

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DOUTORADO EM QUÍMICA

**REAÇÃO DE CLAISEN-SCHMIDT CATALISADA POR CARVÕES
ATIVADOS DE ORIGEM VEGETAL**

Caroline Winter Catharin

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Caridad Noda Pérez

Coorientadora: Prof^a. Dr^a Andrea Rodrigues Chaves

Goiânia – GO – Brasil

Março de 2020



UFG

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES
E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG**

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico

Dissertação Tese

2. Nome completo do autor

Caroline Winter Catharin

3. Título do trabalho

Reação de Claisen-Schmidt catalisada por carvões ativadas de origem vegetal

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

- a) consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);
- b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.

O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.



Documento assinado eletronicamente por **Caridad Noda Pérez, Professor do Magistério Superior**, em 23/04/2020, às 09:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **CAROLINE WINTER CATHARIN, Discente**, em 23/04/2020, às 14:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1282686** e o código CRC **A5A3B9A7**.

Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES

E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei 9.610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico

Dissertação Tese Outro*: _____

*No caso de mestrado/doutorado profissional, indique o formato do Trabalho de Conclusão de Curso, permitido no documento de área, correspondente ao programa de pós-graduação, orientado pela legislação vigente da CAPES.

Exemplos: Estudo de caso ou Revisão sistemática ou outros formatos.

2. Nome completo do autor

Caroline Winter Catharin

3. Título do trabalho

Reação de Claisen-Schmidt catalisada por carvões ativados de origem vegetal.

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

a) consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);

b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.

O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.

Documento assinado eletronicamente por **CAROLINE WINTER CATHARIN, Usuário Externo**, em 10/02/2023, às 10:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do



Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site
https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3520070** e o código CRC **EC192C90**.

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DOUTORADO EM QUÍMICA

**REAÇÃO DE CLAISEN-SCHMIDT CATALISADA POR CARVÕES
ATIVADOS DE ORIGEM VEGETAL**

Caroline Winter Catharin

Tese de Doutorado apresentada ao
Curso de Pós-Graduação em Química
da Universidade Federal de Goiás,
como parte dos requisitos necessários
à obtenção do grau de Doutora em
Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Caridad Noda Pérez

Coorientadora: Prof^a. Dr^a Andrea Rodrigues Chaves

Goiânia – GO – Brasil

Março de 2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Catharin, Caroline Winter
Reação de Claisen-Schmidt Catalisada por Carvões Ativados de Origem Vegetal [manuscrito] / Caroline Winter Catharin. - .
128 f.: il.

Orientador: Profa. Dra. Caridad Noda Pérez; co-orientadora Dra. Andrea Rodrigues Chaves.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química (IQ), Programa de Pós-Graduação em Química, Goiânia, .
Bibliografia. Apêndice.

Inclui lista de figuras, lista de tabelas.

1. Chalconas. 2. Claisen-Schmidt . 3. Carvões ativados. 4. Babaçu.
5. Materiais Alternativos.. I. Pérez, Caridad Noda , orient. II. Título.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE QUÍMICA

ATA DE DEFESA DE TESE

Ata nº 110 da sessão da Defesa de Doutorado de **Caroline Winter Catharin**, que confere o título de **Doutora em Química**, na área de concentração em **Química**.

Aos 27 (vinte e sete) dias do mês de março de 2020 (dois mil e vinte), a partir das 08h30m, via **videoconferência**, realizou-se a sessão pública da Defesa de Doutorado intitulada "**Reação de Claisen-Schmidt catalisada por carvões ativados de origem vegetal**". Os trabalhos foram instalados pela Orientadora, **Profª. Drª. Caridad Noda Perez**, com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: **Profª. Drª. Andréa Rodrigues Chaves (UFG)**, **Prof. Dr. Renato Rosseto (UEG)**, **Prof. Dr. Indianara Conceição Ostroski (UFG)**, **Prof. Dr. Sérgio Botelho de Oliveira (IFG)** e **Profª. Drª. Cristiane Assumpção Henriques (UERJ)**, onde todos participaram remotamente, via **videoconferência**. Durante a arguição os membros da banca não fizeram sugestão de alteração do título do trabalho. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Defesa de Doutorado, tendo sido a candidata **aprovada** pelos seus membros. Proclamados os resultados pela **Profª. Drª. Caridad Noda Perez**, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, ao(s) 27 (vinte e sete) dias do mês de março de 2020 (dois mil e vinte).

