



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LAÍS HELENA E SOUSA VIEIRA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS HÍBRIDOS FERRO-
CARBONO E AVALIAÇÃO DE SUAS PROPRIEDADES CATALÍTICAS**

FORTALEZA

2016

LAÍS HELENA E SOUSA VIEIRA

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS HÍBRIDOS FERRO-CARBONO E AVALIAÇÃO DE SUAS PROPRIEDADES CATALÍTICAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito para obtenção do Título Mestre em Química. Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador (a): Profa. Dra. Alcineia Conceição de Oliveira.

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- V716p Vieira, Laís Helena.
PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS HÍBRIDOS FERRO-CARBONO E
AVALIAÇÃO DE SUAS PROPRIEDADES CATALÍTICAS / Laís Helena Vieira. – 2016.
73 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação
em Química, Fortaleza, 2016.
Orientação: Prof. Dr. Alcineia Conceição de Oliveira.
1. Materiais híbridos. 2. Carbonização hidrotérmica. 3. Acetilação do glicerol. I. Título.
- CDD 540
-

Esta Dissertação foi aprovada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química, área de concentração Química Inorgânica, outorgada pela Universidade Federal do Ceará, em cuja Biblioteca de Ciências e Tecnologia/UFC encontra-se à disposição dos interessados.

Lais Helena e Sousa Vieira
Lais Helena e Sousa Vieira

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 29/02/2016.

EXAMINADORES:

Alcineia

Profa. Dra. Alcineia Conceição Oliveira
Universidade Federal do Ceará – UFC

Pedro de Lima Neto

Prof. Dr. Pedro de Lima Neto
Universidade Federal do Ceará – UFC

Odair Pastor Ferreira

Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira
Universidade Federal do Ceará – UFC

Aos meus queridos familiares e amigos pelo incentivo.

AGRADECIMENTOS

A professora Alcineia Conceição Oliveira, pela orientação e compreensão.

Ao professor Odair Pastor Ferreira pelas sugestões, incentivos e ensinamentos.

A todos os grandes amigos do **LaMFA** - Laboratório de Materiais Funcionais Avançados pela aprendizagem, amizade, apoio, sugestões, reflexões e críticas. Muito obrigada!

Aos meus caros colegas do PCL - *Physical Chemistry Laboratory* pelas sugestões e apoio nos experimentos.

A todos os colegas da turma de mestrado, pelos incentivos e sugestões.

Aos Laboratórios de Espectroscopia Vibracional e Análise Térmica do Departamento de Física da UFC pela disponibilidade dos equipamentos para a realização das análises necessárias para este trabalho.

À professora Márcia Cristina Bisinoti e Laís Fregolente do laboratório LECA - Laboratório de Estudo em Ciências Ambientais do Departamento de Química e Ciências Ambientais, UNESP- Campus São José do Rio Preto pelas análises concedidas.

A Universidade de Málaga pela grande apoio nas análises de XPS.

A Central Analítica da UFC pelos recursos disponibilizados para a realização das microscopias eletrônica de varredura.

À CAPES e FUNCAP, pelo apoio financeiro.

À minha mãe, Verônica, que sempre tive total apoio.

Ao Rafael pela paciência, companheirismo e amor.

“Demore o tempo que for para decidir o que você quer da vida, e depois que decidir não recue ante nenhum pretexto, porque o mundo tentará te dissuadir” (Friedrich Nietzsche).

RESUMO

O método de carbonização hidrotérmica em uma única etapa foi utilizado para preparar materiais híbridos à base de carbono e espécies de ferro. Os sólidos como-preparados foram aplicados na reação de acetilação do glicerol com ácido acético a 180 °C durante 24 h. A glicose foi usada como fonte de carbono enquanto o sal sulfato ferroso foi empregado como precursor das espécies de ferro. As reações foram conduzidas a 180 °C por 24 h. As amostras preparadas foram denominadas de $xFe@C$, sendo x o teor nominal de ferro (II) em porcentagem de massa (0, 1, 5, 10, 15, 30 % (m/m)). Os materiais foram caracterizados quanto à composição química, estrutura, morfologia e textura. As técnicas de difração de raios X (DRX) e a espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) mostraram a formação de sólidos amorfos contendo grupos funcionais superficiais tais como ácidos carboxílicos e hidroxilas. Os espectros de FTIR exibiram bandas assinaladas ao grupo ácido carboxílico/carboxilato, os quais interagem com os íons Fe^{2+}/Fe^{3+} . As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos materiais híbridos indicaram a formação de esferas densas com superfícies lisas de tamanhos da ordem de 1 – 7 μm . A espectroscopia fotoelétrons excitados por raios X (XPS) confirmou a existência de espécies iônicas Fe^{2+} e Fe^{3+} na superfície do sólido. A avaliação das propriedades catalíticas dos materiais na reação de acetilação de glicerol com ácido acético foi conduzida variando-se os seguintes parâmetros: massa do catalisador (25, 50, 75, 100 mg), temperatura (80, 100 e 120 °C) bem como a razão molar de ácido acético/glicerol (3:1, 6:1, 9:1). As amostras que possuíam baixo teor de ferro tais como 1Fe@C a 15Fe@C apresentaram baixa atividade. Por outro lado, aumentando-se o teor de ferro tal como para a amostra 30Fe@C mostrou-se uma conversão de glicerol de 20%. Os principais produtos formados nas reações envolvendo foram monoacetilglicerol (MAG), diacetilglicerol (DAG) e triacetilglicerol (TAG), de modo que formação de subprodutos foi negligenciada. Assim, com os resultados das variações dos parâmetros citados foi possível concluir que a atividade catalítica depende da quantidade de ferro e a massa de catalisador bem como a razão molar de glicerol/ ácido acético.

PALAVRAS CHAVES: Materiais híbridos, carbonização hidrotérmica, acetilação do glicerol.

ABSTRACT

The one pot hydrothermal carbonization method was used to prepare hybrid materials based on carbon and iron species. The as-prepared solids were applied in glycerol acetylation with acetic acid reaction at 180 °C for 24 h. The glucose was used as carbon source whereas ferrous iron sulfate salt was the iron species precursor. The synthesized samples were labelled as $xFe@C$, being x the nominal iron (II) content in weight percentage (0, 1, 5, 10, 15 and 30 %wt). The hybrid materials were characterized through chemical composition, structure, morphology and texture, as well. X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectra (FTIR) techniques showed that the solids mostly amorphous had carboxylic acids and hydroxyls superficial functional groups. FTIR spectra exhibited bands assigned to be from carboxylic acids/carboxylate functional groups interacting with Fe^{2+}/Fe^{3+} species. SEM images indicated the formation of dense spheres possessing smooth surfaces with sizes varying from 1 to 7 μm . X-ray photoelectron spectroscopy confirmed the existence of the ionic Fe^{2+} and Fe^{3+} species on the surface of the solids. The catalytic properties of the as-synthesized solids towards glycerol acetylation reaction with acetic acid were carried out using the following parameters: catalyst mass (25, 50, 75 and 100 mg), temperature (80, 100 and 120 °C) and the acetic acid/glycerol molar ratio (3:1, 6:1, 9:1). The solids possessing low iron content such as from 1Fe@C to 15Fe@C samples showed very low activity. On the other hand, increased iron contents as for 30Fe@C sample had a glycerol conversion of 20%. The main products obtained in the reaction were monoacetylglycerol (MAG), diacetylglycerol (DAG) and triacetylglycerol (TAG), being the byproducts formation negligible. The results obtained using the several parameters indicates that the catalyst performance depended on the amount of iron species, catalyst mass as well as the glycerol to acetic acid molar ratio.

Keywords: Hybrid materials, hydrothermal carbonization, glycerol acetylation

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Aparatos experimentais utilizados no método hidrotérmico: (A) Copo de Teflon; (B) Forno tipo mufla; (C) Reator comercial.....	16
Figura 2 – Representação esquemática da formação do carbono hidrotérmico a partir da carbonização hidrotérmica de glicose	18
Figura 3 - Três principais modelos de estrutura final dos carbonos hidrotérmicos disponíveis na literatura.....	19
Figura 4 – Diferentes produtos obtidos a partir de carboidratos e suas respectivas eficiências em carbono e potencial energético.....	20
Figura 5 – Representação esquemática do produto da carbonização hidrotérmica da glicose na presença de íons metálicos.....	21
Figura 6 – Reação química (transesterificação) de obtenção do biodiesel a partir de molécula de triglicerídeos.....	24
Figura 7 – Esterificação do glicerol com ácido acético (acetilação do glicerol) e seus produtos.....	25
Figura 8 – Fluxograma das diferentes etapas de preparação das amostras obtidas neste trabalho.....	30
Figura 9 – Sistema utilizado para os testes catalíticos com temperatura controlada e agitação constante.....	34
Figura 10 – (A) Espectros FTIR da glicose e dos materiais híbridos e (B) ampliação da região entre $1800 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ para os espectros mostrados na Figura (A).....	38
Figura 11 – (A) Espectros ATR-FTIRv obtidos em um espectrômetro evacuado dos materiais híbridos e (B) ampliação da região entre $1800 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ para os espectros mostrados na Figura (A). Espectros convertidos para transmitância.....	40
Figura 12 – Difractogramas de raios X (DRX) da (A) glicose anidra precursora e (B) dos materiais híbridos	42
Figura 13 – Isotermas de adsorção e dessorção em gás nitrogênio dos nanocompósitos (A) e suas respectivas curvas de distribuição de poros (B).....	44

Figura 14 – Imagens MEV e curvas de distribuição de tamanho das amostras 0, 1, 5, 10, 15 e 30 Fe@C.....	47
Figura 15 – Fotografias das amostras 0Fe@C, 15Fe@C e 30Fe@C e dos interiores dos cadinhos de porcelana após os tratamentos térmicos a 500°C por 4h em atmosfera de ar estático.....	50
Figura 16 – Espectro EDS e determinação semi-quantitativa para as amostras (A) 0Fe@C e (B) 30Fe@C.....	51
Figura 17– Mapeamento elementar para carbono, oxigênio e ferro (A) 0Fe@C e (B) 30Fe@C e imagens MEV das regiões mapeadas.....	52
Figura 18 – Imagens MEV mostrando esferas ocas presentes no resíduo do tratamento térmico da amostra 30Fe@C sob fluxo de ar sintético (temperatura de aquecimento 950°C).....	54
Figura 19 – Espectros EDS e determinação semi-quantitativa para carbono, oxigênio e ferro das esferas ocas presentes no resíduo do tratamento térmico sob fluxo de ar sintético da amostra 30Fe@C.....	54
Figura 20 – Mapeamento elementar para carbono, oxigênio e ferro do resíduo do tratamento térmico sob fluxo de ar sintético (temperatura de aquecimento 950°C).....	55
Figura 21 – Espectros XPS da amostra 30Fe@C : (A)C1s (B) O1s e (C) Fe2p.....	58
Figura 22 – Desempenho dos materiais híbridos como catalisadores na reação de acetilação do glicerol com ácido acético. As condições reacionais para cada ensaio: razão molar ácido acético/glicerol 3:1, massa do catalisador 75 mg, temperatura 80 °C e 24 h de reação.....	61
Figura 23 – Estudo da reutilização do catalisador 30Fe@C em até três ciclos na reação de acetilação do glicerol com ácido acético. As condições reacionais para cada ciclo: razão molar ácido acético/glicerol 3:1, massa de catalisador 75 mg, temperatura 80 °C e tempo de 24 h.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Massas dos reagentes utilizadas nas reações e os respectivos valores de pH das soluções/dispersões antes e após as carbonizações hidrotérmicas.....	29
Tabela 2 – Propriedades texturais dos materiais híbridos xFe@C	45
Tabela 3 – Tamanho médio das partículas esféricas das amostras 0, 1, 5, 10, 15 e 30 Fe@C. Resultados obtidos a partir de imagens MEV.....	46
Tabela 4 – Concentração do elemento ferro nos materiais híbridos preparados por carbonização hidrotérmica.....	56
Tabela 5 – Energias de ligação dadas em eV dos elétrons internos do amostra 30Fe@C. Os valores entre parênteses são a percentagem estimada de cada contribuição.....	57
Tabela 6 – Condições reacionais utilizadas para a acetilação glicerol com ácido acético utilizando coo catalisador a amostra 30Fe@C.Todas as reações foram acompanhadas por 96 h.....	62

ÍNDICE

1.	INTRODUÇÃO	14
1.1	Carbonização hidrotérmica	15
1.2	Catalisador e suportes	22
1.3	Reação de Acetilação do glicerol	24
2.	OBJETIVOS	27
2.1	Objetivo geral	27
2.2	Objetivos específicos	27
3.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	28
3.1	Reagentes utilizados.....	28
3.1.1	<i>Reagentes utilizados na preparação de material híbrido</i>	28
3.1.2	<i>Reagentes utilizados nos testes catalíticos</i>	28
3.2	Preparação dos carbonos hidrotérmicos.....	28
3.3	Tratamento térmico dos materiais híbridos	31
3.4	Caracterizações.....	34
3.5	Avaliação da atividade catalítica na acetilação do glicerol com ácidos acético..	33
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1	Avaliação química da formação dos materiais híbridos	35
4.2	Caracterização dos materiais híbridos	37
4.3	Estudo do teor de ferro nos materiais híbrido	49
4.4	Avaliação da atividade catalítica na acetilação do glicerol com ácido acético ...	60
4.4.1	<i>Desempenho catalítico</i>	60
4.4.2	<i>Efeito da massa, temperatura e razão molar de ácido acético/glicerol</i>	64
5.	CONCLUSÃO	68
	REFERÊNCIAS	69

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento e o domínio dos materiais são imprescindíveis no desenvolvimento de novas tecnologias, por conseguinte contribui com o aumento da eficiência de setores produtivos tais como, automobilístico, alimentício, agrícola e construção civil, etc., influenciando assim diretamente no desenvolvimento social (ZARBIN, 2007). Porém é importante que estes materiais sejam projetados dentro do conceito de sustentabilidade, suprimindo nossas necessidades atuais sem comprometer as gerações futuras, respeitando não somente as questões sociais, mas também ambientais e econômicas. Para tanto, o conhecimento científico aplicado nesses setores deve apresentar resultados reprodutíveis tornando possível o avanço de metodologias alternativas as quais tenham em vista, eficiência na produção com menor impacto ambiental.

Materiais à base de carbono tais como, nanotubos de carbono e grafeno, vem sendo bastante explorados dado às suas propriedades mecânicas e elétricas (LAZZERI; BARREIRO, 2014). Muitas aplicações têm sido vislumbradas nas áreas industrial, ambiental e biológica. Entretanto, a preparação desses materiais carbonáceos requer metodologias que envolvem processos onerosos.

No sentido de evitar tal desvantagem e agregar valor a biomassa e aos seus resíduos, a preparação de materiais carbonáceos utilizando a metodologia de carbonização hidrotermica, (CHT, ou HTC do inglês *hydrothermal carbonization*) vem atraindo atenção tanto da comunidade científica quanto tecnológica. Esta metodologia utiliza biomassa e/ou biomoléculas, por exemplo, carboidratos (ex: celulose, amido, entre outros) como fonte precursora de carbono em temperaturas moderadas e pressão autogeradas, resultando, em geral, partículas de carbono amorfo com morfologias e tamanhos diversos (TITIRICI *et al.*, 2007; YU *et al.*, 2010; TITIRICI; ANTONIETTI, 2010; HU *et al.*, 2010; LIU *et al.*, 2013).

Embora os mecanismos que descrevem as reações de transformação da biomassa em carbono hidrotérmico, ainda não estejam bem definidos, tem-se utilizado moléculas precursoras simples como, por exemplo, a glicose para elucidar tal questão. Pesquisas que investem nesta metodologia de preparação de materiais à base de carbono também utilizam além das biomoléculas, biomassa ou seus resíduos como fonte precursora de carbono, para potenciais aplicações ambientais, catalíticas e biológicas (TITIRICI *et al.*, 2006; YU *et al.*, 2010; MATOS *et al.*, 2010; ZHU *et al.*, 2014).

As partículas de carbono provenientes do método de carbonização hidrotérmica serão denominadas neste trabalho de carbono hidrotérmico e dentre diversas características presentes em sua constituição será destacada a funcionalidade superficial – presença de grupos funcionais em sua superfície. Além disso, podem apresentar elevada área superficial após tratamento térmico em atmosfera inerte ou oxidante controlada (UNUR, 2013; GONG *et al.*, 2014).

Dentro do contexto de agregação de valor aos resíduos, especificamente de resíduos do agronegócio, como ocorre para a carbonização hidrotérmica da biomassa, o glicerol é um produto do processo de transesterificação de triglicerídeos, durante a produção de biodiesel, onde por sua vez possui aplicação nos setores de cosméticos, farmacêuticos, lubrificantes, etc. Estima-se que a cada tonelada de biodiesel produzido são gerados 100 kg de glicerol, desta maneira, buscam-se alternativas para o consumo deste composto (GONÇALVES *et al.*, 2008; MOTA *et al.*, 2009; GONZALEZ-ARELLANO *et al.*, 2014).

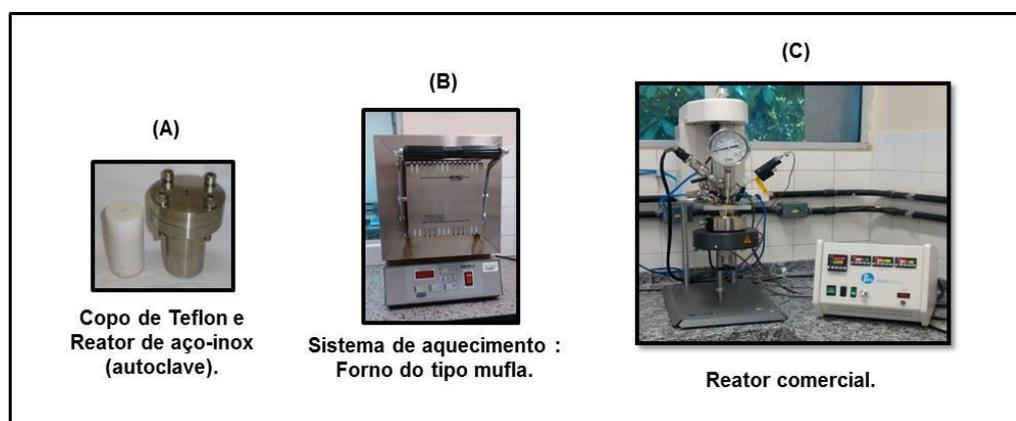
Neste trabalho empregou-se a reação de esterificação do glicerol (acetilação do glicerol) como estratégia de valorização do mesmo. Assim, o trabalho refere-se à preparação, caracterização e avaliação da atividade catalítica de materiais híbridos ferro-carbono obtidos através da carbonização hidrotérmica da glicose na presença de sal sulfato ferroso amoniacal visando aplicação na conversão do glicerol em produtos de interesse para indústria. Os estudos aqui apresentados justificam-se pela carência de trabalhos tanto na utilização de fases ativas suportadas em carbono hidrotérmico quanto de catalisadores para a valorização do glicerol.

1.1 Carbonização hidrotérmica

Devido ao crescimento populacional e a industrialização, a poluição é um problema crescente no nosso planeta. Nos últimos anos, as atenções estão voltadas para “o que fazer” com os resíduos provenientes da indústria, agroindústria ou dos domicílios. O desafio da sociedade atual é propor soluções renováveis e/ou sustentáveis para solucionar tal questão. Pensando dessa forma, podemos perceber um crescente interesse em aproveitar resíduos, especialmente à biomassa e seus resíduos, tais como, casca de arroz, sabugo de milho, bagaço de cana-de-açúcar, entre outros como fonte de carbono na preparação de materiais com aplicações práticas em grande variedade de áreas tais como: ambiental, catalítica, eletrônica, sensores e biológicas.

