



# Síntese de catalisadores sulfonados a partir de biomassas residuais, pós-extração de óleos essenciais, para aplicação na reação de alcoólise



Amanda C. Filgueiras (PG),<sup>1\*</sup> Julianne A. Bruno (PG),<sup>1</sup> Thalita A. de F. Mota (G),<sup>1</sup> Gabriela B. de Oliveira (G),<sup>1</sup> Nelson Jonathan (PQ),<sup>2</sup> Andressa Graebin (PG),<sup>3</sup> Garbas A. dos S. Junior (PQ),<sup>1</sup> Patrícia F. Pinheiro (PQ).<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química, Viçosa, Minas Gerais, Brasil; <sup>2</sup>Adamawa State College of Education, Department of Chemistry, Hong, Adamawa State, Nigeria; <sup>3</sup>Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Entomologia, Viçosa, Minas Gerais, Brasil.

\*email: amanda.cavalheiro@ufv.br

## RESUMO

Neste trabalho foi proposto a valorização de resíduos lignocelulósicos gerados após a extração de óleos essenciais (OE) de salgueiro-chorão, cravo-da-índia, gengibre, casca de laranja (variedade Lue Gim Gong) e lavanda, por meio da produção de catalisadores carbonáceos sulfonados (CS). Os CS foram sintetizados via tratamento hidrotérmico com ácido sulfúrico (130 °C e 6 horas) e caracterizados por FTIR, DRX e análise elementar de CHNS. A eficiência catalítica dos materiais foi avaliada na alcoólise do álcool furfurílico (AF) com etanol (EtOH), visando à obtenção de levulinato de etila (LE), um bioaditivo para biodiesel. Os CS mostraram desempenho satisfatório em todas as reações, com bons rendimentos, atribuídos à eficiente sulfonação dos resíduos. Os resultados evidenciam a viabilidade da utilização desses resíduos como precursores na produção de catalisadores sólidos com desempenho satisfatório em reações de alcoólise.

*Palavras-chave: Bioaditivos, Biomassas, Carbonos sulfonados, Óleos essenciais, Resíduos.*

## Introdução

A biomassa tem se destacado como uma fonte promissora de energia renovável, impulsionada pela crescente demanda por alternativas sustentáveis.<sup>1</sup> Em especial, a biomassa lignocelulósica, rica em carbono, constitui uma matéria-prima valiosa para a síntese de moléculas plataforma, como o álcool furfurílico (AF), que desempenham um papel essencial na produção de biocombustíveis e aditivos para biodiesel, como o levulinato de etila (LE). Paralelamente, a biomassa tem sido amplamente investigada como fonte para a produção de catalisadores carbonáceos sulfonados (CS),<sup>2</sup> que representam uma alternativa ambientalmente mais sustentável aos catalisadores homogêneos, frequentemente associados a desafios como corrosividade, toxicidade, impacto ambiental e dificuldade na separação do produto em virtude de sua solubilidade.<sup>1</sup> Dentre os tipos de biomassa, destaca-se como pouco explorado o resíduo gerado após a extração de óleos essenciais (OE). A crescente demanda global por OEs, impulsionada por suas múltiplas aplicações e apelo como recursos naturais e renováveis, tem levado à expansão de sua produção em larga escala.<sup>3</sup> Consequentemente, há um aumento significativo na geração de resíduos biomássicos associados, o que cria oportunidades estratégicas para o aproveitamento sustentável desses subprodutos e para o incremento do valor na cadeia produtiva dos OEs.<sup>4</sup> Nesse contexto, o presente estudo teve como objetivo valorizar os resíduos das biomassas de salgueiro-chorão, cravo-da-índia, gengibre, casca de laranja da variedade Lue Gim Gong e lavanda, obtidos após a extração dos respectivos OEs, por meio da produção de catalisadores carbonáceos sulfonados eficientes para a síntese de LE.

## Experimental

### Extração do OE

A extração dos OEs das biomassas foi realizada por hidrodestilação (3 h), em triplicata, utilizando um equipamento do tipo Clevenger modificado. A extração do OE foi realizada com diclorometano, seco com sulfato de sódio anidro e concentrado em rotaevaporador, o óleo obtido foi solubilizado em etanol (3 mg.mL<sup>-1</sup>) e foi analisado por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) e a identificação dos compostos foi realizada comparando os espectros de massas obtidos com bibliotecas de referência do National Institute of Standards and Technology (NIST), edições de 2011 e 2014.

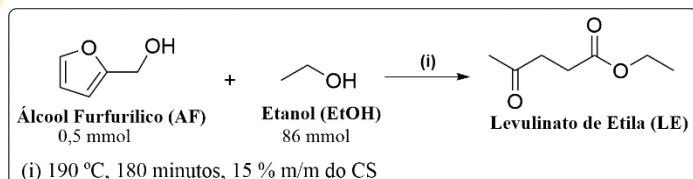
### Síntese dos CS

O resíduo das biomassas, obtido após a extração dos OE, foi filtrado em tecido voil, lavado com água destilada e seco em estufa a 80 °C por 72 horas. Em seguida, o material foi imerso em uma solução de HCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup> por 72 horas, lavado com água destilada até pH 7 e seco em estufa até massa constante. Posteriormente, 1 g do material seco foi colocado em uma autoclave com 10 mL de ácido sulfúrico concentrado para tratamento hidrotérmico a 130 °C por 6 horas em um forno mufla, onde a carbonização e a sulfonação ocorreram simultaneamente. O CS resultante foi lavado com água destilada até a completa remoção dos íons sulfato, conforme confirmado pelo teste com cloreto de bário em meio aquoso e então seco em estufa a 80 °C por 24 horas. Os materiais foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho (FTIR), difração de raio-X e análise elementar CHNS.