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por **Sérgio Botelho de Oliveira, Usuário Externo**, em 27/03/2020, às 12:17, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Andrea Rodrigues Chaves, Professor do Magistério Superior**, em 27/03/2020, às 12:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Renato Rosseto, Usuário Externo**, em 27/03/2020, às 12:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Caridad Noda Pérez, Professor do Magistério Superior**, em 27/03/2020, às 12:21, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Indianara Conceição Ostroski, Professor do Magistério Superior**, em 27/03/2020, às 12:21, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Cristiane Assumpção Henriques, Usuário Externo**, em 27/03/2020, às 12:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1252433** e o código CRC **04D58F7E**.

Referência: Processo nº 23070.003350/2020-51

SEI nº 1252433

“A educação é a arma mais poderosa que você pode usar para mudar o mundo”. – Nelson Mandela.

Dedico este trabalho aos meus pais Teobaldo e Neiva, à minha irmã Camila, e ao meu esposo Vinícius.

AGRADECIMENTOS

À Prof^a. Dr^a. Caridad Noda Pérez, pela oportunidade, sabedoria, e conhecimentos transmitidos.

À Prof^a. Dr^a Andrea Rodrigues Chaves, pela oportunidade e suporte técnico-científico durante a realização deste trabalho.

Às minhas Professoras do Curso de Doutorado, Indianara, Lucília e Gabriela, pelos notáveis conhecimentos adquiridos e pela inspiração na arte de ensinar.

Ao Professor Dr. Paulo Sérgio de Souza pelo tempo e disposição para viabilizar as análises de cromatografia líquida.

Aos Professores Carlos, Inti e Denilson por cederem o uso de seus laboratórios temporariamente.

Aos técnicos Rangel, Gustavo e Hugo e à Central Analítica-IQ/UFG pelas análises realizadas.

Ao técnico Rodrigo pelo auxílio nas análises de granulometria.

Aos técnicos Henrique e Tatiane e ao LabMic-IF/UFG pelas análises de microscopia eletrônica realizadas.

Ao Professor Dr. Pedro A. Arroyo e ao colega Marcus Vinicius da UEM, pelas análises de área específica.

Às colegas de laboratório e amigas Letícia, Aline, Mirian, Lidiane, Lívia e Fernanda, pelos conhecimentos transmitidos e pela imensurável ajuda.

À CAPES pelo apoio financeiro.

À minha querida irmã Camila, pela proteção e sinceridade.

Ao meu querido esposo Vinicius pelo amor e incentivo.

Aos meus pais, Teobaldo e Neiva, pelo amor, apoio e dedicação ao me auxiliarem nos testes durante a noite.

Às minhas afilhadas Elena e Laura.

À minha Madrinha Eufrida Augusta Winter (em memória) pela inspiração e amor pelo Ensino.

A Deus, pela vida, saúde, oportunidade de estudo, e por conduzir minha vida pelos melhores caminhos.