O método da carbonização hidrotérmica (CHT) apresenta-se como via química promissora para preparação de materiais carbonáceos, constituído principalmente pelos elementos C, H e O, e apresentando grupos químicos superficiais. O método é versátil, não é nocivo ao meio ambiente, além dos equipamentos serem acessíveis, possibilitando o escalonamento industrial e a perspectiva de processamento de biomassa em valiosos materiais carbonáceos. É definido como um processo exotérmico que ocorre em meio aquoso, em temperaturas moderadas (130 – 350°C) em reator fechado e, conseqüentemente, com pressão autogerada. Em laboratório, um procedimento típico de CHT faz-se uso de um copo de teflon, reator de aço-inox (autoclave, Figura 1A) e forno tipo mufla (para a realização do aquecimento desejado, Figura 1B). Por outro lado, também é possível utilizar reatores comerciais fechados com agitação mecânica, conforme mostrado na Figura 1C.

Figura 1 - Aparatos experimentais utilizados no método hidrotérmico: (A) Copo de Teflon e reator de aço-inox (autoclave); (B) Forno tipo mufla; (C) Reator comercial.



Fonte: autor.

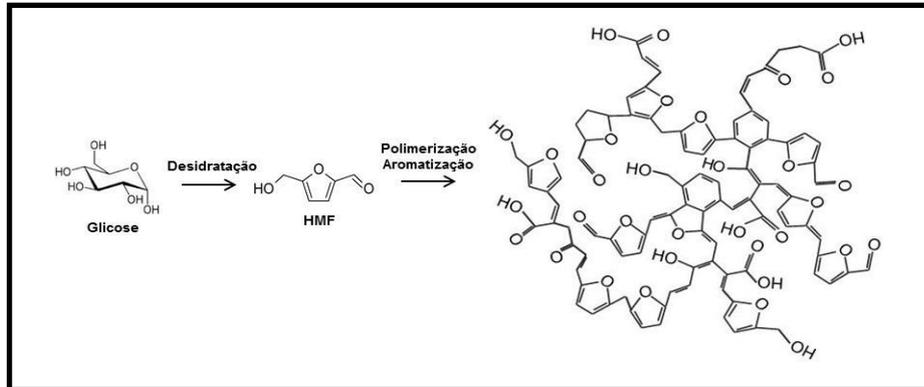
O processo de carbonização hidrotérmica foi descrito pela primeira vez em 1913 por Bergius na produção de carvão a partir da transformação da celulose (TITIRICI *et al.*, 2007; HU *et al.*, 2008; SEVILLA, MARTA; FUERTES, 2009). Entretanto, apenas no início dos anos 2000 este processo reapareceu na preparação de partículas uniformes de materiais carbonáceos a partir do tratamento hidrotérmico de carboidratos como, por exemplo, a glicose (WANG *et al.*, 2001; SUN; LI, 2004). Desse então, a CHT tem sido muito utilizada para a produção de materiais carbonáceos.

No sentido de elaborar um mecanismo geral para as reações de transformação da biomassa em carbono hidrotérmico, a literatura tem utilizado moléculas precursoras mais simples como, por exemplo, a glicose. Uma das principais razões para isso é o fato das etapas reacionais envolvidas no processo de carbonização hidrotérmica serem complexas. Contudo, apenas com o entendimento completo das transformações químicas que ocorrem durante o processo permitirá o controle fino sobre a morfologia, porosidade e funcionalidade destes materiais carbonáceos.

De maneira geral, a formação do carbono hidrotérmico a partir de monossacarídeos, ocorre a partir da desidratação do mesmo devido ao aquecimento no reator fechado (e pressão autogerada), podendo ou não ser catalisada por ácidos inorgânicos ou orgânicos, levando a formação do hidroximetilfurfural (HMF) ou furfural. A permanência das condições hidrotérmica favorece reações de polimerizações do HMF ou furfural produzindo o material carbonáceo, (carbono hidrotérmico) (TITIRICI *et al.*, 2012). Desta forma, além da reação de desidratação e polimerização, outras reações do tipo condensação, adição e aromatização também devem ocorrer (HU *et al.*, 2008; SEVILLA, MARTA; FUERTES, 2009; FUNKE *et al.*, 2010; TITIRICI *et al.*, 2012).

Apesar de todos os estudos já realizados na literatura, ainda não há um mecanismo claro de como o processo ocorre por completo. Baccile *et al.* (2009) apresentou uma proposta para o mecanismo de formação do carbono hidrotérmico, a partir da carbonização da glicose em distintas temperaturas, fazendo uso da técnica de ressonância magnética nuclear de ^{13}C (RMN ^{13}C) no estado sólido. Estes pesquisadores sugeriram que o carbono hidrotérmico seria constituído de um sistema de anéis furânicos condensado, ligados por cadeias alifáticas e, adicionalmente também, apresentariam grupos funcionais do tipo hidroxila e carbonila (Figura 2) (BACCILE *et al.*, 2009).

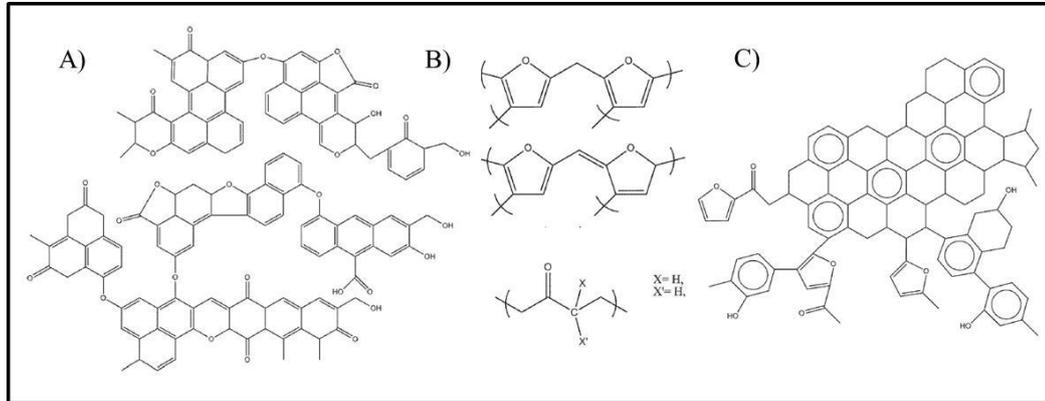
Figura 2 - Representação esquemática da formação do carbono hidrotérmico a partir da carbonização hidrotérmica de glicose.



Fonte: Adaptado Baccile e Titirici (BACCILE *et al.*, 2009; TITIRICI *et al.*, 2012).

O estudo de Falco *et al.* (2011), também fez uso da técnica RMN ^{13}C para tentar descrever melhor a estrutura formada no processo de carbonização hidrotérmica. Neste trabalho os autores fazem referência a estudos que fazem uso de diferentes técnicas de caracterização, por exemplo, RMN ^{13}C , espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, espectroscopia vibracional na região do infravermelho e Raman nos quais sugerem modelos de estrutura final dos carbonos hidrotérmicos com a presença de anéis furânicos e benzênicos constituindo uma estrutura poliaromática, contendo grupos funcionais ricos em oxigênio: ácidos carboxílicos, éster, álcool e fenol (Figura 3) (FALCO *et al.*, 2011).

Figura 3 - Três principais modelos de estrutura final dos carbonos hidrotérmicos disponíveis na literatura.



Fonte: Adaptado FALCO *et al.*, 2011.

Titirici *et al.* (2007) apresentaram uma comparação de diferentes reações a partir de carboidratos e os respectivos produtos com vista em seu potencial energético e suas respectivas eficiências em carbono (Figura 4). Evidenciou-se a elevada “eficiência em carbono” da reação de carbonização hidrotérmica, ou seja, o processo de carbonização hidrotérmica tem uma elevada taxa de conversão em carbono (TITIRICI *et al.*, 2007; TITIRICI; ANTONIETTI, 2010).

Considerando a reação completa de carbonização para um carboidrato, tem-se (Reação 1):

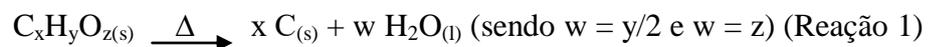
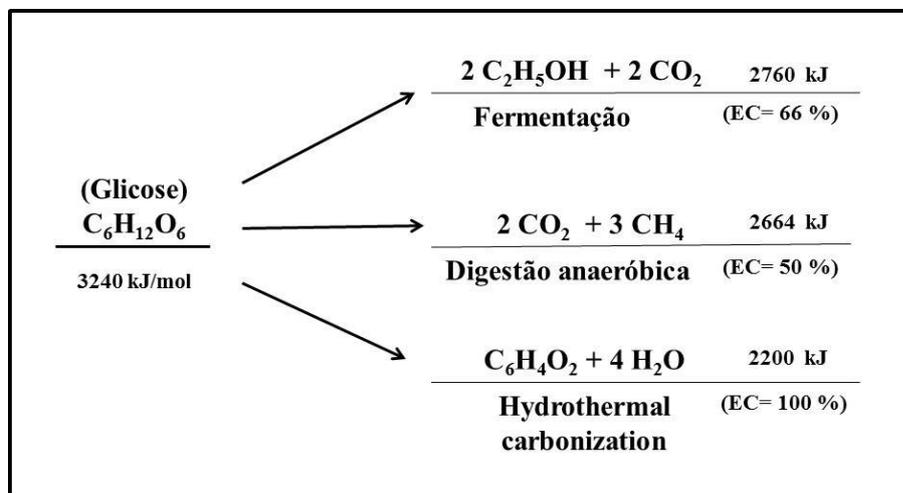


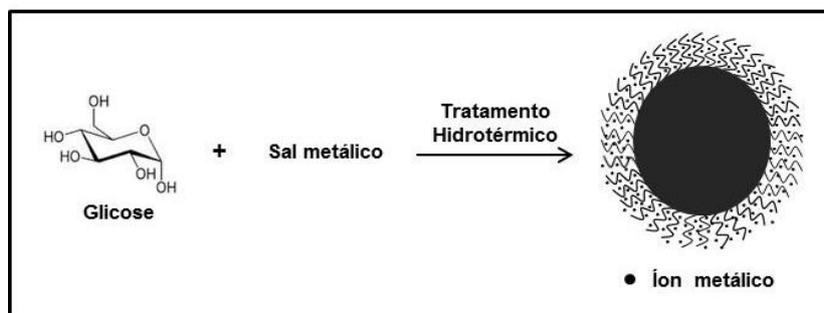
Figura 4 – Diferentes produtos obtidos a partir de carboidratos e suas respectivas eficiências em carbono e potencial energético.



Fonte: Adaptado Titirici (TITIRICI *et al.*, 2007).

O carbono hidrotérmico é caracterizado por apresentar grupos funcionais em sua superfície tais como hidroxilas, carbonilas e carboxilas e, em alguns casos, elevada porosidade. Estas características possibilitam sua interação com outros componentes como, por exemplo, nanopartículas inorgânicas, moléculas e/ou íons metálicos levando a formações de materiais híbridos com propriedades físico químicas diferenciadas (TITIRICI *et al.*, 2006; YU *et al.*, 2010; GU *et al.*, 2011; ZHAO *et al.*, 2013). Um exemplo desta possibilidade encontra-se descrito no trabalho de Titirice *et al.* (2006) no qual empregaram a carbonização hidrotérmica de carboidratados na presença de sais metálicos (reações *one pot*), seguido de tratamento térmico em atmosfera oxidante, para a preparação de esferas ocas constituídas de óxidos de ferro, níquel, cobalto, cério, magnésio e cobre. Neste estudo íons foram incorporados na superfície das microesferas densas de carbono (Figura 5). Após tratamento térmico em ar, o material carbonáceo foi eliminado levando a obtenção de esferas ocas dos óxidos metálicos. Desta forma, o estudo consiste em uma proposta simples para a utilização do carbono hidrotérmico como suporte para íons metálicos (TITIRICI *et al.*, 2006).

Figura 5 - Representação esquemática do produto da carbonização hidrotérmica da glicose na presença de íons metálicos.



Fonte: Adaptado Titirici (TITIRICI *et al.*, 2006).

No estudo de Yu *et al.* (2010), a carbonização hidrotérmica foi utilizada na preparação de nanocompósitos do tipo $\text{Fe}_x\text{O}_y@\text{C}$ e tais nanomateriais foram aplicados como catalisadores em reações Fischer – Tropsch (YU *et al.*, 2010). O nanocompósito foi preparado via carbonização hidrotérmica da glicose e na presença de sal de ferro (III). Segundo os autores nanopartículas de óxido de ferro permanecem dispersas no carbono hidrotérmico devido à interação eletrostática com os grupos funcionais do material. Tais nanocompósitos apresentaram resultados catalíticos expressivos na reação Fischer – Tropsch, com rendimento de 80 % em 70 horas.

A partir dos estudos supramencionados desencadearam-se várias investigações empregando a biomassa em geral para produção de novos materiais à base de carbono a partir da carbonização hidrotérmica. Consequentemente, esta metodologia possui potencial tecnológico para agregar valor tanto a biomassa quanto aos resíduos de biomassa (CUI *et al.*, 2006).

1.2 Catalisador e suportes

Catalisadores são substâncias que, quando adicionadas a um meio reacional, aumentam a velocidade de reações químicas, promovendo um caminho alternativo para que elas ocorram, a fim de atingir o equilíbrio químico. De acordo com Ciola (1981), os catalisadores propiciam a formação de intermediários químicos que modificam o caminho reacional e diminuem a energia de ativação, de um processo, a fim de se formarem a(s) substância(s) desejada(s). Para ser considerado um catalisador, a substância deve atender aos requisitos de ser ativa, seletiva e estável, em relação às variáveis do processo (temperatura, pressão, composição, dentre entre outros) bem como à natureza do substrato. Além disso, o catalisador deve possuir “vida” útil prolongada e a sua regeneração deve ser economicamente viável (CIOLA, 1981).

O uso de catalisadores em reações químicas é de extremo interesse para a indústria. Neste sentido, a catálise subdivide as reações catalíticas, classificando-as de acordo com a interação do catalisador e o substrato: i) homogêneas: o catalisador e substrato formam uma única fase; ii) heterogêneas, o catalisador e substrato formam duas ou mais fases, distintas e iii) catálise enzimática na qual as enzimas são utilizadas devido ao alto grau de especificidade por seu substrato; entretanto, os catalisadores biológicos possuem a desvantagem que fatores reacionais, tais como pH, temperatura e reagentes podem influenciar na sua desnaturação, conduzindo a diminuição da atividade catalítica.

Destaca-se a catálise heterogênea, visto que este processo é o mais utilizado atualmente para a produção de intermediários químicos valiosos para a indústria de transformação. A busca incessante por sólidos que possam atuar como catalisadores desperta o interesse de pesquisadores, visto que os processos industriais necessitam de catalisadores com ativos e com estabilidade e vida útil prolongadas para serem usados em reatores industriais.

Os catalisadores podem ser dispersos sobre suportes visando lhes conferir maior resistência mecânica e/ou permitirem uma distribuição homogênea da fase ativa (CIOLA, 1981). Os suportes catalíticos são materiais nos quais as espécies ativas estão dispersas e proporcionam uma maior área de exposição e distribuição uniforme, aumentando, desta forma, a acessibilidade do substrato à espécie ativa. Além disso, o uso de um catalisador suportado pode conferir resistência à desativação da espécie ativa e evitar a sinterização, além de facilitar a transferência de calor do meio reacional, a depender da reação em estudo.

Dependendo da reação as espécies ativas são frequentemente óxidos de metais transição (Cu, Co, Cr, Mn, Ni, Zn e Fe) ou metais nobres (Ru, Pd, Pt), as quais são comumente dispersas em suportes. Esses últimos podem ser constituídos de óxidos metálicos como γ -Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, assim como materiais baseados em carbono (amorfo, ativado, nanotubos, grafite, nanofibras, grafenos) (HANAOKA *et al.*, 2000; TOUPANCE *et al.*, 2000; HU *et al.*, 2010; DÍAZ *et al.*, 2014; BENRABAA *et al.*, 2015; XIONG *et al.*, 2015).

Considerando esses aspetos, pode-se inferir que tanto o suporte quanto a fase ativa desempenham papéis fundamentais sobre a atividade catalítica. Apesar de existirem várias propostas na literatura sobre os métodos de síntese para os suportes, os fatores tais como a interação da fase ativa/suporte, dispersão e resistência ao fenômeno como sinterização podem ser cruciais para a escolha do método de preparação, assim como, a avaliação da eficiência do suporte, dependendo das condições reacionais almejadas.

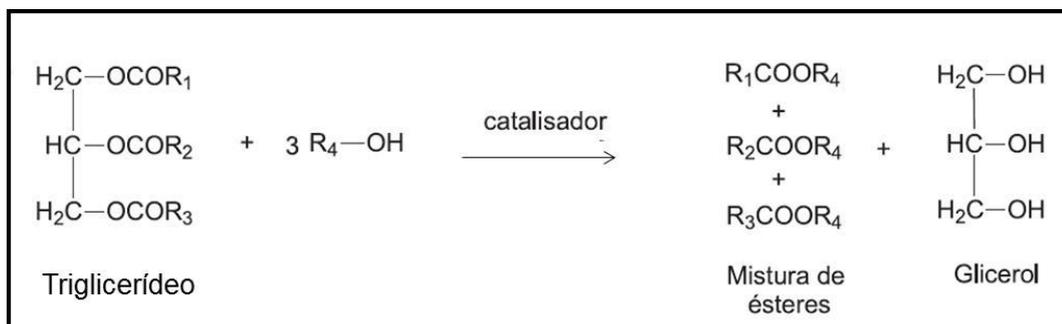
Nesta perspectiva, a preparação de suportes à base de carbono, através do método de carbonização hidrotérmica (CHT) constitui-se uma alternativa viável para preparação de catalisadores suportados, pelo fato de ser de fácil manipulação, baixo custo e ambientalmente adequada. Outro fato associado à CHT *one pot* é que as propriedades físico-químicas da espécie ativa/suporte podem ser geradas simultaneamente durante a síntese, não necessitando, portanto, de operações unitárias adicionais. Portanto, este trabalho se insere na proposta de gerar catalisadores de baixo custo através da carbonização hidrotérmica de carboidratos visando agregar valor a cadeia produtiva do biodiesel, através de reações de esterificação envolvendo o glicerol. A proposta visa agregar valor ao referido tri-álcool impuro e gerar produtos de interesse para indústria de cosméticos e lubrificantes.

1.3 Reação de Acetilação do glicerol

A substituição de combustíveis fósseis por energias renováveis configurou o biodiesel como uma alternativa viável para a década atual. Estudos realizados pelo *National Biodiesel Board* (associação que representa a indústria de biodiesel nos Estados Unidos) apontam as principais vantagens ambientais da substituição do diesel de petróleo pelo biodiesel: a combustão do biodiesel pode emitir em média 48% menos monóxido de carbono; 47% menos material particulado (material tóxico com efeitos negativos sobre a saúde humana); 67% menos hidrocarbonetos. Isto impulsiona o desenvolvimento de processos de transformação de óleos e gorduras, em derivados com propriedades físico-químicas mais próximas às dos combustíveis empregados atualmente, visando à substituição total ou parcial destes (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 1999; AGÊNCIA NACIONAL PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCMBUTÍVEL, 2014).

O biodiesel é constituído por uma mistura de ésteres de ácidos graxos, obtido através da reação de transesterificação de triglicerídeo com álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador (Figura 5), tendo a seguinte proporção de componentes: 87% óleo vegetal; 12% álcool e 1% catalisador. (VIANNA *et al.*, 2005).

