

Conversão catalítica de glicerol a partir de sólido ácido magnético oriundo de rejeito agroindustrial amazônico para a formação de produtos de maior valor agregado

Thaissa S. Ribeiro^{1*}, Klemerson L. da Silva¹, Izadora de A. Sobrinho¹, Beatriz dos S. Silva², Deborah da C. Fonseca³, Vicente da S. Lima⁴, Geraldo N. da Rocha Filho¹, Leyvison R. V. da Conceição^{1,3}

¹Universidade Federal do Pará (UFPA), Instituto de Ciências Exatas e Naturais (ICEN), Laboratório de Catálise e Oleoquímica, Belém-PA, Brasil

²Universidade Federal do Pará (UFPA), Instituto de Tecnologia (ITEC), Laboratório de Catálise e Oleoquímica, Belém-PA, Brasil

³Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará (IFPA - Campus Belém), Laboratório de Catálise e Oleoquímica, Belém-PA, Brasil

⁴Universidade Federal do Pará (UFPA), Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, Laboratório de Óleos da Amazônia, Belém-PA, Brasil

*E-mail: saraivathaisa@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO - Este estudo propôs a síntese de um catalisador heterogêneo ácido magnético a partir de um carvão sulfonado derivado de rejeito agroindustrial amazônico e impregnado com ferrita de níquel (NiFe_2O_4). As análises de caracterização (acidez superficial, DRX, FT-IR, EDS e VSM) confirmaram a modificação química e estrutural do carvão CM750, evidenciando a eficácia dos processos de sulfonação e magnetização empregados. O catalisador obtido, CMS750- NiFe_2O_4 , foi aplicado na reação de acetilação do glicerol, alcançando uma conversão de glicerol máxima de 99,79%, com alta seletividade para os acetais mais substituídos, DAG (40,16%) e TAG (50,16%), e baixa seletividade para MAG (9,58%). O catalisador CMS750- NiFe_2O_4 manteve atividade catalítica após quatro ciclos de reutilização, com conversão de glicerol superior a 81% e seletividade para os acetais de 65,44% (MAG), 35,82% (DAG) e 1,75% (TAG). Assim, os resultados desse estudo demonstram o potencial do uso de rejeitos agroindustriais amazônicos como fonte renovável para o desenvolvimento de catalisadores eficientes, sustentáveis e de baixo custo.

Palavras-chave: Acetilação de glicerol, rejeito agroindustrial, carvão, catalisador ácido magnético

ABSTRACT - This study proposed the synthesis of a heterogeneous magnetic acid catalyst from sulfonated coal derived from Amazonian agro-industrial waste and impregnated with nickel ferrite (NiFe_2O_4). Characterization analyses (surface acidity, XRD, FT-IR, EDS and VSM) confirmed the chemical and structural modification of CM750 coal, showing the effectiveness of the sulfonation and magnetization processes employed. The catalyst obtained, CMS750- NiFe_2O_4 , was used in the glycerol acetylation reaction, achieving a maximum glycerol conversion of 99.79%, with high selectivity for the most substituted acetals, DAG (40.16%) and TAG (50.16%), and low selectivity for MAG (9.58%). The CMS750- NiFe_2O_4 catalyst maintained its catalytic activity after four cycles of reuse, with glycerol conversion of over 81% and selectivity for acetals of 65.44% (MAG), 35.82% (DAG) and 1.75% (TAG). Thus, the results of this study demonstrate the potential of using Amazonian agro-industrial waste as a renewable source for developing efficient, sustainable and low-cost catalysts.

Keywords: Acetylation of glycerol, agro-industrial waste, coal, magnetic acid catalyst

Introdução

Com o aumento da demanda energética global, a produção de biocombustíveis, especialmente o biodiesel, tem se intensificado por ser biodegradável, renovável e compatível com motores a diesel (1). No entanto, sua produção em larga escala gera excedente de glicerol, principal coproduto das reações (2). A conversão desse subproduto em compostos de maior valor, como as acetinas obtidas via acetilação com ácido acético, é uma alternativa promissora, dada sua aplicação em diversos setores industriais (3). Para maximizar a conversão e seletividade a

di- e triacetinas, o uso de catalisadores heterogêneos ácidos é fundamental (4). Entre eles, os catalisadores magnéticos ácidos se destacam pela fácil recuperação e baixa corrosividade (5). Este trabalho propõe a síntese de um catalisador ácido magnético para a conversão catalítica do glicerol em produtos de maior valor agregado.