RESUMO

REAÇÃO DE CLAISEN-SCHMIDT CATALISADA POR CARVÕES ATIVADOS DE ORIGEM VEGETAL

A reação de Claisen-Schmidt permite a síntese de chalconas que apresentam atividades biológicas de grande interesse, como anticâncer, via catálise ácida ou básica. A partir de biomassas vegetais provenientes de resíduos domésticos ou industriais, como mesocarpo externo e casca de pequi, borra de café e bagaço de malte, foram preparados carvões ativados por desidratação com ácido sulfúrico (98%), lavados com água destilada até pH 4 e secos. Uma porção dos carvões preparados foi submetida a um tratamento alcalino com solução de NaOH 2 mol/L e lavados com água destilada até pH 8 e secos. Adicionalmente, carvões ativados de babaçu pulverizado e granulado, obtidos pelo processo industrial de ativação física, foram submetidos ao mesmo tratamento alcalino. Os carvões foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA), análise textural, espectroscopia de infravermelho (FT-IV), difração de raios-X (DRX), análise elementar CHNS e determinação de sítios ácidos e básicos pelo método de Boehm. Os carvões preparados foram testados como catalisadores na reação de condensação de Claisen-Schmidt entre acetofenona e 4-nitrobenzaldeído, utilizando-se metanol como solvente a temperatura ambiente por 24 h. A conversão de acetofenona foi avaliada por HPLC. A maior conversão entre os carvões produzidos por desidratação foi obtida para o carvão com características básicas de borra de café, 64,19%. Entre os carvões com características ácidas, a maior conversão foi de 61,70%, para o carvão obtido a partir da casca de pequi. O teste de reuso do carvão ativado proveniente da casca de pequi com características ácidas para a reação em estudo forneceu uma conversão de 46,50%. Já entre os carvões industriais o melhor carvão foi o granulado, alcançando conversão de 69,26%. O estudo cinético da reação de Claisen-Schmidt foi realizado com o carvão industrial granulado tratado, por resultar em maior conversão que o pulverizado e menores dificuldades operacionais em reator contínuo. A cinética da reação de segunda ordem global e as constantes de velocidade foram determinadas a 35°C e 50°C. A energia de ativação calculada para esta reação foi de 18,91 kJ/mol. A conversão em reator contínuo de leito fixo para relação molar de reagentes 1:1, com concentração inicial de 0,05 mol/L de acetofenona e 4-nitrobenzaldeído, alcançou 60,23% em 10 min de reação com fluxo ascendente, mantendo-se neste valor por 90 min. Outra reação de condensação aldólica foi avaliada com o carvão ativado de babaçu granulado tratado com NaOH para obtenção de (1*E*,4*E*)-1-(4-nitrofenil)-5-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-1,4-pentadien-3-ona. A reação foi conduzida entre 3 mmol de β -ionona e 2,5 mmol de 4-nitrobenzaldeído a 27°C e 55°C. Após apenas 1 h de reação a 55°C a conversão alcançada em relação ao 4-nitrobenzaldeído foi de 63,95%, enquanto a 27°C foi de 28,87%. As constantes de velocidade específicas e a energia de ativação obtidas para a reação demonstraram que a obtenção deste composto é fortemente afetada pela temperatura. Após 4,5 h de reação o rendimento alcançado foi de 82%, indicando um grande potencial dos carvões ativados de origem vegetal na catálise heterogênea.

Palavras-Chave: Chalconas, Claisen-Schmidt, Carvões ativados, Babaçu, Materiais Alternativos.

