutura complexa e amorfa, constituído por unidades fenilpropano semelhantes aos álcoois sinapílico, cumarílico e coniferílico (Figura 1 e 2).<sup>20</sup>



**Figura 2.** Tipos de unidades fenilpropano constituintes da lenhina: 1 - álcool p-cumarílico (H), 2 - álcool coniferílico (G), 3 - álcool sinapílico (S).

#### 1.4. Processos de conversão da biomassa vegetal

A utilização da biomassa como fonte de matéria-prima renovável apresenta desafios diferentes dos processos de conversão de combustíveis fósseis. Os carboidratos podem ser utilizados para a produção de biocombustíveis.<sup>8</sup> Na Tabela 3 encontram-se indicados algumas das principais diferenças de composição entre os carboidratos, o diesel e a gasolina; destacam-se as diferenças de razão O/C, polaridade e número de átomos de carbono. <sup>8</sup> É necessária a decomposição das cadeias poliméricas dos carboidratos em moléculas de menor massa molar. Ao contrário dos combustíveis fósseis, a biomassa é composta por moléculas muito funcionalizadas com grupos contendo oxigénio tornando-se necessário múltiplos passos reacionais para reduzir o seu grau de funcionalização. <sup>8</sup>

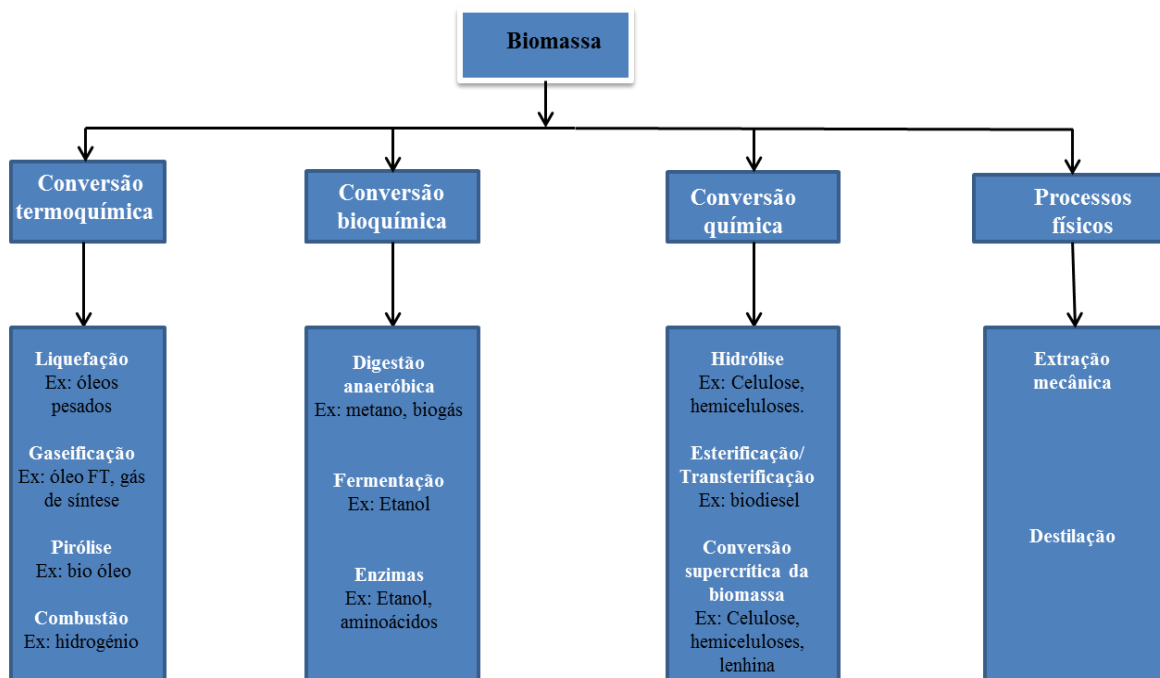
**Tabela 3.** Principais diferenças entre a composição dos carboidratos, e gasolina ou gasóleo. <sup>8</sup>

	<b>Carboidratos</b>	<b>Gasolina</b>	<b>Gasóleo/Diesel</b>
Comprimento da cadeia carbonada	[5-6] <sub>n</sub>	5-10	12-20
Razão O/C	1	0	0
Razão H/C	2	1-2	~2
Polaridade	Polar	Não polar	Não polar
Estrutura molecular	Linear/cíclica	Ramificado/aromático /cíclico/insaturado	Linear/saturado
Estado físico <sup>(a)</sup>	Sólido	Líquido	Líquido

<sup>(a)</sup> À temperatura ambiente.

Os processos de conversão da biomassa podem ser classificados em “físicos”, químicos (ex. catalíticos), termoquímicos ou bioquímicos (ex. fermentação).<sup>12</sup> Exemplos de processos físicos incluem a separação de óleos vegetais de plantas e sementes oleaginosas por extração mecânica e destilação.<sup>12</sup> Os processos termoquímicos da biomassa (combustível sólido) incluem a gaseificação, pirólise, a liquefação e a carbonização, sendo os dois primeiros os mais usuais e eficientes.<sup>13</sup> Nestes processos a biomassa é convertida em gases ou líquidos que posteriormente podem ser utilizados em diversas aplicações (como fonte de calor, combustíveis ou convertidos noutros produtos químicos de valor acrescentado), Figura 3. <sup>12,13</sup> No caso da gaseificação da biomassa produzem-se gases com aplicações importantes, como é o caso do gás de síntese (uma mistura de monóxido de carbono e hidrogénio) utilizado na síntese de diversos produtos como, por exemplo, o metanol e hidrocarbonetos, por síntese Fischer-Tropsch (FT) e na hidroformilação de olefinas.<sup>12</sup> A gaseificação consiste numa série de reações químicas exotérmicas envolvendo o ar, oxigénio ou vapor de água e ocorre a temperaturas elevadas, geralmente entre 800 e 1300 °C. <sup>13,22</sup> A conversão da biomassa por pirólise tem recebido uma atenção especial pelo tipo de produtos obtidos: gases como, por exemplo, o monóxido de carbono, hidrogénio, metano, butano ou líquidos como, por exemplo, o bio-óleo. <sup>13,22</sup> No caso da pirólise a reação ocorre na ausência de ar, a temperaturas mais baixas (500-800 °C) que as tipicamente utilizadas nos processos de gaseificação. <sup>13,22</sup> A liquefação é a conversão de biomassa num hidrocarboneto líquido estável, geralmente a uma temperatura de 300 °C e a

uma pressão de 200 bar.<sup>23,24</sup> O interesse na liquefação é baixo porque os reatores e sistemas de alimentação de combustível são mais complexos e mais caros do que os outros processos termoquímicos.<sup>23</sup> Ao contrário da gaseificação e pirólise em que a biomassa sofre decomposição térmica a altas temperaturas, no caso da conversão química da biomassa as reações geralmente ocorrem a temperaturas relativamente baixas; ex. hidrólise de polissacarídeos (para dar monossacarídeos), esterificação de óleos vegetais (para produzir biodiesel), Figura 2.<sup>12</sup> A hidrólise de polissacarídeos dá os seus monossacarídeos correspondentes, sendo os mais comuns a D-xilose (uma pentose) a partir das hemiceluloses, e a D-glucose (uma hexose) a partir da celulose ou do amido. A redução da razão O/C nos monossacarídeos pode ser conseguida através de reações químicas como a hidrogenação, hidrogenólise e desidratação. Por outro lado, a xilose e a glucose contêm cinco e seis átomos de carbono, respectivamente. Os monossacarídeos poderão ser convertidos em compostos com maior número de ligações C-C (ex. biocombustíveis, conforme referido na secção anterior) através de reações de condensação aldólica e oligomerização.<sup>8,12</sup>



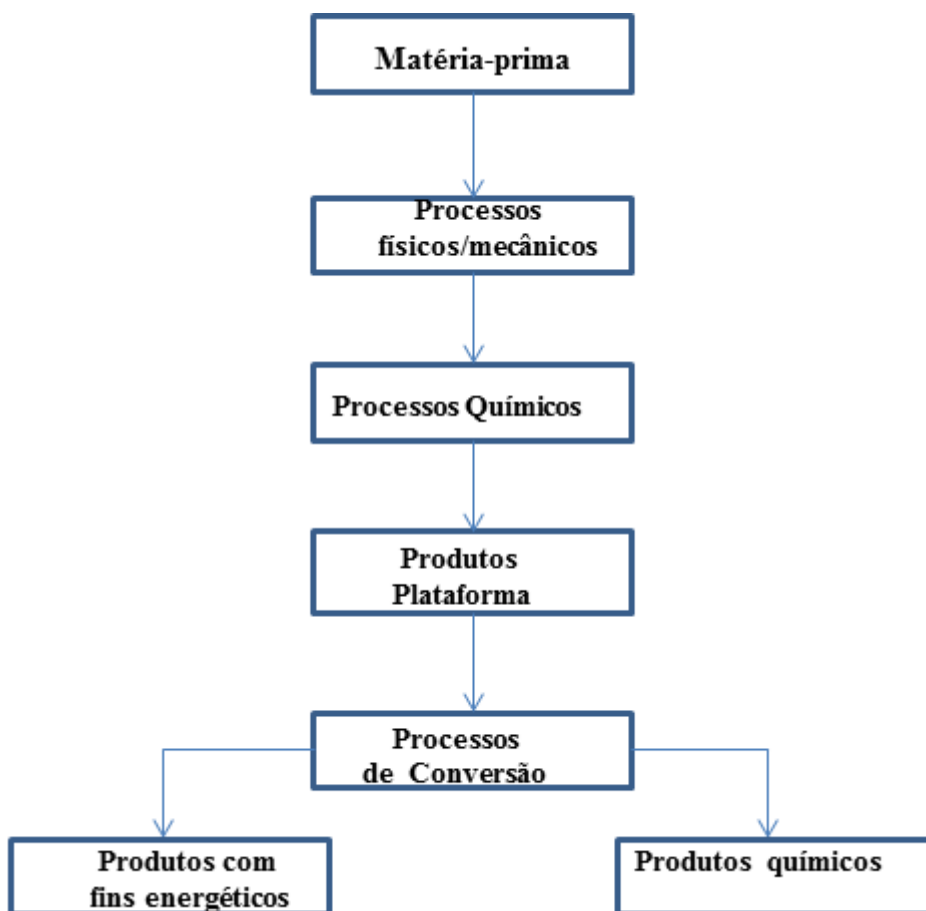
**Figura 3.** Tipos de processos da conversão da biomassa. <sup>12</sup>

A Figura 4 ilustra de uma forma simplificada um exemplo de uma biorefinaria que envolve processos químicos.<sup>25</sup> Inicialmente é efetuado um pré-tratamento da biomassa a qual é decomposta para dar os seus principais componentes: lenhina, hemiceluloses e celulose. São vários os métodos que podem ser utilizados no pré-tratamento como exemplo a redução de tamanho de partícula e a extração mecânica.<sup>25,26</sup> Alguns dos componentes podem ser convertidos em produtos plataforma (ex. conversão de sacarídeos em aldeídos furânicos) que por sua vez podem ser convertidos em produtos com aplicações energéticas e produtos de consumo (ex. bio-etanol, biodiesel, glicerina).<sup>25,26</sup> A designação de produto plataforma é semelhante à utilizada na indústria petroquímica, onde o petróleo bruto é fracionado num grande número de produtos intermediários que são posteriormente convertidos para fins energéticos ou para obter produtos químicos de consumo.<sup>25</sup> Os produtos plataforma podem ser vistos como os principais pilares desta classificação de biorefinaria, uma vez que podem ser obtidos através de diferentes processos de conversão aplicados aos vários tipos de biomassa.<sup>25</sup> Seguidamente indicam-se exemplos de produtos plataforma de biorefinarias orientadas para a produção de energia e biocombustíveis a partir da biomassa.

- Biogás (principalmente uma mistura de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>), a partir da digestão anaeróbia;
- Gás de síntese (uma mistura de CO e H<sub>2</sub>), a partir da gaseificação;
- Hidrogénio, a partir da eletrólise da água, reação “water-gas-shift” (CO + H<sub>2</sub>O), “steam reforming” e a fermentação;
- Hexoses como, por exemplo, a glucose, frutose e a galactose, que podem ser obtidas a partir da hidrólise da sacarose, amido, celulose e hemiceluloses;
- Pentoses como, por exemplo, a xilose e a arabinose que são obtidas a partir da hidrólise de hemiceluloses;
- Lenhina obtida a partir da deslenhificação da biomassa lenhocelulósica;
- Óleos a partir de plantas oleaginosas, algas e resíduos à base de óleo;

Energia elétrica e calor podem ser usados internamente para atender às necessidades de energia da biorefinaria ou vendida para a rede elétrica.

Em Portugal existem biorrefenarias produtoras de biodiesel como, por exemplo, a Prio Energy sediada na Gafanha de Nazaré, com uma capacidade instalada de 100000 ton/ano, a Biovegetal localizada em Alhandra com uma capacidade de 125000 ton/ano, a Iberol com sede em Vila Franca de Xira e uma capacidade instalada de 125000 ton/ano e a Sovena sediada em Algés, com uma capacidade instalada de 95 000 ton/ano.<sup>27</sup> Por outro lado, existem biorrefenarias produtoras de pasta e papel a partir do *Eucalyptus Globulus*, nomeadamente o grupo Portucel Soporcel.<sup>28</sup>



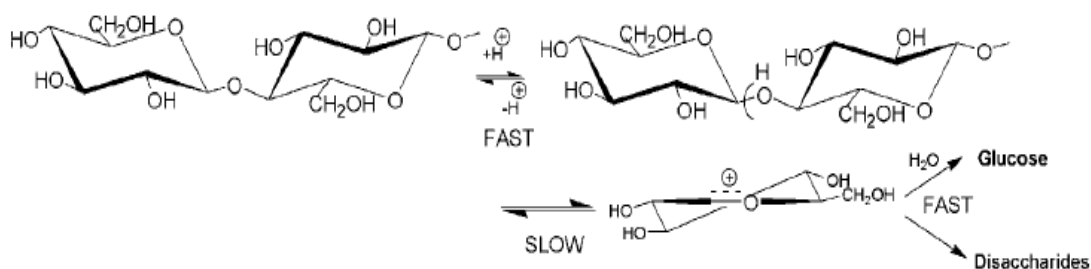
**Figura 4.** Descrição dos processos integrados numa biorrefenaria.<sup>25</sup>

### 1.5. Valorização química dos carboidratos por hidrólise ácida

Os polissacarídeos (carboidratos) celulose e hemiceluloses podem ser convertidos em biocombustíveis e outros produtos químicos. Através de uma série de reações químicas que

partem da hidrólise, os carboidratos podem ser convertidos em produtos com diversas aplicações importantes como o furfural (FUR), 5- (hidroximetil) -2-furfural (HMF) e ácido levulínico (AL).<sup>29</sup> A hidrólise dos polissacarídeos dá monossacarídeos, e a desidratação destes últimos dá FUR e HMF. Estas reações são promovidas na presença de catalisadores ácidos sintéticos ou determinadas enzimas (biocatalisadores).<sup>11</sup>