Experimental

Síntese da ferrita de Níquel (NiFe_2O_4)

A ferrita de níquel (NiFe_2O_4) foi preparada pelo método de coprecipitação, conforme descrito por Gonçalves et al.

(5), com pequenas modificações. Em um procedimento típico, utilizando razão molar ferro:níquel de 2:1, pesaram-se 1,45 g de cloreto férrico (FeCl_3) e 1,62 g de nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), os quais foram dissolvidos em 100 mL de água destilada em um béquer. Em seguida, adicionaram-se 10 mL de HNO_3 até a solução atingir pH 3. Posteriormente, adicionou-se solução de NaOH 4 mol L^{-1} até pH 12. A mistura foi então mantida sob agitação mecânica a 80 °C por 4 h. Após esse período, o precipitado formado foi filtrado, lavado com água destilada até pH neutro, seco em estufa a 105 °C por 12 h e, por fim, calcinado a 800 °C por 2 h (taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}), obtendo-se assim a ferrita de níquel (NiFe_2O_4).

Síntese do catalisador sulfonado magnético (CMS- NiFe_2O_4)

O carvão de murici (CM) foi obtido por carbonização dos caroços de murici em forno tubular a 750 °C/1 h em atmosfera de N_2 (1). O processo de sulfonação seguiu a metodologia de Corrêa et al. (6), usando uma razão de 1:10 de sólido para ácido sulfúrico concentrado. Em um processo típico, 1 g de carvão (CM750) foi dispersado em 10 mL de ácido sulfúrico em um balão de fundo chato, aquecido a 200 °C/4 h com agitação constante. O material foi então lavado até pH neutro e seco a 60 °C/12 h. A incorporação da fase magnética foi realizada conforme metodologia adaptada de Ribeiro et al. (1). Para isso, 10% de NiFe_2O_4 foram adicionados a cada 1 g de carvão (CM750), utilizados no processo de sulfonação, em 50 mL de água destilada. Em seguida, a mistura foi submetida a banho ultrassônico por 3 h. Após a impregnação, o material foi seco em estufa a 60 °C por 24 h. O material obtido foi denominado carvão sulfonado magnético (CMS750- NiFe_2O_4).

Testes catalíticos

Os materiais sintetizados foram testados em reações de acetilação empregando ácido acético e glicerol em um reator PARR, em condições reacionais fixadas de temperatura de 120 °C, tempo de 2,5 h, concentração de catalisador de 7,5% e razão molar glicerol:ácido acético de 6:1. Ao final de cada reação o catalisador foi separado dos produtos reacionais por meio da aplicação de um campo magnético, em seguida foi lavado com água destilada e etanol, seco em estufa à 60 °C por 12 h e reempregado em novo ciclo reacional. O excesso de ácido acético residual foi separado dos produtos por destilação simples. Por fim, as amostras obtidas foram analisadas por cromatografia gasosa (CG-FID) para a determinação da conversão de glicerol e para a determinação da seletividade do catalisador na produção de acetais.

Técnicas de caracterização

Os materiais sintetizados foram analisados por diversas técnicas. A acidez superficial (AS) foi determinada por titulação ácido-base, seguindo a metodologia de Boehm

(1994) com adaptações. A Difração de Raios-X (DRX) foi realizada pelo método de pó em um difratômetro PANalytical EMPYREAN, com radiação $\text{Cu K}\alpha$ (1.541874 Å), a 40 kV e 30 mA, no intervalo $10^\circ < 2\theta < 65^\circ$. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), utilizando um espectrômetro BRUKER modelo VERTEX 70v, utilizando ATR, faixa de 3000–400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 32 acumulações. A Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (EDS) foi conduzida em um sistema de microanálise Oxford AZtec Energy X-Act, com resolução de 129 eV. A Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM) foi realizada a 25 °C, sob campo magnético de -20.000 a 20.000 Oe, em um magnetômetro MicroSense EZ9.

Resultados e Discussão

Acidez superficial (AS)

Os resultados obtidos para a análise de acidez superficial do carvão CM, NiFe_2O_4 e catalisador CMS750- NiFe_2O_4 são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Acidez superficial dos materiais sintetizados.