ABSTRACT

CLAISEN-SCHMIDT REACTION CATALYZED BY ACTIVATED CARBONS FROM VEGETABLE SOURCE

Claisen-Schmidt reaction allows chalcones synthesis, which present biological activity of great interest, as anticancer, by acid or basic catalysis. Activated carbons were prepared with vegetable biomass from domestic or industrial waste, as pequi external mesocarp and shells, coffee grounds and malt bagasse by dehydration with sulfuric acid (98%), washed with distilled water until pH 4 and dried. A portion of prepared carbons were subjected to an alkaline treatment with NaOH 2 mol/L solution and washed with distilled water to pH 8 and dried. Additionally, activated carbons from babassu powdered and granulated, obtained by the industrial process of physical activation, were submitted to the same alkaline treatment. Carbons were characterized by scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetry (TG), differential thermal analysis (DTA), textural analysis, infrared spectroscopy (FT-IR), X-rays diffraction (XRD), CHNS elemental analysis and determination of acid and basic sites by the Boehm method. The prepared carbons were tested as catalysts on Claisen-Schmidt condensation reaction between Acetophenone and 4-nitrobenzaldehyde using methanol as solvent at room temperature for 24 h. The conversion of acetophenone was evaluated on HPLC. The highest conversion among carbons produced by dehydration was obtained for coffee grounds carbon with basic characteristics, 64.19%. Among carbons with acid characteristics, the best conversion was 61.70%, for carbon obtained from pequi shell. The reuse test of the activated carbon from pequi shell with acidic characteristics for the reaction under study provided a conversion of 46.50%. Among the industrial carbons, the best was the granulated, achieving conversion of 69.26%. The kinetic study of Claisen-Schmidt reaction was carried out with treated industrial granular carbon, as it showed a higher conversion than the pulverized one and less operational difficulties in a continuous reactor. The reaction kinetics of second global order and the rate constants were determined at 35°C and 50°C. The activation energy calculated for this reaction was 18.91 kJ/mol. The conversion in a fixed bed continuous reactor for 1:1 molar ratio of reactants, with acetophenone and 4-nitrobenzaldehyde initial concentration of 0.05 mol/L, achieved 60.23% in 10 min with ascending flow, for a period of 90 min. Another reaction of aldol condensation was evaluated with NaOH-treated granulated babassu catalyst to obtain (1*E*,4*E*)-1-(4-nitrophenyl)-5-(2,6,6-trimethyl-1-ciclohexen-1-yl)-1,4-pentadien-3-one. The reaction was conducted between 3 mmol of β -ionone and 2.5 mmol of 4-nitrobenzaldehyde at 27°C and 55°C. After only 1 h of reaction at 55°C the conversion achieved over 4-nitrobenzaldehyde was 63.95%, while at 27°C it was 28.87%. The specific speed constants and activation energy obtained for the reaction demonstrated the production of this compound is strongly affected by temperature. After 4.5 h of reaction the yield achieved was 82%, indicating a great potential for activated carbons from vegetable source in heterogeneous catalysis.

Keywords: Chalcones, Claisen-Schmidt, Activated carbons, Babassu, Alternative Materials.

SUMÁRIO

RESUMO.....	9
1. INTRODUÇÃO.....	18
2. REVISÃO	21
2.1. Reação de Condensação de Claisen-Schmidt.....	21
2.1.1. Chalconas.....	23
2.1.2. Catalisadores Heterogêneos na Reação de Claisen-Schmidt	24
2.2. Carvões Ativados	27
2.3. Bagaço de Malte	31
2.4. Pequi.....	31
2.5. Borra de Café.....	32
2.6. Babaçu.....	33
2.7. Estudo Cinético	33
2.7.1. Mecanismo de Reação	36
2.8. Reatores	38
2.8.1. Reator Batelada.....	38
2.8.2. Reator de Leito Fixo.....	39
2.9. Sobre a reação de condensação de Claisen-Schmidt	40
3. METODOLOGIA.....	42
3.1. Preparação de Carvões Ativados.....	42
3.2. Caracterização Físico-Química dos Carvões Ativados	44
3.2.1. Análise Elementar CNHS.....	44
3.2.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	44
3.2.3. Análise Termogravimétrica e Térmica Diferencial (TG/DTA)	45
3.2.4. Difração de Raios X (DRX)	45
3.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) - Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS)	45
3.2.6. Absorção e Emissão Atômica.....	46
3.2.7. Análise Textural	46
3.2.8. Análise Granulométrica	46
3.2.9. Método de Boehm	47
3.3. Testes Catalíticos em Batelada.....	48
3.4. Testes de Reuso dos Catalisadores	50

3.5. Estudo Cinético da Reação de Claisen-Schmidt.....	51
3.6. Testes catalíticos em reator de leito fixo contínuo	52
3.7. Análises por HPLC	54
4. RESULTADOS	55
4.1. Caracterização físico-química	55
4.1.1. Análise Elementar CNHS.....	55
4.1.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FT-IV) ..	57
4.1.3. Análise Termogravimétrica e Térmica Diferencial (TG/DTA)	59
4.1.4. Difração de Raios-X (DRX).....	64
4.1.5. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	65
4.1.6. Absorção e Emissão Atômica	69
4.1.7. Análise Textural	70
4.1.8. Método de Boehm.....	71
4.2. Testes Catalíticos em batelada	74
4.2.1. Reação entre acetofenona e 4-nitrobenzaldeído	74
4.3. Variação das condições de reação para os testes em batelada	81
4.4. Estudo Cinético da Reação de Condensação de Claisen-Schmidt.....	82
4.5. Testes catalíticos em Reator de Leito Fixo	92
5. CONCLUSÕES.....	97
6. REFERÊNCIAS	99
7. APÊNDICE	107