### Alcoólise do AF com EtOH

Para avaliar a eficiência catalítica dos CS na alcoólise do AF com EtOH, a conversão de LE foi avaliada. Inicialmente foi realizado um estudo dos parâmetros de reação de alcoólise do AF e EtOH (temperatura, tempo, carga do catalisador e quantidade do AF)

utilizando o CS-Salgueiro Chorão. Com os parâmetros bem definidos (**Esquema 1**), aplicou-se os demais CS para estudo da conversão em LE. As reações foram realizadas em tubo selado sob aquecimento em banho de areia e os rendimentos foram quantificados por espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  usando 1,3,5-trimetoxibenzeno como padrão interno.

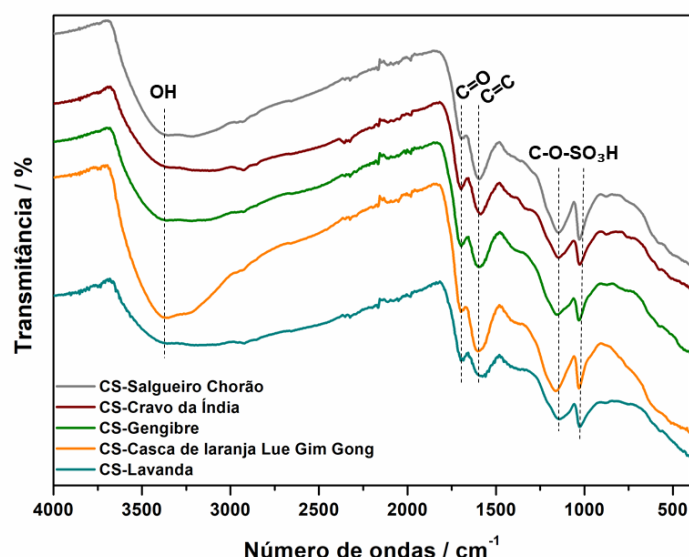


**Esquema 1.** Reação de alcoólise de FA em EtOH usando CS obtido de biomassas após extração de OE.

## Resultados e Discussão

A análise dos OEs foi realizada e o componente majoritário identificado em cada OE foi:  $\beta$ -mirceno (salgueiro chorão), eugenol (cravo da Índia), canfeno (gengibre), D-(+)-limoneno (casca de laranja) e eucaliptol (lavanda).

A análise dos CS por espectroscopia no infravermelho (**Figura 1**) revelou bandas intensas em 1151 e 1022  $\text{cm}^{-1}$ , correspondentes aos modos de estiramento assimétrico e simétrico de C-O-SO<sub>3</sub>H, confirmando a sulfonação eficiente de todas as biomassas residuais. Além disso, bandas nas faixas de 1704–1687  $\text{cm}^{-1}$  e 1597–1575  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas às vibrações de estiramento das ligações C=O em ácidos carboxílicos e das ligações C=C em anéis aromáticos, respectivamente. Um pico amplo e bem definido na região de 3357–3332  $\text{cm}^{-1}$ , característico das vibrações do grupo hidroxila (–OH).



**Figura 1.** Espectros FTIR dos CS.

A análise elementar CHNS também confirmou a sulfonação eficiente de todos os CS. A difração de raio-X sugeriu que todos os CS são materiais amorfos, confirmando o que a literatura relata sobre CS derivados de biomassa.<sup>5</sup>

A alcoólise do AF e EtOH apresentou desempenho satisfatório com todos os CS avaliados, conforme evidenciado pelos altos rendimentos obtidos pela quantificação de RMN de  $^1\text{H}$  (**Tabela 1**). A resposta positiva pode estar relacionada a eficiente sulfonação dos materiais, que foi confirmada pelo FTIR, favorecendo a reação de alcoólise e conversão ao LE.

**Tabela 1.** Rendimento do LE a partir de AF, EtOH e diferentes CS.

| Amostra                 | Rendimentos / % <sup>b</sup> |
|-------------------------|------------------------------|
| CS-Salgueiro Chorão     | 99,78                        |
| CS-Laranja Lue Gim Gong | 78,21                        |
| CS-Gengibre             | 87,38                        |
| CS-Cravo da Índia       | 93,73                        |
| CS-Lavanda              | 74,05                        |

<sup>b</sup> O rendimento foi calculado por RMN de  $^1\text{H}$ .

## Conclusões

Esses resultados confirmam o potencial dos CS obtidos de resíduos de biomassa para a síntese de aditivos promissores para biocombustíveis. Como perspectivas futuras, pretende-se investigar a reutilização dos catalisadores em ciclos sucessivos de reação, bem como realizar análises de caracterização após o uso, a fim de avaliar alterações estruturais, estabilidade e possível lixiviação de grupos funcionais. Tais estudos poderão contribuir para comprovar a viabilidade prática e a durabilidade desses materiais em processos catalíticos sustentáveis.

## Referências

1. RIBEIRO, F. C. P. *et al. Renewable Energy*, **2024**, 220, 119653.
2. AYLOTT, M. *et al. New Phytologist*, **2008**, 178, 358- 370.
3. BIZZO, H. R.; REZENDE, C. M. *Química Nova*, **2022**, 45 (8), 949-958.
4. LI, X. *et al. Biomass Conversion Biorefinery*, **2024**, 14 (16), 19723-19737.
5. SHU, D. *et al. Molecules*, **2024**, 29, 247.

## Agradecimentos