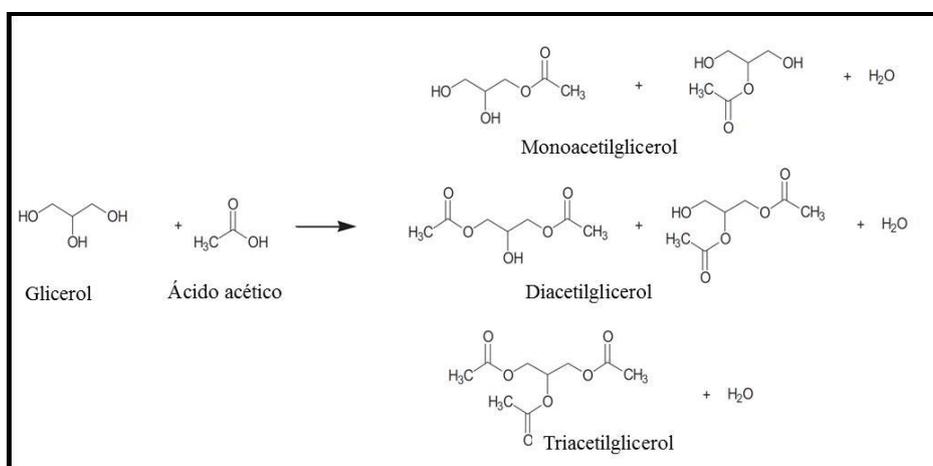
Figura 6 - Reação química (transesterificação) de obtenção do biodiesel a partir de molécula de triglicerídeo.



Fonte: Adaptado de Geris (GERIS *et al.*, 2007).

Dentro deste contexto, no Brasil, estabeleceu-se que a adição de um percentual mínimo de biodiesel ao óleo diesel comercializado, em 2005, pela Lei nº 11.097/05 (AGÊNCIA NACIONAL PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUTÍVEL, 2014). De acordo com a lei, o biodiesel passa ser, oficialmente, um combustível alternativo de natureza renovável, com capacidade de substituir parcial, ou totalmente, os combustíveis de origem fóssil. No entanto, o excesso de glicerina impura oriunda do biodiesel pode gerar um problema ambiental, em detrimento do aumento da produção do bio-óleo. Vários métodos de transformação da glicerina impura em glicerol puro para ser aplicado na indústria farmacêutica e de cosméticos são propostos. Dentre eles, destaca-se a conversão catalítica do glicerol para produtos químicos de alto valor. Neste sentido, inclui-se a acetilação do glicerol com ácido acético para a geração de produtos altamente valorizados industrialmente, tais como as acetinas: monoacetilglicerol, diacetilglicerol e triacetilglicerol (Figura 7) (GONÇALVES *et al.*, 2008; FERREIRA *et al.*, 2009; REDDY *et al.*, 2010; RAFI *et al.*, 2015). As acetinas são usadas principalmente como aditivos para combustíveis, na fabricação de explosivos, solventes para tinta, fixadores para perfumes e na fabricação de cosméticos, dentre outras aplicações (MOTA *et al.*, 2009; REDDY *et al.*, 2010; KHAYOON, M. S.; HAMEED, 2011; TESTA; PAROLA, LA; *et al.*, 2013; KALE *et al.*, 2015).

Figura 7– Esterificação do glicerol com ácido acético (acetilação do glicerol) e seus produtos.



Fonte: Adaptado de Testa (TESTA; PAROLA; *et al.*, 2013).

Vários catalisadores heterogêneos foram testados na acetilação (esterificação) do glicerol com ácido acético, incluindo-se sólidos ácidos e básicos. Os sólidos ácidos mostraram-se promissores comparando-se com os materiais básicos, devido à elevada atividade dos primeiros. Destaca-se, por exemplo, os heteropoliácidos (HPAs) utilizados em reações de transformação de álcoois via catálise ácido-base, tais como as reações de desidratação, esterificação e acetilação, devido à presença de sítios ácidos fortes (KOZHEVNIKOV, 1998). Atinge-se uma maior acessibilidade dos sítios ácidos dos HPAs immobilizando-os em suportes como carvão ativo, sílica, zeólita e matrizes poliméricas (ATIA *et al.*, 2008; CHAI *et al.*, 2008). Porém, o excesso de subprodutos gerados pelos sítios ácidos fortes diminui o desempenho catalítico na desidratação e/ou acetilação de álcoois. Os catalisadores redox apresentam um melhor desempenho nas reações citadas (KOZHEVNIKOV, 1998), a depender do álcool em estudo.

A literatura aberta mostra que ainda não há catalisadores ácido-base ou redox que apresentem um bom desempenho catalítico na acetilação do glicerol para a produção de acetinas (ésteres do glicerol). Os sítios ativos com acidez de Lewis, dispersos em carbono são promissores para a reação de acetilação do glicerol, pelo fato de catalisarem reações redox envolvendo o referido tri-álcool, com moderadas conversões.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho visa preparar materiais híbridos ferro-carbono através do método de carbonização hidrotérmica a fim de aplicá-los na reação de acetilação do glicerol.

2.2 Objetivos específicos

✓ Preparar materiais híbridos contendo ferro-carbono, através do método de carbonização hidrotérmica em única etapa;

✓ Utilizar o sulfato ferroso amoniacal como precursor da fase ativa contendo ferro e glicose como fonte de carbono;

✓ Caracterizar as propriedades químicas, estruturais, morfológicas e texturais materiais híbridos;

✓ Avaliar o desempenho catalítico dos materiais híbridos na reação de acetilação do glicerol na presença de ácido acético.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes utilizados

3.1.1 Reagentes utilizados na preparação do material híbrido

- i) D (+) glicose anidra P.A.- ACS ($C_6H_{12}O_6$, pureza 99,98%) fornecidos pela Vetec;
- ii) Sulfato de ferro (II) e amônio hexahidratado [$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$], pureza 98,5% fornecidos pela Vetec.

As soluções de glicose e de sais de ferro (II) foram preparadas em água destilada.

3.1.2 Reagentes utilizados nos testes catalíticos

- iii) Glicerina (Glicerol) P.A.- ACS ($C_3H_8O_3$, pureza $\leq 100\%$) fornecidos pela Vetec;
- iv) Ácido Acético Glacial P.A.- ACS ($C_2H_4O_2$, pureza 99,7% fornecidos pela Dinâmica;
- v) Catalisador (material híbrido).

3.2 Preparação dos carbonos hidrotérmicos

As carbonizações hidrotérmicas (CHT) da glicose na presença do sal ferroso foram realizadas com diferentes porcentagens de massa do elemento ferro em relação à massa de carbono no precursor. O teor nominal de ferro em porcentagem de massa para as distintas reações realizadas foi de 0 (sem ferro), 1, 5, 10, 15 e 30 % (m/m). Em um procedimento típico, 3,4 g de glicose anidra juntamente com a massa de sal ferroso desejada foram dissolvidas em 37,0 mL de água destilada. A solução, por sua vez, foi adicionada a um recipiente de teflon de 60 mL a qual foi acoplada a uma autoclave de aço inoxidável. Para as reações de carbonização, a autoclave foi transferida para um forno do tipo mufla da

EDG Equipamentos (modelo 3P-S) e mantido na temperatura de 180 ± 10 °C, por um período de 24 horas. O material obtido na CHT foi filtrado utilizando uma membrana hidrofílica constituída de PVDF (fluoreto de polivinilideno) com 47 mm de diâmetro e poros de 220 nm, da marca Millipore. O sólido resultante foi lavado com água destilada até o filtrado tornar-se incolor e pH entre 5 – 6. Em seguida, o material foi seco em estufa a temperatura de 70 ± 10 °C até massa constante. As amostras obtidas foram denominadas de $xFe@C$, sendo x o teor nominal de ferro (II) usado nas preparações: 0, 1, 5, 10, 15, 30 %.

O meio reacional final, ou seja, após a carbonização hidrotérmica apresenta duas fases: i) líquida, e ii) sólida, que contém micropartículas esféricas (vide seção 5.5). A Figura 8 ilustra as diferentes etapas do procedimento de preparação dos sólidos, seguindo-se a metodologia descrita acima. Tabela 1 resume as informações das massas de reagentes utilizadas nas reações, assim como, os respectivos pHs das soluções/dispersões antes e após as carbonizações hidrotérmicas.

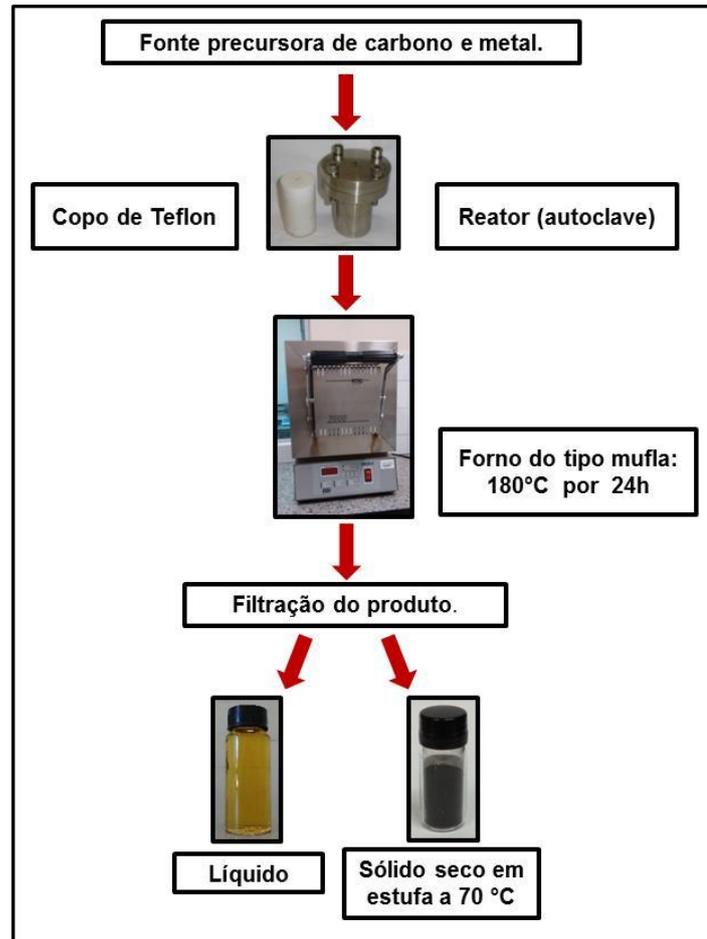
Tabela 1 – Massas dos reagentes utilizadas nas reações e os respectivos valores de pH das soluções/dispersões antes e após as carbonizações hidrotérmicas.

Amostra	Massa de glicose (g)	Massa do sal ferroso (g)	pH antes CHT*	pH após CHT*
0Fe@C	3,40	0	6,20	2,20
1Fe@C	3,40	0,10	3,37	1,98
5Fe@C	3,40	0,50	3,20	1,42
10Fe@C	3,40	0,98	3,31	1,15
15Fe@C	3,40	1,49	3,08	1,22
30Fe@C	3,40	2,94	2,90	1,15

*CHT: Carbonização hidrotérmica.

Fonte: O autor.

Figura 8 - Fluxograma das diferentes etapas de preparação das amostras obtidas neste trabalho.



Fonte: O autor.

3.3 Tratamento térmico dos materiais híbridos

Para avaliar o teor de ferro contido nas amostras, cerca de 1,0000 g foi submetida ao tratamento térmico em atmosfera estática de ar a 500 °C por 4 h utilizando forno tipo mufla da EDG Equipamentos (modelo 3P-S). A velocidade de aquecimento foi de 10 °C min⁻¹. Os cadinhos empregados nestes ensaios foram lavados e secos em estufa na temperatura de 110 °C, até massa constante.

3.4 Caracterizações

Os materiais híbridos foram caracterizados antes dos testes catalíticos. As técnicas de caracterização físicas e químicas empregadas visam à avaliação da composição química, estrutura, morfologia e textura dos sólidos preparados. Tais técnicas incluem:

a) *Análise elementar CHN*: As determinações de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas por um analisador elementar da Fisons, modelo EA 1108 CHNS-O. Gás He sob o fluxo de 120 mL/min foi utilizado como gás de arraste. As análises foram conduzidas com o forno aquecido a 1020°C;

b) *Difração de raios X (DRX)*: Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando-se o difratômetro D8 Advance da Bruker, operando com radiação CuK α_1 ($\lambda = 0,154$ nm) gerada a 40 kV e corrente de 40 mA. Varredura entre 5 e 65° (2 θ), passo de 0,02° e tempo de total de aquisição de 1s por passo;

c) *Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)*: Para a obtenção dos espectros vibracionais na região do infravermelho, na faixa espectral de 4000 – 400 cm⁻¹, utilizou-se dois equipamentos da Bruker, modelo Vertex 70 e Vertex 70v. As amostras sólidas foram dispersas em brometo de potássio KBr (Merck, grau espectroscópico) e pastilhadas, com auxílio de uma prensa (Poente Brasil), sendo em seguida analisadas no espectrômetro Vertex 70. As medidas foram realizadas no modo de transmitância, com resolução de 2 cm⁻¹ e 128 scans. Para as análises realizadas no equipamento Vertex 70v, as mesmas foram apenas maceradas e inseridas no acessório de refletância total atenuada (ATR) sobre o cristal de diamante, sendo que estes espectros foram

obtidos sob vácuo, no modo ATR e convertidos para modo de transmitância, com resolução de 2 cm^{-1} e 128 scans;

e) Determinação das propriedades texturais dos sólidos: As medidas de área superficial específica, diâmetro e volume de poros foram obtidos a partir da adsorção-desadsorção de nitrogênio, em um aparelho BELSORP – mini II, BEL JAPAN, INC. As amostras foram desgaseificadas utilizando o equipamento BELPREP – flow II a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h em N_2 , sendo posteriormente analisadas. Os cálculos das áreas superficiais foram obtidos a partir do método Brunauer- Emmet- Teller (BET). Os dados de volume de poros foram obtidos a partir do método Barrett- Joyner- Halenda (BJH);

f) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS): As propriedades morfológicas dos sólidos foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura. As imagens MEV foram obtidas utilizando dois microscópios fabricados pelo FEI, modelos Quanta 450 FEG e Inspec S50. Para as análises morfológicas foi utilizado um detector de elétrons secundário (SE) e para as análises composicionais um detector de energia dispersiva de raios X (EDS). As amostras foram preparadas depositando-as sobre fita de carbono ou diretamente na superfície do porta amostra de alumínio (*stubs*) através do gotejamento de suspensão em água deionizada da amostra de interesse. Posteriormente, as amostras foram metalizadas com ouro, (filme com aproximadamente 20 nm de espessura). As imagens foram obtidas com variação de tensão de aceleração do feixe primário no intervalo de 10 - 20 kV. As medidas de diâmetro médio das esferas foram realizadas a partir do conjunto de imagens MEV utilizando o *software* livre *ImageJ*.

g) Espectroscopia de absorção atômica: As amostras foram analisadas quanto à presença ferro após digestão ácida utilizando o espectrômetro de absorção atômica com atomização por chama (FAAS) (Varian, modelo AA240FSZ) de chama constituída de ar e acetileno. O procedimento de digestão foi adaptado do método 3050B, sugerido pela EPA (*Environmental Protection Agency, USA*)(EPA, 1996).

h) Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS): Os espectros XPS foram obtidos utilizando-se o espectrômetro *Physical Electronics PHI 5700* operando com radiação $\text{MgK}\alpha$ com o tamanho do spot de 720 nm. As análises quantitativas dos elementos C, O e Fe foram baseadas nas intensidades dos picos dos seus respectivos espectros.

3.5 Avaliação das propriedades catalíticas na acetilação do glicerol com ácido acético

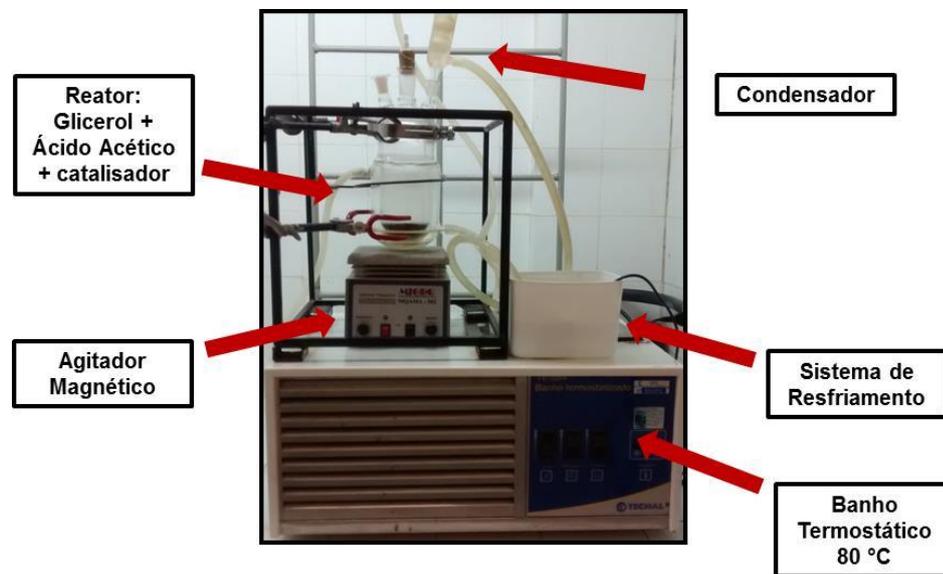
Os testes catalíticos foram conduzidos, em regime de batelada, em um reator de vidro “encamisado”, com o auxílio de um banho termostático à temperatura de 80 °C e pressão atmosférica (Figura 9).

Adicionou-se ao referido sistema glicerol e ácido acético (razão molar 1/3) na presença de 75 mg de catalisador, inicialmente. O sistema foi mantido sob agitação constante nas condições de temperatura e pressão mencionados, porém acoplou-se a um condensador fixado ao reator, para evitar perdas dos reagentes por evaporação. Em intervalos de 24 horas, as alíquotas foram retiradas da mistura reacional. As amostras foram acondicionadas no freezer até serem analisadas por cromatografia gasosa. Com auxílio de uma seringa cromatográfica do fabricante Hamilton, foram injetados 1 µL das amostras em um cromatógrafo CP-3800 VariN, com coluna preenchida com Porapak N e Peneira Molecular 13X e detector de ionização por chama (FID).

Os produtos formados foram analisados por cromatografia gasosa, utilizando o cromatógrafo G-Crom 8000 com detector de ionização por chama FID. Os cromatogramas dos produtos da acetilação do glicerol foram obtidos em um cromatógrafo acoplado a espectrômetro de massas (CG-MS) modelo Shimadzu QP5050.

A variação de massa do catalisador (25, 50, 75, 100 mg), temperatura (80, 100 e 120°C) bem como a razão molar de ácido acético/glicerol (3:1, 6:1, 9:1) também foram avaliados.

Figura 9 - Sistema utilizado para os testes catalíticos com temperatura controlada e agitação constante.



Fonte: O autor.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

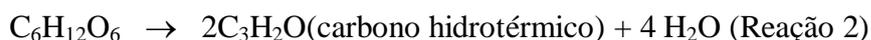
A seção de resultados e discussão deste trabalho foi dividida em 3 subseções, a saber: i) avaliação química da formação dos materiais híbridos ferro-carbono, ii) caracterização e iii) avaliação da atividade catalítica dos materiais híbridos na acetilação do glicerol com ácido acético.

4.1 Avaliação química da formação dos materiais híbridos

Do ponto de vista composicional, a carbonização hidrotérmica da glicose (ou de outros carboidratos) leva à formação de um material rico em carbono com porcentagem em massa deste elemento variando de 50 a 70 % . Porém, o teor final de carbono dependerá das condições reacionais tais como: temperatura, pH inicial do meio reacional e tempo de reação (SUN; LI, 2004). Desta forma, os elementos hidrogênio e oxigênio ainda farão parte da constituição do material final.