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismo geral da reação de Claisen-Schmidt catalisada por base. (Fonte: adaptado ¹²).	21
Figura 2. Mecanismo da catálise ácida entre acetofenona e 4-nitrobenzaldeído.	22
Figura 3. Esquema de preparação de carvões ativados por ativação química e física (Fonte: adaptado ⁴⁴).	28
Figura 4. Esquema de carbonização de carboidratos via desidratação por ácido sulfúrico. (Fonte: Fotografia Charles D. Winters).	29
Figura 5. Fruto pequi. (Fonte: www.vix.com/pt/bdm/saude)	32
Figura 6. Esquema de reação entre acetofenona e 4-nitrobenzaldeído formando 4-nitrochalcona.	49
Figura 7. Esquema de reação entre β -ionona e 4-nitrobenzaldeído formando (1 <i>E</i> ,4 <i>E</i>)-1-(4-nitrofenil)-5-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-1,4-pentadien-3-ona.	49
Figura 8. Esquema experimental dos testes catalíticos em batelada.	50
Figura 9. Montagem experimental do reator de leito fixo com fluxo descendente de reagentes.	53
Figura 10. Montagem experimental do reator de leito fixo com fluxo ascendente de reagentes.	53
Figura 11. Espectros de IV das biomassas, carvões ácidos e carvões básicos obtidos por desidratação com H ₂ SO ₄	58
Figura 12. Espectros de IV para os carvões de babaçu (a) BPC, BBPCWW, BBPC e UBBPC; (b) BGC, BBGC e UBBGC.	59
Figura 13. TG/DTA das biomassas originais.	60
Figura 14. TG/DTA dos carvões ácidos obtidos por desidratação com H ₂ SO ₄ das biomassas vegetais.	61
Figura 15. TG/DTA dos carvões obtidos por desidratação com H ₂ SO ₄ após tratamento básico.	62
Figura 16. TG/DTA dos carvões de babaçu granulados (a) BGC (b) BBGC. ...	63
Figura 17. TG/DTA dos carvões de babaçu pulverizados. (a) BPC	63
Figura 18. DRX das biomassas (linha vermelha), carvões ácidos (linha preta) e carvões básicos (linha azul).	64
Figura 19. DRX dos carvões de babaçu.	65
Figura 20. Micrografias dos carvões ativados obtidos a partir das biomassas, carvões ácidos (esquerda) e básicos (direita) com aumento de 500x. (a) CGC, (b) MBC (c) PEC e (d) PSC.	66
Figura 21. EDS do carvão ativado de borra de café com características (a) ácidas e (b) básicas.	67
Figura 22. MEV e EDS do carvão de babaçu pulverizado bruto.	68
Figura 23. MEV e EDS do carvão de babaçu pulverizado básico não lavado. .	68
Figura 24. MEV e EDS do carvão de babaçu pulverizado básico após lavagem.	68