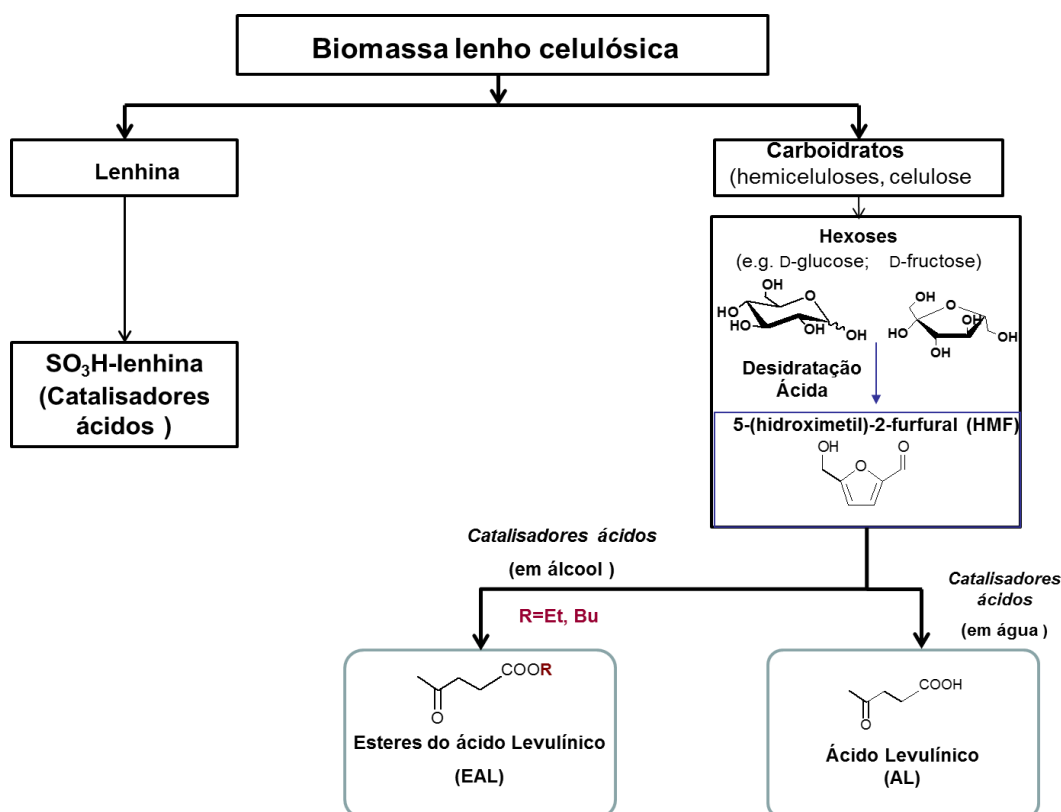
A hidrólise da celulose e das hemiceluloses é promovida na presença de uma variedade de ácidos minerais (ex. ácidos sulfúrico, clorídrico e nítrico).<sup>29</sup> Na figura 5 encontra-se um possível mecanismo da hidrólise da celulose em glucose.<sup>7</sup> Em termos de mecanismos da reação a hidrólise das hemiceluloses é semelhante.<sup>7</sup> Contudo, a hidrólise das hemiceluloses é facilitada quando comparada com a da celulose, uma vez que as hemiceluloses apresentam uma estrutura amorfa, ligações intermoleculares menos fortes e baixo grau de polimerização (ao contrário da celulose).<sup>7</sup>



**Figura 5.** Representação simplificada da hidrólise da celulose.<sup>30</sup>

Ao longo dos últimos anos tem sido extensa a pesquisa sobre a conversão de hexoses e polissacarídeos relacionados em outros produtos químicos e biocombustíveis. Vários solventes têm sido usados como a água, líquidos iônicos, metanol e etanol.<sup>31</sup> O uso de álcoois tem recebido grande atenção pelo facto de suprimir a formação de produtos indesejados (ex. huminas tipicamente formadas em sistemas reacionais aquosos) e, por outro lado, permitem a formação de um éster do ácido levulínico (EAL).<sup>31</sup> Os EAL apresentam uma toxicidade relativamente baixa e escoam a baixas temperaturas; podem ter uma vasta gama de aplicações na indústria química: ex. como aditivos para (bio) combustíveis, aromatizantes, lubrificantes como intermediários para perfumes e aromas; como intermediários para síntese orgânica (ex. reações de condensação e adição).<sup>32,33,34</sup>





**Figura 6.** Representação simplificada da conversão da matéria lenhocelulósica em ésteres do ácido levulínico

A Figura 6 representa de forma simplificada os passos de conversão de polissacarídeos à base de hexoses em meio aquoso ou usando um álcool como solvente/reagente para dar HMF, AL e EAL. O HMF é formado a partir da desidratação de hexoses (geralmente a glucose ou a frutose) na presença de catalisadores ácidos.<sup>30,33</sup> Em meio aquoso o HMF é convertido em AL. O ácido levulínico, também conhecido como ácido 4-oxopentanóico, foi descoberto em 1870 e desde então foram estudadas muitas formas de o sintetizar.<sup>33</sup> A estrutura molecular do AL contém um grupo funcional cetona e um grupo ácido carboxílico, fazendo com que seja um composto bastante polar e solúvel em água, álcoois, ésteres, éteres.<sup>32,33,34</sup> O AL contém grupos funcionais reativos e por isso torna-se um intermediário químico muito versátil, com diversas aplicações industriais como na síntese de solventes, poliésteres, aditivos de biocombustíveis e ainda os seus derivados podem ser usados na indústria farmacêutica, do tabaco entre outras.<sup>33</sup> Quando é adicionado um álcool

à mistura reacional contendo o sacarídeo, HMF ou AL, e um catalisador ácido é possível formar-se EAL.

### **1.6. Vias catalíticas para a conversão de sacarídeos e compostos derivados em ésteres de ácido levulínico**

Nesta secção encontram-se resumidos alguns dos resultados da literatura para a conversão de diferentes substratos - celulose, hexoses (frutose e glucose), HMF e AL - em EAL. Conforme referido anteriormente, estas reações químicas são promovidas na presença de catalisadores ácidos. Foram testados catalisadores ácidos homogéneos e heterogéneos. Seguidamente resumem-se as principais diferenças entre os catalisadores homogéneos e heterogéneos ao que se segue algumas observações sobre os resultados catalíticos apresentados. Quando o catalisador e os reagentes encontram-se na mesma fase da mistura reacional, o catalisador é homogéneo; quando o catalisador e os reagentes encontram-se em fases diferentes, o catalisador é heterogéneo e a reação catalítica ocorre nos centros ativos geralmente localizados na superfície de um sólido.<sup>11</sup> No caso dos sistemas catalíticos heterogéneos sólidos porosos para além da reação química, ocorrerem fenómenos de adsorção e difusão dos reagentes.<sup>11</sup> A Tabela 4 permite comparar algumas características diferentes entre os catalisadores homogéneos e heterogéneos.<sup>35,36</sup> Uma das possíveis desvantagens dos catalisadores homogéneos numa solução é a difícil separação do catalisador da mistura (homogénea) reacional. Em contraste, por simples decantação ou filtração é possível separar um catalisador heterogéneo sólido dos produtos reacionais que se encontram em solução. Contudo, no caso dos catalisadores homogéneos é possível observar-se atividades catalíticas relativamente elevadas usando baixas concentrações de catalisador enquanto em processos catalíticos heterogéneos as quantidades de catalisador usadas são geralmente bastante maiores.<sup>35</sup> Por outro lado, no caso dos sistemas catalíticos heterogéneos podem existir fortes limitações difusionais internas (processos em regime difusional e não cinético).<sup>35</sup>

Conforme se pode verificar através da Tabela 5 diferentes tipos de catalisadores homogéneos foram testados nas reações da celulose, glucose, HMF e AL em EAL; estes incluem ácidos orgânicos (ex. ácido p-toluenossulfónico) e inorgânicos (ex. sais e ácidos

minerais). Destacam-se alguns dos melhores resultados: 75% de rendimento em EAL a partir da celulose utilizando uma mistura de dois catalisadores, trifluorometanossulfonato de índio ( $\text{In}(\text{OTf})_3$ , ácido de Lewis) e o ácido 2-naftalenossulfónico (ácido de Bronsted), a 180 °C <sup>37</sup>; 60% de rendimento em EAL a partir da glucose utilizando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como catalisador a 200 °C <sup>38</sup>; 76% de rendimento em EAL a partir do AL utilizando heteropoliácidos do tipo Wells-Dawson como catalisador a 78 °C.<sup>39</sup> O catalisador homogéneo  $\text{In}(\text{OTf})_3$  foi reutilizado após a separação dos produtos reacionais voláteis por destilação, dando um rendimento em EAL semelhante ao primeiro *batch*.<sup>37</sup>

**Tabela 4.** Comparação entre as características dos catalisadores homogéneos e heterogéneos.<sup>35</sup>

	Catalisadores	
	Homogéneos	Heterogéneos
<b>Centros Ativos</b>	Maioritariamente acessíveis	Localizados na superfície (pode ser externa e interna)
<b>Concentração de catalisador</b>	Baixa	Alta
<b>Desativação catalítica</b>	Aplicável	Aplicável
<b>Problemas com a difusão</b>	-	Possíveis limitações difusionais internas e externas
<b>Estrutura/estequiometria</b>	Definida	Indefinida
<b>Estabilidade térmica</b>	Baixa	Elevada
<b>Separação e reutilização do catalisador</b>	Pode ser difícil isolar o catalisador. Alguns casos por extração ou destilação.	Desnecessária em leito fixo. Em suspensão sólido-líquido é fácil (ex. decantação).

Os catalisadores heterogéneos que foram testados incluem os zeólitos que são aluminossilicatos cristalinos microporosos, constituídos por arranjos tridimensionais de tetraedros  $\text{TO}_4$  ( $\text{SiO}_4$  ou  $\text{AlO}_4^-$ ) ligados entre si pelos átomos de oxigénio para formar células unitárias de fórmula empírica  $\text{M}^{n+}_{x/n}(\text{AlO}_2^-)_x(\text{SiO}_2)_y$  em que  $n$  é o número de oxidação do catião  $\text{M}$ ,  $x + y$  é o número de tetraedros da célula unitária e  $y/x$  é a razão atómica  $\text{Si}/\text{Al}$ .<sup>35</sup> Os microporos podem ser divididos em pequenos (aberturas de 6-8 lados),

médios (aberturas de 10 lados) ou largos (aberturas de 12 ou mais lados); entende-se por “lado” uma ponte de oxigênio entre dois átomos T (T-O-T).<sup>40</sup> Os zeólitos testados na produção de EAL a partir da glucose a 200 °C foram ZSM-5 (poros médios) e H-mordenite e NaY (poros largos).<sup>41</sup> Contudo, os rendimentos em EAL foram baixos (< 11 %). Foram obtidos melhores rendimentos em EAL utilizando outros tipos de catalisadores heterogêneos, destacando-se o ácido tungstofosfórico/K10 testado na conversão do AL a 120 °C que levou a 97% rendimento em EAL,<sup>42</sup> o  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  testado na reação da frutose com metanol a 200 °C, que levou a 59% rendimento em levulinato de metilo.<sup>41</sup>

No caso dos catalisadores heterogêneos um dos possíveis tipos de desativação catalítica está relacionado com a formação de coque (matéria carbonácea formada durante o processo catalítico) na superfície do catalisador. A matéria carbonácea pode ser removida do catalisador por combustão, aplicando um tratamento térmico, sob atmosfera de ar. A estabilidade térmica e a reutilização de um catalisador heterogêneo são importantes para minimizar os custos do processo catalítico.<sup>40</sup> Como exemplo de estudos sobre a estabilidade de catalisadores heterogêneos destaca-se a do catalisador  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  em que foi necessário regenerá-lo por calcinação a 500 °C para remover a matéria carbonácea (subprodutos da reação catalítica) que se encontrava no catalisador e que tinha contribuído para a sua desativação.<sup>41</sup> Contudo, os autores verificaram alterações nas propriedades ácidas do catalisador com as sucessivas reutilizações.<sup>41</sup> O catalisador Wells-Dawson (heteropoliácido) suportado em sílica (40WD-S), testado na reação do AL em levulinato de etilo (EL), foi reutilizado (após lavagem e secagem) em três *batch* consecutivos, com uma diminuição do rendimento em EL na segunda utilização.<sup>39</sup> Nesse trabalho foi referido que não ocorria lixiviação de tungstênio durante a reação catalítica; por outro lado, ocorria uma perda de 10% da componente ativa (contendo tungstênio) quando o catalisador fresco era tratado em condições semelhantes mas sem substrato.<sup>39</sup> Assim, a estabilidade catalítica do catalisador 40WD-S não é fácil de entender. O catalisador à base de uma sílica SBA-15 funcionalizada com grupos ácido sulfônico ( $\text{SO}_3\text{H-SBA-15-D}$ ), testado na conversão da frutose em levulinato de etilo a 140 °C, foi reutilizado e não ocorreu perda de atividade catalítica, nem diminuição considerável do rendimento em EL.<sup>43</sup>

**Tabela 5.** Síntese de ésteres de ácido levulínico a partir de diferentes substratos usando diferentes catalisadores.

Substrato	Catalisador	Solvente	Tempo (h)	T (°C)	Conversão (%)	Rendimento (%)	Ref.
Celulose	In(OTf) <sub>3</sub> <sup>a</sup> e ácido 2-naftalenossulfônico *	Metanol	5	180	-	75 <sup>[b]</sup>	37
Celulose	Cs <sub>2.5</sub> H <sub>0.5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	Metanol/ água	0.1	290-300	-	20 <sup>[b]</sup>	44
Celulose	In Cl <sub>3</sub> * e Ácido 2-naftalenossulfônico	Metanol	5	180	-	75 <sup>[b]</sup>	37
Celulose	Y(OTf) <sub>3</sub> * <sup>a</sup> e Ácido p-toluenossulfônico*	Metanol	5	180	-	20 <sup>[b]</sup>	37
Celulose	Al(OTf) <sub>3</sub> * <sup>a</sup> e Ácido p-toluenossulfônico*	Metanol	5	180	-	65 <sup>[b]</sup>	37
Celulose	Ga(OTf) <sub>3</sub> * <sup>a</sup> e Ácido p-toluenossulfônico*	Metanol	5	180	-	66 <sup>[b]</sup>	37
Celulose	Yb(OTf) <sub>3</sub> * <sup>a</sup> e Ácido p-toluenossulfônico*	Metanol	5	180	-	48 <sup>[b]</sup>	37
Celulose	Sm(OTf) <sub>3</sub> * <sup>a</sup> e Ácido p-toluenossulfônico*	Metanol	5	180	-	58 <sup>[b]</sup>	37
Celulose	In(OTf) <sub>3</sub> <sup>a</sup> e Ácido benzenossulfônico*	Metanol	5	180	-	72 <sup>[b]</sup>	37
Celulose	In(OTf) <sub>3</sub> <sup>b</sup> e Ácido p-toluenossulfônico*	Metanol	5	180	-	70 <sup>[b]</sup>	35
Celulose	Ácido trifílico*	Metanol	5	180	-	62 <sup>[b]</sup>	37

**Tabela 5. Continuação**

<b>Sacarose</b>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /TiO <sub>2</sub>	Metanol	2	200	-	43 <sup>[b]</sup>	41
<b>Frutose</b>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /TiO <sub>2</sub>	Metanol	2	200	-	59 <sup>[b]</sup>	41
<b>Frutose</b>	SO <sub>3</sub> H-SBA-15-D	Etanol	24	140	99 <sup>[d]</sup>	56	45
<b>Frutose</b>	SO <sub>3</sub> H-SBA-15-PS <sup>[i]</sup>	Etanol	24	140	99 <sup>[d]</sup>	57	45
<b>Frutose</b>	SO <sub>3</sub> H-SBA-15	Etanol	24	140	-	57 <sup>[c]</sup>	41
<b>Glucose</b>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub>	Etanol	3	200	-	30	46
<b>Glucose</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> *	Metanol	2.5	200	-	60	38
<b>Glucose</b>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /TiO <sub>2</sub>	Metanol	2	200	-	33 <sup>[b]</sup>	41
<b>Glucose</b>	H-Mordenite	Metanol	2	200	-	-	41
<b>Glucose</b>	TiO <sub>2</sub>	Metanol	2	200	-	~8 <sup>[b]</sup>	41
<b>Glucose</b>	Zr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	Metanol	2	200	-	~5 <sup>[b]</sup>	41
<b>Glucose</b>	ZSM-5(25) <sup>+</sup>	Metanol	2	200	-	~10 <sup>[b]</sup>	41
<b>Glucose</b>	ZSM-5(36) <sup>+</sup>	Metanol	2	200	-	~9 <sup>[b]</sup>	41
<b>Glucose</b>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /TiO <sub>2</sub>	Metanol	2	200	-	~26 <sup>[b]</sup>	41
<b>Glucose</b>	NaY	Metanol	2	200	-	~3 <sup>[b]</sup>	41
<b>Glucose</b>	AlCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O*	Etanol	0.5	165	95	18	31
<b>HMF</b>	40% HSiW/M-Ns <sup>[j]</sup>	Etanol	2	90	80.1		46
<b>HMF</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> *	Etanol	2	90	50.3	5 <sup>[c]</sup>	47