Considerando a molécula precursora utilizada neste trabalho ($C_6H_{12}O_6$), esta possui em sua composição 40,00 % de C, 6,72 % de H e 53,28 % de O (porcentagens em massa). A análise elementar CHN do material carbonáceo obtido a partir da carbonização hidrotérmica a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 h da glicose (0Fe@C) revelou a formação de um material contendo 66,18 % de C, 4,22 % de H e 29,60 % de O (o teor de oxigênio foi calculado pela diferença entre o somatório das porcentagens de carbono e hidrogênio). Tomando como referência as relações molares H/C e O/C tanto para a molécula precursora quanto para o carbono hidrotérmico, verifica-se uma redução de 2 para 0,76 na relação molar H/C e de 1 para 0,34 na relação molar O/C, respectivamente. Estes resultados indicam um aumento relativo do teor de carbono do material final. Contudo, analisando a redução dos teores de hidrogênio e oxigênio, verifica-se que a eliminação de tais elementos ocorreu na relação estequiométrica de 1,67:1, sugerindo desta forma, que outras reações paralelas também ocorrem durante o processo de carbonização, além da desidratação (YU *et al.*, 2012).

Assim, levando-se em consideração apenas a desidratação da glicose, uma vez que seria muito difícil determinar a natureza dos demais produtos devido à complexidade das reações envolvidas e aproximando a composição molar de carbono de 2,98 para 3 e de hidrogênio de 2,26 para 2 no produto final (dados calculados a partir da análise elementar CHN), sugere-se a seguinte reação geral (Reação 2) para a carbonização da glicose nas condições estudadas:



A literatura tem descrito que o tratamento hidrotérmico de carboidratos leva à formação de esferas densas (vide também seção 5.5), sendo que a distribuição espacial da composição dentro destas esferas se daria através de um núcleo interno rico em C (hidrofóbico) e uma superfície externa constituída principalmente de C, H e O (hidrofílica) (TITIRICI *et al.*, 2006; YAO *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2012). Os principais grupos hidrofílicos superficiais seriam C=O de ácidos carboxílicos, aldeídos e/ou cetonas e O-H de álcoois primários e/ou secundários. Adicionalmente, tais partículas seriam formadas a partir da auto-organização de nanopartículas de carbono camada-por-camada levando, ao final da reação, a partículas esféricas de centenas de nanômetros até 10 (dez) micrômetros (YU *et al.*, 2010). Desta forma, devido às características do mecanismo de formação e natureza da superfície externa do carbono hidrotérmico, este poderia adsorver e/ou encapsular cátions metálicos e nanopartículas de óxidos metálicos. Dentro deste contexto, neste trabalho, foram realizadas reações de carbonização hidrotérmica da glicose na presença dos íons Fe^{2+} (*one-pot*) visando à formação de um material híbrido rico em carbono contendo íons metálicos e/ou nanopartículas do óxido do metal de interesse adsorvidos/encapsuladas, possibilitando a avaliação do carbono hidrotérmico como suporte para catalisadores.

Nas condições hidrotermais seria esperada a oxidação parcial dos íons Fe^{2+} para Fe^{3+} devido à presença de oxigênio dissolvido na água destilada e a redução dos carbonos contidos na glicose. Tal fato possibilitaria a formação de nanopartículas de óxido/hidróxido de valência mista ou adsorção dos íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ na superfície hidrofílica do carbono hidrotérmico.

Após as reações de carbonização hidrotérmica, em todos os casos, observou-se uma diminuição do pH (Tabela 1) do meio reacional para valores inferiores ou próximos 2. É bem estabelecido na literatura de que os íons Fe^{3+} inicia sua precipitação em pH entre 1,70 - 2,0, sendo que íons Fe^{2+} precipitam em pH acima de 7,0 (BASSETT *et al.*, 1981). Desta forma, nas condições experimentais utilizadas, não se exclui a formação de nanopartículas de óxido-hidróxido dos íons Fe^{3+} , uma vez que tais partículas poderiam ser formadas nas primeiras etapas da reação, onde o pH inicial foi de aproximadamente 3, e permaneceriam no material final devido a um possível encapsulamento pelo carbono hidrotérmico. Por outro lado, em hipótese, se a nanopartículas formadas inicialmente ficaram exposta ao meio reacional, o equilíbrio sólido-solução para os íons Fe^{3+} poderia estar deslocado para a solução devido à redução de pH. Os valores de pHs final está em uma situação limite para a estabilidade de óxido/hidróxido de férrico. Portanto, dadas as considerações feitas acima, adsorção dos íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ na superfície hidrofílica seria o principal mecanismo responsável pela manutenção deste elemento no carbono hidrotérmico preparado.

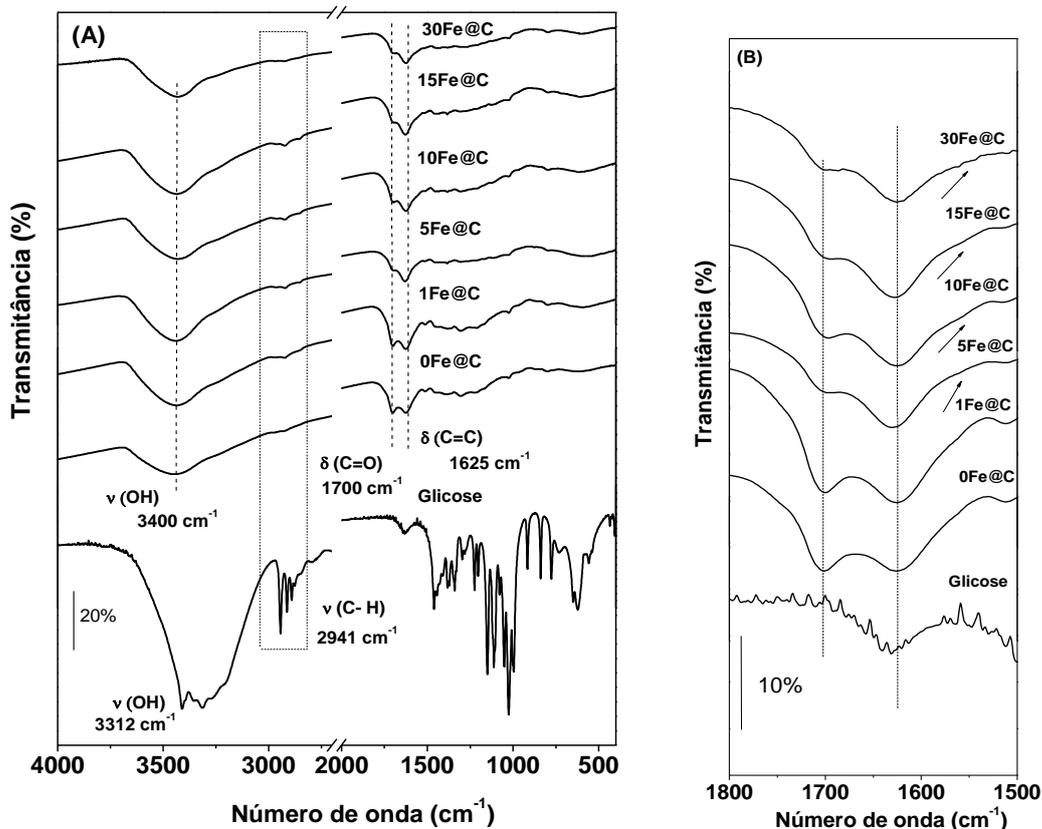
Ainda, vale a pena comentar que estes materiais foram secos em estufa a 70 °C em atmosfera de ar estático, que a depender da força da interação entre os íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ com os grupos funcionais superficiais, estes íons adsorvidos poderiam reagir com o O_2 levando a formação de nanopartículas de óxido misto na superfície do material.

4.2 Caracterização dos materiais híbridos

A carbonização hidrotérmica converte a matéria orgânica (precursor) presente no meio reacional em material com alto teor de carbono. Tal transformação ocorre, principalmente, via eliminação dos elementos hidrogênio e oxigênio na forma de água (vide seção 4.1). Além disso, o carbono hidrotérmico final poderá ainda apresentar grupos químicos remanescentes da matéria orgânica ou formados durante as reações de carbonização tais como metilas, carbonilas, entre outros. Desta forma, a espectroscopia na região do infravermelho foi empregada para avaliar a evolução da carbonização frente ao precursor e também para avaliar os grupos funcionais remanescente no material carbonáceo.

Os espectros FTIR do precursor e dos materiais híbridos são apresentados na Figura 10. O perfil espectral do material precursor (glicose) se comparado aos materiais híbridos sugere a ocorrência da carbonização. Mais especificamente, o espectro FTIR da D-glicose anidra apresenta uma banda intensa em torno de 3330 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento de grupos O-H presentes na molécula da glicose (vide Figura 2). O alargamento observado em tal banda poderia ser a contribuição de moléculas de água adsorvida no brometo de potássio, reagente higroscópico, no qual foram dispersas as amostras para a realização das medidas. A presença da banda em 1625 cm^{-1} atribuída à deformação $\delta(\text{H-O-H})$ da molécula de água confirma a presença de tal molécula.

Figura 10 - (A) Espectros FTIR da glicose e dos materiais híbridos e (B) ampliação da região entre $1800 - 1500\text{ cm}^{-1}$ para os espectros mostrados na Figura (A).



Fonte: O autor.

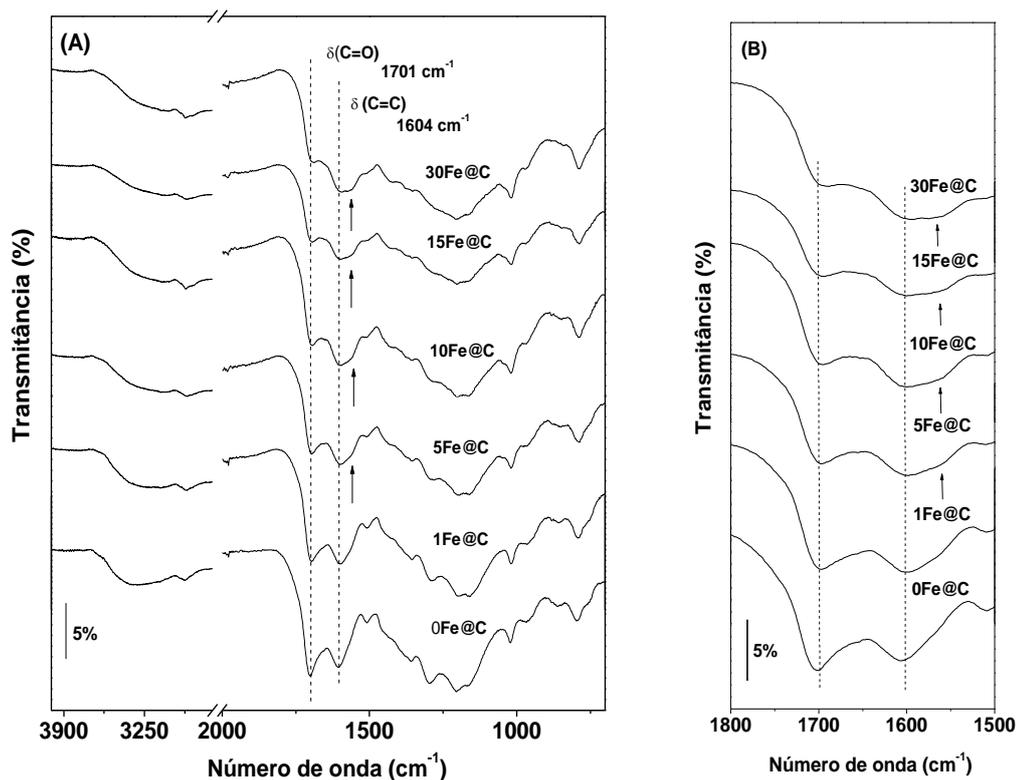
As bandas em aproximadamente 2945, 2912, 2890 e 2877 cm^{-1} no espectro FTIR da glicose podem ser atribuídas aos estiramentos simétricos e assimétricos CH_2 e aos estiramentos C-H do anel glicosídico (ambos para carbonos do tipo sp^3). As bandas na região entre 1460 a 1300 cm^{-1} estariam relacionadas às deformações C-H e as bandas na região de 1200 a 1000 cm^{-1} seriam devido aos estiramentos e deformações C-O e C-O-C do anel glicosídico (SUN; LI, 2004; PAVIA *et al.*, 2010). As bandas abaixo de 1000 cm^{-1} podem ser atribuídas a outras deformações no plano e fora do plano para as ligações C-H e C-O e C-O-C (PAVIA *et al.*, 2010).

Analisando o espectro FTIR da D-glicose precursora e o espectro da amostra 0Fe@C é notável a diminuição no número de bandas. Além disso, observa-se redução drástica nas intensidades relativas das bandas atribuídas às ligações O-H, C-H e C-O, sugerindo a eliminação parcial dos elementos H e O do precursor, principalmente, na forma de água conforme descrito pela Reação 2.

De forma mais detalhada, no espectro da amostra 0Fe@C, verificou-se a existência de uma banda larga e de intensidade média centrada em aproximadamente 3440 cm^{-1} e uma banda em 1625 cm^{-1} (Figura 10A) que poderiam ser designadas, respectivamente, aos estiramentos $\nu(\text{O-H})$ e deformação $\delta(\text{H-O-H})$ da água adsorvida no material carbonáceo e/ou adsorvido no dispersante KBr. Tais bandas também poderiam ser atribuídas aos estiramentos das ligações O-H e C=C, respectivamente, presentes no carbono hidrotérmico. Para auxiliar na atribuição mais precisa destes modos, foram realizadas novas medidas no modo reflectância total atenuada (ATR). Adicionalmente, também se utilizou um espectrômetro evacuado (FTIRv) para reduzir a contribuição da água adsorvida no sinal do material carbonáceo (Figura 11).

No espectro da amostra 0Fe@C no modo ATR-FTIRv, observa-se uma banda larga de baixa intensidade centrada em 3345 cm^{-1} que poderia ser atribuída quase que exclusivamente aos grupos OH presentes no carbono hidrotérmico e também uma banda em 1606 cm^{-1} atribuída ao estiramento $\nu(\text{C=C})$ (YU *et al.*, 2012), uma vez que a contribuição da água para este espectro foi praticamente eliminada. Ainda com relação aos espectros da amostra 0Fe@C verifica-se tanto no espectro FTIR quanto no espectro ATR-FTIRv (Figuras 10 e 11) uma banda intensa da região de 1700 cm^{-1} atribuída aos estiramentos de carbonila de ácidos carboxílicos (RYU *et al.*, 2010; TITIRICI, 2012; YU *et al.*, 2012).

Figura 3 – (A) Espectros ATR-FTIRv dos materiais híbridos obtidos em um espectrômetro evacuado e (B) ampliação da região entre 1800 – 1500 cm^{-1} para os espectros mostrados na Figura (A). Espectros convertidos para transmitância.



Fonte: O autor.

Os espectros FTIR dos materiais híbridos (amostras 1Fe@C a 30Fe@C, Figura 10) apresentam perfil espectral semelhante àquele da amostra 0Fe@C. Porém, observam-se reduções nas intensidades relativas da banda em aproximadamente 1700 cm^{-1} atribuída a carbonila de ácidos carboxílicos (Figura 10B), evidenciada, principalmente, para as amostras de 5Fe@C a 30Fe@C. Tal redução de intensidade é acompanhada pelo surgimento de um ombro na região de 1556 cm^{-1} (indicado pela seta para cima da Figura 10B). Nos espectros ATR-FTIRv (Figura 11) também observou-se claramente a redução da intensidade da banda em 1700 cm^{-1} e o surgimento de uma nova banda em 1560 cm^{-1} (também indicada por uma seta para cima na Figura 11B). O ombro centrado entre 1550 – 1560 cm^{-1} pode ser atribuído a grupos carboxilatos. Assim, estas alterações espectrais, possivelmente, estariam associadas à interação dos íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ com grupos carboxilatos superficiais, levando à complexação dos íons metálicos no carbono hidrotérmico (NAKAMOTO, 2009).

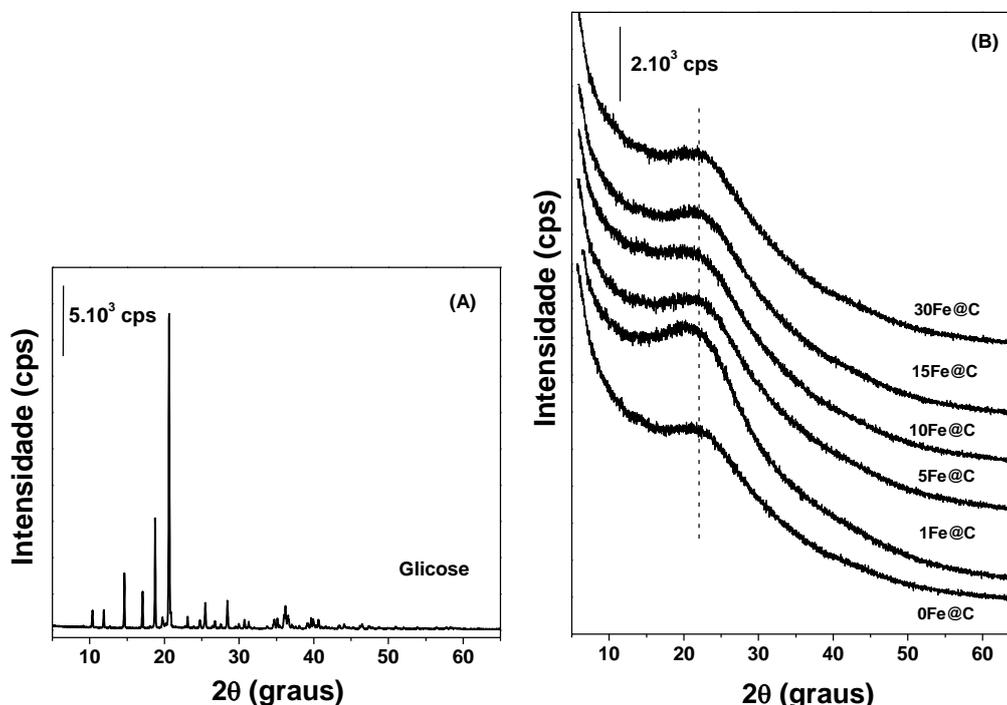
A técnica de difratometria de raios X foi usada para avaliar a organização estrutural dos materiais híbridos obtidos, bem como indicar ou não a formação de fases cristalinas associadas aos íons ferro. Os difratogramas de raios X do precursor e produtos reacionais são apresentados nas Figuras 12A e 12B, respectivamente.

Conforme descrito na secção 3.2, a glicose anidra foi utilizada como precursora de carbono nas preparações. Assim, realizou-se a medida de DRX do precursor sólido visando uma avaliação dos perfis de difração entre o precursor sólido e os produtos da carbonização. O padrão de difração da glicose é caracterizado por picos finos e de alta intensidade, sugerindo uma fase cristalina (Figura 12A). Todos os picos presentes neste difratograma podem ser indexados a D-glicose pertencente ao sistema cristalino *ortorrômbico* e grupo espacial *P212121* (PDF 00-024-1964).

Os difratogramas de raios X dos materiais híbridos são mostrados na Figura 12B. Observou-se que os perfis de difração de todas as amostras são similares apresentando apenas um pico largo de baixa intensidade centrado em aproximadamente 22° (2θ). Adotando como referência o carbono grafítico pertencente ao grupo espacial *P63/mmc* e sistema cristalino hexagonal (2H) (ICSD 187640), este apresenta um pico intenso centrado em $26,9^\circ$ (2θ) atribuído ao plano basal (002). Desta forma, o pico largo observado nos difratogramas dos carbonos hidrotérmicos pode ser atribuído a um sólido com elevado grau de desordem, ou seja, sugere à presença de carbono amorfo.

Assim, os resultados de DRX indicam que as condições hidrotérmicas utilizadas não forneceram energia suficiente para formação de um material com organização estrutural do tipo grafite ou “grafitizado”. Tal observação está de acordo com a literatura que tem registrado difratogramas de raios X de diferentes carbonos hidrotérmicos obtidos a partir de carboidratos, incluindo a glicose, e biomassa como fontes precursoras de carbono (TITIRICI, 2012; YU *et al.*, 2012; ZHAO *et al.*, 2013). Estes difratogramas também apresentam picos largos centrados entre 18 e 23° (2θ), nos quais sugerem que os materiais após carbonização hidrotérmica apresentam estruturas desordenadas similares ao carbono amorfo.