Materiais	Acidez superficial ($\text{mmol H}^+ \text{g}^{-1}$)
Carvão CM750	$0,20 \pm 0,002$
NiFe_2O_4	$0,15 \pm 0,005$
Catalisador CMS750- NiFe_2O_4	$1,36 \pm 0,028$

Os resultados obtidos mostram que carvão CM750 e NiFe_2O_4 apresentam um pequeno caráter ácido $0,20 \pm 0,002$ e $0,15 \pm 0,005$, respectivamente. Esses valores evidenciam a presença mínima de sítios ácidos na superfície desses materiais, o que é desejável, uma vez que atuam como suporte e fase magnética do catalisador, devendo ser estruturalmente estáveis e quimicamente inertes durante a reação não contribuindo de modo significativo para a atividade catalítica do catalisador CMS750- NiFe_2O_4 (6). Por fim, o valor da acidez superficial determinada para o catalisador CMS750- NiFe_2O_4 foi de $1,36 \pm 0,028$, evidenciando que o processo de incorporação dos grupos sulfônicos durante a sulfonação foi eficiente, dado que esse valor é aproximadamente sete vezes maior que os obtidos para carvão CM e NiFe_2O_4 . Além disso, esse incremento nos sítios ácidos. Esse aumento significativo na densidade de sítios ácidos, resultante da presença dos grupos sulfônicos, é altamente desejável, pois esses sítios são fundamentais para promover maiores conversões de glicerol em acetais (4).

Difração de raios-X (DRX)

Com o objetivo de compreender e avaliar a estrutura cristalina dos materiais sintetizados, foi realizada a análise

por Difração de Raios X. Os difratogramas obtidos para o carvão CM750, NiFe_2O_4 e o catalisador CMS750- NiFe_2O_4 estão ilustrados na Figura 1. No difratograma do carvão CM750 (linha preta), observa-se a presença dois halos característicos de materiais ricos em carbono, localizados nas regiões de $2\theta = 15\text{--}30^\circ$ e $2\theta = 40\text{--}50^\circ$, que podem ser atribuídos aos planos 002 e 101, típicos de estruturas de carbono amorfo composto por folhas de carbono aromático (7). Por fim, o difratograma do carvão CM750 indica a presença de uma fase inorgânica de carbonato de cálcio (CaCO_3), com picos localizados nas regiões de $2\theta = 28,6^\circ$, $35,1^\circ$, $38,5^\circ$, $42,4^\circ$, $47,6^\circ$, $57,2^\circ$ e $60,5^\circ$, associados à estrutura polimórfica romboédrica do CaCO_3 , conforme o cartão padrão JCPDS: 01-072-1937.

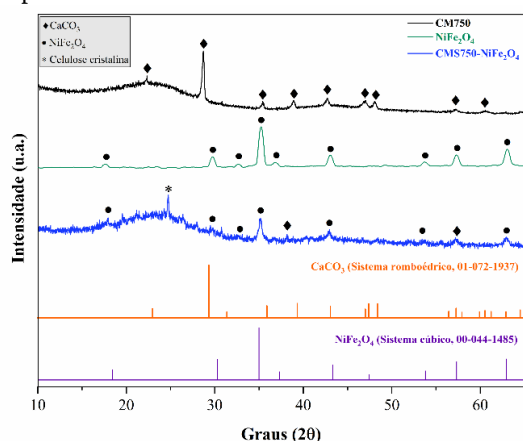


Figura 1. Difratogramas de raios-X para os materiais sintetizados.

O difratograma referente ao NiFe_2O_4 (linha verde) apresenta picos característicos da estrutura de espinélio do NiFe_2O_4 em $18,5^\circ$ (111), $30,3^\circ$ (220), $35,7^\circ$ (311), $37,3^\circ$ (222), $43,4^\circ$ (400), $53,8^\circ$ (422), $57,4^\circ$ (511) e $63,1^\circ$ (440) de acordo com as fichas padrão (JCPDS: 00-044-1485). Por fim, no difratograma referente ao catalisador CMS750- NiFe_2O_4 (linha azul), observa-se a presença de um pico cristalográfico bem definido na região de $2\theta = 22,5^\circ$, o que sugere a presença da estrutura cristalina da celulose (7). Além disso, é possível verificar uma redução na intensidade dos halos carbônicos presentes nas regiões de $2\theta = 15\text{--}30^\circ$ e $2\theta = 40\text{--}50^\circ$ (8). A fase inorgânica de CaCO_3 também apresentou uma diminuição na magnitude dos picos localizados nas regiões de $2\theta = 42,4^\circ$ e $57,2^\circ$, atribuídos à estrutura polimórfica romboédrica do CaCO_3 , conforme os cartões JCPDS: 01-072-1937. Essa alteração na estrutura do material, pode ser atrelada ao processo de sulfonação com ácido sulfúrico concentrado, que promove a quebra das ligações entre os elementos presentes no material, ocasionando o enfraquecimento das folhas de carbono, e o aumento na desordem das estruturas carbônicas, bem como a modificação e diminuição da estrutura cristalina de CaCO_3 .