Figura 25. MEV e EDS do carvão de babaçu granulado bruto.....	69
Figura 26. MEV e EDS do carvão de babaçu granulado básico.	69
Figura 27. Análise granulométrica para o carvão de babaçu granulado.	78
Figura 28. Análise granulométrica para o carvão de babaçu granulado básico.	79
Figura 29. Análise granulométrica para o carvão de babaçu pulverizado.	79
Figura 30. Análise granulométrica para o carvão de babaçu pulverizado básico.	80
Figura 31. Proposta de mecanismo para a reação de Claisen-Schmidt entre acetofenona e 4-nitrobenzaldeído catalisada por carvão ativado BBGC contendo sítios ácidos e básicos.....	84
Figura 32. Curva cinética para a razão molar acetofenona:4-nitrobenzaldeído 1:1,2 à temperatura de 35°C catalisada por BBGC.....	86
Figura 33. Curva cinética para a razão molar acetofenona:4-nitrobenzaldeído 1:1,2 à temperatura de 50°C catalisada por BBGC.....	86
Figura 34. Curva cinética para a razão molar acetofenona:4-nitrobenzaldeído 1:1,5 à temperatura de 35°C catalisada por BBGC.....	87
Figura 35. Ajuste cinético para a razão molar acetofenona:4-nitrobenzaldeído 1:1,2 e 1:1,5 à temperatura de 35°C e 1:1,2 a 50°C catalisada por BBGC.....	87
Figura 36. Ajuste cinético para proporção molar β -ionona:4-nitrobenzaldeído de 1:1,2 nas temperaturas de 27°C e 55°C catalisada por BBGC.....	90
Figura 37. TG/DTA em atmosfera de N ₂ da (1E,4E)-1-(4-nitrofenil)-5-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-1,4-pentadien-3-ona.	92
Figura 38. Monitoramento da conversão em relação à acetofenona para a reação de condensação de Claisen-Schmidt entre acetofenona e 4-nitrobenzaldeído catalisada por BBGC em reator contínuo de leito fixo com fluxo descendente.	93
Figura 39. Monitoramento da conversão em relação à acetofenona para a reação de condensação de Claisen-Schmidt entre acetofenona e 4-nitrobenzaldeído catalisada por BBGC em reator contínuo de leito fixo com fluxo ascendente.	94
Figura 40. Monitoramento da conversão acetofenona para a reação de condensação de Claisen-Schmidt entre acetofenona e 4-nitrobenzaldeído catalisada por BBGC para reator de leito fixo com fluxo ascendente após regeneração da coluna.....	95
Figura 41. Teste em reator de leito fixo com fluxo ascendente e concentração inicial de reagentes de 0,05 mol/L.....	96
Figura 42. Curva de titulação potenciométrica do carvão PSC.	107
Figura 43. Curva de titulação potenciométrica do carvão PEC.	107
Figura 44. Curva de titulação potenciométrica do carvão MBC.....	108
Figura 45. Curva de titulação potenciométrica do carvão CGC.....	108
Figura 46. Curva de titulação potenciométrica do branco para sítios ácidos.	109
Figura 47. Curva de titulação potenciométrica do carvão BPEC.....	109
Figura 48. Curva de titulação potenciométrica do carvão BPSC.....	110

Figura 49. Curva de titulação potenciométrica do carvão BMBC	110
Figura 50. Curva de titulação potenciométrica do carvão BCGC.	110
Figura 51. Curva de titulação potenciométrica do carvão de babaçu pulverizado.	111
Figura 52. Curva de titulação potenciométrica do carvão de Babaçu pulverizado básico sem lavar.	111
Figura 53. Curva de titulação potenciométrica do carvão de babaçu pulverizado básico.	112
Figura 54. Curva de titulação potenciométrica do carvão de babaçu granulado.	112
Figura 55. Curva de titulação potenciométrica do carvão de babaçu granulado básico.	113
Figura 56. Curva de titulação potenciométrica do branco para sítios básicos.	113
Figura 57. Espectro de massas da 4-nitro-chalcona.	114
Figura 58. Espectro de infravermelho da 4-nitrochalcona.	114
Figura 59. Espectro de infra-vermelho para (1 <i>E</i> ,4 <i>E</i>)-1-(4-nitrofenil)-5-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-1,4-pentadien-3-ona.	115
Figura 60. Curva padrão do reagente 4-nitrobenzaldeído obtida em HPLC a 264 nm.	116
Figura 61. Curva Padrão do reagente acetofenona obtida em HPLC a 239 nm.	116
Figura 62. Espectro UV-VIS da Acetofenona (comprimento de onda ótimo 239 nm).	117
Figura 63. Espectro UV-VIS do 4-nitrobenzaldeído (comprimento de onda ótimo 264 nm).	117
Figura 64. Espectro UV-VIS da 4-nitrochalcona (comprimento de onda ótimo 280 nm).	118
Figura 65. Espectro UV-VIS da (1 <i>E</i> ,4 <i>E</i>)-1-(4-nitrofenil)-5-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-1,4-pentadien-3-ona (comprimento de onda ótimo 257 nm).	118
Figura 66. Isotherma de adsorção/dessorção BBPC.	119
Figura 67. Isotherma de adsorção/dessorção BPC.	119
Figura 68. Isotherma de adsorção/dessorção BBPCWW.	120
Figura 69. Isotherma de adsorção/dessorção BGC.	120
Figura 70. Isotherma de adsorção/dessorção BBGC.	121
Figura 71. ¹ H RMN da (1 <i>E</i> ,4 <i>E</i>)-1-(4-nitrofenil)-5-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-1,4-pentadien-3-ona.	122
Figura 72. Espectro de RMN ¹ H (500 MHz, DMSO-d ₆) da (1 <i>E</i> ,4 <i>E</i>)-1-(4-nitrofenil)-5-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-1,4-pentadien-3-ona. Deslocamento J=8.85 Hz para duplete em δ 8.10.	123
Figura 73. Espectro de RMN ¹ H (500 MHz, DMSO-d ₆) da (1 <i>E</i> ,4 <i>E</i>)-1-(4-nitrofenil)-5-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-1,4-pentadien-3-ona. Deslocamento J=8.70 Hz para duplete em δ 7.71.	124

