

UFMG/ICEx/DO, 1369

T. 626

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Fabiane Carvalho Ballotin

Fabiane Carvalho Ballotin

Produção de materiais à base de carbono a partir do  
bio-óleo e suas aplicações como catalisadores ácidos

**Produção de materiais à base de carbono a partir do  
bio-óleo e suas aplicações como catalisadores ácidos**

Tese apresentada ao Departamento de  
Química do Instituto de Ciências Exatas  
da Universidade Federal de Minas Gerais,  
como requisito parcial para a obtenção do  
grau de Doutor em Ciências – Química.

Belo Horizonte

2019

## Resumo

Nesse trabalho, duas rotas foram utilizadas para a produção de materiais baseados em carbono a partir do bio-óleo, os quais foram utilizados como catalisadores em reações de esterificação do ácido oleico e metanol e cetalização do glicerol e 2-propanona. Na primeira rota, o bio-óleo foi convertido em carbono amorfo, grafite e nanoestruturas de carbono como grafeno, nanotubos e nanocébolos de carbono a partir da reação com o  $H_2SO_4$  com diferentes razões (m/m)  $H_2SO_4$ :bio-óleo (1,8; 3,7; 9,2 e 18,4), sob condições brandas, a 120 °C, por 2 h. Análises de espectroscopia Raman, infravermelho, TG-MS, difração de raios X, MEV, MET, CHNS, BET e  $^{13}C$  RMN indicaram que a formação dessas nanoestruturas de carbono ocorreu a partir de um mecanismo complexo baseado em processos de desidratação, condensação e aromatização da estrutura do bio-óleo para formar precursores nanografeno que em meio líquido se difundem e podem se combinar para produzir diferentes nanoestruturas. Medidas de titulação potenciométrica e TG-MS mostraram a presença de grupos sulfônicos ácidos ( $-SO_3H$ ) com concentração de 0,02-0,30 mmol  $g^{-1}$ . Esses materiais foram testados como catalisadores em reações de esterificação do ácido oleico e metanol e resultados promissores foram obtidos com conversões de 95%, utilizando 2,5% de catalisador, razão 1:10 ácido oléico:metanol, a 100 °C por 3 h. Além disso, parâmetros como percentagem do catalisador, razão ácido oleico:metanol, temperatura e diferentes álcoois também foram avaliados. Reações de reuso mostraram que a atividade catalítica dos materiais diminuiu para 20% após 4 usos, provavelmente devido à lixiviação ou à metilação dos grupos sulfônicos. Os materiais também foram utilizados em reações de cetalização do glicerol e 2-propanona em temperatura ambiente utilizando 0,6% do catalisador BS<sub>9,2</sub>, 2 h e conversão de 90% foi obtida. Além disso, parâmetros como percentagem do catalisador, razão glicerol:2-propanona, temperatura e diferentes cetonas também foram avaliados. Reações de reuso mostraram que o catalisador foi estável nas condições testadas. Além disso, a energia de ativação de reações de esterificação e cetalização também foram calculadas. Na segunda rota, um compósito magnético baseado em óxido de ferro/carbono foi preparado. O bio-óleo foi utilizado para dissolver e dispersar íons  $Fe^{3+}$ , sendo que após o tratamento térmico, ocorreu a produção de fases magnéticas de óxido de ferro dispersas e encapsuladas em carbono. Esses materiais foram preparados pela dissolução de 8, 16 e 24% de  $Fe^{3+}$  em

bio-óleo, seguido de tratamento térmico a 400, 450, 500 e 600 °C em atmosfera de N<sub>2</sub>. Análises de difração de raios X, espectroscopia Mössbauer, MEV/EDS, MET, Raman, CHNS e titulação potenciométrica mostraram que as espécies de Fe<sup>3+</sup> em bio-óleo foram reduzidas, produzindo óxidos magnéticos de ferro: magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e maghemita (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Reações do carvão magnético com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> produziram grupos sulfônicos ácidos com concentração de 0,02 mmol g<sup>-1</sup>, especialmente para o material tratado a 400 °C. O material pirolisado a 400 °C e sulfonado mostrou excelente conversão (<90%) ao ser utilizado como catalisador na reação de esterificação do ácido oleico e metanol, utilizando razão ácido oleico metanol 1:30, a 100 °C por 6 h. No entanto, observou-se que o material perdeu o ferro após a sulfonação. Os materiais tratados a 500 e 600 °C, apesar de magnéticos, não foram ativos em reações de esterificação, diferente do material tratado a 450 °C, o qual apresentou conversões de 80% nas condições testadas. Entretanto, reações de reuso foram realizadas e observou-se lixiviação dos grupos sulfônicos. Devido à baixa densidade de sítios ácidos dos materiais magnéticos, não se observou a conversão do glicerol a solketal a 25, 40 ou 60 °C, mostrando que o uso desses materiais como catalisadores para esta reação não foi uma boa alternativa.