<b>HMF</b>	Ácido p-toluenossulfônico*	Etanol	2	90	64.2	6 <sup>[c]</sup>	47
<b>HMF</b>	Amberlyst™ -15	Etanol	2	90	25.5	2 <sup>[c]</sup>	47
<b>AL</b>	Cu-ZrO <sub>2</sub>	Metanol	5	200	100	1	48
<b>AL</b>	Cu-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Metanol	5	200	100	4	48
<b>AL</b>	Cu-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Metanol	5	200	72	25	48
<b>AL</b>	Cu-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Metanol	5	200	89	2	48
<b>AL</b>	Cu-BaO. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Metanol	5	200	92	6	48
<b>AL</b>	Cu-BaO	Metanol	5	200	78	39	48
<b>AL</b>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /SnO <sub>2</sub>	Etanol	5	70	45 <sup>[e]</sup>	[g]	49
<b>AL</b>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /TiO <sub>2</sub>	Etanol	5	70	40 <sup>[e]</sup>	[g]	49
<b>AL</b>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Etanol	5	70	15 <sup>[e]</sup>	[g]	49
<b>AL</b>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub>	Etanol	5	70	10 <sup>[e]</sup>	[g]	49
<b>AL</b>	Amberlyst™ -15	Etanol	5	70	54 <sup>[e]</sup>	[g]	49
<b>AL</b>	SnO <sub>2</sub>	Etanol	5	70	8 <sup>[d]</sup>	[g]	49
<b>AL</b>	40-Wells Dawson-S <sup>[k]</sup>	Etanol	10	78	-	76 <sup>[b]</sup>	39
<b>AL</b>	Wells-Dawson heteropoliácido *	Etanol	10	78	-	76	39
<b>AL</b>	Ácido tungstofosfórico/ K10	n-butanol	4	120	-	97 <sup>[f]</sup>	42

Os catalisadores assinalados com \* são homogêneos. [a] OTf<sub>3</sub> (trifluorometanossulfonato de Índio (III)), [b] -Levulinato de metilo. [c] Levulinato de etilo [d] A concentração da frutose foi três vezes superior em relação às condições normais. [e] Ácido levulínico. [f] Levulinato de n-butilo, [g] Não é disponibilizada nenhuma informação relativa ao rendimento do EL [i]- PS (poliestireno). [j] Heteropoliácido H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> suportado em nano esferas de sílica do tipo MCM-41. [k] Heteropoliácido do tipo Wells-Dawson suportado em sílica.[+] o valor entre parêntesis corresponde a razão molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## 1.7. Materiais à base de carbono

Neste trabalho foram testados catalisadores preparados a partir de três materiais diferentes à base de carbono: nanotubos de carbono (NTCs), óxido de grafeno parcialmente reduzido (OGR) e negro de fumo (CB). Os materiais à base do carbono são considerados atrativos por serem livres de metais, estáveis, relativamente baratos e recicláveis permitindo transformações catalíticas mais ecológicas e sustentáveis. Estes materiais podem ter uma estrutura quântica unidimensional, bidimensional a tridimensional, como é o caso das redes de nanotubos, garantindo desta forma uma maior estabilidade e uma elevada área específica.<sup>50,51</sup> O óxido de grafeno (OG) é produzido a partir da oxidação da grafite. Segundo os modelos estruturais mais conceituados o plano basal contém principalmente grupos epóxido e hidroxilo, enquanto os ácidos carboxílicos e pequenas quantidades de outros grupos como, por exemplo, as cetonas estão presentes nas arestas e *hole*. Estes grupos funcionais contendo oxigénio conferem propriedades ácidas e oxidativas ao OG. Bielawski e os seus colaboradores<sup>52</sup> descobriram que este material seria capaz de catalisar a hidratação dos alcinos.<sup>52</sup> Contudo, para atingir uma elevada conversão era necessária uma grande quantidade de OG (200 wt.% em relação ao substrato). Podem ser introduzidos centros ácidos fortes nos carbonos por funcionalização. Recentemente o OG e grafeno foram estabilizados com o aril sulfónico e as funcionalidades ácidas preparados pela reação do carbono com sais de aril diazónico do ácido sulfanílico, foram aplicadas com êxito como catalisadores para a hidrólise do acetato de etilo<sup>53</sup> e desidratação de xilose,<sup>54</sup> enquanto o grafeno sulfatado, preparado por sulfatação hidrotérmica com ácido sulfúrico fumegante a 180 °C foi utilizado para catalisar a esterificação do ácido acético, a condensação Pechmann e a hidratação do óxido de propileno.<sup>55</sup> Os nanotubos de carbonos (NTCs) são nano estruturas com propriedades eletrónicas e mecânicas únicas. Endo e os seus colaboradores reportaram pela primeira vez em 1976 a existência dos NTCs mas foi só em 1991 que Sumio Iijima<sup>51</sup> observou a formação de fibras de carbono com formas cilíndricas e fechados na extremidade por anéis pentagonais (durante as experiências com arco elétrico). Em termos de estrutura os NTCs divide-se em dois tipos os de paredes simples ou de paredes múltiplas. Esta designação baseia-se no número de folhas de grafeno que se enrolam sobre si mesmo para formar um cilindro.<sup>51</sup> Os NTC's têm aplicações em várias áreas como é o caso da eletrónica,



catálise ou ainda na indústria das membranas de dessalinização de água, devido ao facto de apresentarem elevada condutividade elétrica, serem quimicamente estáveis, possuírem uma elevada área específica e uma boa resistência a tração.<sup>51</sup>

## 1.8. Aplicações da Lenhina e Indústria de Papel

Como foi referido na seção 1.3 a lenhina é o segundo maior componente da matéria lenho celulósica, é um polímero de estrutura amorfa, aromática, ramificada, constituída por unidades fenilpropano (C<sub>9</sub>) ligadas entre si maioritariamente por ligações C-O-C (éter) e por ligações C-C. Esta macromolécula tem como precursores os álcoois p-cumarílico, sinapílico e coniferílico (Figura 2) que correspondem na estrutura da lenhina às subunidades hidroxifelino (H), siringilo (S) e guaiacilo (G). Durante a biossíntese os precursores estabelecem ligações do tipo éter alquil-arílico e de condensação: ligação C-C entre anéis aromáticos, ligações éter entre anéis aromáticos e ligações C-C entre um anel aromático e a cadeia lateral de unidades adjacentes.<sup>20,56,57,58</sup> Ao contrário da celulose e das hemiceluloses em que os elementos estruturais estão ligados entre si de forma sistemática, a lenhina apresenta uma estrutura química irregular porque a polimerização é feita de forma aleatória por reações essencialmente de acoplamento radicalar dos precursores. O tipo de lenhina e sua reatividade determina-se pela predominância de uma unidade derivada do fenilpropano sobre as restantes. No caso das espécies gimnospérmicas (resinosas) são constituídos essencialmente por unidades de guaiacilo (G), enquanto as angiospérmicas (folhosas) tem como unidades representativas guaiacilo-siringilo (GS). De acordo com esta, a natureza mais reativa das folhosas da é atribuída às unidades do tipo siringilo (S) devido à presença de dois grupos metoxilos no anel aromático que são, genericamente, mais reativas do que as estruturas do tipo G com apenas um grupo metoxilo. Este fator contribui para uma maior facilidade de deslenhificação das folhosas. A reatividade da lenhina é ainda influenciada pelos grupos funcionais constituintes do polímero, como, por exemplo, os grupos hidroxilos fenólicos e alifáticos, os grupos metoxilo os grupos carboxilo/carbonilo.<sup>19,20,57</sup>

### **1.8.1. Processo de produção da pasta para papel**

O objetivo principal da indústria química da pasta celulósica é remover a lenhina e individualizar as fibras constituintes da madeira para posterior utilização no fabrico do papel. Existem vários processos de produção dos quais se destacam os químicos e os mecânicos. Os processos mecânicos baseiam-se na aplicação da força mecânica para romper as ligações entre as fibras e têm a vantagem de ter um baixo custo e um elevado rendimento. Por outro lado, as pastas obtidas a partir deste processo são difíceis de branquear e sofrem um processo de amarelecimento rápido. É utilizado essencialmente na produção de papel com baixa resistência como, por exemplo, o papel de jornal. Os processos químicos que utilizam os reagentes químicos e a energia térmica para a remoção e degradação da lenhina, dividem-se em dois tipos: os alcalinos (kraft ou sulfato e soda) e os ácidos (sulfito e bissulfito). As pastas químicas apresentam rendimentos mais baixos mas em compensação, obtém-se um papel mais resistente, com um branqueamento mais estável.<sup>19,20</sup>

### **1.8.2. Processo Kraft**

O processo Kraft é o processo químico com maior expressão à escala mundial, e destaca-se pela sua versatilidade em termos de matéria-prima, pela elevada qualidade das fibras (mais resistentes e flexíveis) obtidas e, em particular, pela possibilidade de recuperação dos reagentes utilizados. A sua principal desvantagem é o baixo rendimento obtido durante o processo; este aspeto negativo é a consequência da solubilização de grande parte da lenhina e dos polissacarídeos.<sup>19</sup>

Após uma pré-vaporização das aparas (com o objetivo de retirar o ar presente nos poros e regular o teor de humidade), estas são descarregadas no digestor e impregnadas com o licor de cozimento ou simplesmente licor branco que é uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfureto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ). O processo de cozimento Kraft decorre sob pressão (7 a 12 bar), durante um intervalo de tempo de 1 a 3 horas, a uma temperatura que varia entre 150 a 170 °C e com um pH que varia entre 12-14. Deste processo, obtém-se uma pasta designada por pasta crua, com um rendimento (à base de madeira) de aproximadamente 45 – 55%, contendo cerca de 2-5% de lenhina residual,

bem como uma solução denominada de licor negro contendo o material resultante da degradação e solubilização dos restantes componentes da madeira.<sup>19</sup>

### 1.8.3. Processo Sulfito

O processo sulfito já foi em tempos foi um dos processos mais relevantes na produção de pastas químicas, mas tem vindo a perder importância em comparação com o processo *Kraft*, pelas suas limitações onde se pode destacar a baixa aplicabilidade, visto que nem todas as espécies da madeira podem ser processadas é essencialmente difícil e até por vezes impraticável a recuperação dos reagentes utilizados. No entanto neste processo pode-se obter pastas com elevado grau de brancura que possuem uma maior resistência físico-mecânica.<sup>19,20</sup>

A tabela 9 representa os métodos e as condições do cozimento de sulfito, destacando a utilização de bases como o cálcio, magnésio, o sódio, e o amónio.

**Tabela 6.** Métodos e condições do cozimento sulfito.<sup>20</sup>

Método	pH	Bases alternativas	Reagentes/espécies ativos	Temperatura máxima (°C)	Tempo (h)
Ácido	1-2	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , H <sup>+</sup>	125-145	3-7
Bissulfito	3-5	Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , H <sup>+</sup>	150-170	1-3
Sulfito neutro	5-7	Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	160-180	0,25-3
Alcalino	9-13	Na <sup>+</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , HO <sup>-</sup>	160-180	3-5

### 1.8.4. Lenhossulfonatos

Os lenhossulfonatos ou lenhina sulfonada são os componentes maioritários do licor negro resultante do processo de produção para a pasta de papel através do cozimento *Kraft* ou sulfito. A unidade base deste polímero consiste em estruturas fragmentadas C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub> unidas por ligações de éter e de carbono. As suas macromoléculas contêm grupos

aniônicos de diferentes tipos: sulfatos, hidroxilos fenólicos, carboxilo e cátions  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  e  $Ca^{2+}$ . <sup>57,59,60</sup>

Os lenhossulfonatos são muito versáteis e são utilizados numa grande variedade de aplicações industriais como estabilizadores de emulsão em placas de gesso, dispersantes, aditivos na produção e revestimento de papel e ainda no ramo da construção civil. <sup>59,60</sup>

## 2. Parte Experimental

### 2.1. Preparação dos catalisadores

Foram testadas duas amostras de lenhossulfonatos designadas por LSF e LSG, que foram previamente preparados e caracterizadas pelo Professor Dmitry Evtuguin e seus colaboradores.<sup>61,62</sup> Estas amostras foram obtidas a partir do licor fino e do licor grosso, respetivamente. Os dois licores resultaram do cozimento do *Eucalyptus globulus*, usando o processo sulfito ácido à base de magnésio e foram fornecidos pela Caima-Industria de Celulose SA (Constância, Portugal).<sup>61,62</sup> O licor grosso foi purificado por diálise usando uma membrana 2000 NMWCO para dar a amostra LSG.<sup>62,63</sup> Por outro lado, o licor fino foi purificado por diálise usando uma membrana com poros de maior diâmetro (5000 NMWCO) dando a amostra LSF.<sup>61,62</sup> Na Tabela 7 encontram-se resumidas algumas propriedades físico-químicas das amostras LSF e LSG.<sup>61,62</sup>

**Tabela 7.** Composição química (% m/m) de lenhossulfonatos isolados a partir dos licores fino (LSF) e grosso (LSG) do processamento de *Eucalyptus globulus*.<sup>61,62</sup>

Componentes	LSF	LSG
Açúcares	4,1	7,3
C	48,2	39,1
H	5,6	5,8
S	5,5	7,6
SO <sub>3</sub> H	11,2	19,8
OCH <sub>3</sub>	17,8	15,2
Razão S:G	---	81:19

Foram preparados materiais à base de carbono contendo grupos ácidos sulfônicos (em colaboração com a Doutora Patrícia Russo, CICECO). Os materiais de carbono foram

preparados a partir do negro de fumo Vulcan XC72 (CB), dos nanotubos de carbono (NTCs) e do óxido de grafeno parcialmente reduzido (OGR).

Antes da sulfonação, os nanotubos de carbono (NTCs) foram sujeitos a um pré-tratamento oxidativo. Estes foram tratados com ácido nítrico concentrado: 5 g de NTCs foram adicionados a 250 mL de ácido nítrico (70% aq.), sendo depois aquecidos a 100 °C durante 10 h; o sólido foi recuperado por filtração e depois foi lavado com água destilada até atingir um pH de aproximadamente 7, sendo por fim seco a 100 °C.

O óxido de grafeno foi preparado pelo método de Hummers, conforme é descrito na literatura,<sup>63</sup> ou seja, o OGR foi obtido pela redução do óxido de grafeno com álcool benzílico num forno de micro-ondas a 190 °C durante 20 minutos. De seguida o sólido foi separado por centrifugação, lavado com etanol e seco a 65°C.

Para os três suportes de carbono, a sulfonação consistiu no aquecimento de uma mistura de 1,5 g do material de carbono e 30 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (97% aq.) a 160 °C durante 5 h sob nitrogénio. A suspensão foi então filtrada ou centrifugada e o sólido foi lavado com água destilada quente (80 °C) até se obter um pH aproximadamente igual a 7. Por fim, o sólido foi seco a 100 °C. Este procedimento foi repetido mais duas vezes.

Para fins comparativos, foram efetuados testes catalíticos usando a resina de permuta de cátions Amberlyst<sup>TM</sup>-15, um co polímero macro reticular de estireno-divinil benzeno com grupos de ácidos sulfónicos muito fortes.<sup>64</sup> A forma comercial da Amberlyst<sup>TM</sup>-15 (FlukaChemika) foi previamente moída e peneirada para se obter um pó com partículas inferiores a 106 µm.

## 2.2. Caracterização dos catalisadores

Utilizaram-se diferentes técnicas de caracterização complementares. O teor de carbono e enxofre das amostras foi determinado por análise elementar, com um aparelho/analizador elementar (TruSpec 630). A área específica foi calculada a partir de isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> a -196 °C, usando a equação BET, num Micromeritics Gemini 2380 (antes das medições, as amostras sofreram uma desgaseificação a 120 °C durante a noite). A área externa e o volume dos microporos foram calculados pela aplicação do método  $\alpha_s$ .<sup>65</sup> As imagens das amostras dos materiais de carbono foram produzidas num microscópio eletrónico de varrimento (SEM, Hitachi SU-70 HR) que operou a uma diferença de potencial de 10 a 15 kV associado a uma espectroscopia de

dispersão de energia raio-X (Bruker Quantax 400). As análises termo gravimétricas (TGA) realizaram-se com uma velocidade de aquecimento de 5 °C/min desde a temperatura ambiente até 600 °C, sob um caudal de azoto de 20 mL/min, utilizando um aparelho Shimadzu TGA-50. Os espectros FTIR foram adquiridos num espectrómetro (Bruker Tensor 27) usando pastilhas de KBr (400-4000 cm<sup>-1</sup>, 256 *scans*, resolução de 4 cm<sup>-1</sup>). As medições Raman foram efetuadas num espectrómetro Jobin Yvon T64000 (laser  $\lambda$ : 532 nm). O teor total de centros ácidos foi determinado por titulação: 0,1 g da amostra foi misturado com 20 mL de NaCl (0,1 M) e agitou-se durante 24 h à temperatura ambiente; a titulação foi efetuada com uma solução aquosa de NaOH (0,01 M). As propriedades dos sólidos ácidos foram estudadas por RMN MAS <sup>31</sup>P de óxido de trietilfosfina (TEPO) adsorvida quimicamente, em colaboração com o Doutor Luís Mafrá (Investigador auxiliar, CICECO). A adsorção de TEPO foi realizada da seguinte forma: 0,1 g de sólido foram desidratadas a 110-120 °C sob vácuo; 0,015 g de TEPO dissolvido em 5 mL de n-pentano anidro, foram adicionadas ao sólido, sendo a mistura foi agitada durante 30 minutos sob N<sub>2</sub>. Por fim o sólido foi seco a 50 °C, sob vácuo. As experiências de RMN no estado sólido foram efetuadas no espectrómetro (Bruker Avance III 400) usando uma sonda de dupla ressonância (4mm) operando num campo B<sub>0</sub> de 9,4 T (400 MHz), com uma frequência de Larmor <sup>31</sup>P de 161,9 MHz. Os espectros de RMN MAS <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} foram registados usando uma velocidade de rotação de 12kHz, uma largura de pulso de excitação único de 1,9  $\mu$ s, empregando uma força de campo de radiofrequência de 56 kHz (ângulo de 60°) e um atraso (tempo morto) de 15 segundos.