no material. O difratograma também exibe picos de difração na região de $18,5^\circ$ (111), $30,3^\circ$ (220), $35,7^\circ$ (311), $37,3^\circ$ (222), $43,4^\circ$ (400), $53,8^\circ$ (422), $57,4^\circ$ (511) e $63,1^\circ$ (440) de acordo com a ficha padrão (JCPDS: 00-044-1485), indicando o sucesso do processo de impregnação da fase magnética no material.

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A Figura 2 apresenta os espectros FT-IR para o carvão CM750, NiFe_2O_4 e o catalisador CMS750- NiFe_2O_4 . No espectro referente ao biocarvão carvão CM750 (linha preta), são observadas bandas características de matrizes lignocelulósicas carbonizadas, tais como em 2335 cm^{-1} , relacionada ao modo normal de vibração (MNV) do estiramento da ligação C=C, característica de anéis aromáticos, e em 2190 cm^{-1} , atribuída ao MNV do estiramento da ligação C≡C de grupos alquila (7). Também são notadas a presença de bandas vibracionais em 1704 cm^{-1} e em 1593 cm^{-1} , relacionadas aos MNV dos estiramentos das ligações C=O e C=C, atribuídos à presença de grupos carboxílicos e anéis aromáticos, respectivamente (9,10). Além disso, o espectro evidencia a presença de uma banda vibracional em 874 cm^{-1} , referente ao MNV fora do plano da ligação C=O, que é atribuída à presença do grupo carbonato CO_3^{2-} , reforçando a presença de estruturas de CaCO_3 no biocarvão BC750-1, conforme indicado pela análise de DRX (11). Por fim, o espectro exibe a presença de uma banda vibracional em 741 cm^{-1} , relacionada à deformação angular da ligação =C-H (6).

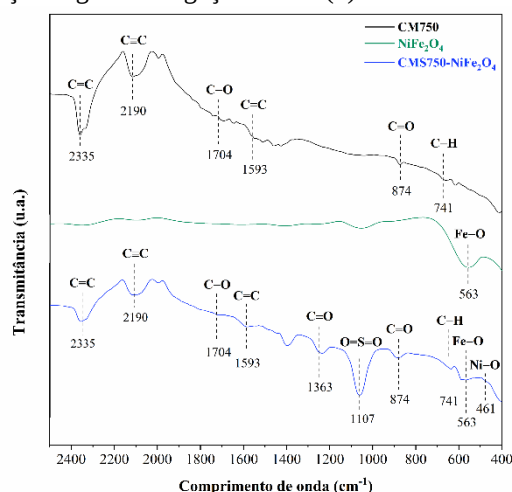


Figura 2. Espectros FT-IR para os materiais sintetizados.

Observa-se no espectro referente a NiFe_2O_4 (linha verde) uma banda vibracional característica de ferritas de tipo espinélio invertido, em 563 cm^{-1} , a qual pode ser relacionada ao MNV da ligação entre metal (Ni e Fe) e oxigênio presentes nos sítios octaédricos e tetraédricos, respectivamente (1,5). Por fim, o espectro do catalisador

CMS750-NiFe₂O₄ (linha azul) evidência MNV de bandas típicas de materiais ricos em compostos lignocelulósicos carbonizados (10). Além disso, nota-se a presença dos MNV fora do plano da ligação C=O em 874 cm⁻¹, a qual é atribuída à presença do grupo carbonato CO₃²⁻ (7). Além disso, também é possível observar o aparecimento de três novas bandas vibracionais nas regiões de 1107 cm⁻¹ e 563 e 461 cm⁻¹, atribuídas aos MNV do estiramento simétrico da ligação O=S=O, característico da presença de grupos sulfônicos (6), bem como da presença do espínlio invertido da NiFe₂O₄ (5). Destaca-se que a presença dessas três bandas vibracionais indicam o êxito nos processos de sulfonação e impregnação da fase magnética, empregados na síntese do catalisador CMS750-NiFe₂O₄.

Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (EDS)

A Figura 3 apresenta a composição e o mapeamento elemental do carvão CM750 e catalisador CMS750-NiFe₂O₄. Os resultados obtidos para a composição elemental (Figura 3a) e para o mapeamento elemental (Figura 3b) mostram que o carvão CM750 possui um elevado teor de carbono (C), cerca de 92,12% ± 0,155, bem distribuído em sua superfície. Além disso, observa-se um baixo teor de oxigênio (O), aproximadamente 6,97% ± 0,176, distribuído de forma homogênea, com pequenas regiões de concentração na superfície do material. Esses teores de carbono (C) e oxigênio (O) estão intimamente relacionados ao processo de síntese do carvão, via carbonização do caroço de muruci sob atmosfera de nitrogênio. A composição elemental e o mapeamento elemental também evidenciam a presença de cálcio (Ca) no carvão CM750, em torno de 0,87% ± 0,105, disperso homogeneamente, com pequenas regiões de concentração semelhantes às observadas para o oxigênio, conforme as análises de DRX e FT-IR, que indicaram a presença de CaCO₃ na estrutura do material.

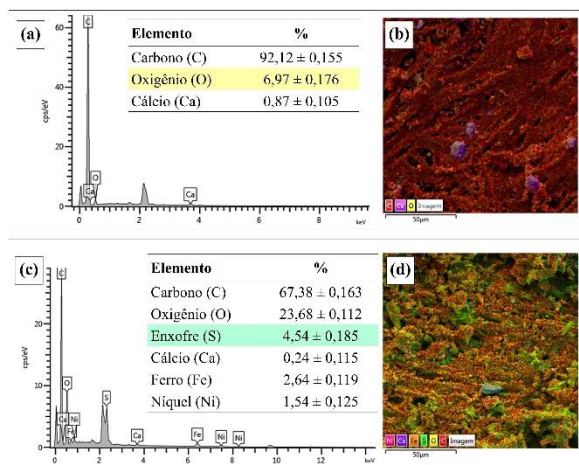


Figura 3. Espectros FT-IR para o carvão CM750 e catalisador CMS750-NiFe₂O₄.

Por fim, os resultados obtidos para a composição elemental (Figura 3c) e o mapeamento elemental (Figura 3d) do catalisador CMS750-NiFe₂O₄ evidenciam um teor de 4,54% ± 0,185 de enxofre (S) disperso homogeneamente em sua superfície, indicando que o processo de sulfonação aplicado ao carvão CM750 foi eficaz na ancoragem dos grupos sulfônicos. Além disso, observa-se uma redução de aproximadamente 24,75% no teor de carbono (C) e um aumento de 16,71% no teor de oxigênio (O) presente no material. Esse fato está relacionado ao processo de sulfonação com ácido sulfúrico, um forte agente oxidante, que favorece a formação de grupos oxigenados (-OH e -COOH), resultando no aumento do teor de oxigênio (O) e uma redução no teor de carbono (C) (12, 13). Ademais, são observados a proporção de Ni²⁺ (1,54% ± 0,125) e Fe³⁺ (2,64% ± 0,185), próximos aos valores da proporção estequiométrica de 1:2 de Ni²⁺ para Fe³⁺ presente na NiFe₂O₄, ressalta-se que a presença de tais elementos no material indicam o sucesso do processo de incorporação da fase magnética. Por fim, também é observada a presença de 0,25% ± 0,115 de cálcio (Ca) na superfície do material, em concordância com os resultados das análises de DRX e FT-IR, que indicaram a presença de CaCO₃ nas composições do carvão CM750 e do catalisador CMS750-NiFe₂O₄.

Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)

A Figura 4 apresenta as curvas de histerese para a NiFe₂O₄ e o catalisador CMS750-NiFe₂O₄ obtidas, bem como o processo de separação do catalisador do meio reacional por meio da aplicação de um campo magnético.