**Palavras chave:** Bio-óleo, sulfonação, catalisadores heterogêneos ácidos, esterificação, biodiesel, cetalização, solketal.

## Abstract

In this work, two routes were used for the production of carbon structures materials from bio-oil, which were used as catalysts on esterification reactions of oleic acid and methanol and on ketalization of glycerol and 2-propanone. On the first route, bio-oil was converted to amorphous carbon, graphite and carbon nanostructures such as graphene, nanotubes and nano-onions by reaction with  $\text{H}_2\text{SO}_4$  with different ratios (w/w)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : bio-oil (1.8; 3.7; 9.2 e 18.4) under mild conditions, i.e. 120 °C, for 2 hours. Raman, FTIR, TG-MS, XRD, SEM, TEM CHNS, BET and solid state  $^{13}\text{C}$  NMR analyses indicated that the formation of these carbon nanostructures likely takes place by a complex mechanism based on dehydration, condensation and aromatization processes of the complex bio-oil molecules to form nanographene precursors which in the liquid reaction medium can diffuse and further combine to produce different nanostructures. Potentiometric titration and TG-MS measurements showed the presence of sulfonic acid ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) sites at concentrations ca. 0.02-0.30 mmol  $\text{g}^{-1}$ . These materials were tested as catalysts for the esterification of oleic acid with methanol and promising results were obtained with conversions of 95%, using 2.5 wt% catalyst, 1:10 oleic/methanol molar ratio, 100 °C for 3 h. Besides that, parameters as catalyst concentration, ratio oleic acid:methanol, temperature and different alcohols was also evaluated. Reuse reactions showed that catalytic activity decreased to 20% after 4 uses, probably due to leaching or methylation of sulfonic groups. The materials were also used on ketalization reactions of glycerol and 2-propanone under room temperature using 0.6 wt% of catalyst BS<sub>9,2</sub>, 2 h and a conversion of 90% was obtained. Besides that, parameters as catalyst concentration, ratio glycerol: 2-propanone, temperature and different ketones were also evaluated. Reuse reactions showed that the catalyst was stable under the conditions used. Furthermore, the activation energy of esterification and ketalization reactions were also calculated. In the second route, a Fe oxide/carbon magnetic composite was prepared. Bio-oil was used to efficiently dissolve and disperse  $\text{Fe}^{3+}$  which upon thermal treatment produced a carbon containing dispersed and encapsulated Fe oxide magnetic nanoparticles. These materials were prepared by dissolution of 8, 16 and 24 wt%  $\text{Fe}^{3+}$  salt in bio-oil followed by treatment at 400, 450, 500 or 600 °C in  $\text{N}_2$  atmosphere. XRD, Mössbauer, SEM/EDS, TEM, Raman, CHNS, TG-MS and potentiometric titration measurements showed that  $\text{Fe}^{3+}$  species in bio-oil

was reduced to produce magnetic phases of iron oxide: magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and maghemite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Reaction of these magnetic carbon materials with concentrated  $\text{H}_2\text{SO}_4$  produced surface sulfonic acidic sites (ca.  $0.02 \text{ mmol g}^{-1}$ ), especially for the materials obtained at  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . The material pyrolyzed at  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  and sulfonated showed excellent conversion ( $<90\%$ ) when used as catalyst on the esterification reaction of oleic acid and methanol. However, the material lost iron after sulfonation. The material treated at  $500$  and  $600^\circ\text{C}$ , although magnetics, were not active on esterification reactions, different from material treated at  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , which showed conversions of  $80\%$  using 1:30 oleic acid methanol, 10 wt% of catalyst,  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , 6 h. However, reuse reaction was performed and sulfonic sites leaching were observed. Due to low density of acid sites in the magnetic materials, the glycerol conversion was not observed at  $25$ ,  $40$  or  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , showing that these materials use was not a good choice.

**Key words:** Bio-oil, sulfonation, carbon nanostructures, acid heterogeneous catalysts, esterification, biodiesel, magnetic carbon materials.

Introdução Geral, Revisão

Bibliográfica, Justificativa e

Objetivos