Figura 12 - Difratomogramas de raios X (DRX) da (A) glicose anidra precursora e (B) dos materiais híbridos.



Fonte: O autor.

Por outro lado, é importante comentar também que os difratogramas de raios X das amostras que contém ferro (1Fe@C a 30Fe@C) não apresentaram nenhum pico adicional que pudesse ser indexado a fases relacionadas a estes íons. Tal fato poderia estar associado a três situações distintas:

- i) íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ estariam apenas adsorvidos no material carbonáceo;
- ii) o teor de óxidos de ferro cristalinos nos materiais híbridos estaria abaixo do limite de detecção da técnica de difração de raios X;
- iii) a formação de óxidos/hidróxidos de ferro amorfos, sendo esta situação mais difícil de ocorrer devido às condições hidrotérmicas utilizadas neste trabalho, vide tabela 1 (AYYUB *et al.*, 1988; ZBORIL *et al.*, 2002).

Conforme discutido na seção 4.1, o pH do meio reacional após as diferentes carbonizações hidrotérmicas encontram-se entre 1 e 2, fato este que poderiam limitar a precipitação de (nano)partículas de óxi-hidróxido de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, privilegiando, desta forma, a adsorção de tais espécies iônicas no carbono hidrotérmico final. Assim, os resultados da difratometria de raios X são concordantes com a análise realizada a respeito da formação dos materiais nas condições experimentais utilizadas e com os espectros FTIR.

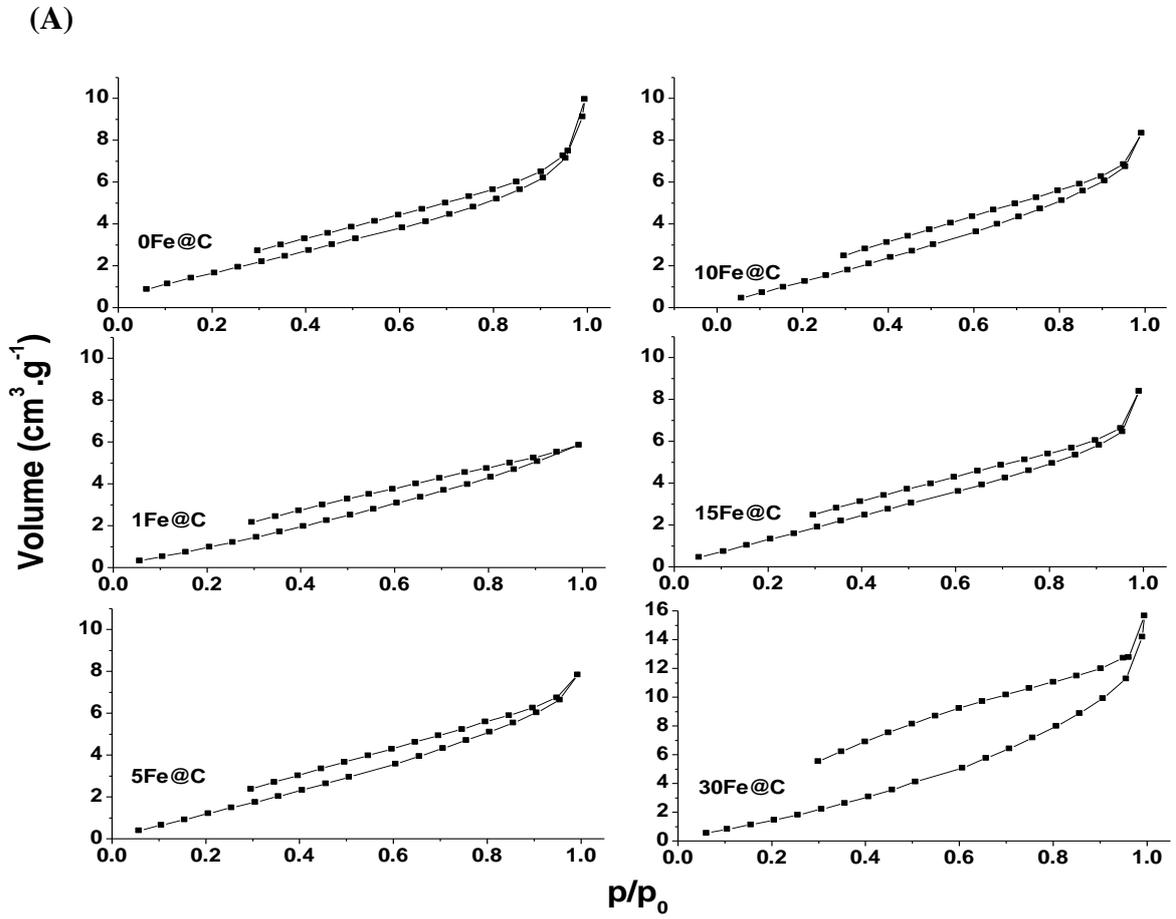
As propriedades texturais dos sólidos foram determinadas através das isotermas de adsorção e dessorção de N₂ (Figura 13A). Conforme classificação da IUPAC, as isotermas apresentam perfil característico do tipo II, excetuando-se a amostra 30Fe@C, que exibe uma combinação de isotermas do tipo II e IV (SING *et al.*, 1985; CONDON, 2006). Entretanto, destaca-se o fato das curvas de dessorção não retornar ao estágio inicial.

A diferença acentuada observada no ciclo de histerese sugere uma maior distribuição de tamanho de poros. As curvas de distribuição de tamanho de poros (Figura 13B) sugerem a presença de microporos (< 2 nm) e mesoporos (entre 2 a 50 nm). A amostra 30Fe@C destaca-se por apresentar duas regiões bastante pronunciadas indicando maior números de microporos e mesoporos em relação às outras amostras.

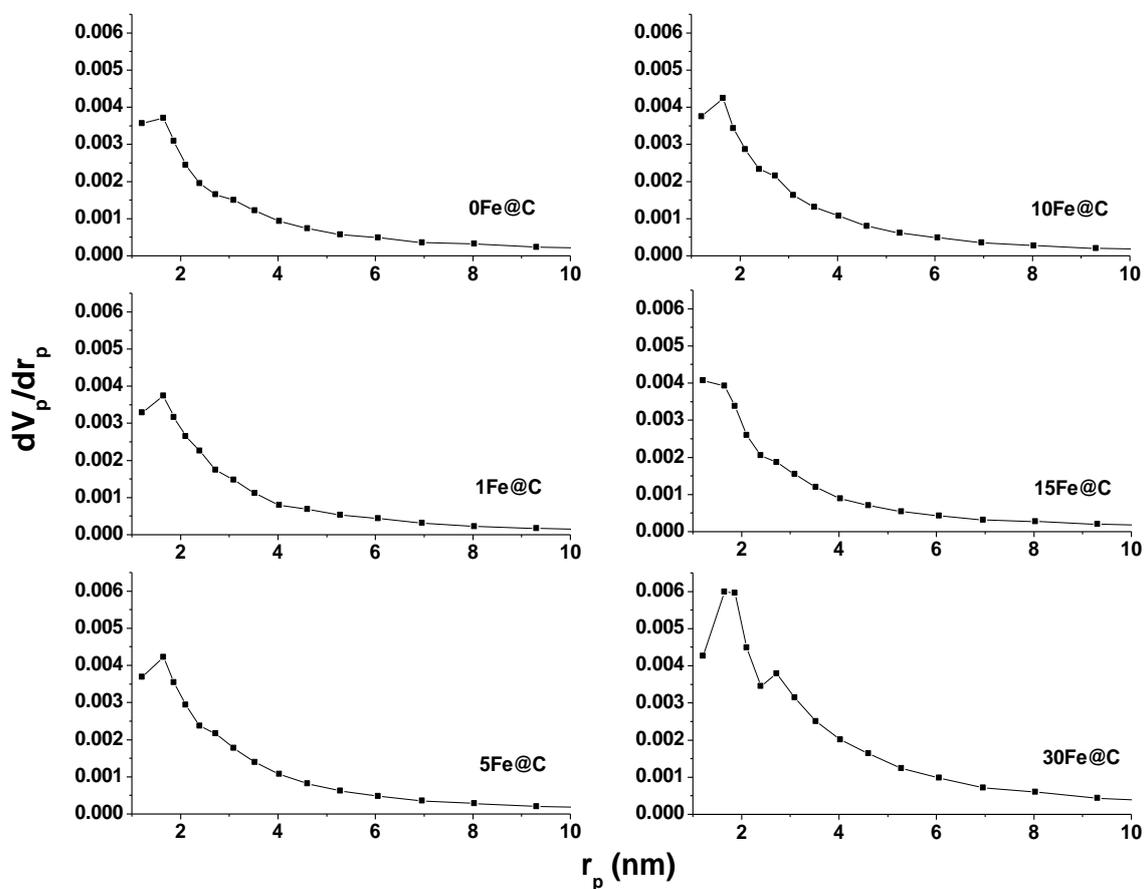
A Tabela 2 mostra os resultados da análise das propriedades texturais. De forma geral, as amostras apresentam baixo valor das áreas superficiais BET (aproximadamente 8 m².g⁻¹) destacando-se mais uma vez, a amostra 30Fe@C, na qual apresentou área de 11 m².g⁻¹. Os valores de volume total e diâmetros dos poros são apresentados na Tabela 2. Tais valores foram obtidos pelo método BJH. Os valores do volume de poros foram de aproximadamente 0,015 cm³.g⁻¹ e, valores próximos a 1,5 nm de diâmetro médio de poros foram obtidos para as amostras até 15Fe@C. Por outro lado, a amostra 30Fe@C, apresentou valores de volume e diâmetro médio dos poros tais parâmetros de 0,025 cm³.g⁻¹ e 24 nm, respectivamente.

As propriedades texturais dos materiais híbridos indicam que detritos reacionais podem ter se depositado na superfície dos sólidos ou característico do mecanismo de formação camada-por-camada desse tipo de material carbonáceo. No caso da amostra 30Fe@C, o maior teor de ferro no meio reacional conduziu à deposição de uma maior quantidade de detritos carbonáceos, tendo a ação do ferro como espaçador da estrutura, aumentando à área e o volume de poros. Diante do exposto, nota-se a influencia da concentração de espécies de ferro no meio reacional nas propriedades texturais do material híbrido.

Figura 4 - Isotermas de adsorção e dessorção em gás nitrogênio dos nanocompósitos (A) e suas respectivas curvas de distribuição de poros (B).



(B)



Fonte: O autor.

Tabela 2 - Propriedades texturais dos materiais híbridos xFe@C.

Amostras	Área Superficial ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{total} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_p (nm)
0Fe@C	8,0	0,015	1,5
1Fe@C	7,3	0,011	1,7
5Fe@C	8,3	0,014	1,5
10Fe@C	8,3	0,015	1,6
15Fe@C	8,3	0,015	1,5
30Fe@C	11,5	0,025	2,4

Fonte: O autor.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras foram obtidas conforme descrito na seção 3.4 (Figura 14). De forma geral, todas as amostras apresentaram partículas esféricas compactas com superfícies lisas e com diâmetros da ordem de poucos micrômetros: 1-7 μm . Para estimar o diâmetro médio das esferas, foram medidas em cada amostra cerca de 70 esferas a partir do conjunto de imagens de microscopia eletrônica de varredura. A Tabela 3 apresenta os valores médios obtidos. É possível observar um aumento no diâmetro médio das partículas quando a carbonização foi realizada na presença dos íons Fe^{2+} (amostras 1 a 30Fe@C) se comparado às partículas obtidas na ausência de tais íons (0Fe@C).

Tabela 3 - Tamanho médio das partículas esféricas das amostras 0, 1, 5, 10, 15 e 30 Fe@C. Resultados obtidos a partir de imagens MEV.

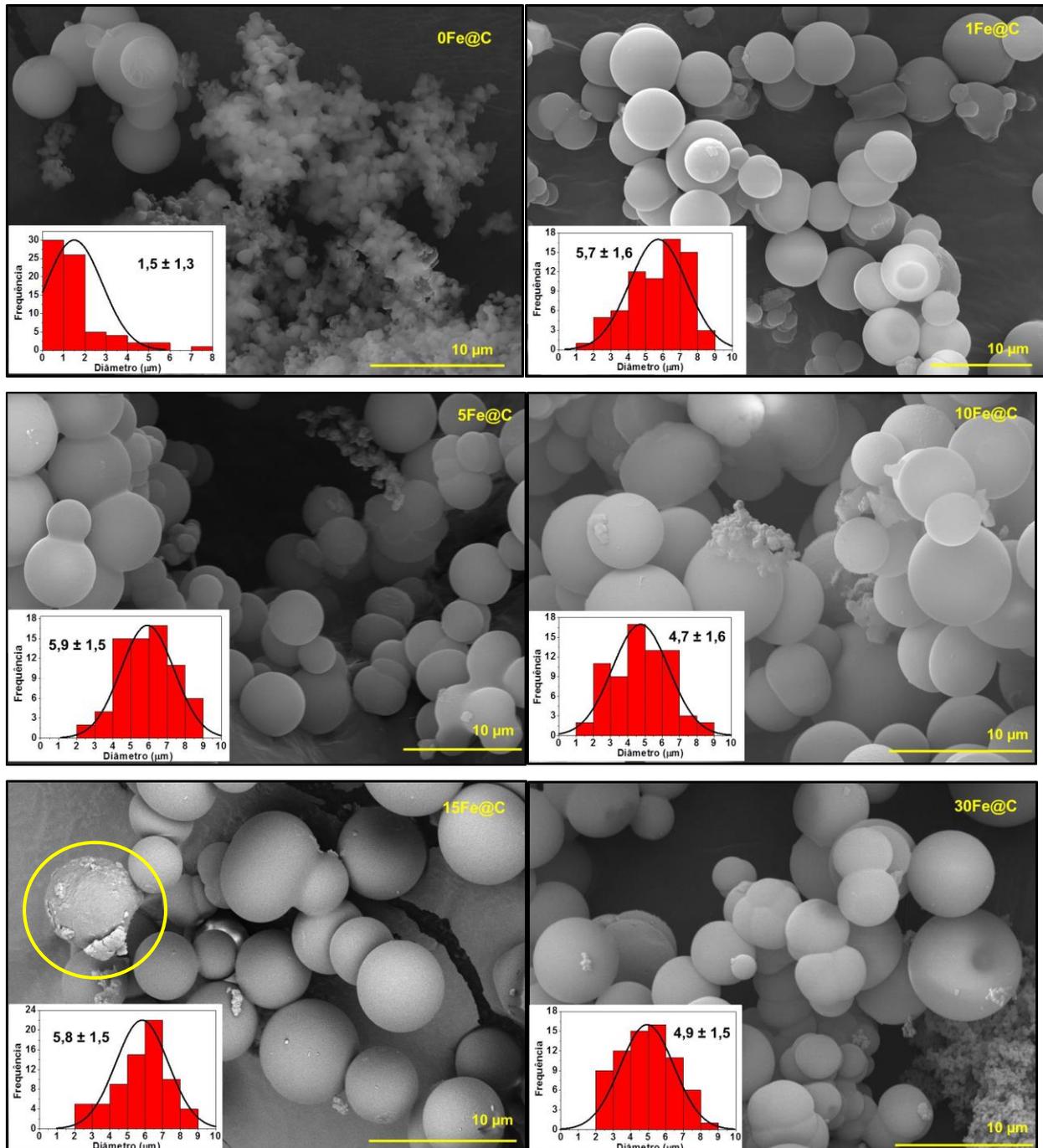
Tamanho das partículas (μm)*	
Amostra	Média
0Fe@C	1,5 \pm 1.3
1Fe@C	5,7 \pm 1.6
5Fe@C	5,9 \pm 1.5
10Fe@C	4,7 \pm 1.6
15Fe@C	5,8 \pm 1.5
30Fe@C	4,9 \pm 1.5

*Estimativa feita utilizando *software ImageJ*.

Fonte: O autor.

A literatura também mostra que esferas de carbono da ordem de poucos micrômetros são obtidas quando se realiza a carbonização hidrotérmica da glicose, assim como de outros carboidratos como, por exemplo, amido, celulose, sacarose entre outros (FALCO *et al.*, 2011; TITIRICI *et al.*, 2012; ROMERO-ANAYA *et al.*, 2014). Na amostra 0Fe@C é possível observar regiões com aglomerados de partículas. Este fato provavelmente, seria devido às condições reacionais empregadas tais como tempo de reação ou até mesmo a temperatura que não foram suficientes para uma completa carbonização.

Figura 5 - Imagens MEV e curvas de distribuição de tamanho das amostras 0, 1, 5, 10, 15 e 30 Fe@C.



Fonte: O autor.

Ainda, além do maior tamanho médio das partículas obtidas na presença do metal, estas também apresentaram uma distribuição de tamanho mais uniforme. Tal fato poderia estar associado à presença do metal, que por sua vez, agiria como um catalisador do processo de desidratação da glicose conforme sugerido por Yu *et.al.* (2010), ou seja, influenciaria na cinética da reação. Quando os íons de metais de transição são adicionados ao meio reacional da carbonização hidrotérmica, materiais híbridos são produzidos, resultando desta forma em íons Fe^{2+}/Fe^{3+} e/ou nanopartículas de óxido/hidróxido do metal encapsulados/adsorvidos a superfície do material carbonizado final.

Assim, (nano)partículas Fe_xO_y e/ou íons combinam-se com pequenas partículas coloidais carbonáceas através de interações com os grupos funcionais de superfície se auto-organizando camada-por-camada levando à formação dos materiais híbridos. Contudo, o mecanismo que leva à formação de partículas esféricas a partir da carbonização hidrotérmica destes precursores ainda não está completamente elucidado. O ponto comum do processo seria que estas partículas são formadas através da auto-organização de nanopartículas de carbono camada-por-camada sobre um núcleo carbonáceo esférico inicial, conforme indicado na imagem das amostras 15Fe@C (YU *et al.*, 2010).

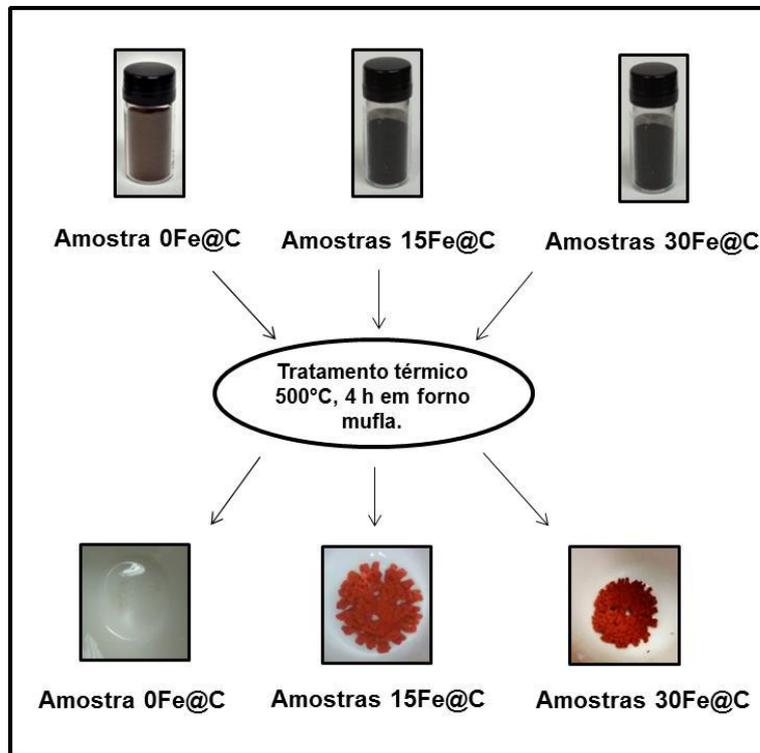
4.3 Estudo do teor de ferro nos materiais híbrido

Para as análises dos teores de ferro nos materiais híbridos foram empregadas às técnicas de determinação do teor de “cinzas” por tratamento térmico, espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS), no modo espectral e mapeamento elementar, acoplada ao microscópio eletrônico de varredura, espectroscopia de absorção atômica com atomização por chama (FAAS) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

Visando determinar o teor de resíduo sólido (cinzas) nos materiais híbridos foram realizados experimentos de tratamento térmico a 500 °C por 4 h em atmosfera de ar sintético com aproximadamente 1,0000 g das amostras 0Fe@C, 15Fe@C e 30@Fe em forno mufla conforme descrito na seção 3.3. A Figura 15 mostra imagens das amostras e interior dos cadinhos de porcelana após os tratamentos térmicos. Verifica-se claramente a formação de um resíduo vermelho-alaranjado para as amostras 15Fe@C e 30Fe@C, enquanto, praticamente, não foi observado resíduo para a amostra 0Fe@C. A porcentagem de resíduo (“cinzas”) para ambas as amostras foi da ordem de 0,3 %.