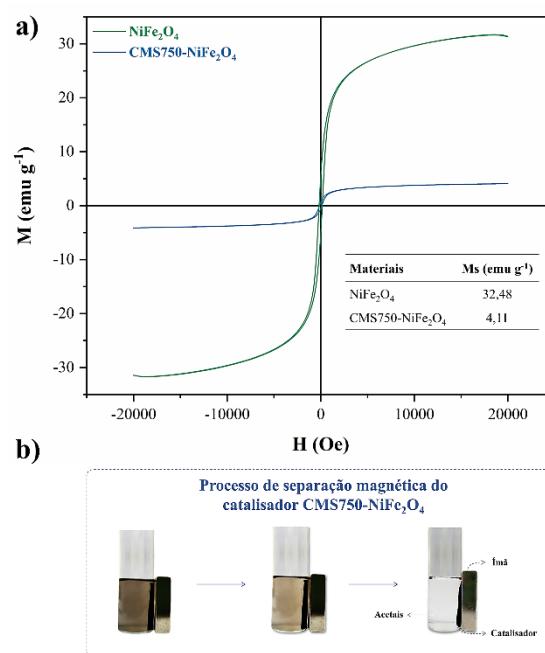


Figura 4. a) curvas de histereses para NiFe₂O₄ e catalisador CMS750-NiFe₂O₄ e b) Processo de separação magnética.

Os resultados ilustrados na Figura 4 mostram que a NiFe_2O_4 apresenta uma magnetização de saturação (M_s) de $32,48 \text{ emu g}^{-1}$, valor compatível com os encontrados na literatura. Talebi et al. (14), ao estudarem as características fotocatalíticas da NiFe_2O_4 sintetizada via método sol-gel, obtiveram M_s de 34 emu g^{-1} . De forma semelhante, Gonçalves et al. (5), ao empregar o método de coprecipitação na produção de catalisadores magnéticos ácidos baseados em NiFe_2O_4 para a síntese de biodiesel, reportaram valor de $36,3 \text{ emu g}^{-1}$.

O catalisador CMS750- NiFe_2O_4 , por sua vez, apresentou M_s de $4,11 \text{ emu g}^{-1}$, representando uma redução de 87,34% em relação à fase magnética. Esse decréscimo é atribuído à composição do catalisador, constituído por 90% de espécies não magnéticas e apenas 10% de NiFe_2O_4 . Esse comportamento também foi observado por Chellappan et al. (15), que sintetizaram biocarvão de mandioca sulfonado impregnado com Fe_3O_4 , obtendo valores de 29,25 e $11,16 \text{ emu g}^{-1}$, respectivamente. Os autores consideraram o catalisador adequado para a reação de transesterificação. Chutia et al. (16), ao preparar um catalisador à base de biocarvão sulfonado da *Mesua assamica* impregnado com Fe_3O_4 , observaram valores de M_s de 13,8 e $11,32 \text{ emu g}^{-1}$, também destacando a aplicabilidade do material na síntese de biodiesel. Por fim, ressalta-se que a magnetização apresentada pelo catalisador CMS750- NiFe_2O_4 é suficiente para permitir sua recuperação por meio da aplicação de um campo magnético, conforme demonstrado na Figura 5b.

Estudo de reutilização do catalisador (CMS750- NiFe_2O_4)

A aplicação de catalisadores heterogêneos ácidos de caráter magnético na reação de acetilação do glicerol é vantajosa, uma vez que esses sólidos podem ser reutilizados e separados magneticamente do sistema reacional, tonando desnecessária etapas convencionais de separação. Dessa forma, o catalisador CMS750- NiFe_2O_4 foi submetido a um estudo de reutilização e de seletividade para os possíveis produtos reacionais (MAG, DAG e TAG) sob condições reacionais fixadas (120°C , 2,5 h, 6:1 e 7,5%). Os resultados obtidos são expostos na Figura 6.

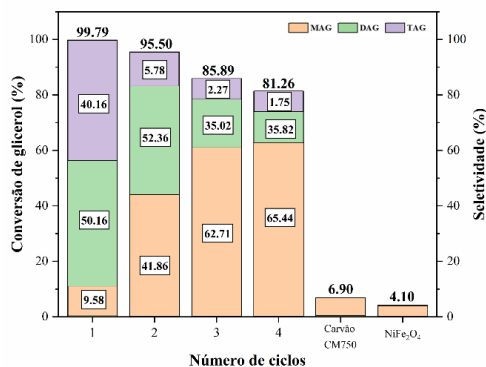


Figura 5. Estudo de reutilização e seletividade em acetais do catalisador CMS750- NiFe_2O_4 .

Os resultados presentes na Figura 5 evidenciam que no 1º ciclo reacional o catalisador CMS750- NiFe_2O_4 proporciona uma elevada conversão de glicerol (99,79%), como também uma alta seletividade para os produtos mais acetalizados, DAG (40,16%) e TAG (50,16%), e uma baixa seletividade para MAG (9,58%). Tais resultados indicam que o catalisador apresenta sítios ativos ácidos capazes de promover a conversão sequencial de glicerol nos acetais mais substituídos.