### 2.3. Testes catalíticos

As experiências catalíticas foram realizadas em modo descontínuo, em reatores tubulares de vidro (cerca de 10 mL de capacidade) com fundo em forma de pera equipados com uma válvula de politetrafluoretileno (PTFE) e uma barra de agitação magnética. Num procedimento típico adicionou-se ao reator 5- (hidroximetil) -2-furfural (0,3 M, Aldrich, 99%), catalisador sólido (10 g<sub>cat</sub>.dm<sup>-3</sup>) e etanol (Riedel-de Haën, 99,8%, 1 mL). Foram realizadas experiências individualizadas para um determinado tempo de reação e os resultados apresentados são os valores médios de pelo menos duas repetições. A mistura reacional foi aquecida num banho de óleo com temperatura

controlada sob agitação magnética de 1000 rpm. O instante inicial da reação ( $t=0$  h) foi considerado o instante em que o reator foi imerso no banho de óleo. Após 24 horas no banho, o catalisador foi separado da mistura por centrifugação e foi lavado cuidadosamente com etanol, e depois com água, sendo posteriormente tratado com 0,2 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (aq.) durante 4 h a 30 °C. Após este tratamento ácido, o catalisador foi novamente lavado com água de forma a neutralizar o pH e foi seco a 85 °C durante toda a noite. Efetuaram-se testes de contacto aos catalisadores. Estes testes consistiram num pré-tratamento dos materiais com etanol (sem HMF) durante 24 horas a 110 °C ou 140 °C; após este período de tempo foram lavados com etanol e o material foi seco a 70 °C.

#### **2.4. Identificação e quantificação dos produtos da reação**

A evolução das reações catalíticas foi monitorada por cromatografia de gás (GC, para os produtos de reação) e HPLC (para o substrato). Antes da recolha das amostras, os reatores foram arrefecidos até à temperatura ambiente antes de proceder à abertura. O reagente HMF foi quantificado através de uma técnica de HPLC (Knauer K-1001) utilizando uma coluna de permuta iónica (PL Hi-Plex H 300 mm  $\times$  7.7mm, Polymer Laboratories Ltd., UK), acoplado a um detetor (Knauer, 2600 UV, 280 nm). A fase móvel consistiu numa mistura aquosa, contendo ácido sulfúrico com uma concentração de 0,005 M. Com um caudal de 0,6 mL.min<sup>-1</sup>. A temperatura do forno foi de 65 °C. Os produtos da reação (por exemplo, EMF, EL) foram quantificados usando um GC (Varian 3800), equipado com uma coluna capilar (Chrompack, CP-SIL 5CB, 50 m  $\times$  0,32 mm  $\times$  0,5  $\mu\text{m}$ ) e um detetor de ionização de chama (FID), usando hidrogénio como gás de arrasto. Amostras de HMF e EL foram utilizadas como padrões e foram medidas curvas de calibração para a quantificação. A identificação dos produtos da reação foi realizada por GCMS utilizando um Trace GC Série 2000 (Thermo quest EC Instruments) - DSQ II (Thermo Scientific), equipado com uma coluna capilar (DB-5 ms, 30 m  $\times$  0,25 mm  $\times$  0,25  $\mu\text{m}$ ), utilizando o hélio como o gás de arrasto.

A conversão (%) do HMF ao longo do tempo da reação  $t$  foi calculada utilizando a equação 1 e o rendimento do produto P (%) num instante  $t$ , foi calculado segundo a equação 2.



$$\text{Convers\~{a}o do HMF (\%)} = \frac{(\text{Concentra\~{c}\~{a}o inicial do HMF}) - (\text{Concentra\~{c}\~{a}o do HMF no instante } t)}{\text{concentra\~{c}\~{a}o inicial do HMF}} * 100 \quad (1)$$

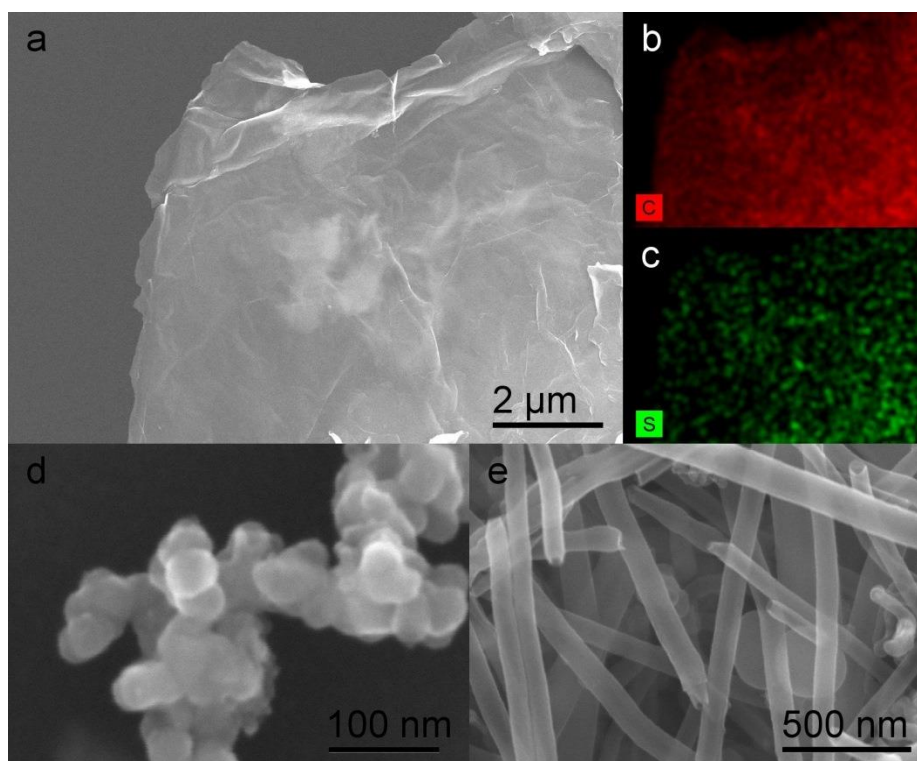
$$\text{Rendimento do produto } P (\%) = \frac{\text{concentra\~{c}\~{a}o de } P \text{ no instante } t}{\text{concentra\~{c}\~{a}o inicial de HMF}} * 100 \quad (2)$$

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Caracterização dos catalisadores

O óxido de grafeno parcialmente reduzido (OGR) foi modificado por tratamento com ácido sulfúrico com a finalidade de introduzir grupos ácidos, contendo enxofre na superfície do carbono. Na figura 7a obtida por microscopia eletrônica de varrimento (SEM) observam-se folhas empilhadas com alguns micrómetros de tamanho. A análise de EDS permite confirmar a incorporação de enxofre na superfície do sólido após o tratamento com o ácido sulfúrico (Figura 7c). As figuras 7b e 7c representam os mapas de distribuição de carbono e enxofre, respectivamente e mostram que a dispersão nas folhas do S-OGR é uniforme o que reflete a eficácia do tratamento para a modificação da superfície. Aplicou-se este tratamento ácido aos outros materiais de carbono investigados neste trabalho: o negro de fumo (CB) que apresenta na sua estrutura partículas de forma esférica com um tamanho médio de 30 nm (figura 7d) e nanotubos de carbono (NTCs) com cerca de 100 nm de diâmetro externo (figura 7e).

De acordo com a Tabela 8 após o tratamento introduzido nas amostras, verificou-se que o OGR apresenta uma maior quantidade de enxofre do que os NTCs e CB, o que sugere que a superfície do óxido de grafeno reduzido é mais facilmente modificada. É de referir ainda que não foi detetado qualquer indício de enxofre nas amostras antes do tratamento com o  $H_2SO_4$ . O grau mais elevado de funcionalização alcançado pela superfície de S-OGR pode estar associado a uma maior reatividade da sua superfície com os grupos ácido sulfónico, ou ainda a uma maior área específica disponível para a modificação.<sup>66</sup> O facto do OGR ser apenas parcialmente reduzido, pode facilitar a reação com o ácido sulfúrico e assim o teor de carbono do OGR é de 81.6 % m/m, inferior ao teor de carbono dos materiais S-NTCs e S-CB obtidos após o tratamento com ácido sulfúrico.



**Figura 7.** a) Imagem SEM do S-OGR; b) Mapas de distribuição de Carbono e (c) de grupos sulfônicos na superfície do S-OGR (a) ;d) S-CB; e) S-NTCs

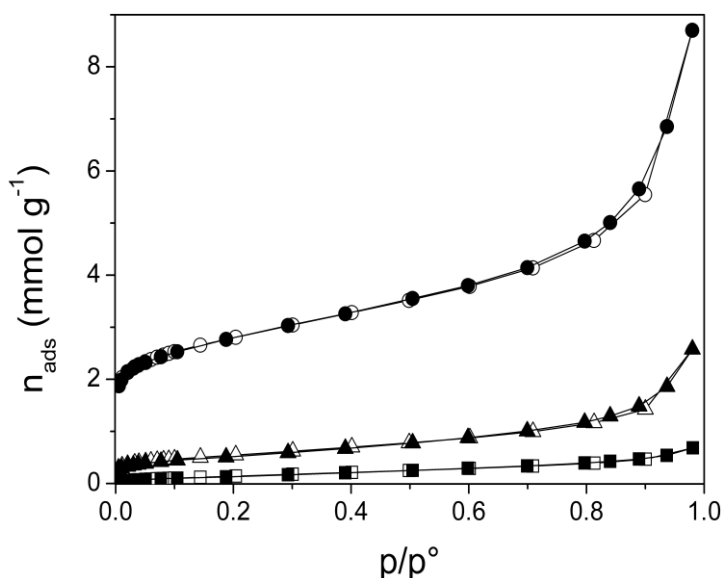
**Tabela 8.** Características texturais e químicas dos catalisadores à base de carbono.

Amostras	C (% m/m) <sup>a</sup>	S (mmol.g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	Centros ácidos (mmol.g <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) <sup>e</sup>	V <sub>mp</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) <sup>f</sup>
S-OGR	64,79	1,08	2,2(0,3) <sup>d</sup>	12	-
S-NTCs	89,70	0,14	0,7(0,6) <sup>d</sup>	44	-
S-CB	96,31	0,25	0,6(0,2) <sup>d</sup>	228(129) <sup>e</sup>	0,04

<sup>a</sup> Percentagem mássica de carbono; <sup>b</sup> Teor de enxofre obtido a partir da análise elemental; <sup>c</sup> Centros ácidos determinados por titulação ácido-base; <sup>d</sup> Entre parênteses representa-se a quantidade de centros ácidos dos respetivos materiais precursores de carbono; <sup>e</sup> Área da superfície externa dos microporos calculados pelo método  $\alpha_s$ ; <sup>f</sup> Volume dos microporos calculado pelo método  $\alpha_s$ .

Analisando ainda a Tabela 8 e a Figura 8 verificou-se que os materiais de carbono apresentam propriedades de texturais distintas. O S-CB é microporoso e tem uma elevada área específica ( $S_{BET}$ ) parente, enquanto o S-NTCs e S-OGR exibem

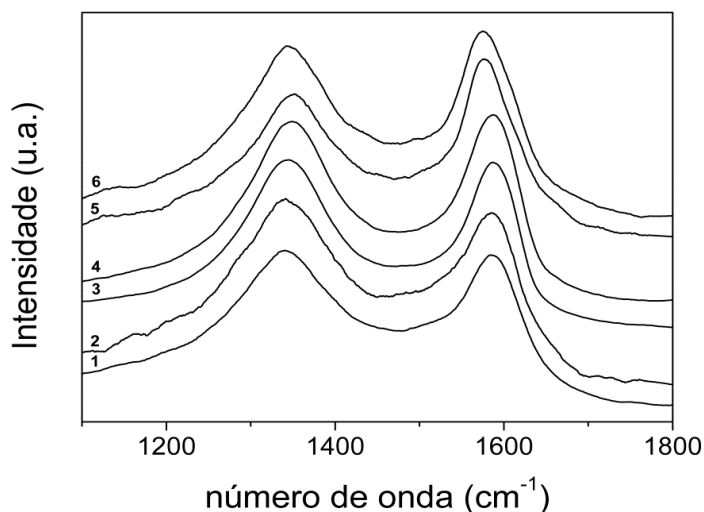
isotérmicas de adsorção de azoto típicas de sólidos não porosos, e têm áreas específicas baixas. A área específica de S-OGR é muito menor do que o valor teórico das folhas de grafeno completamente esfoliadas e isoladas ( $\sim 2600\text{-}2700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).<sup>66,67</sup> No entanto, tem sido demonstrado que as propriedades texturais de OG húmido diferem significativamente das do estado seco, e que, o empilhamento das folhas durante a secagem conduz a fortes reduções de  $S_{\text{BET}}$  do material seco.<sup>66</sup>



**Figura 8.** Isotérmicas da adsorção (símbolos com fundo preto) e dessorção (símbolos com fundo branco) do nitrogénio ( $\text{N}_2$ ) a  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$  do S-CB (o), S-NTCs ( $\Delta$ ) e S-OGR ( $\square$ ).

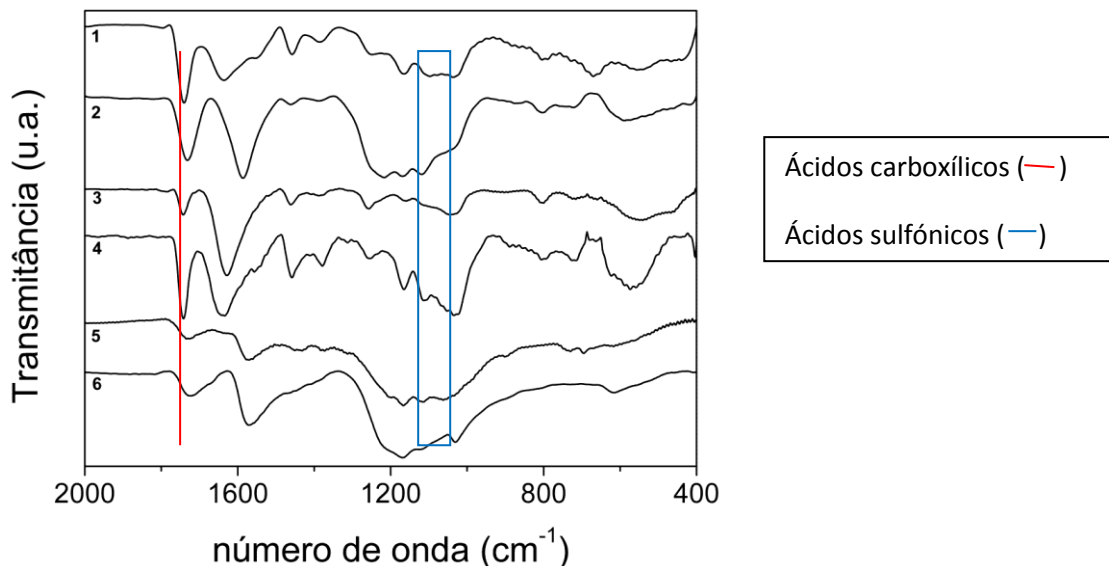
A Figura 9 representa os espectros Raman dos materiais de carbono antes e depois do tratamento com o ácido sulfúrico. Os espectros mostram a existência de uma banda G a cerca de  $1580\text{-}1590 \text{ cm}^{-1}$ , associada a regiões de carbono de grafite ou grafeno e uma banda D a cerca de  $1340\text{-}1350 \text{ cm}^{-1}$  que surge a partir de modos de vibração induzidos pela presença de defeitos, tais como, regiões amorfas dos materiais de carbono (hibridação  $\text{sp}^3$ ), espaços vazios ou átomos adicionais.<sup>68,69,70</sup> A relação entre a área das bandas D e G, ( $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ ) aumenta de 1,3 antes do tratamento para 1,6 após o tratamento no caso do OGR, de 1,1 para 1,3 e de 1,4 para 1,8 nos casos de NTCs e CB, respectivamente. Estes aumentos indicam um aumento da desordem estrutural, sendo

consistentes com a modificação da superfície dos materiais de carbono através da introdução de grupos de enxofre.