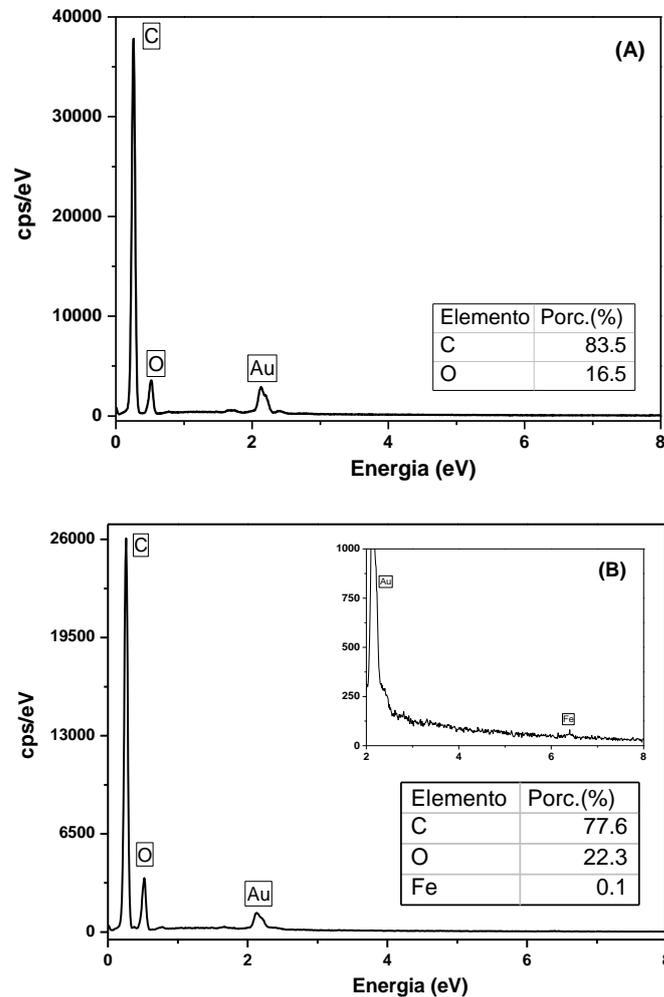
Também fez-se uso do EDS devido à capacidade desta técnica em distinguir energias de fótons de raios X emitidos pelos diferentes elementos presentes na amostra quando interagem com o feixe primário. Assim, tal técnica pode ser utilizada para a avaliação da distribuição espacial do ferro nas amostras, assim como, realizar sua semi-quantificação. Para estas análises, utilizaram-se as amostras 0Fe@C (preparada na ausência de íons ferro) e 30Fe@C (Figuras 16).

Figura 6 - Fotografias das amostras 0Fe@C, 15Fe@C e 30Fe@C e dos interiores dos cadinhos de porcelana após os tratamentos térmicos a 500°C por 4 h em atmosfera de ar estático.



Fonte: O autor.

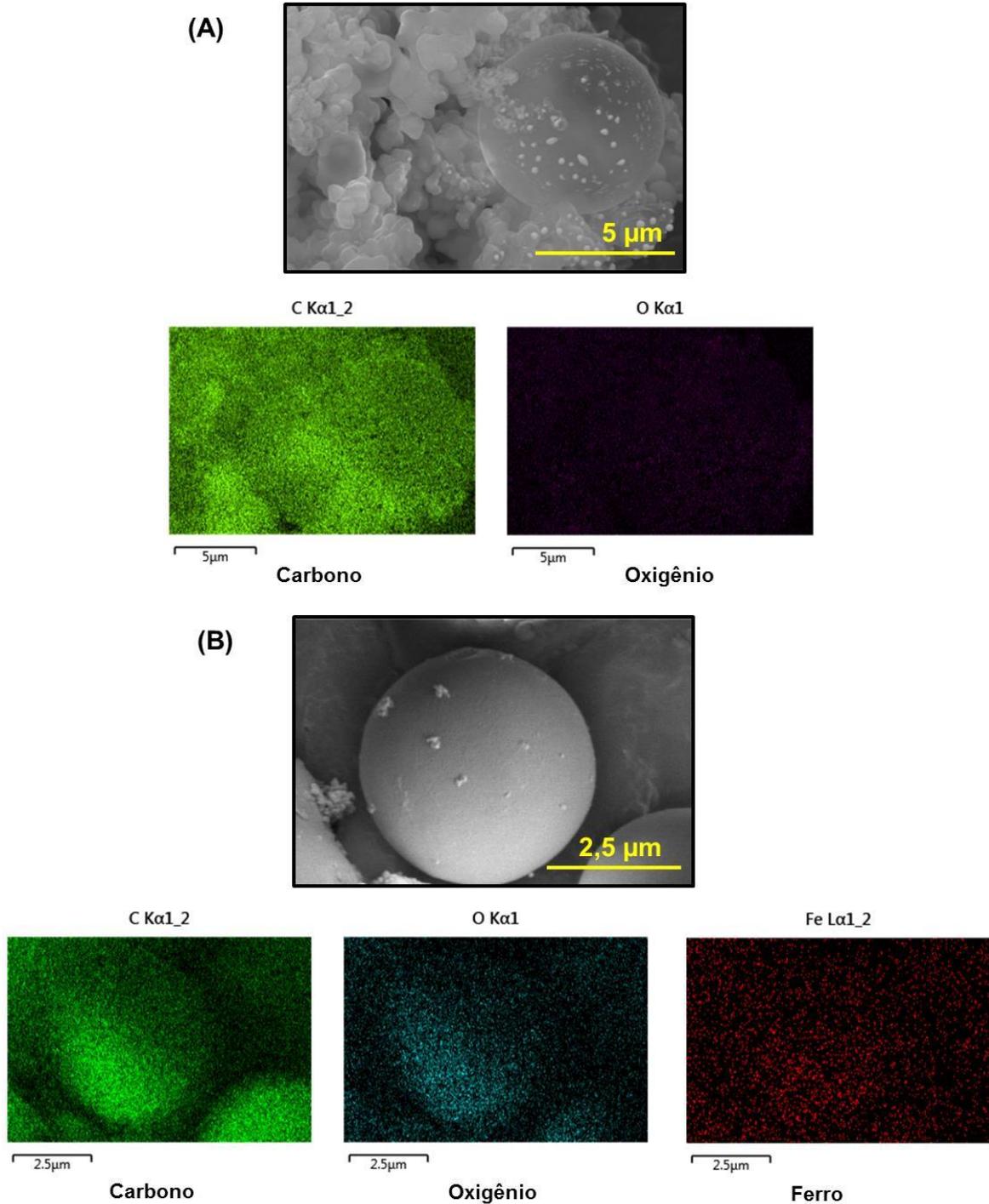
Figura 7 - Espectro EDS e determinação semi-quantitativa para as amostras (A) 0Fe@C e (B) 30Fe@C.



Fonte: O autor.

A concentração relativa dos íons ferro em todas as medidas realizadas na amostra 30Fe@C indicada pela análise EDS foi menor que 1%. Figura 16 B mostra o espectro EDS representativo para a amostra 30Fe@C. Com relação aos teores de C e O, verifica-se uma redução de 83,9 para 77,6 % para o carbono e uma aumento de 16,0 para 22,3 % para o oxigênio para as amostras 0Fe@C e 30Fe@C, respectivamente. Porém, razão molar O/C permanece praticamente constante, sendo de 0,14 para a amostra 0Fe@C e 0,12 para amostra 30Fe@C. Por outro lado, verifica-se através do mapeamento elementar (Figura 17) uma distribuição espacial uniforme para todos os elementos, não sendo detectada segregação de fases.

Figura 8 - Mapeamento elemental para carbono, oxigênio e ferro (A) 0Fe@C e (B) 30Fe@C e imagens MEV das regiões mapeadas.



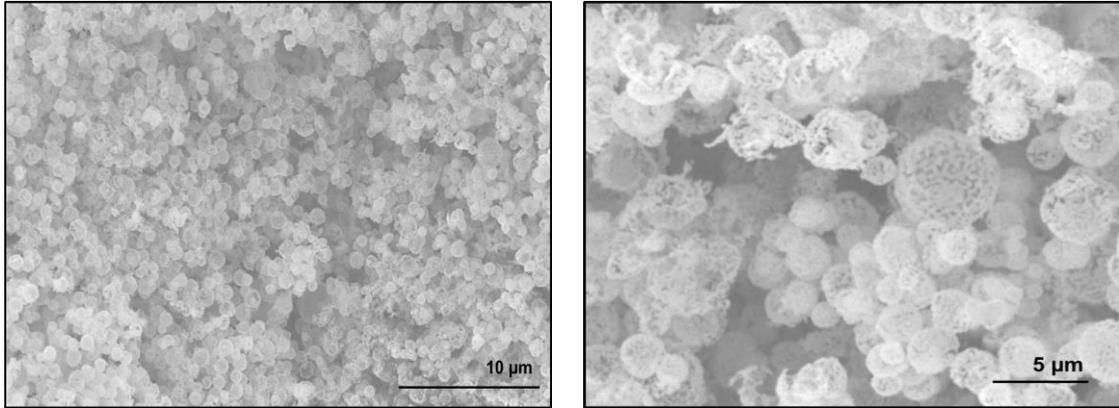
Fonte: O autor.

A avaliação da razão molar O/C obtida pela análise elementar CHN da amostra 0Fe@C (0,34) foi bastante distinta da razão obtida através da análise EDS (0,14). Tal observação seria devido ao fato que na análise elementar maior quantidade de amostra é analisada, enquanto na análise de dispersão de raios X com resolução espacial, avalia-se a composição de apenas uma partícula. Adicionalmente, na análise por EDS apenas parte da partícula é analisada devido à profundidade atingida pelo feixe ser da ordem de poucos nanômetros, sugerindo assim que tais partículas poderiam ter composições distintas na superfície e no centro da esfera carbonácea. A literatura tem mostrado que as partículas de carbono hidrotérmico possuem centro hidrofóbico e superfície hidrofílica, apresentando maior concentração de funções químicas oxigenadas. (CUI *et al.*, 2006; SEVILLA, M.; FUERTES, 2009; HU *et al.*, 2010; ZHOU *et al.*, 2014).

Assim, o baixo teor de ferro indicado para a amostra 30Fe@C através da análise EDS sugere a presença deste elemento adsorvida na superfície externa das partículas carbonáceas esféricas na forma de íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Tais informações são concordantes com os espectros de FTIR (Figura 10), na qual não indicaram a presença de modos vibracionais Fe-O.

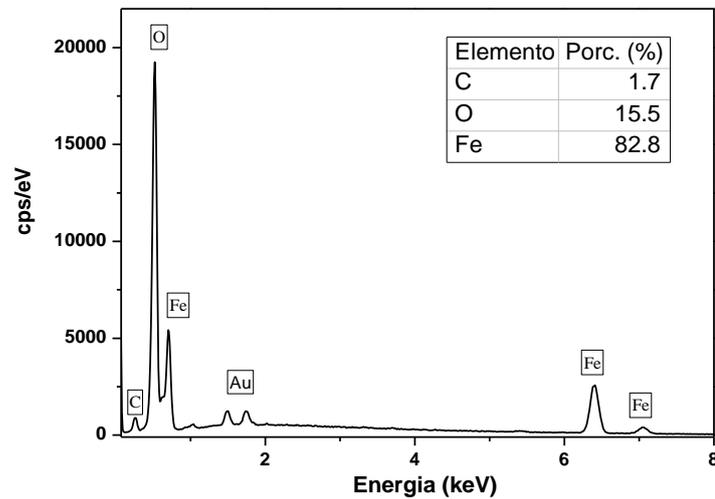
Ademais, através das imagens MEV para os resíduos do tratamento térmico da amostra 30Fe@C foi possível constatar a formação de esferas ocas (Figura 18). Para averiguar a formação do óxido de ferro foram realizadas análises de EDS e mapas elementares. As análises semi-quantitativas através do espectro EDS (Figura 19) indicaram alta porcentagem em massa para ferro e oxigênio, sugerindo a formação de tal óxido. Ainda, os mapas elementares indicaram uma distribuição uniforme de ferro e oxigênio por toda a amostra (Figura 20). A formação de esferas ocas do óxido metálico sugere um efeito *template* das esferas de carbono. Tais esferas são formadas pela conectividade de distintas nanopartículas do óxido.

Figura 18 - Imagens MEV mostrando esferas ocas presentes no resíduo do tratamento térmico da amostra 30Fe@C sob fluxo de ar sintético (temperatura de aquecimento 950°C).



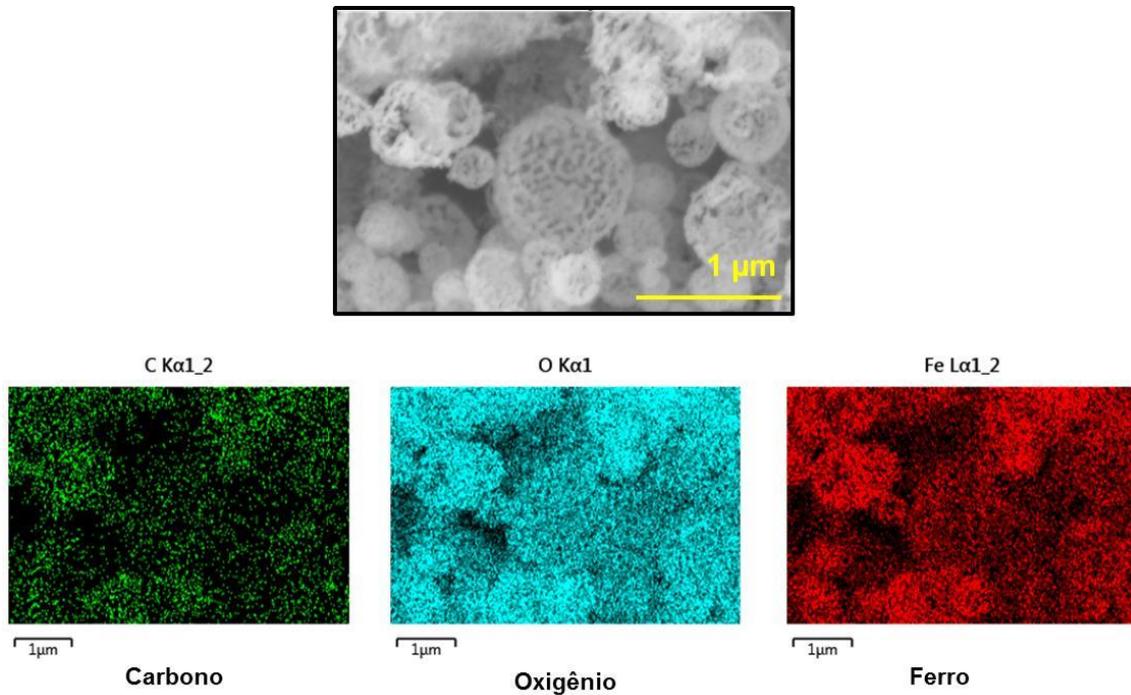
Fonte: O autor.

Figura 19 - Espectros EDS e determinação semi-quantitativa para carbono, oxigênio e ferro das esferas ocas presentes no resíduo do tratamento térmico sob fluxo de ar sintético da amostra 30Fe@C.



Fonte: O autor.

Figura 20 - Mapeamento elemental para carbono, oxigênio e ferro do resíduo do tratamento térmico sob fluxo de ar sintético (temperatura de aquecimento 950°C).



Fonte: O autor.

Portanto, a avaliação feita a partir dos espectros EDS dos materiais híbridos indicou que o aumento da concentração de ferro no meio reacional não leva a aumentos expressivos de tal elemento na amostra final. As concentrações dos íons ferro seriam inferiores a 1 %. Provavelmente, tal comportamento observado seria devido ao ambiente químico na qual ocorreram as reações de carbonização hidrotérmica envolvendo a glicose e o sulfato de ferro (II) e amônio, onde o pH final da reação ficou abaixo ou próximo 2 e, desta forma, não favoreceria a formação de nanopartículas de óxido/hidróxido de ferro. Entretanto, tal condição favoreceria, em maior parte, a adsorção de íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ no carbono hidrotérmico através da interação com funções químicas oxigenadas, por exemplo, ácidos carboxílicos, conforme discutido nas seções 4.1 e 4.2.

Para determinar as concentrações reais de ferro nos diferentes materiais híbridos, estes foram digeridos em $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ e o resíduo da digestão submetido à análise de espectroscopia de absorção atômica com atomização por chama (FAAS). Tais resultados estão descritos na Tabela 4.

Verificou-se que o teor de ferro é inferior a 0,11% (m/m), sendo a amostra 30Fe@C apresentou maior concentração de Fe. O teor de ferro obtido pela análise de FAAS vem a confirmar o resultado obtido pela análise semi-quantitativa de tal elemento, obtido através do espectro EDS de tal amostra.

Tabela 4 - Concentração do elemento ferro nos materiais híbridos preparados por carbonização hidrotérmica.

Teor de Ferro	
Amostra	Concentração*(%)
1Fe@C	0,017
5Fe@C	0,039
10Fe@C	0,058
15Fe@C	0,069
30Fe@C	0,11

*Análise obtida por espectroscopia de absorção atômica.

Fonte: O autor.

As medidas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) da amostra 30Fe@C foram realizadas para se avaliar o estado de oxidação das espécies ferro presentes no material híbrido, bem como determinar sua quantificação superficial. A Figura 21 apresenta os espectros XPS e a Tabela 5 mostra os resultados da análise elementar dos espectros, respectivamente. Os resultados demonstram que o sólido contém elementos Fe, O e C. Os teores de ferro e de carbono determinadas a partir dos espectros XPS, expressos em %, foram usados para calcular a razão de Fe/C.

Os valores de energia de ligação obtidos para as linhas de C 1s foram 287,9, 286,7 285,3 e 284,5 eV. A energia de ligação em 287,9 eV está associada com as funções químicas COOH/COOR de ácidos carboxílicos, ésteres ou lactonas. A ligação C = O de grupos carbonila são detectados, em cerca de 286,7 eV. A energia de ligação em torno de 285,3 eV foi atribuída a C-H alifático, C-O em álcoois, fenóis e éteres. O CH_x, C-C/C = C de grupos alifáticos/aromáticos de carbono são observados em cerca de 284,5 eV (OKPALUGO *et al.*, 2005; REICHE *et al.*, 2014). Estes resultados ilustram a abundância de grupos oxigenados sobre a superfície do sólido, conforme previamente sugerido a partir das análises de ATR-FTIR.

Tabela 5 - Energias de ligação dadas em eV dos elétrons internos do amostra 30Fe@C. Os valores entre parênteses são a percentagem estimada de cada contribuição.