No entanto, ao longo dos demais ciclos de reutilização, apesar de a conversão de glicerol se manter elevada com valores de 95,50%, 85,89% e 81,26% nos 2º, 3º e 4º ciclos, respectivamente, observa-se uma queda significativa na formação dos produtos mais acetalizados, DAG e TAG, e um aumento correspondente no teor de MAG (de 9,58% no 1º ciclo para 65,44% no 4º ciclo). Isso sugere uma perda de atividade catalítica do catalisador durante o processo de reutilização, impactando diretamente nas etapas posteriores de acetalização, possivelmente devido à desativação parcial dos grupos sulfônicos ou à obstrução desses por deposição de subprodutos ou lixiviação de grupos funcionais (17, 18).

A 1ª hipótese foi testada por meio das análises de EDS e acidez superficial do catalisador recuperado após o 4º ciclo reacional. Os resultados são ilustrados na figura 6ª e na Tabela 2.

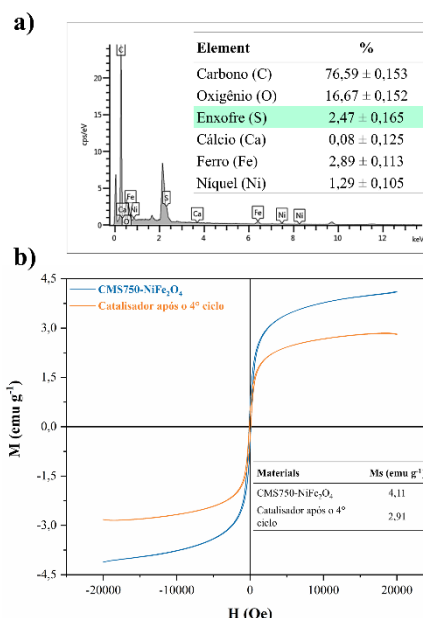


Figura 6. Análises de a) EDS e b) VSM do catalisador CMS750- NiFe_2O_4 recuperado após o 4º ciclo.

Tabela 2. Acidez superficial dos catalisadores antes e após o 4º ciclo reacional.

Materiais	Acidez superficial (mmol $\text{H}^+ \text{g}^{-1}$)
Catalisador CMS750- NiFe_2O_4	$1,36 \pm 0,028$

Catalisador após o 4° ciclo	0,75 ± 0,035
-----------------------------	--------------

Os resultados obtidos para a análise de composição elementar superficial (EDS) mostram uma diminuição no teor de enxofre de 4,54% ± 0,185 (catalisador antes da reação) para 2,47% ± 0,165 (catalisador após o 4° ciclo). Além disso, essa redução também foi observada para os valores de acidez superficial determinados para o catalisador antes da reação e após o 4° ciclo reacional, os quais detiveram 1,36 ± 0,028 e 0,75 ± 0,035, respectivamente. Tais resultados atestam a veracidade da hipótese de comprometimento da atividade catalítica do catalisador, em virtude da lixiviação dos grupos sulfônicos ao longo dos ciclos reacionais.

Destaca-se que apesar da redução na eficiência catalítica do catalisador CMS750-NiFe₂O₄ o longo dos sucessivos ciclos reacionais, esse sólido proporcionou produtos com conversões de glicerol de 99,79% e seletividade de acetais de 9,58% (MAG), 40,16% (DAG) e 50,16% (TAG), para o 1° ciclo e de 81,26% e seletividade de acetais de 65,44% (MAG), 35,82% (DAG) e 1,75% (TAG) para o 4° ciclo. Tais valores são consideravelmente maiores quando comparados aos valores de conversão e seletividade obtidos para as reações empregando o carvão CM750 (6,90) e NiFe₂O₄ (4,10%), atentando a eficiência dos grupos sulfônicos ancorados no processo de síntese. Por fim, a análise VSM presente na Figura 5b mostra uma redução no valor da magnetização de saturação de 4,11 emu g⁻¹ (catalisador antes da reação) para 2,91 emu g⁻¹ (catalisador após o 4° ciclo reacional), contudo, esse decréscimo não possui efeito significativo na capacidade de separação do catalisador por meio da aplicação de um campo magnético.