**Figura 9.** Espectro Raman do CB (1), S-CB (2), OGR (3), S-OGR (4), NTCs (5) e S-NTCs (6).

O tipo de grupos funcionais presentes nos carbonos antes e após o tratamento com o ácido sulfúrico foi estudado por espectroscopia de FT-IR (Figura 10). Todos os espectros mostram uma banda a cerca de  $1735\text{ cm}^{-1}$  atribuída à ligação C=O (alongamento) dos ácidos carboxílicos. Uma banda a cerca de  $1630\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à ligação C=O (alongamento) das quinonas, foi detetada nos espectros de CB, S-CB e NTCs, mas não se verificou no caso dos S-NTCs porque o tratamento com o ácido sulfúrico modifica estes grupos na superfície dos nanotubos.<sup>70,71,72</sup> A banda a ca.  $1380\text{ cm}^{-1}$  corresponde à deformação da ligação O-H dos grupos álcoois.<sup>71</sup> Bandas específicas de OGR e NTCs correspondentes à vibração das ligações C=C da estrutura dos NTCs e das folhas de grafeno aparecem a  $1570\text{ cm}^{-1}$  e  $1547\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.<sup>73</sup> A região do espectro entre  $1300$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  exibe várias bandas que estão associadas à vibração das ligações C-O pertencentes aos grupos funcionais presentes na superfície do carbono, tais como ácidos carboxílicos, álcoois, cetonas e éteres (OGR).<sup>69,71</sup> Adicionalmente, os espectros dos materiais S-C apresentam bandas a  $1170$ ,  $1112$  e  $1030\text{ cm}^{-1}$  atribuídas às ligações S-O e S-C de grupos ácido sulfônico, que são particularmente evidentes no espectro do S-CB.<sup>71,72,74</sup>

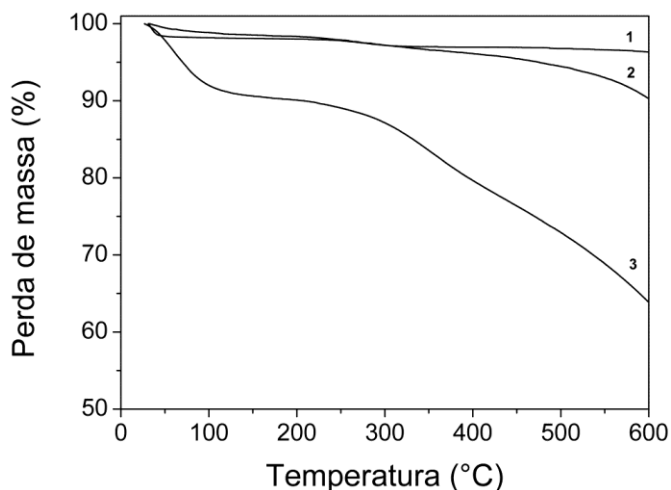


**Figura 10.** Espectros FT-IR dos NTCs (1), S-NTCs (2), CB (3), S-CB (4), OGR (5) e S-OGR (6).

O teor de total de centros ácidos foi medido por titulação ácido-base e verificou-se que para todos os materiais de carbono que após o tratamento, a quantidade de centros ácidos é maior que a de enxofre (Tabela 1). Estes resultados são consistentes porque além de grupos ácidos sulfônicos verificaram-se a presença de outros ácidos (designadas *O-centros*) na superfície dos materiais, especificamente, ácidos carboxílicos e tal como determinado por FT-IR. A quantidade de *O-centros* no S-OGR e S-CB mais elevada do que nos respetivos materiais de carbono de origem, indicando que o tratamento com ácido sulfúrico, para além de ácidos sulfônicos, também introduziu *O-centros*. Por outro lado, para os nanotubos de carbono o conteúdo de *O-centros* não se alterou significativamente após tratamento com ácido sulfúrico.

A estabilidade térmica dos catalisadores à base de carbono foi investigada por análise termogravimétrica (TGA). Como se pode ver pela Figura 11, a perda de massa até aproximadamente 110 °C, observada para todos os materiais em todas as curvas, é causada por dessorção de água fisicamente adsorvida. Para S-CB uma segunda perda de massa é observada entre 230-320 °C, provavelmente devido à decomposição de grupos contendo oxigénio e enxofre. Para S-NTCs e S-OGR, esta segunda perda de peso começa em 230 °C e prossegue gradualmente com o aumento da temperatura; o peso do restante sólido a 600 °C, corresponde aproximadamente ao teor de carbono do material correspondente. Estes resultados sugerem que S-NTCs e S-OGR têm alguns grupos

superficiais mais estáveis do que o S-CB. Além disso, os grupos de superfície de S-OGR são mais estáveis do que as de OG, pois estes que se decompõem-se completamente a uma temperatura de aproximadamente 200 °C.



**Figura 11.** Curvas termogravimétricas do S-CB (1), S-NTCs (2), S-OGR (3).

### 3.2. Desempenho catalítico dos catalisadores à base de carbono

Estudou-se a reação do HMF em o etanol na presença de catalisadores de carbono tratados com ácido sulfúrico a 140 °C, tendo obtido como produtos da reação o EL, EMF e o EMFDA. Como se pode observar na Tabela 9 a mesma reação foi realizada sem catalisador e após 24h de reação não se obtiveram os mesmos produtos, sendo a conversão de HMF de apenas 22%. O S-OGR apresenta uma maior atividade catalítica em comparação com S-CB e S-NTCs com uma conversão de HMF de 97% em apenas 30 minutos de reação, conforme se pode observar na Figura 12.

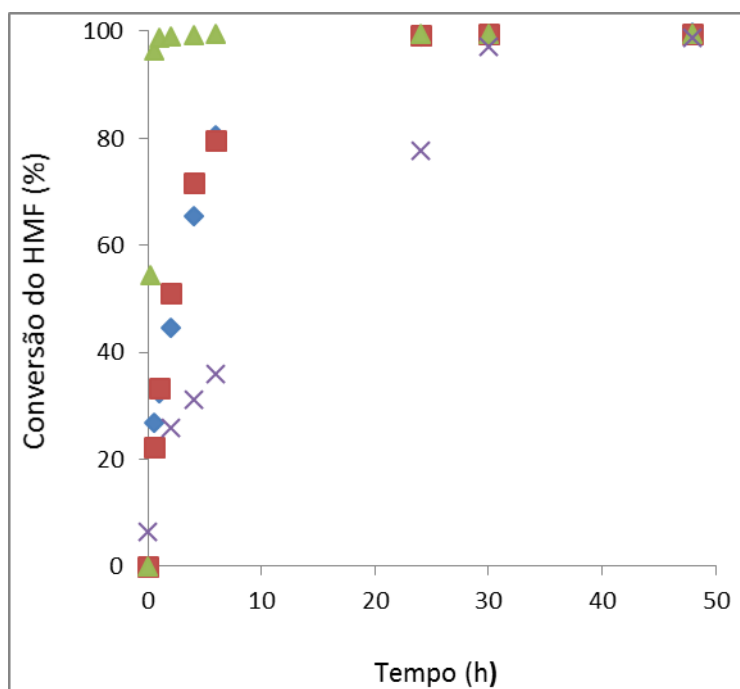
A Figura 12 mostra como varia a conversão em 2 horas de reação; a conversão aumenta na ordem dos S-NTCs (45%), < S-CB (51%) << S-OGR (99%). Esta evolução está de acordo com a quantidade de centros ácidos dos catalisadores indicados na tabela 8. A maior atividade catalítica do S-OGR é acompanhada com o maior rendimento de EL (94%) a uma conversão de 100% indicando claramente que este catalisador é o mais seletivo para a produção dos bio ésteres.

**Tabela 9.** Reação do HMF em bio esterres na presença de catalisadores à base de carbono a 140 °C.<sup>a</sup>

<b>Amostras</b>	<b>Conv (%)<sup>b</sup></b>	<b>R<sub>REL</sub> (%)</b>	<b>R<sub>EMF</sub> (%)</b>	<b>R<sub>EMFDA</sub> (%)</b>	<b>R<sub>BioEs</sub> (%)</b>
Sem catalisador	22	0	0	0	0
NTCs	49	3	36	0	39
S-NTCs	99	14	52	20	86
S-NTCs- <i>batch2</i>	65	3	39	5	47
S-NTCs-140ct	71	2	44	3	49
CB	32	3	23	<1	26
S-CB	99	20	55	10	85
S-CB- <i>batch 2</i>	30	2	15	1	18
S-CB-140ct	42	1	10	1	12
OGR	51	4	33	4	41
S-OGR	100	43	42	9	94
S- OGR - <i>batch 2</i>	99	17	73	3	93
S- OGR - <i>batch 3</i>	99	22	71	3	96
S- OGR -140ct	100	30	58	12	100

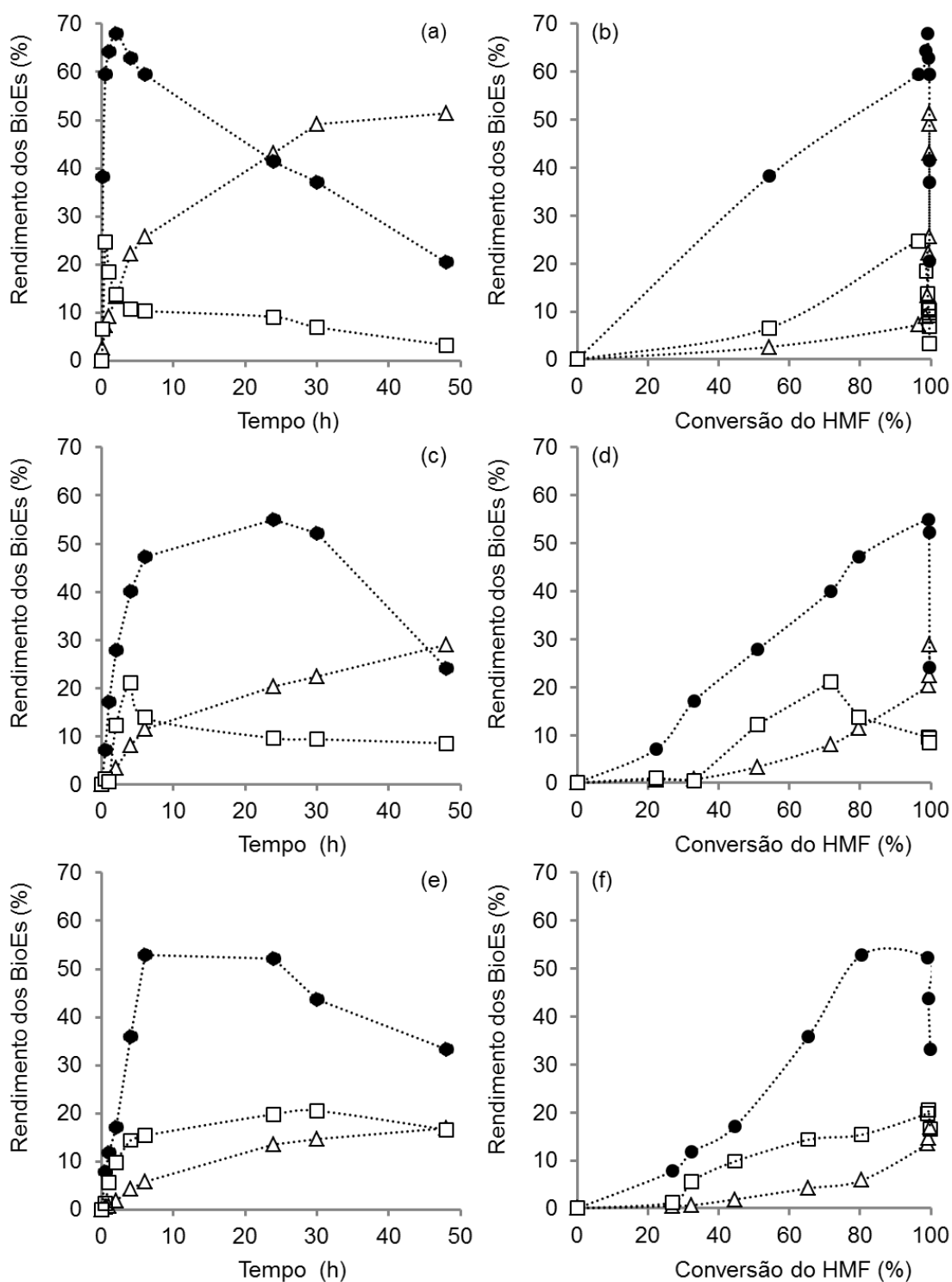
<sup>a</sup> Condições reacionais: 0,33 M [HMF]<sub>0</sub> etanol, quantidade de catalisador=10g<sub>cat</sub>dm<sup>-3</sup>, 24 h, <sup>b</sup> Conversão do HMF . R-rendimento molar.





**Figura 12.** Variação da conversão em função do tempo na presença dos catalisadores S-OGR ( $\Delta$ ), S-NTCs (o), S-CB ( $\square$ ) e LSF (x), a 140 °C. Condições reacionais:  $[HMF]_0=0,33M$ , quantidade de catalisador= $10 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ dm}^{-3}$ .

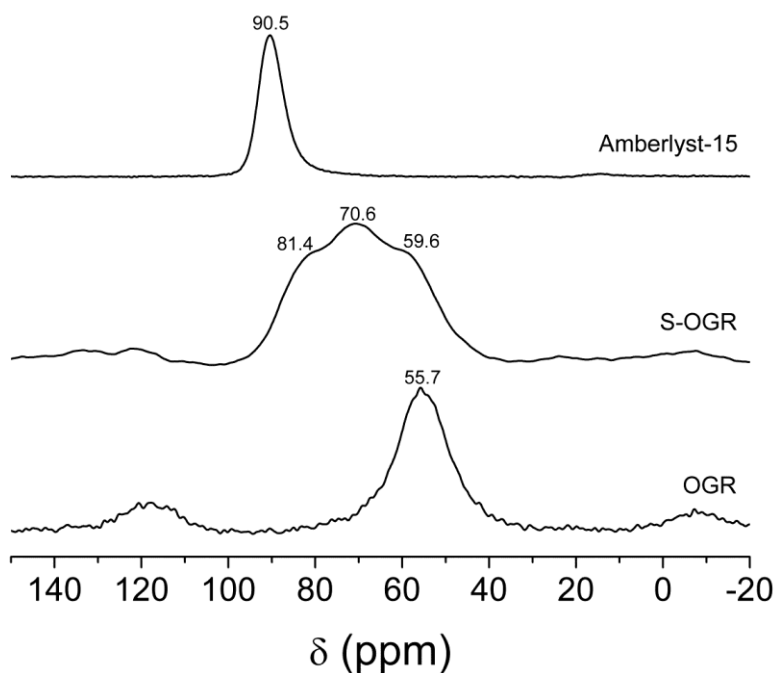
A Figura 13 representa as curvas cinéticas da formação do EMF como intermediário na conversão do HMF em EL. O rendimento em EMF atinge um máximo e depois diminui em simultâneo com o aumento do rendimento em EL.<sup>47,75,76</sup> O mecanismo proposto para a conversão do HMF em EL envolve a formação de intermediários como o EMF e o EMFDA.<sup>75,76,77</sup> Foram detetadas pequenas quantidades de alguns produtos secundários, incluindo 2 metil-2,3-dihidrofuran-3-ona e ácido levulínico; estes produtos foram também identificados em experiências anteriores na reação de HMF e álcool furfurílico com etanol.<sup>31,76</sup> O formato de etilo foi também detetado, sendo este um coproduto da conversão do HMF em EL. Foi ainda detetado éter dietílico em pequenas quantidades ((moles de éter dietílico) / (moles iniciais de HMF) < 0,5), possivelmente formado através da reação de desidratação intramolecular de etanol.<sup>46</sup>



**Figura 13.** Rendimento dos produtos BioEs (●-EMF, □-EMFDA, △-EL) em função do tempo da reação do HMF (gráfico a, c, e) ou da conversão do HMF (gráfico b, d, f), na presença dos catalisadores S-OGR (a, b), S-CB (c, d) e S-NTCs (e, f). Condições reacionais:  $[HMF]_0=0,33$  M; quantidade de catalisador= $10 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ dm}^{-3}$ ;  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Antes do tratamento com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  os materiais à base de carbono tinham um pequeno número de centros ácidos (ácido carboxílico e grupos hidroxilo) e podem ser considerados sólidos ácidos relativamente fracos. A fraca acidez de OGR em comparação com o S-OGR foi confirmada por espectroscopia de RMN  $^{31}\text{P}$  do óxido trietilfosfina (TEPO) quimicamente adsorvido no material. Quanto maior for a interação entre a molécula de fósforo e os centros ácidos da superfície dos catalisadores maior será o desvio químico do pico.<sup>78</sup>

O espectro do OGR (Figura 14) mostra um pico a cerca de 55,7 ppm que corresponde ao TEPO adsorvido em centros de ácidos fracos. O espectro do S-OGR apresenta picos sobrepostos num intervalo maior de desvios químicos (e de valores mais altos), indicando a presença de centros ácidos mais fortes no S-OGR.<sup>78</sup> Para investigar a contribuição exclusiva dos *O-centros* na atividade catalítica, os materiais CB, NTCs e OGR também foram testados na reação do HMF. Como se pode confirmar pela análise da Tabela 9, a reação do HMF na presença dos catalisadores sem tratamento ácido foi muito lenta, dando origem a baixos rendimentos dos BioEs e ainda a uma baixa conversão do HMF. Apesar da fraca atividade catalítica desses catalisadores conseguiu-se obter melhores resultados do que nas experiências realizadas na ausência de catalisador. O HMF converteu-se quase exclusivamente em EMF, portanto os *O-centros* desempenham um papel importante na conversão catalítica do reagente em BioEs. Por outro lado, concluiu-se que a contribuição dos grupos ácidos sulfônicos é indispensável na obtenção de altas conversões e rendimentos mais elevados em bioEs.