C1s (eV)	O1s (eV)	Fe2p (eV)
		711,5 (9)
	531,1 (85)	714,0 (21)
287,9 (24)	531,6 (15)	715,1 (5)
285,3 (21)	533,2 (84)	716,2 (20)
286,7 (32)	534,0 (12)	715,2 (10)
284,5 (21)	534,3 (6)	719,0 (3)
		720,0 (17)
		729,8 (14)

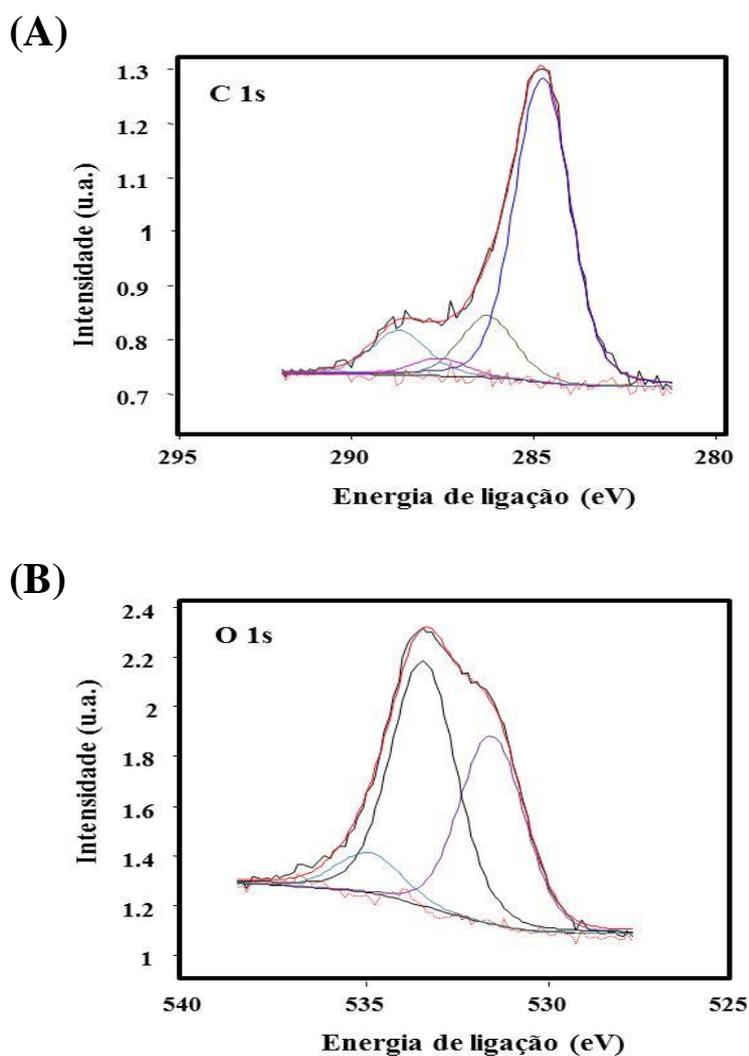
Fonte: O autor.

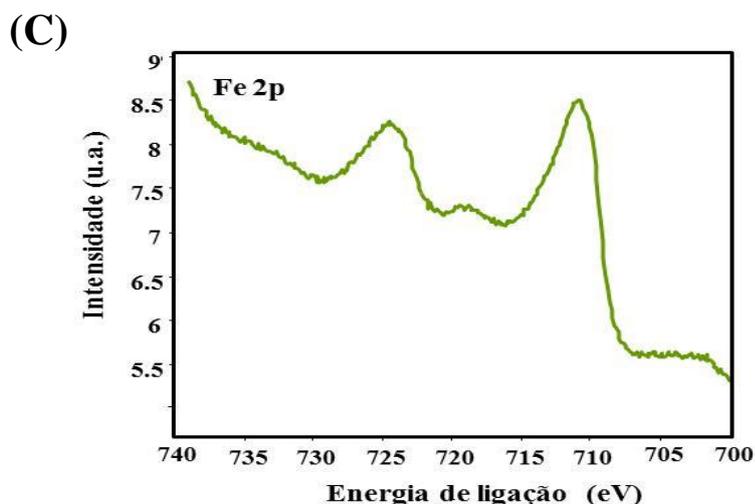
Quanto à natureza dos grupos oxigenados presentes na superfície do material 30@Fe, a espécie O1s observada no intervalo 531,2 - 531,6 eV pode ser atribuída à ligação dupla do oxigênio em baixas energias de ligação, correspondendo à carbonila de quinona (ciclohexanodiona) e C-OH. Por outro lado, para energias mais elevadas 533 - 534 eV atribuiu-se aos grupos oxigenados C-O-C. Além disso, picos com energias superiores a 534,6 eV foram atribuídos a água adsorvida ou oxigênio (GROSVENOR *et al.*, 2004). Tais

atribuições estão de acordo com os resultados anteriores relatados para materiais à base de carbono (XIE; SHERWOOD, 1990; GROSVENOR *et al.*, 2004; REICHE *et al.*, 2014).

Óxidos de ferro na forma de *bulk* possuem Fe 2p_{1/2} de alto spin com energia de ligação de aproximadamente 724,5 - 725 eV atribuída a Fe (III), enquanto que a energia de ligação 2p_{3/2} está centrada em cerca de 711 - 711,5 eV (FUJII *et al.*, 1999; REICHE *et al.*, 2014). Estes valores estariam associados às fases α -Fe₂O₃ e FeOOH (FUJII *et al.*, 1999). O pico entre 714 e 720 eV, pode ser atribuído aos íons Fe (II) em estrutura octaédrica como nas fases γ -Fe₂O₃ e Fe₃O₄.

Figura 21 – Espectros XPS da amostra 30Fe@C : (A) C1s (B) O1s e (C) Fe2p.





Fonte: O autor.

Os resultados de XPS da amostra 30Fe@C corroboram com aqueles observados na literatura. A quantificação das contribuições do valor nominal das espécies Fe (II) e Fe (III) foi realizada através da deconvolução dos picos. Diferentes fases do *bulk* são observadas em valores de energia de ligação para Fe 2p_{3/2} considerando os dois picos em 711,5 e 714 eV, nos quais são atribuídos a Fe (III) e Fe (II), respectivamente (REICHE *et al.*, 2014). Vários picos são também detectados em cerca de 715 - 729 eV. A contribuição de cada pico no sinal de ferro total é de quase 100 %.

A porcentagem nominal de espécies Fe (II) calculada a partir dos espectros XPS foi 57 % da carga total de ferro. Este valor é consistente com observações anteriores em óxidos de ferro altamente dispersos que interagem diretamente com o suporte (FUJII *et al.*, 1999). Além disso, a porcentagem atômica superficial de Fe (III) sobre o sólido também foi elevada, indicando uma alta carga de espécies ferro sobre a superfície de carbono. A relação atômica de Fe/C na superfície foi de 0,023, enquanto que a razão atômica de Fe/O é 0,017, isto confirma as concentrações elevadas destas espécies na superfície do sólido.

Os resultados de XPS corroboram com o fato de que a superfície é composta principalmente de ferro e carbono, como sugerido anteriormente através da análise de MEV-EDS.

4.4 Avaliação da atividade catalítica na acetilação do glicerol com ácido acético

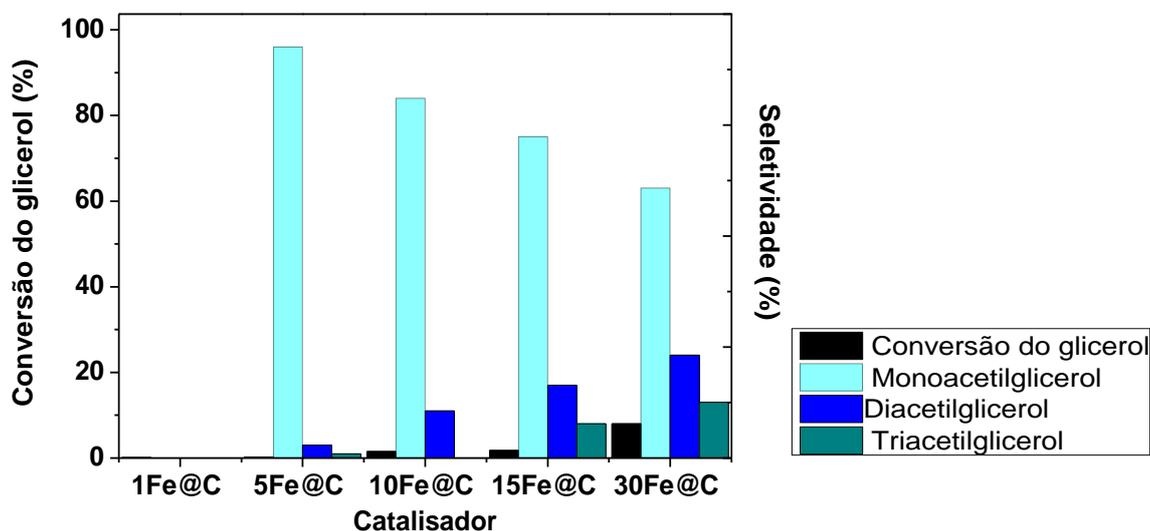
4.4.1 Desempenho catalítico

O desempenho catalítico dos materiais híbridos foi avaliado na reação de acetilação do glicerol com ácido acético. As reações foram conduzidas a 80, 100 e 120 °C, com relações molares ácido acético/glicerol de 3:1, 6:1 e 9:1. Uma avaliação sistemática das massas de catalisador, por exemplo, utilizando-se 25, 50, 75, 100 mg também foi conduzida.

A amostra 0Fe@C não apresentou atividade catalítica, uma vez que a mesma é isenta de metal e seu constituinte principal, carbono, é inativo na reação proposta. Conforme discutido previamente na seção 4.2 a carbonização hidrotérmica da glicose conduz a formação de um material carbonáceo amorfo, no qual possui grupos funcionais tais como ácidos carboxílicos, álcoois, cetonas, entre outros (TITIRICI *et al.*, 2006; YU *et al.*, 2010; KANG *et al.*, 2013; WU *et al.*, 2015). Estes grupos funcionais por sua vez podem interagir com os íons Fe^{2+} ou Fe^{3+} , via interações químicas com a “complexação”.

Entretanto, a conversão de glicerol é negligenciável para amostras que foram preparadas em meio reacional, com menor teor de ferro (1Fe@C e 5Fe@C) (Figura 22). Para as amostras 10Fe@C e 15Fe@C não há ocorrência de alterações significativas na conversão do glicerol. Tal valor foi de 3 %.

Figura 22 - Desempenho catalítico dos materiais híbridos na reação de acetilação do glicerol com ácido acético. As condições reacionais para cada ensaio: razão molar ácido acético/glicerol 3:1, massa do catalisador 75 mg, temperatura 80 °C e 24 h de reação.



Fonte: O autor.

As propriedades texturais avaliadas (item 4.3) tais como área superficial específica, volume total de poros e microporos não variaram, consideravelmente, e estes parâmetros apresentam valores baixos; isto sugere que a evolução da reação não é medida pela superfície. Assim, a baixa conversão das amostras 1Fe@C a 15Fe@C, poderia ser causado pela lixiviação das espécies de ferro, com o decorrer das reações. Além disso, a quantidade de ferro nas amostras 1Fe@C a 15Fe@C encontra-se no intervalo de 0,017 a 0,069 %, o qual foi considerado muito baixo para promover a conversão. Por outro lado, a amostra 30Fe@C apresenta melhor conversão de glicerol (cerca de 8 %, sob as condições propostas) ao longo de 24 h de reação. O acompanhamento da reação até 96 h revela que a conversão de glicerol atinge 20 % (Tabela 6).

Tabela 6 - Condições reacionais utilizadas para a acetilação glicerol com ácido acético utilizando como catalisador a amostra 30Fe@C. Todas as reações foram acompanhadas por 96 h.

Teste	Massa (mg)	Razão molar ácido acético/glicerol	Temperatura (°C)	Conversão do glicerol (%)	Distribuição de produtos (%)		
					MAG ^a	DAG ^b	TAG ^c
1	75	3:1	80	20	30	25	45
2	75	6:1	100	22	28	22	50
3	75	9:1	120	25	27	24	49
4	100	3:1	80	19	38	41	21
5	50	3:1	80	13	45	38	17
6	25	3:1	80	5	35	36	20

^aMonoacetilglicerol.

^bDiacetilglicerol.

^cTriacetilglicerol.

Fonte: O autor.

Os principais produtos formados nas reações envolvendo todos os catalisadores foram monoacetilglicerol (MAG), diacetilglicerol (DAG) e triacetilglicerol (TAG), praticamente com ausência de subprodutos. Os resultados da seletividade para os principais produtos formados com os diferentes catalisadores também são mostrados na Figura 22.

A distribuição dos produtos nas reações utilizando-se 1Fe@C e 5Fe@C é insignificante, devido ao seu baixo nível de conversão de glicerol. Ao analisar os resultados de seletividade para a amostra 10Fe@C, verificou-se que a mesma é seletiva para monoacetilglicerol (MAG) e diacetilglicerol (DAG) e para as demais reações utilizando-se 15Fe@C e 30Fe@C são seletivas para os três principais produtos: monoacetilglicerol (MAG), diacetilglicerol (DAG) e triacetilglicerol (TAG). Contudo, comparativamente tais resultados sugerem maior para MAG e menor para DAG e TAG para as reações conduzidas com 30Fe@C nas primeiras 24 h a 80 °C (Figura 22) .

Pagliario *et al.* (2007) e Kotwal *et al.* (2011) sugeriram que a esterificação(acetilação) do glicerol com ácido acético tem início com o ataque iônico do grupo hidroxila do glicerol na carbonila do ácido acético e a formação de um intermediário acílio, sendo esta a etapa determinante para a definição da reação de acetilação (PAGLIARO *et al.*, 2007; KHAYOON, M S; HAMEED, 2011). O complexo sítio ácido-ácido acético poderia facilitar a aproximação de moléculas de glicerol melhor do que outras moléculas de ácido acético. Na segunda etapa da reação, tal complexo poderia ser susceptível a múltiplos ataques nucleofílicos dos grupos hidroxila do glicerol formando monoacetilglicerol (MAG), (PAGLIARO *et al.*, 2007; KOTWAL *et al.*, 2011).

Por outro lado, energeticamente o processo de formação de diacetilglicerol (DAG) e triacetilglicerol (TAG) é menos favorável do que acetilações adicionais devido à maior estabilidade do intermediário formado (KOTWAL *et al.*, 2011).

4.4.2 Efeito da massa, temperatura e razão molar de ácido acético/glicerol

A conversão do glicerol aumentou quando utilizou-se a amostra 30Fe@C na reação, comparada com as demais amostras. Assim, realizaram-se estudos da variação da massa do catalisador, temperatura de reação e razão molar de ácido acético/glicerol para tal amostra (Tabela 6).

Para demonstrar o efeito de massa do catalisador foram realizados experimentos nos quais tal parâmetro variou entre 25 e 100 mg. Verificou-se que a conversão do glicerol foi de 20 %, quando 75 mg de catalisador foi utilizado (Tabela 6, teste 1), mantendo-se a temperatura a 80 °C e razão molar ácido/acético glicerol de 3:1. A redução da massa para 25 e 50 mg (Tabela 6, testes 5 e 6) conduziu a uma forte redução na conversão do glicerol para 5 e 13 %, respectivamente. Por outro lado, o aumento de massa para 100 mg (Tabela 6, teste 4) manteve-se praticamente inalterado tal parâmetro. Do ponto de vista da seletividade, verificou-se que quando 75 mg de catalisador foi utilizado, mantendo-se constante os demais parâmetros reacionais, a seletividade para TAG foi superior para MAG e DAG, individualmente (Tabela 6, teste 1). Porém, o comportamento contrário foi observado para as demais reações (Tabela 6, testes 4, 5 e 6), ou seja, maior seletividade para MAG e DAG, individualmente, com quantidades mínimas de TAG.

Os efeitos da temperatura (no intervalo de 80 a 120 °C) e da razão ácido acético-glicerol (3:1 a 9:1) também foram estudados para a reação teste (Tabela 6). Reações de esterificação são endotérmicas e, por esta razão, poderia se esperar um aumento da conversão do glicerol com o aumento da temperatura reacional. Contudo, verificou que a conversão aumentou apenas de 20 para 22 % quando a temperatura aumentou de 80 para 100 °C (Tabela 6, testes 1 e 2). Adicionalmente, o aumento da temperatura para 120 °C (Tabela 6, teste 3) possibilitou apenas um leve aumento na conversão do glicerol para 25 %. Tais resultados indicaram que a conversão não aumentou, progressivamente, com o aumento da temperatura. Isto sugere que houve o consumo total dos sítios ativos disponíveis do catalisador, sejam estes presentes na superfície ou interior das partículas. Outra possibilidade seria que o calor fornecido privilegiaria a formação de outros produtos. Em contraposição, quando se analisa os produtos formados (MAG, DAG e TAG), verifica-se que o teor de TAG foi superior àqueles de MAG e DAG. Entretanto, a seletividade para TAG tende a ser menor para temperaturas menores.

Assim, os resultados indicam que a seletividade da reação é dependente da temperatura, o que explicaria formação de monoacetilglicerol (MAG), em temperaturas baixas e períodos de 3 horas de reação (KANG *et al.*, 2013). À medida que a acetilação de glicerol ocorre tanto nas hidroxilas terminais quanto na hidroxila central, na primeira etapa da reação, a formação de isômeros monoacetilglicerol (mono-1-acetil-glicerol ou mono-2-acetil-glicerol) é provável. O aumento da temperatura para 120 °C, conforme já descrito, eleva a seletividade para TAG e oligômeros. Este fato está de acordo com as observações que temperaturas maiores favorecem a formação de acetatos de glicerol, de maior massa molar (DAG e TAG) devido à protonação dos grupos hidroxilas remanescentes da molécula de glicerol; este último composto seria impedido por efeito estérico em temperaturas menores ou então devido a interações com sítios ativos do catalisador (PAGLIARO *et al.*, 2007; KHAYOON, M S; HAMEED, 2011).

A influência da razão molar de ácido acético/glicerol sobre o desempenho catalítico da amostra 30Fe@C indica que o aumento da razão molar também não produz aumentos significativos de conversão. Esperou-se que o excesso de ácido acético utilizado na reação de acetilação pudesse aumentar a concentração do agente de acetilação e diminuir o tempo necessário para atingir o equilíbrio de reação e, conseqüentemente, haveria um aumento na conversão. A razão molar ácido acético/glicerol igual a 9 (Tabela 6, teste 3) indica que a reação deste é mais sensível a temperatura do que a concentração de reagentes. Entretanto, nas reações conduzidas neste trabalho há uma menor quantidade de moléculas de glicerol para se transformada e a conversão não aumenta na mesma forma do aumento da razão ácido acéticos/glicerol, ao contrário do observado por Khayoon *et al.* (2011) no qual observaram um aumento importante da conversão para razões ácido acético/glicerol acima de 8:1.

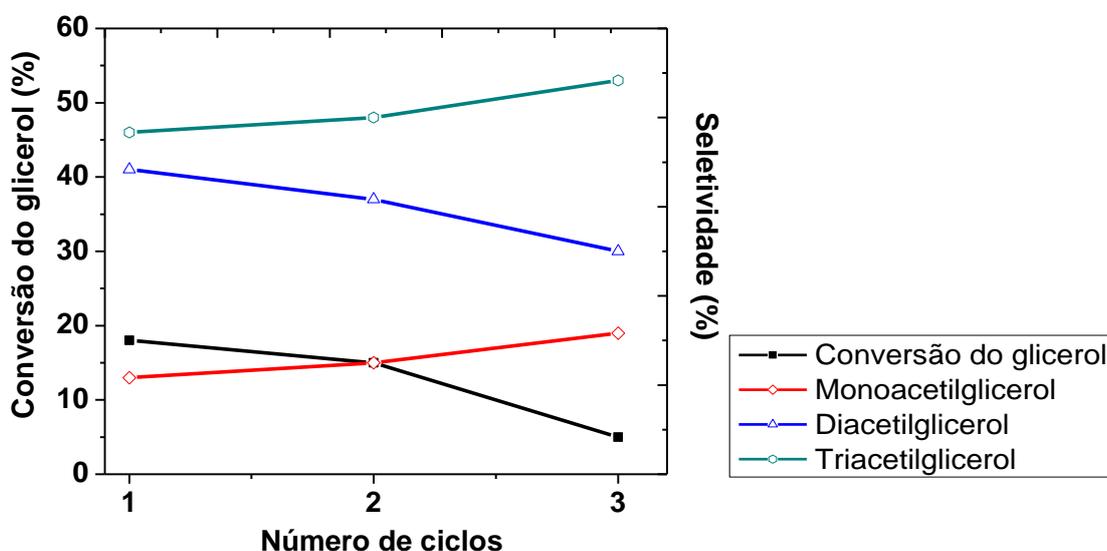
A seletividade para monoacetilglicerol (MAG) também sofre diminuição marginal quanto se aumenta o teor triacetilglicerol (TAG). Outros estudos conduzidos com catalisadores à base de Fe para a reação de esterificação do glicerol exibem os mesmos efeitos; porém, este comportamento não é evidente quando a razão molar de glicerol é baixa (KHAYOON, M S; HAMEED, 2011).