Conclusões

O presente trabalho pospôs a síntese de um catalisador ácido magnético, constituído de um carvão oriundo de um rejeito agroindustrial amazônico sulfonado e magnético para a conversão catalítica do glicerol em produtos de maior valor agregado. As caracterizações realizadas Acidez superficial, DRX, FT-IR, EDS e VSM confirmaram o sucesso dos processos de sulfonação e impregnação da fase magnética (NiFe₂O₄) na estrutura do carvão CM750. Durante os testes catalíticos o catalisador CMS750-NiFe₂O₄ proporcionou uma conversão máxima de conversão de glicerol (99,79%), como também uma alta seletividade para os produtos mais acetalizados, DAG (40,16%) e TAG (50,16%), e baixa seletividade para MAG (9,58%), além disso, manteve sua atividade catalítica por quatro ciclos reacionais consecutivos, com conversão de glicerol acima de 81% e seletividade de acetais de 65,44% (MAG), 35,82% (DAG) e 1,75% (TAG).

Agradecimentos

À Universidade Federal do Para, (UFPA), à Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-graduação (PROPESP/UFPA), ao Laboratório de Catalise e Oleoquímica (LCO) e ao Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis (LAPAC/UFPA).

Referências

1. T.S. Ribeiro, I.A. Sobrinho, M.A. Gonçalves, V. S. Lima, B.A.M. Figueira, G.N. Rocha Filho, L.R.V. Conceição, *J. Environ. Chem. Eng.* **2024**, 12, 114725.
2. N. Hidayati, I.R. Maulida, H. Purnama, M. Musthofa, A.U. Rahmah, S. Afr. *J. Chem. Eng.* **2024**, 48, 254-264.
3. D. Spataru, A.P.S. Dias, L.F.V. Ferreira, *J. Clean. Prod.* **2021**, 297, 126686.
4. D.S. da Silva, F.M.R.S. Altino, J.H. Bortoluzzi, S.M.P. Meneghetti, *Mol. Catal.* **2020**, 494, 111130.
5. M. A. Gonçalves, H. C. L. Santos, M. A. R. Silva, A. da Cas Viegas, G. da Rocha Filho, L. R. V. Conceição, *J. Ind. Eng. Chem.* **2024a**, 135, 270-285.
6. A.P.L. Corrêa, P.M.M. Silva, M.A. Gonçalves, R.R.C. Bastos, G.N. Rocha Filho, L.R.V. Conceição, *Arab. J. Chem.* **2023**, 16, 104964.
7. Z. Al-Hamamre, M. Alnaief, J. Yamin, I. Altarawneh, A. Sandouqa, R. Hammouri, A. Nasr, H. Maleki, R.A. Shawabkeh, *Energy Convers. Manag.* **2025**, 325, 119381.
8. T.S. Bhagat, R.K. Pancharathi, *Cem. Concr. Compos.* **2025**, 156, 105867.
9. S. Adhikari, E. Moon, J. Paz-Ferreiro, W. Timms, *Sci. Total Environ.* **2024**, 914, 169607.
10. T.S. Ribeiro, M.A. Gonçalves, G.N. Rocha Filho, L.R.V. Conceição, *Molecules*, **2023**, 28, 7980.
11. M.A. Hernández-Martínez, J.A. Rodríguez, G. Chavez-Esquível, D. Angeles-Beltrán, J.A. Tavizon-Pozos, *Next Materials*, **2023**, 100033.
12. N. Yadav, G. Yadav, Md. Ahmaruzzaman, *Renew. Energy*. **2023**, 218, 119308.
13. W. Hassa, K. Fiala, J. Apiraksakorn, R. Leesing, *Carbon Resour. Convers.* **2024**, 100245.
14. X. Wang, M. Yang, H. Yan, S. Qi, *J Mater Sci: Mater Electron.* **2017**, 28, 14988–1499.
15. S. Chellappana, K. Aparna, Ch. Chingakham, V. Sajith, Vaishakh Nair, *Fuel*, **2019**, 268-276.
16. G.P. Chutia, K. Phukan, *Ind. Crop. Prod.* **2024**, 215, 118578.
17. F.M. Perez, M.N. Gatti, C.S. Fermanelli, C. Saux, M.S. Renzini, F. Pompeo, *Next Mat.*, **2024**, 100125.
18. Y. Jiang, X. Li, H. Zhao, Z. Hou, *Fuel*, **2019**, 255, 115842.