**Figura 14.** Espectro MAS RMN  $^{31}\text{P}$  do óxido de trietilfosfina (TEPO) adsorvido nos materiais OGR; S-OGR e Amberlyst<sup>TM</sup>-15.

### 3.3. Estabilidade catalítica dos materiais à base de carbono

A estabilidade dos catalisadores foi avaliada através da realização de sucessivos *batch* de 24 h. Após o *batch* houve uma diminuição considerável da atividade catalítica e do rendimento dos bioEs para S-NTCs e S-CB, enquanto para o S-OGR registou-se uma ligeira diminuição na conversão do HMF do rendimento em bioEs e ainda algumas diferenças na seletividade para os produtos da reação.

A lixiviação dos grupos ácidos sulfônicos no meio reacional é uma causa frequente de desativação dos carbonos sulfonados.<sup>79,80,81</sup> Recentemente, foi demonstrado que os grupos sulfônicos e ácidos carboxílicos dos materiais de carbono, preparados por carbonização hidrotérmica da glicose, reagem com álcoois para formar ésteres sulfônicos e ésteres carboxílicos, o que pode ser um importante mecanismo de desativação.<sup>79</sup> Para compreender as diferenças de estabilidade dos nossos catalisadores, os materiais de carbono foram tratados com etanol, nas condições reacionais, mas na ausência de HMF. Os restantes sólidos (S-CB-140ct, S-NTCs-140ct e S-OGR-140ct) foram posteriormente testados na reação de HMF e caracterizados. Os desempenhos de S-CB-140ct e S-NTCs-140ct foram inferiores aos dos respetivos materiais usados no

primeiro *batch*, e semelhantes aos correspondentes sólidos usados no segundo *batch* (Tabela 9). Estes resultados podem ser atribuídos à perda de grupos ácidos sulfónicos e à diminuição de centros ácidos durante o teste de contato e reação catalítica, conforme determinado por análise elementar e titulação ácido-base (indicado na Tabela 10).

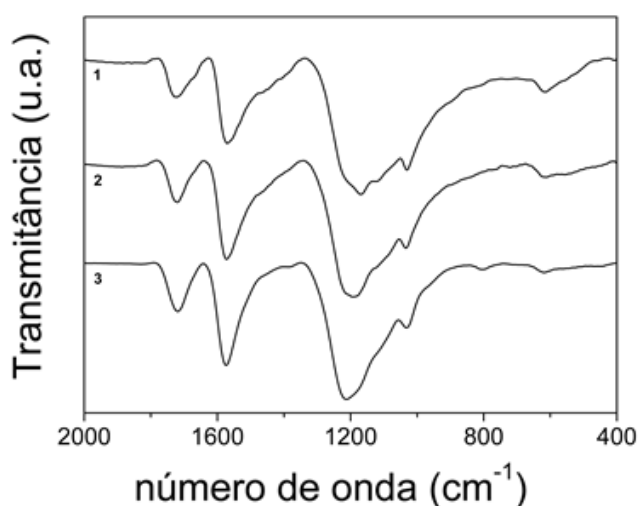
**Tabela 10.** Quantidade de enxofre e de centros ácidos dos catalisadores de carbono após o tratamento com etanol, nas condições da reação catalíticas.

<b>Amostra</b>	<b>S (mmol g<sup>-1</sup>)<sup>a</sup></b>	<b>Centros ácidos (mmol g<sup>-1</sup>)<sup>b</sup></b>
S-NTCs	0,14	0,7
S- NTCs -140ct	0,08	0,6
S-CB	0,25	0,6
S-CB-140ct	0,16	0,4
S-OGR	1,08	2,2
S- OGR -140ct	1,09	2,2
S- OGR -110ct	1,10	2,1
Amberlyst-15	-	4,3
Amberlyst-15-110ct	-	3,9

<sup>a</sup> Quantidade de enxofre obtido por análise elementar ; <sup>b</sup> Centros ácidos determinados por titulação ácido-base

O desempenho do S-OGR-140ct foi idêntico ao do catalisador fresco, S-OGR (não usado) o que é consistente com os resultados da caracterização da amostra. De facto, como se pode ainda confirmar pela Tabela 10, não foi detetada nenhuma alteração na quantidade de enxofre ou alteração no teor de centros ácidos no S-OGR-140ct. Pela análise da Figura 15 constatou-se que não houve alterações entre o espectro FT-IR dos materiais S-OGR e S-OGR-140ct. Verificou-se ainda a ausência de alterações das funcionalidades do enxofre e oxigénio. Os resultados sugerem que os grupos funcionais

na superfície de S-OGR são estáveis sob as condições reacionais, o que sugere que as ligações estabelecidas entre os grupos funcionais e a superfície do óxido de grafeno reduzido são relativamente fortes, contribuindo para uma grande estabilidade e permitindo, assim, alcançar altas conversões e rendimentos dos bioEs, (Tabela 9). Notou-se uma ligeira alteração da seletividade após o primeiro *batch* no caso do catalisador S-OGR, mais concretamente maior seletividade para o EMF. Esta alteração deve-se provavelmente à desativação de alguns centros ácidos devido à presença de pequenas quantidades de matéria orgânica.



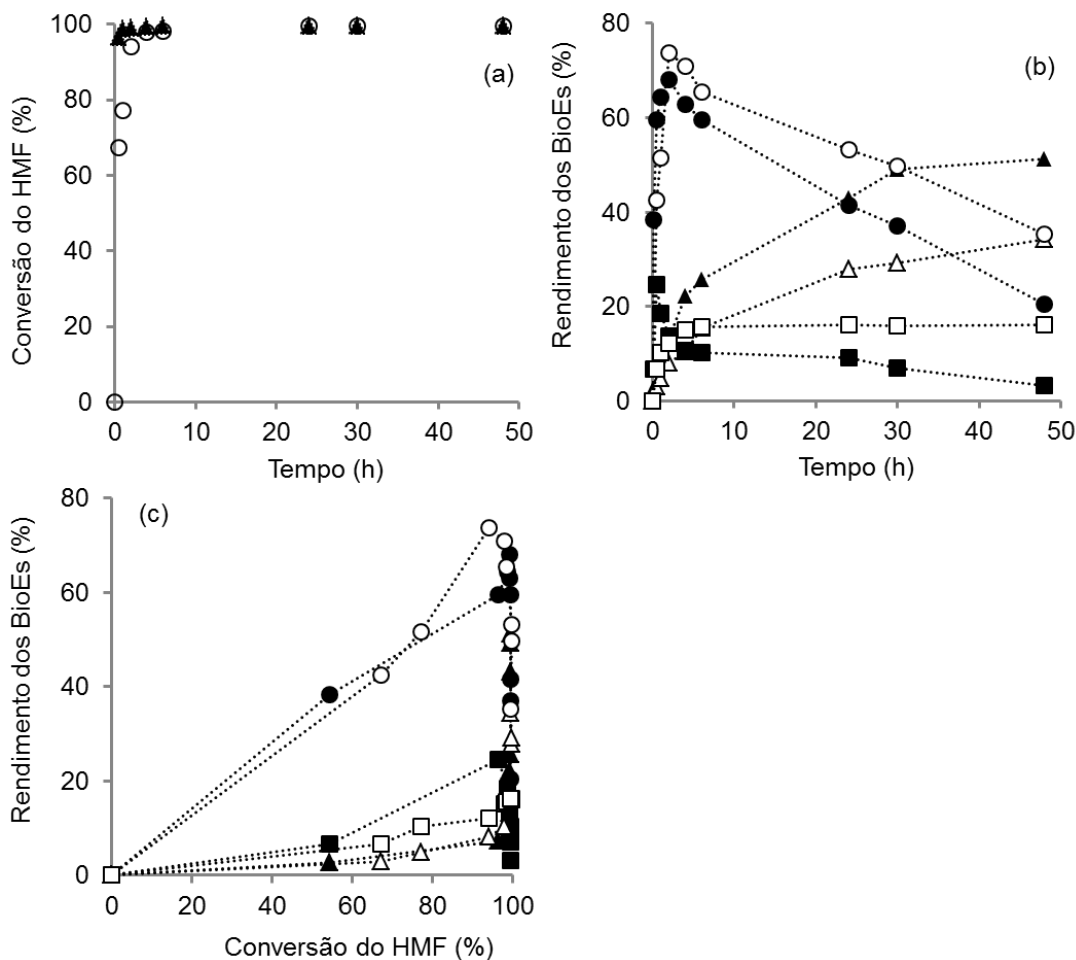
**Figura 15.** Espectros FT-IR do S-OGR (1), S-OGR-140ct (2) e S-OGR após um *batch* catalítico de 24 h (3).

### 3.4. Comparação do desempenho catalítico do S-OGR com os de catalisadores orgânicos

Para efeitos comparativos, a reação de HMF foi realizada na presença de dois catalisadores orgânicos: LSF e Amberlyst™-15. LSF é um lenhosulfonato com cerca  $1,4 \text{ mmol}_{\text{SO}_3\text{H}} \text{ g}^{-1}$  <sup>61,62</sup>, e em contraste com os outros sólidos testados, é completamente solúvel no meio reacional, atuando assim como um catalisador homogéneo. A Amberlyst™-15 é um sólido ácido forte com um elevado teor de grupos ácido sulfónico

(cerca de 4,3 mmol g<sup>-1</sup>) e com uma elevada atividade catalítica para uma grande variedade de reações, tendo revelado um bom desempenho na conversão do HMF em bioEs. As comparações com Amberlyst<sup>TM</sup>-15 foram realizadas efetuando as reações a 110 °C, uma vez a temperatura máxima recomendada (pelos fabricantes) é de 120 °C, devido à sua baixa estabilidade. No caso do S-OGR, a diminuição da temperatura da reação de 140 para 110 °C, levou a tendências semelhantes aos resultados catalíticos obtidos para o catalisador reutilizado a 140 °C como se pode confirmar pela Figura 16. É de realçar ainda que a diminuição da temperatura da reação para 110 °C promoveu mais a formação de EMF e EMFDA relativamente a EL. Comportamento semelhante já tinha sido constatado anteriormente para outros catalisadores testados na mesma reação quando a temperatura foi diminuída (por exemplo: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, resina de permuta iónica NKG-9, e ácido p-toluenossulfónico).<sup>47,82</sup>

O LSF foi menos ativo do que o S-OGR, a 140 °C como se verifica na Figura 12. No entanto, após 48 h de reação obteve-se um rendimento de 94% de bioEs para uma conversão aproximada de 99%. A reação catalítica na presença de LSF a 110 °C foi mais lenta do que a 140 °C, dando um rendimento em bioEs de 33% para uma conversão de 45 % após as 48 h de reação. O produto obtido em maior quantidade foi o EMF (cerca de 29% de rendimento).

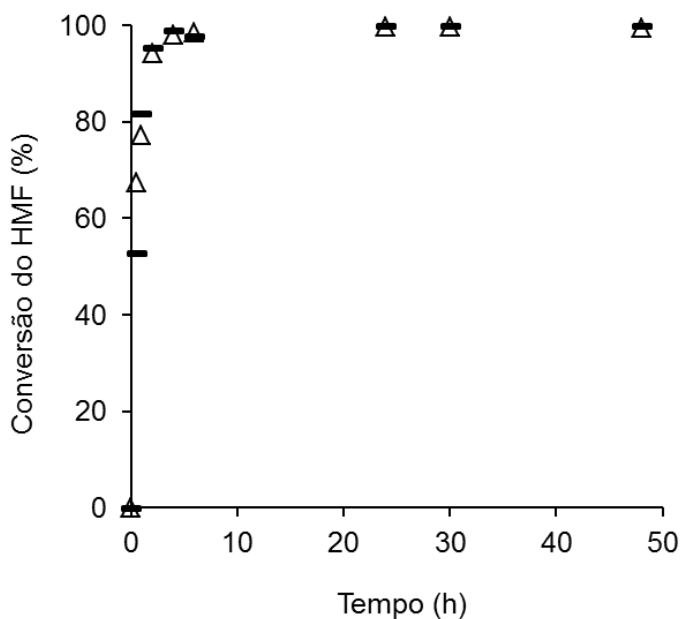


**Figura 16.** Conversão do HMF em função do tempo (figura 16a) e o rendimento obtido em função do tempo reacional (figura 16b) ou em função da conversão do HMF (figura 16c) para os produtos BioEs (O-EMF, □-EMFDA, △-EL), utilizando S-OGR como catalisador a 110 °C (símbolos com fundo branco) ou a 140 °C (símbolos com fundo preto). Condições reacionais:  $[HMF]_0=0,33$  M, quantidade de catalisador= $10$  g<sub>cat</sub> dm<sup>-3</sup>.