Com relação ao catalisador, não somente as características texturais observadas (baixo valor de área superficial, volume e diâmetro de poro) podem ser atribuídas diretamente às suas baixas conversões. Assim, a atividade catalítica depende também da presença de espécies ferro e sua quantidade; ou seja, a massa de catalisador tem um efeito mais importante sobre a conversão e os produtos formados que os outros parâmetros. Portanto, as melhores condições de reação são: massa do catalisador de 75 mg, temperatura de 80 °C, e razão molar de ácido acético/glicerol de 3, cujas condições também não mostram desativação para a amostra 30Fe@C.

Experimentos visando avaliar a lixiviação da fase ativa no catalisador 30Fe@C foram conduzidos nas melhores condições acima mencionadas para 96 h de reação. O catalisador foi agitado durante toda reação, e, posteriormente, o catalisador foi removido do meio reacional. No entanto, prosseguiu-se com a reação de esterificação com o filtrado. Não se observou variação na concentração dos produtos, mostrando que a lixiviação do ferro não pode catalisar homogeneamente tal reação.

A reutilização do catalisador também foi avaliada (Figura 22). O catalisador é separado no final de cada teste e reutilizado em ciclos consecutivos sem qualquer lavagem ou ativação.

Figura 23 - Estudo da reutilização do catalisador 30Fe@C em até três ciclos na reação de acetilação do glicerol com ácido acético. As condições reacionais para cada ciclo: razão molar ácido acético/glicerol 3:1, massa de catalisador 75 mg, temperatura 80 °C e tempo de 24 h.



Fonte: O autor.

No primeiro reuso do catalisador a reação procede sem declínio significativo da sua atividade inicial. No ciclo seguinte, a conversão tem uma leve redução na conversão, entretanto, conserva à sua atividade. De maneira similar, a formação dos produtos di- e triacetilglicerol tem um aumento perceptível com seletividade de até 30%. Por outro lado, no terceiro ciclo há uma perda da atividade catalítica, provavelmente, pelo efeito de lixiviação do Fe na amostra. Assim, uma perda substancial na concentração de espécies de ferro deve ocorrer, quando esse material é aplicado no segundo ciclo de reação.

5. CONCLUSÃO

A carbonização hidrotérmica em condições moderadas (180 °C em 24 h) realizada em uma única etapa mostrou-se uma metodologia eficaz na preparação de materiais híbridos à base de ferro-carbono utilizando com percussores glicose e sal de ferro (sulfato de ferro amoniacal). Tais materiais híbridos foram caracterizados quanto à composição química, estrutura, morfologia e textura.

A análise composicional dos materiais preparados revelou a presença dos elementos C, H, O e Fe. A difração de raios -X dos materiais híbridos indicou que estes apresentam uma estrutura típica de carbono amorfo. As análises de espectroscopia na região do infravermelho e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X forneceram informação sobre os grupos funcionais presentes no material híbrido, tais como ácidos carboxílicos, ésteres, álcoois, assim como a presença compostos aromáticos. As imagens de microscopia eletrônica de varredura revelaram que a morfologia das partículas dos híbridos Fe@C são esferas de superfície lisa e com diâmetro de ordem micrométrica, no intervalo de 1 – 7 μm . Além disso, os valores das áreas superficial são relativamente baixos, apresentando valores até 11 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

A análise quantitativa dos teores de ferro nos materiais híbridos por espectroscopia de absorção atômica com atomização por chama indicou baixo teor de ferro sendo inferiores a 0,11 % (m/m). Os espectros de XPS indicaram a presença de (Fe^{2+} e Fe^{3+}) na superfície do material híbrido, sendo estas espécies responsáveis pela atividade catalítica.

O material híbrido 30Fe@C exibiu melhor atividade catalítica com desempenho de aproximadamente 20 % na conversão do glicerol em acetinas por 96 h de reação. Tal valor de conversão, possivelmente, é devido ao baixo teor de ferro suportado no material carbonáceo. Dessa forma, os materiais revelaram atividade catalítica, porém em valores baixos de conversão do glicerol em acetinas.

Diante do exposto, o material híbrido ferro-carbono, apresenta-se como um potencial catalisador para a reação de acetilação do glicerol com ácido acético, porém é necessário aprofundar os estudos no sentido elevar o valor de área superficial e porosidade assim como, o teor de ferro nos materiais híbridos.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCUMBUTÍVEL. Biocombustíveis - Biodiesel. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=73292&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&1454508858616>>. Acesso em: 10/2/2016.
- ATIA, H.; ARMBRUSTER, U.; MARTIN, A. Dehydration of glycerol in gas phase using heteropolyacid catalysts as active compounds. **Journal of Catalysis**, v. 258, n. 1, p. 71–82, 2008.
- AYYUB, P.; MULTANI, M.; BARMA, M.; PALKAR, V.; VIJAYARAGHAVAN, R. Size-induced structural phase transitions and hyperfine properties of microcrystalline Fe₂O₃. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 21, p. 2229, 1988.
- BACCILE, N.; LAURENT, G.; BABONNEAU, F.; et al. Structural characterization of hydrothermal carbon spheres by advanced solid-state MAS ¹³C NMR investigations. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 9644–9654, 2009.
- BASSETT, J.; DENNEY, R. C.; JEFFERY, G. H.; MENDHAM, J. **Vogel: Análise Inorgânica Quantitativa**. 4a ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981.
- BENRABAA, R.; LÖFBERG, A.; GUERRERO CABALLERO, J.; et al. Sol–gel synthesis and characterization of silica supported nickel ferrite catalysts for dry reforming of methane. **Catalysis Communications**, v. 58, p. 127–131, 2015.
- CHAI, S.-H.; WANG, H.-P.; LIANG, Y.; XU, B.-Q. Sustainable production of acrolein: gas-phase dehydration of glycerol over 12-tungstophosphoric acid supported on ZrO₂ and SiO₂. **Green Chemistry**, v. 10, p. 1087, 2008.
- CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. 1ª ed. São Paulo: Ed. Moderna, 1981.
- CONDON, J. B. **Surface Area and Porosity Determination: Measurements and Theory**. 1 st ed. ed.2006.
- CUI, X.; ANTONIETTI, M.; YU, S.-H. Structural effects of iron oxide nanoparticles and iron ions on the hydrothermal carbonization of starch and rice carbohydrates. **Small**, v. 2, n. 6, p. 756–9, 2006.
- DÍAZ, J. A.; AKHAVAN, H.; ROMERO, A.; et al. Cobalt and iron supported on carbon nanofibers as catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. **Fuel Processing Technology**, v. 128, p. 417–424, 2014.
- EPA. Method 3050B - Acid digestion of sediments, sludges, and soils. Disponível em: <<http://www3.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf>>. Acesso em: 10/10/2015.

- FALCO, C.; BACCILE, N.; TITIRICI, M.-M. Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons. **Green Chemistry**, v. 13, p. 3273, 2011.
- FERREIRA, P.; FONSECA, I. M.; RAMOS, A. M.; VITAL, J.; CASTANHEIRO, J. E. Esterification of glycerol with acetic acid over dodecamolybdophosphoric acid encaged in {USY} zeolite. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 5, p. 481–484, 2009.
- FUJII, T.; GROOT, F. M. F. DE; SAWATZKY, G. A.; et al. In situ XPS analysis of various iron oxide films grown by NO₂-assisted molecular-beam epitaxy. **Physical Review B**, v. 59, n. 4, p. 3195–3202, 1999.
- FUNKE, A.; ZIEGLER, F.; BERLIN, T. U. Hydrothermal carbonization of biomass : A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. , p. 160–177, 2010.
- GERIS, R.; SANTOS, N. A C. DOS; AMARAL, B. A.; et al. Biodiesel de soja - Reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n5/a53v30n5.pdf>>. Acesso em: 20/10/2015.
- GONÇALVES, V. L. C.; PINTO, B. P.; SILVA, J. C.; MOTA, C. J. A. Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids. **Catalysis Today**, v. 133-135, n. 2008, p. 673–677, 2008.
- GONG, Y.; WANG, H.; WEI, Z.; XIE, L.; WANG, Y. An Efficient Way To Introduce Hierarchical Structure into Biomass-Based Hydrothermal Carbonaceous Materials. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, n. 10, p. 2435–2441, 2014.
- GONZALEZ-ARELLANO, C.; DE, S.; LUQUE, R. Selective glycerol transformations to high value-added products catalysed by aluminosilicate-supported iron oxide nanoparticles. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, n. 12, p. 4242–4249, 2014.
- GROSVENOR, A. P.; KOBE, B. A.; BIESINGER, M. C.; MCINTYRE, N. S. Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds. **Surface and Interface Analysis**, v. 36, n. 12, p. 1564–1574, 2004.
- GU, J.; LI, S.; JU, M.; WANG, E. In situ carbon template-based strategy to fabricate ferrite hollow spheres and their magnetic property. **Journal of Crystal Growth**, v. 320, n. 1, p. 46–51, 2011.
- HANAOKA, T.; HATSUTA, T.; TAGO, T.; KISHIDA, M.; WAKABAYASHI, K. Control of the rhodium particle size of the silica-supported catalysts by using microemulsion. **Applied Catalysis A: General**, v. 190, p. 291–296, 2000.
- HU, B.; WANG, K.; WU, L.; et al. Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass. **Advanced materials**, v. 22, n. 7, p. 813–28, 2010.
- HU, B.; YU, S.-H.; WANG, K.; LIU, L.; XU, X.-W. Functional carbonaceous materials from hydrothermal carbonization of biomass: an effective chemical process. **Dalton Transactions**, , n. 40, p. 5414–5423, 2008.

- KALE, S.; UMBARKAR, S. B.; DONGARE, M. K.; et al. Selective formation of triacetin by glycerol acetylation using acidic ion-exchange resins as catalyst and toluene as an entrainer. **Applied Catalysis A: General**, v. 490, p. 10–16, 2015. Elsevier B.V.
- KANG, S.; YE, J.; ZHANG, Y.; CHANG, J. Preparation of biomass hydrochar derived sulfonated catalysts and their catalytic effects for 5-hydroxymethylfurfural production. **RSC Advances**, v. 3, n. 20, p. 7360–7366, 2013. Disponível em: <h>. .
- KHAYOON, M. S.; HAMEED, B. H. Acetylation of glycerol to biofuel additives over sulfated activated carbon catalyst. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 19, p. 9229–9235, 2011. Elsevier Ltd.
- KHAYOON, M. S.; HAMEED, B. H. Acetylation of glycerol to biofuel additives over sulfated activated carbon catalyst. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 19, p. 9229–9235, 2011.
- KOTWAL, M.; DESHPANDE, S. S.; SRINIVAS, D. Esterification of fatty acids with glycerol over Fe–Zn double-metal cyanide catalyst. **Catalysis Communications**, v. 12, n. 14, p. 1302–1306, 2011.
- KOZHEVNIKOV, I. V. Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions. **Chemical Reviews**, v. 98, n. 96, p. 171–198, 1998.
- LAZZERI, M.; BARREIRO, A. Carbon-Based Nanoscience. **Elements**, v. 10, p. 447–452, 2014.
- LIU, F.; ZUO, S.; XIA, X.; et al. Generalized and high temperature synthesis of a series of crystalline mesoporous metal oxides based nanocomposites with enhanced catalytic activities for benzene combustion. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 12, p. 4089, 2013.
- MATOS, J.; ROSALES, M.; DEMIR-CAKAN, R.; TITIRICI, M. M. Methane conversion on Pt–Ru nanoparticles alloy supported on hydrothermal carbon. **Applied Catalysis A: General**, v. 386, n. 1-2, p. 140–146, 2010.
- MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. BIODIESEL - Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/perguntas.html>>. Acesso em: 6/5/2015.
- MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A. DA; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639–648, 2009.
- NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds - Part A**. Sixth ed. 2009.

- OKPALUGO, T. I. T.; PAKONSTANTINO, P.; MURPHY, H.; MCLAUGHLIN, J.; BROWN, N. M. D. High resolution {XPS} characterization of chemical functionalised {MWCNTs} and {SWCNTs}. **Carbon**, v. 43, n. 1, p. 153–161, 2005.
- PAGLIARO, M.; CIRIMINNA, R.; KIMURA, H.; ROSSI, M.; PINA, C. DELLA. From Glycerol to Value-Added Products. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. May 2002, p. 4434–4440, 2007.
- PAVIA, D.; LAMPMAN, G.; KRIZ, G.; VIVIAN, J. **Introdução à Espectroscopia**. Tradução d ed.2010.
- RAFI, J. M.; RAJASHEKAR, A.; SRINIVAS, M.; et al. Esterification of glycerol over a solid acid biochar catalyst derived from waste biomass. **RSC Advances**, v. 5, p. 44550–44556, 2015.
- REDDY, P. S.; SUDARSANAM, P.; RAJU, G.; REDDY, B. M. Synthesis of bio-additives: Acetylation of glycerol over zirconia-based solid acid catalysts. **Catalysis Communications**, v. 11, n. 15, p. 1224–1228, 2010.
- REICHE, S.; BLUME, R.; ZHAO, X. C.; et al. Reactivity of mesoporous carbon against water – An in-situ {XPS} study. **Carbon**, v. 77, p. 175–183, 2014.
- ROMERO-ANAYA, A. J.; OUZZINE, M.; LILLO-RÓDENAS, M. A.; LINARES-SOLANO, A. Spherical carbons: Synthesis, characterization and activation processes. **Carbon**, v. 68, p. 296–307, 2014.
- RYU, J.; SUH, Y.-W.; SUH, D. J.; AHN, D. J. Hydrothermal preparation of carbon microspheres from mono-saccharides and phenolic compounds. **Carbon**, v. 48, n. 7, p. 1990–1998, 2010.
- SEVILLA, M.; FUERTES, A. B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. **Carbon**, v. 47, n. 9, p. 2281–2289, 2009.
- SEVILLA, M.; FUERTES, A. B. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides. **Chemistry - A European Journal**, v. 15, p. 4195–4203, 2009.
- SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; et al. INTERNATIONAL UNION OF PURE COMMISSION ON COLLOID AND SURFACE CHEMISTRY INCLUDING CATALYSIS * REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS / SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure & Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.
- SUN, X.; LI, Y. Colloidal Carbon Spheres and Their Core/Shell Structures with Noble-Metal Nanoparticles. **Angewandte Chemie**, v. 116, n. 5, p. 607–611, 2004.
- TESTA, M. L.; PAROLA, V. LA; LIOTTA, L. F.; VENEZIA, A. M. Screening of different solid acid catalysts for glycerol acetylation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 367, p. 69–76, 2013.

- TITIRICI, M. M. **Hydrothermal Carbonisation : A Sustainable Alternative to Versatile Carbon Materials**, 2012. Universität Potsdam Potsdam.
- TITIRICI, M.-M.; ANTONIETTI, M. Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. **Chemical Society reviews**, v. 39, n. 1, p. 103–16, 2010.
- TITIRICI, M.-M.; ANTONIETTI, M.; THOMAS, A. A generalized synthesis of metal oxide hollow spheres using a hydrothermal approach. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 16, p. 3808–3812, 2006.
- TITIRICI, M.-M.; THOMAS, A.; ANTONIETTI, M. Back in the black: hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO₂ problem? **New Journal of Chemistry**, v. 31, n. 6, p. 787, 2007.
- TITIRICI, M.-M.; WHITE, R. J.; FALCO, C.; SEVILLA, M. Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 5, p. 6796, 2012.
- TOUPANCE, T.; KERMAREC, M.; LOUIS, C. Metal Particle Size in Silica-Supported Copper Catalysts. Influence of the Conditions of Preparation and of Thermal Pretreatments. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 965–972, 2000.
- UNUR, E. Functional nanoporous carbons from hydrothermally treated biomass for environmental purification. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 168, n. 0, p. 92–101, 2013.
- VIANNA, J. N. DE S.; FARIA, M. E. S. DE; DUARTE, L. M. G. A produção de biodiesel no Brasil: a contribuição da soja e de outras oleaginosas. .
- WANG, Q.; LI, H.; CHEN, L.; HUANG, X. Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores. **Carbon**, v. 39, n. February, p. 2211–2214, 2001.
- WU, Q.; LI, W.; TAN, J.; WU, Y.; LIU, S. Hydrothermal carbonization of carboxymethylcellulose: One-pot preparation of conductive carbon microspheres and water-soluble fluorescent carbon nanodots. **Chemical Engineering Journal**, v. 266, p. 112–120, 2015.
- XIE, Y.; SHERWOOD, P. M. A. X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Carbon Fiber Surfaces . 11 . Differences in the Surface Chemistry and Bulk Structure of Different Carbon Fibers Based on Poly (acrylonitrile) and Pitch and Comparison with Various Graphite Samples. **Chemistry of Materials**, v. 2, p. 293–299, 1990.
- XIONG, H.; MOTCHELAHO, M. A.; MOYO, M.; JEWELL, L. L.; COVILLE, N. J. Effect of Group I alkali metal promoters on Fe/CNT catalysts in Fischer–Tropsch synthesis. **Fuel**, v. 150, p. 687–696, 2015.
- YAO, C.; SHIN, Y.; WANG, L.-Q.; et al. Hydrothermal Dehydration of Aqueous Fructose Solutions in a Closed System. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 42, p. 15141–15145, 2007.

- YU, G.; SUN, B.; PEI, Y.; et al. Fe_xO_y@C Spheres as an Excellent Catalyst for Fischer–Tropsch Synthesis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 3, p. 935–937, 2010.
- YU, L.; FALCO, C.; WEBER, J.; et al. Carbohydrate-derived hydrothermal carbons: a thorough characterization study. **Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids**, v. 28, n. 33, p. 12373–83, 2012.
- ZARBIN, A. J. G. Química de (Nano)materiais. **Quimica Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469–1479, 2007.
- ZBORIL, R.; MASHLAN, M.; PETRIDIS, D. Iron(III) Oxides from Thermal Processes Synthesis, Structural and Magnetic Properties, Mössbauer Spectroscopy Characterization, and Applications†. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 3, p. 969–982, 2002.
- ZHANG, M.; YANG, H.; LIU, Y.; et al. Hydrophobic precipitation of carbonaceous spheres from fructose by a hydrothermal process. **Carbon**, v. 50, n. 6, p. 2155–2161, 2012.
- ZHAO, N.; WU, S.; HE, C.; et al. One-pot synthesis of uniform Fe₃O₄ nanocrystals encapsulated in interconnected carbon nanospheres for superior lithium storage capability. **Carbon**, v. 57, p. 130–138, 2013.
- ZHOU, X.; YOU, S.-J.; WANG, X.-H.; et al. Hydrothermal synthesis of magnetic carbon microspheres for effective adsorption of Cd(II) in water. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 89, n. 7, p. 1051–1059, 2014.
- ZHU, X.; LIU, Y.; ZHOU, C.; et al. A novel porous carbon derived from hydrothermal carbon for efficient adsorption of tetracycline. **Carbon**, v. 77, p. 627–636, 2014.