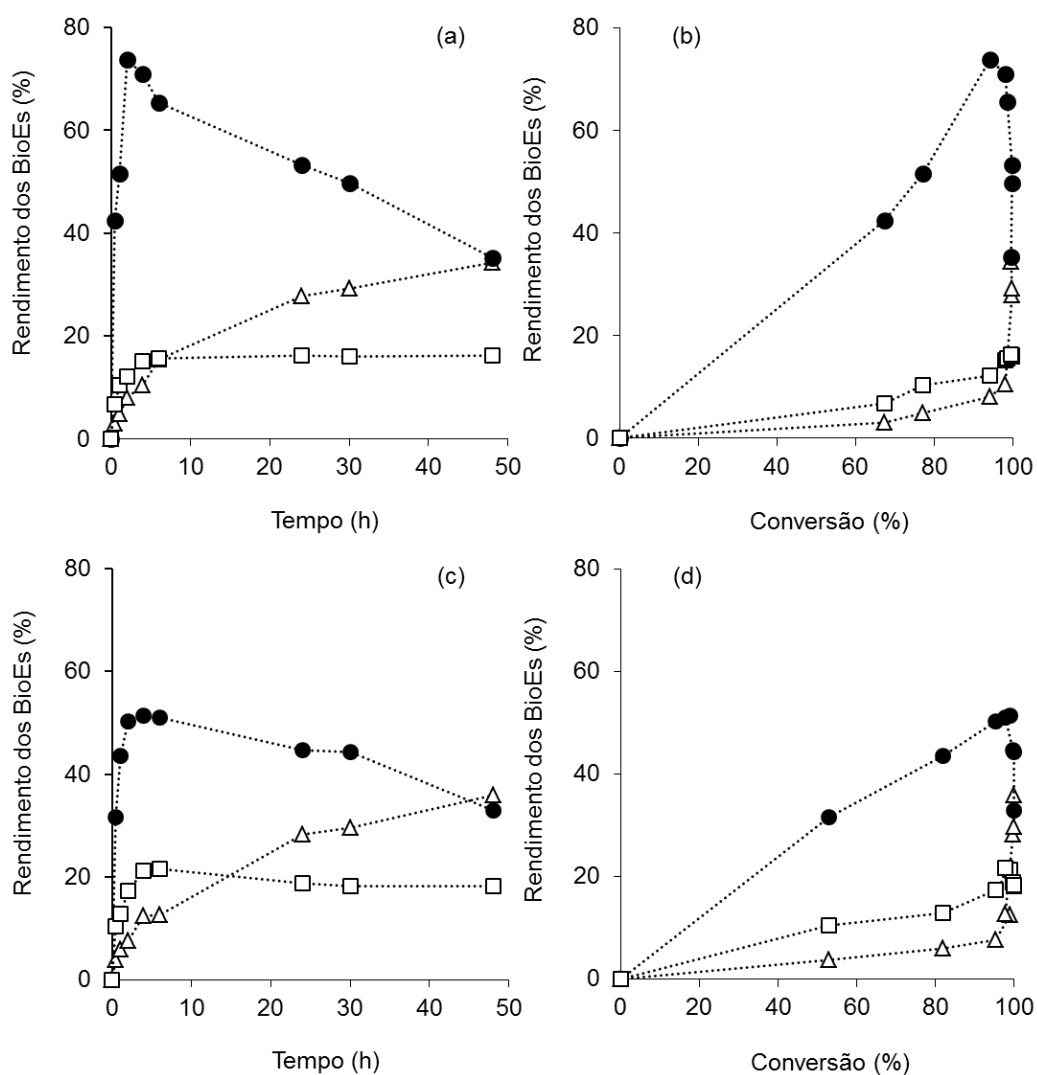
A Figura 17 compara a Amberlyst™-15 e o S-OGR, notando-se uma menor velocidade inicial da reação para a Amberlyst a 110 °C. Após 30 minutos, as curvas cinéticas tendem para conversões semelhantes. No entanto, o S-OGR conduziu a rendimentos de bioEs mais altos. A Figura 18 mostra que este catalisador é mais seletivo para a formação de bioEs do que a Amberlyst™-15. Além disso, a Amberlyst™-15 foi usado num segundo *batch* de 24 h, e levou a conversões de HMF semelhantes para os dois *batch*; contudo, o rendimento dos BioEs tenha diminuído considerável de 92% no primeiro *batch* para 59% no segundo *batch*. Além disso, ocorreu uma diminuição do teor de centros ácidos provocado: (i) pelo tratamento do sólido ácido com etanol nas condições reacionais, onde se verificou que ocorreu lixiviação (como anteriormente



demonstrado para este catalisador testado na reação de álcool furfurílico com etanol em condições reacionais similares) ou ainda (ii) por reação dos grupos superficiais com o álcool (ao contrário do que acontece com o S-OGR, conforme se verifica na Tabela 10).<sup>83</sup>



**Figura 17.** Conversão do HMF em função do tempo, na presença de S-OGR (Δ) e Amberlyst™-15 (-), a 110 ° C. Condições reacionais:  $[HMF]_0=0,33$  M, quantidade de catalisador= $10 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ dm}^{-3}$ .



**Figura 18.** Rendimento dos BioEs em função do tempo na presença de S-OGR ou Amberlyst™-15 (gráficos (a) e (c) respectivamente), e ainda o rendimento em função da conversão do HMF, na presença de S-OGR ( $\Delta$  - EL,  $\bullet$  - EMF,  $\square$  - EMFDA) (b) e Amberlyst™-15 ( $\Delta$  - EL,  $\bullet$  - EMF,  $\square$  - EMFDA) (d), a 110 °C. Condições reacionais:  $[HMF]_0=0.33$  M, quantidade de catalisador= $10 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ dm}^{-3}$ .

Dos catalisadores testados o S-OGR foi o mais ativo e seletivo para a formação de bioEs a partir da conversão do HMF. O melhor desempenho deste catalisador em comparação com S-NTCs e S-CB, pode ser atribuído à maior quantidade de grupos ácidos sulfônicos. No entanto, Amberlyst™-15 apresenta um maior teor de grupos ácidos sulfônicos ( $4,3 \text{ mmol g}^{-1}$ ) do que o S-OGR ( $2,2 \text{ mmol g}^{-1}$ ). Além disso, o espectro de  $^{31}\text{P}$  RMN do TEPO adsorvido no catalisador mostra um pico a 90,5 ppm, o que reflete a presença de centros de ácidos mais fortes na resina do que no S-OGR, como se pode confirmar na Figura 13.

Alguns autores acreditam que a estrutura 2-D do S-OGR contribui para que a sua atividade catalítica seja mais alta, resultando em centros ácidos acessíveis, evitando assim as limitações à transferência de massa.<sup>55</sup> O espectro de RMN <sup>31</sup>P de TEPO adsorvido no S-OGR, reflete a existência de centros ácidos com diferentes forças na superfície do sólido, especialmente os que foram incorporados após o tratamento com o ácido sulfúrico. Além disso, a análise sugere também a presença de centros ácidos em diferentes ambientes químicos (ou seja, diferentes tipos e diferentes funcionalidades ácidas na superfície). Isto é uma consequência da elevada quantidade de grupos funcionais de oxigênio que estavam presentes no óxido de grafeno parcialmente reduzido, e que foi aumentada pelo tratamento com ácido sulfúrico, conforme indicado pelo baixo teor de carbono do catalisador e uma quantidade elevada de *O-centros*. O melhor desempenho do S-OGR na conversão do HMF em bioEs pode ser atribuído aos efeitos cooperativos entre os grupos ácidos sulfônicos e *O-centros*. Apesar dos *O-centros* serem fracos e pouco ativos, coexistem com os grupos ácido sulfônico, podendo apresentar um melhor desempenho catalítico.

Na tabela 11 é efetuada uma comparação dos resultados catalíticos descritos no presente trabalho com os existentes na literatura para a reação do HMF em etanol na presença de catalisadores que contêm grupos sulfônicos. Com base apenas nos melhores rendimentos em EMF reportados (descartando as condições reacionais) os resultados registados variam de 81 a 100% para líquidos iônicos que possuem aniões ou catiões sulfônicos<sup>82,84</sup>, e para o ácido p-toluenossulfônico (PTSA).<sup>82</sup> Em termos de rendimento de EL os melhores resultados reportados na literatura variam de 75-99% para os catalisadores Amberlyst<sup>TM</sup>-15<sup>91</sup> e SO<sub>3</sub>H-SBA-15 (Tabela 11).

**Tabela 11.** Comparação dos dados da literatura com os resultados obtidos para o catalisador S-OGR na reação do HMF em etanol na presença de catalisadores que contêm grupos ácidos sulfônicos.

Catalisador	Condições reacionais <sup>a</sup> (T; [HMF] <sub>o</sub> ; g <sub>cat</sub> dm <sup>-3</sup> ; t)	Conversão <sup>b</sup> (%)	Rendimento BioEs (%) <sup>c</sup>			Ref
			EL	EMF	EMFDA	
S-OGR	140; 0,33;10;24	99	43	42	9	-
LSF	140; 0,33;10;24	78	8	59	12	-
S-OGR	110; 0,33;10;24	100	29	53	17	-
LSF	110; 0,33;10;24		1,41	13,7	-	-
Amberlyst <sup>TM</sup> -15	110; 0,33;10;24	99,8	28	44	18	-
Amberlyst <sup>TM</sup> -15	90; 1,67; 2,3; 2	26	1	16	-	47
Amberlyst <sup>TM</sup> -15	140; 0,74; nm; 5	100	>99	-	-	85
Amberlyst <sup>TM</sup> -15	75; 0,39; 4,3; 24	nm	8	55	31	75
Amberlyst-IR120	75; 0,39;nm; 24	nm	7	33	14	75
Dowex50WX8	75; 0,39; nm; 24	nm	9	45	28	75
Dowex DR2030	75; 0,39; nm; 24	nm	8	57	33	82
NKG-9	70; 0,2; nm; 24	100	-	83	-	82
Silica sulfuric acid	75; 0,39; nm; 24	nm	7	36	25	75
TsOH	70; 0,2; 1,72; 18	100	-	81	-	89
TsOH	90; 1,67; 4,88; 2	64	6	49	-	47
SO <sub>3</sub> H-SBA-15	140; 0,2; 16; 24	≈100	≈75	≈10	-	43
[DMA][CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	120; 0,44; 5; 15	≈ 100	9	83	-	84
[DMA][CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	120; 0,40; 5; 2	≈ 100	-	100	-	86
[NMP][CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	120; 0,40; 5; 2	≈ 100	-	93	-	86
[MimBSO <sub>3</sub> H] <sub>3</sub> P W <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	70; 0,2; 37,1; 24	98	-	91	-	82
[MimBSO <sub>3</sub> H] <sub>3</sub>	70; 0,2; 2,05; 24	1	-	-	-	82

<sup>a</sup> Condições reacionais (T; [HMF]<sub>o</sub>; g<sub>cat</sub>/dm<sup>-3</sup>; t) em que T é a temperatura da reação (°C), [HMF]<sub>o</sub> é a concentração molar inicial do HMF (M), g<sub>cat</sub>.dm<sup>-3</sup> é a quantidade do catalisador, t é o tempo da reação (h), <sup>b</sup> Conversão do HMF e nm-não mencionado. <sup>c</sup> Resultados após um *batch* em modo descontínuo durante 24 h.

#### 4. Sinopse e Perspetivas de trabalho futuro

A transformação e valorização química da biomassa vegetal (matéria-prima renovável) tem merecido grande atenção por parte da comunidade científica e indústria química, com o propósito de diminuir a nossa dependência do petróleo, e evitar o agravamento do efeito estufa. Os carboidratos (componente mais abundante da matéria lenhocelulósica) podem ser convertidos em produtos químicos com diversas aplicações, como, por exemplo, o 5-(hidroximetil)-2-furfural (HMF) e BioEs (5-(etoximetil) furfural, dietilacetil do 5-(etoximetil) furfural e levulinato de etilo). Encontram-se descritos na literatura estudos sobre a otimização das condições reacionais, e as influências dos tipos de solventes e catalisadores nas reações catalíticas referidas. Estes estudos são importantes para o desenvolvimento de processos catalíticos sustentáveis, usando catalisadores com melhores desempenhos (atividade catalítica, seletividade e estabilidade).

Neste trabalho, estudou-se a conversão do HMF em etanol, na presença de catalisadores ácidos baseados em materiais de carbono, nomeadamente, o óxido de grafeno parcialmente reduzido (OGR), nanotubos de carbono (NTCs) e negro de fumo (CB). Adicionalmente, testaram-se compostos lenhossulfonatos (LSF e LSG) como catalisadores homogêneos, e a resina ácida Amberlyst<sup>TM</sup>-15, como sólido ácido. Os materiais à base de carbono foram submetidos a um tratamento com ácido sulfúrico de forma a tornarem-se mais ativos (dando S-OGR, S-NTCs e S-CB). Este tratamento permitiu a introdução de grupos ácidos sulfônicos. Os compostos lenhossulfonatos possuem grupos ácidos sulfônicos.

Da revisão bibliográfica constatou-se que os artigos e patentes relacionados com a conversão dos diversos substratos em BioEs focam-se essencialmente no uso do ácido sulfúrico ou de resinas de permuta iónica funcionalizadas com grupos ácidos sulfônicos (ex. Amberlyst<sup>TM</sup>-15). Estes catalisadores ácidos são acessíveis e relativamente baratos e não contêm metais na sua estrutura. Contudo, o ácido sulfúrico é um líquido corrosivo, tóxico, e pouco seletivo em relação às resinas com grupos ácido sulfónico (SO<sub>3</sub>H). Por sua vez, as resinas de permuta iónica (sólidos ácidos) são interessantes uma vez que possuem uma elevada força ácida, têm uma manipulação relativamente segura,

apresentam menos problemas de corrosão, e ainda apresentam a vantagem de serem mais facilmente separados da mistura reacional.

As experiências catalíticas foram realizadas com reatores em descontínuo a uma velocidade de agitação de 1000 rpm e 110-140 °C. As espécies envolvidas na reação foram quantificadas por cromatografia de gás GC (para os produtos) e HPLC (para o substrato). Os desempenhos catalíticos dos lenhossulfonatos foram inferiores aos dos materiais de carbono. Assim, os estudos mais detalhados centraram-se nos materiais de carbono. Com o objetivo de estudar as propriedades físico-químicas dos materiais preparados, utilizaram-se várias técnicas de caracterização, como a análise elementar, DRX-pós, SEM, medidas das isotérmicas de adsorção do azoto a -196 °C, FT-IR, Raman, RMN do estado sólido e análise termogravimétrica.

Entre os catalisadores testados destacou-se o S-OGR; por exemplo, obteve-se 97% rendimento de bioEs à conversão de 99%, a 110 °C. A distribuição dos produtos bioEs variou com o tempo. O desempenho catalítico (atividade, seletividade para bioEs e estabilidade) do S-OGR foi superior aos dos catalisadores de carbono preparados (S-NTCs e S-CB), do LSF, LSG e Amberlyst<sup>TM</sup>-15. O S-OGR contém uma quantidade total de grupos ácidos (ex. -SO<sub>3</sub>H, -COOH) de 2,2 mmol g<sup>-1</sup>, um valor muito superior aos dos restantes materiais de carbono que foram preparados. Estes resultados foram explicados com base em efeitos *cooperativos* entre diferentes centros ácidos, e realçando a estrutura 2-D do S-OGR que faz com que os centros ativos estejam mais acessíveis (evitando limitações difusionais). O catalisador S-OGR manteve o seu bom desempenho catalítico ao longo dos sucessivos *batch*, ao contrário dos restantes catalisadores ácidos testados.

Resumindo, neste trabalho, mostrou-se que o óxido de grafeno parcialmente reduzido (OGR) modificado por tratamento com ácido sulfúrico (para dar S-OGR) é um catalisador muito ativo, seletivo e estável para a produção de EMF, EMFDA e EL a partir do HMF. Seria interessante investigar o desempenho deste catalisador na conversão de outros compostos furânicos como é o caso do álcool furfurílico em compostos bio éteres e bio ésteres com aplicações interessantes.

## Bibliografia

- (1) Hall, D. O; Scrase. J. I. Will Biomass Be the Environmentally Friendly Fuel of the Future? *Biomass and Bioenergy* **1998**, *15*, 357–367.
- (2) Escobar, J. C.; Lora, E. S.; Venturini, O. J.; Yáñez, E. E.; Castillo, E. F.; Almazan, O. Biofuels: Environment, Technology and Food Security. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2009**, *13*, 1275–1287.
- (3) Demirbas, A. Competitive Liquid Biofuels from Biomass. *Appl. Energy* **2011**, *88*, 17–28.
- (4) Puke N., M.; Vedernikovs, N.; Kampars, V. Changes in the Birch Wood Lignocellulosic Composition in the Pretreatment Process. *Sci. J. RTU. Materials Sci. Appl. Chem.* **2010**, *22*, 68–73.
- (5) Europeia, C. Directiva 2001/77/CE Do Parlamento Europeu e Do Conselho. *J. Of. das Comunidades Eur.* **2001**, *8*.
- (6) Atkins, M. J.; Morrison, A. S.; Walmsley, M. R. W. Carbon Emissions Pinch Analysis (CEPA) for Emissions Reduction in the New Zealand Electricity Sector. *Appl. Energy* **2010**, *87*, 982–987.
- (7) Jong, R.; Wolter E. R. V. R.; Kamm, B.; Gruber, P. R.; Kamm, M. *Biorefineries for the Chemical Industry -A Dutch Point of View in: Biorefineries Industrial Processes and Products*; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2006; Vol. 1.
- (8) Petrus, L.; Noordermeer, M. A. Biomass to Biofuels, a Chemical Perspective. *Green Chem.* **2006**, *8*, 861–867.
- (9) Dutta, S. Catalytic Materials That Improve Selectivity of Biomass Conversions. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 12575-12593.
- (10) Rinaldi, R.; Schuth, F. Design of Solid Catalysts for the Conversion of Biomass. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 610–626.
- (11) Figueiredo, J.L; Ribeiro, F. R. *Catálise Heterogenea*; 2<sup>a</sup> ed.; Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa-Portugal, **2007**.
- (12) Naik, S. N.; Goud, V. V; Rout, P. K.; Dalai, A. K. Production of First and Second Generation Biofuels: A Comprehensive Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2010**, *14*, 578–597.
- (13) Panwar, N. L.; Kothari, R.; Tyagi, V. Thermo Chemical Conversion of Biomass: Eco Friendly Energy Routes. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16*, 1801–1816.

- (14) Vassilev, S. V.; Baxter, D.; Andersen, L. K.; Vassileva, C. G.; Morgan, T. J. An Overview of the Organic and Inorganic Phase Composition of Biomass. *Fuel* **2012**, *94*, 1–33.
- (15) Dale V. H.; Kline, K. L.; Wiens, J.; Fargione, J. Biofuels: Implications for Land Use and Biodiversity. *Biofuels Sustain. Reports* **2010**, *15*, 1-13
- (16) Demirbas, A. Progress and Recent Trends in Biofuels. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2007**, *33*, 1–18.
- (17) Lü, J.; Sheahan, C.; Fu, P. Metabolic Engineering of Algae for Fourth Generation Biofuels Production. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2451–2466.
- (18) Alonso, D. M.; Bond, J. Q.; Dumesic, J. A. Catalytic Conversion of Biomass to Biofuels. *Green Chem.* **2010**, *12*, 1493–1513.
- (19) Fengel, D.; Wegener, G. *Wood-Chemistry Ultrastructure Reactions*; 1<sup>a</sup> ed.; Berlin, Germany, **1983**.
- (20) Sjöström, E. *Wood Chemistry – Fundamentals and Applications*; Academic Press: San Diego, USA, **1981**.
- (21) Girio, F. M.; Fonseca, C.; Carvalheiro, F.; Duarte, L. C.; Marques, S.; Bogel-Lukasik, R. Hemicelluloses for Fuel Ethanol: A Review. *Bioresour Technol* **2010**, *101*, 4775–4800.
- (22) Nag, A. *Energy and It's Biological Resources in: Biofuels Refining and Performance*; The McGraw-Hill Companies: United States of América, **2008**.
- (23) McKendry, P. Energy Production from Biomass: Conversion Technologies. *Bioresour. Technol.* **2002**, *83*, 47–54.
- (24) Behrendt, F.; Neubauer, Y.; Oevermann, M.; Wilmes, B.; Zobel, N. Direct Liquefaction of Biomass. *Chem. Eng. Technol.* **2008**, *31*, 667–677.
- (25) Cherubini, F.; Jungmeier, G.; Wellisch, M.; Willke, T.; Skiadas, I.; Van Ree, R.; de Jong, E. Toward a Common Classification Approach for Biorefinery Systems. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* **2009**, *3*, 534–546.
- (26) Menon, V.; Rao, M. Trends in Bioconversion of Lignocellulose: Biofuels, Platform Chemicals & Biorefinery Concept. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2012**, *38*, 522–550.
- (27) [http://www.appb.pt/index.php?text\\_id=3](http://www.appb.pt/index.php?text_id=3) (consultado em Junho 2013).
- (28) <http://www.portucelsoporcel.com/pt/index.html> (consultado em Junho 2013).
- (29) Mao, R.; Zhao, Q.; Dima, G.; Petraccone, D. New Process for the Acid-Catalyzed Conversion of Cellulosic Biomass (AC3B) into Alkyl Levulinates and



- Other Esters Using a Unique One-Pot System of Reaction and Product Extraction. *Catal. Letters* **2010**, *141*, 271–276.
- (30) James, O. O.; Maity, S.; Usman, L. A.; Ajanaku, K. O.; Ajani, O. O.; Siyanbola, T. O.; Sahu, S.; Chaubey, R. Towards the Conversion of Carbohydrate Biomass Feedstocks to Biofuels via Hydroxymethylfurfural. *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1833–1850.
- (31) Yang, Y.; Hu, C.; Abu-Omar, M. M. Conversion of Glucose into Furans in the Presence of AlCl<sub>3</sub> in an Ethanol-Water Solvent System. *Bioresour Technol.* **2012**, *116*, 190–194.
- (32) Zhang, J.; Wu, S.; Li, B.; Zhang, H. Advances in the Catalytic Production of Valuable Levulinic Acid Derivatives. *ChemCatChem* **2012**, *4*, 1230–1237.
- (33) Timokhin Baransky, V.A., Eliseeva, G.D., B. Levulinic Acid in Organic Synthesis. *Russ. Chem. Rev.* **1999**, *68*, 73–84.
- (34) Sheldon-Coulson, G. A. *Production of Levulinic Acid in Urban Biorefineries*; Massachusetts Institute of Technology: United States, **2011**.
- (35) Hagen, J. *Industrial Catalysis*; 2nd ed.; Willey. Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim: Weinheim-Germany, **2006**.
- (36) Cole-Hilton, D.; Waymouth, R. *Catalyst Separation, Recovery and Recycling*; Springer: Dordrecht, The Netherlands, **2006**, 30.
- (37) Tominaga, K.; Mori, A.; Fukushima, Y.; Shimada, S.; Sato, K. Mixed-Acid Systems for the Catalytic Synthesis of Methyl Levulinate from Cellulose. *Green Chem.* **2011**, *13*, 810.
- (38) Peng, L.; Lin, L.; Li, H. Extremely Low Sulfuric Acid Catalyst System for Synthesis of Methyl Levulinate from Glucose. *Ind. Crops Prod.* **2012**, *40*, 136–144.
- (39) Pasquale, G.; Vázquez, P.; Romanelli, G.; Baronetti, G. Catalytic Upgrading of Levulinic Acid to Ethyl Levulinate Using Reusable Silica-Included Wells-Dawson Heteropolyacid as Catalyst. *Catal. Commun.* **2012**, *18*, 115–120.
- (40) Ramoa-Ribeiro, F.; Figueiredo, J. L. *Os Zeolitos e as Suas Aplicações Em Catálise in: Catálise Heterogenea*; 2<sup>a</sup> ed.; Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa-Portugal, **2007**.
- (41) Peng, L.; Lin, L.; Li, H.; Yang, Q. Conversion of Carbohydrates Biomass into Levulinate Esters Using Heterogeneous Catalysts. *Appl. Energy.* **2011**, *88*, 4590–4596.
- (42) Dharme, S.; Bokade, V. V. Esterification of Levulinic Acid to n-Butyl Levulinate over Heteropolyacid Supported on Acid-Treated Clay. *J. Nat. Gas Chem.* **2011**, *20*, 18–24.

- (43) Saravanamurugan, S.; Riisager, A. Solid Acid Catalysed Formation of Ethyl Levulinate and Ethyl Glucopyranoside from Mono- and Disaccharides. *Catal. Commun.* **2012**, *17*, 71–75.
- (44) Rataboul, F.; Essayem, N.; I, D. L.; Einstein, A. V. A.; Villeurbanne, F. Cellulose Reactivity in Supercritical Methanol in the Presence of Solid Acid Catalysts: Direct Synthesis of Methyl-Levulinate. **2011**, 799–805.
- (45) Saravanamurugan, S.; Van, O. N.; Riisager, A. Conversion of Mono- and Disaccharides to Ethyl Levulinate and Ethyl Pyranoside with Sulfonic Acid-Functionalized Ionic Liquids. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 723–726.
- (46) Peng, L.; Lin, L.; Zhang, J.; Shi, J.; Liu, S. Solid Acid Catalyzed Glucose Conversion to Ethyl Levulinate. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *397*, 259–265.
- (47) Che, P.; Lu, F.; Zhang, J.; Huang, Y.; Nie, X.; Gao, J.; Xu, J. Catalytic Selective Etherification of Hydroxyl Groups in 5-Hydroxymethylfurfural over H4SiW12O40/MCM-41.Nanospheres for Liquid Fuel Production. *Bioresour. Technol.* **2012**, *119*, 433–436.
- (48) Hengne, A. M.; Rode, C. V. Cu–ZrO<sub>2</sub> Nanocomposite Catalyst for Selective Hydrogenation of Levulinic Acid and Its Ester to  $\gamma$ -Valerolactone. *Green Chem.* **2012**, *14*, 1064-1072.
- (49) Fernandes, D. R.; Rocha, A. S.; Mai, E. F.; Mota, C. J. A.; Teixeira da Silva, V. Levulinic Acid Esterification with Ethanol to Ethyl Levulinate Production over Solid Acid Catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, *425-426*, 199–204.
- (50) Su, C.; Loh, K. P. Carbocatalysts: Graphene Oxide and Its Derivatives. *Acc. Chem. Res.* **2012**, 2275–2285.
- (51) Pastrana-Martinez, L. M.; Morales-Torres, S.; Gomes, H. T.; Silva, A. M. T. Nanotubos e Grafeno. *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química* **1920**, 21–27.
- (52) Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. The Chemistry of Graphene Oxide. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 228–40.
- (53) Ji, J.; Zhang, G.; Chen, H.; Wang, S.; Zhang, G.; Zhang, F.; Fan, X. Sulfonated Graphene as Water-Tolerant Solid Acid Catalyst. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 484–487.
- (54) Lam, E.; Chong, J. H.; Majid, E.; Liu, Y.; Hrapovic, S.; Leung, A. C. W.; Luong, J. H. T. Carbocatalytic Dehydration of Xylose to Furfural in Water. *Carbon* **2012**, *50*, 1033–1043.
- (55) Liu, F.; Sun, J.; Zhu, L.; Meng, X.; Qi, C.; Xiao, F.-S. Sulfated Graphene as an Efficient Solid Catalyst for Acid-Catalyzed Liquid Reactions. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 5495-5502.

- (56) Bjørsvik, H. R.; Liguori, L. Organic Processes to Pharmaceutical Chemicals Based on Fine Chemicals from Lignosulfonates. **2002**, *6*, 279-290.
- (57) Glasser, K. Light Stability of Polymers-Lignin. *Encycl. Polym. Sci. Eng.* **1987**, *8*, 795–850.
- (58) Dimmel, D.; Schmidt, J. A.; Heitner, C. *Lignin and Lignan Biosynthesis*; CRC Press: Washington, **2010**.
- (59) Telysheva, D.; Paegle, E., Shapatin, A., Demidov, I. Surface-Active Properties of Hydrophobized Derivated of Lignosulfonates: Effect of Structure of Organosilicon Modifier. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *82*, 1013–1020.
- (60) Kim, S.; Silva, C.; Zille, A.; Lopez, C.; Evtuguin, D. V; Cavaco-Paulo, A. Characterisation of Enzymatically Oxidised Lignosulfonates and Their Application on Lignocellulosic Fabrics. *Polym. Int.* **2009**, *58*, 863–868.
- (61) Marques, A. P.; Evtuguin, D. V; Magina, S.; Amado, F. M. L.; Prates, A. Chemical Composition of Spent Liquors from Acidic Magnesium–Based Sulphite Pulping of Eucalyptus Globulus. *J. Wood Chem. Technol.* **2009**, *29*, 322–336.
- (62) Marques, A. P.; Evtuguin, D. V; Magina, S.; Amado, F. M. L.; Prates, A. Structure of Lignosulphonates from Acidic Magnesium-Based Sulphite Pulping of Eucalyptus Globulus. *J. Wood Chem. Technol.* **2009**, *29*, 337–357.
- (63) Hummers, W.S.; Offeman, R. Preparation of Graphitic Oxide. **1957**, *208*, 1937.
- (64) Pal, R.; Sarkar, T.; Khasnobis, S. Amberlyst-15 in Organic Synthesis. *Arikivoc* **2012**, (*i*), 570–609.
- (65) S.J., Greeg; Sing, S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*; 2<sup>a</sup> ed.; Academic Press, **1982**.
- (66) Whitby, R. L. D.; Gunko, V. M.; Korobeinyk, A.; Busquets, R.; Cundy, A. B.; László, K.; Skubiszewska-Zięba, J.; Leboda, R.; Tombácz, E.; Toth, I. Y. Driving Forces of Conformational Changes in Single-Layer Graphene Oxide. *ACS Nano* **2012**, *6*, 3967–3973.
- (67) Stankovich, S.; Dikin, D. a.; Piner, R. D.; Kohlhaas, K. A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. Synthesis of Graphene-Based Nanosheets via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide. *Carbon N. Y.* **2007**, *45*, 1558–1565.
- (68) Eigler, S.; Dotzer, C.; Hirsch, A. Visualization of Defect Densities in Reduced Graphene Oxide. *Carbon* **2012**, *50*, 3666–3673.
- (69) Stobinski, L.; Lesiak, B.; Kövér, L.; Tóth, J.; Biniak, S.; Trykowski, G.; Judek, J. Multiwall Carbon Nanotubes Purification and Oxidation by Nitric Acid Studied

- by the FTIR and Electron Spectroscopy Methods. *Journall Alloys Compd.* **2010**, *501*, 77–84.
- (70) Kudin, K. N.; Ozbas, B.; Schniepp, H. C.; Prud'homme, R. K.; Aksay, I. ; Car, R. Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 36–41.
- (71) Lakshmi, N.; Rajalakshmi, N.; Dhathathreyan, K. S. Functionalization of Various Carbons for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Electrodes: Analysis and Characterization. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2006**, *39*, 2785–2790.
- (72) Wang, Y.; Iqbal, Z.; Mitra, S. Rapidly Functionalized, Water-Dispersed Carbon Nanotubes at High Concentration. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 95–99.
- (73) Chen, W.; Yan, L.; Bangal, P. R. Preparation of Graphene by the Rapid and Mild Thermal Reduction of Graphene Oxide Induced by Microwaves. *Carbon.* **2010**, *48*, 1146–1152.
- (74) Yu, H.; Jin, Y.; Li, Z.; Peng, F.; Wang, H. Synthesis and Characterization of Sulfonated Single-Walled Carbon Nanotubes and Their Performance as Solid Acid Catalyst. *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 432–438.
- (75) Balakrishnan, M.; Sacia, E. R.; Bell, A. T. Etherification and Reductive Etherification of 5-(hydroxymethyl)furfural: 5-(alkoxymethyl)furfurals and 2,5-Bis(alkoxymethyl)furans as Potential Bio-Diesel Candidates. *Green Chem.* **2012**, *14*, 1626-1634.
- (76) Hu, X.; Gunawan, R.; Mourant, D.; Lievens, C.; Li, X.; Zhang, S.; Chaiwat, W.; Li, C.-Z. Acid-Catalysed Reactions Between Methanol and the Bio-Oil from the Fast Pyrolysis of Mallee Bark. *Fuel* **2012**, *97*, 512–522.
- (77) Arias, K. S.; Al-Resayes, S. I.; Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S. From Biomass to Chemicals: Synthesis of Precursors of Biodegradable Surfactants from 5-Hydroxymethylfurfural. *ChemSusChem.* **2013**, *6*, 123–131.
- (78) Zheng, A.; Huang, S.-J.; Liu, S.-B.; Deng, F. Acid Properties of Solid Acid Catalysts Characterized by Solid-State <sup>31</sup>P NMR of Adsorbed Phosphorous Probe Molecules. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 14889–14901.
- (79) Fraile, J. M.; García-Bordejé, E.; Roldán, L. Deactivation of Sulfonated Hydrothermal Carbons in the Presence of Alcohols: Evidences for Sulfonic Esters Formation. *J. Catal.* **2012**, *289*, 73–79.
- (80) Zhang, W.; Tao, H.; Zhang, B.; Ren, J.; Lu, G.; Wang, Y. One-Pot Synthesis of Carbonaceous Monolith with Surface Sulfonic Groups and Its Carbonization/activation. *Carbon N. Y.* **2011**, *49*, 1811–1820.
- (81) Mo, X.; Lopez, D.; Suwannakarn, K.; Liu, Y.; Lotero, E.; Goodwinjr, J.; Lu, C. Activation and Deactivation Characteristics of Sulfonated Carbon Catalysts. *J. Catal.* **2008**, *254*, 332–338.

- (82) Bing, L.; Zhang, Z.; Deng, K. Efficient One-Pot Synthesis of 5-(Ethoxymethyl)furfural from Fructose Catalyzed by a Novel Solid Catalyst. *2012*, *51*, 15331–15336.
- (83) Neves, P.; Antunes, M. M.; Russo, P. a.; Abrantes, J. P.; Lima, S.; Fernandes, A.; Pillinger, M.; Rocha, S. M.; Ribeiro, M. F.; Valente, A. A. Production of Biomass-Derived Furanic Ethers and Levulinate Esters Using Heterogeneous Acid Catalysts. *Green Chem.* **2013**, *15*, 3367-3376.
- (84) De, S.; Dutta, S.; Saha, B. One-Pot Conversions of Lignocellulosic and Algal Biomass into Liquid Fuels. *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1826–1833.
- (85) Lanzafame, P.; Temi, D. M.; Perathoner, S.; Centi, G.; Macario, A.; Aloise, A.; Giordano, G. Etherification of 5-Hydroxymethyl-2-Furfural (HMF) with Ethanol to Biodiesel Components Using Mesoporous Solid Acidic Catalysts. *Catal. Today* **2011**, *175*, 435–441.
- (86) Imteyaz Alam, M.; De, S.; Dutta, S.; Saha, B. Solid-Acid and Ionic-Liquid Catalyzed One-Pot Transformation of Biorenewable Substrates into a Platform Chemical and a Promising Biofuel. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 6890-6896.