Figura 74. Espectro de RMN ^1H (500 MHz, DMSO- d_6) da (1 <i>E</i> ,4 <i>E</i>)-1-(4-nitrofenil)-5-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-1,4-pentadien-3-ona. Deslocamento $J=16.63$ Hz para duplete em δ 6.12 e δ 6.16.	125
Figura 75. Espectro de RMN ^1H (500 MHz, DMSO- d_6) da (1 <i>E</i> ,4 <i>E</i>)-1-(4-nitrofenil)-5-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-1,4-pentadien-3-ona. Deslocamento $J=16.63$ Hz para duplete em δ 7.30 e δ 7.27.	126
Figura 76. Espectro de RMN ^1H (500 MHz, DMSO- d_6) da (1 <i>E</i> ,4 <i>E</i>)-1-(4-nitrofenil)-5-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-1,4-pentadien-3-ona. Deslocamento $J=15.9$ Hz para duplete em δ 7.06 e δ 7.03.	127
Figura 77. Espectro de RMN ^1H (500 MHz, DMSO- d_6) da (1 <i>E</i> ,4 <i>E</i>)-1-(4-nitrofenil)-5-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-1,4-pentadien-3-ona. Deslocamento $J=15.9$ Hz para duplete em δ 6.02 e δ 6.05.	128

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1. Catalisadores heterogêneos na reação de Claisen-Schmidt.....	27
Tabela 1. Nomenclatura dos carvões utilizados como catalisadores na reação de Claisen-Schmidt.	43
Tabela 2. Análise elementar dos carvões obtidos por desidratação (% em massa).	56
Tabela 3. Análise elementar dos carvões industriais de babaçu (% em massa).	56
Tabela 4. Teor de Na , K , Mg e Ca dos carvões granulados BGC e BBGC.	70
Tabela 5. Análise textural dos carvões ativados.	70
Tabela 6. Sítios ácidos dos carvões obtidos por tratamento com H ₂ SO ₄	72
Tabela 7. Sítios básicos dos carvões tratados com NaOH.	72
Tabela 8. Sítios básicos dos carvões de babaçu.	73
Tabela 9. Resultados dos testes catalíticos em função da conversão de acetofenona.....	75
Tabela 10. Conversão para diferentes proporções de catalisador BBGC a 50 °C.	81
Tabela 11. Efeito conjunto do solvente e da temperatura sobre a conversão em relação à acetofenona usando catalisador BBGC.....	82
Tabela 12. Conversão em relação ao 4-nitrobenzaldeído em diferentes tempos de reação a 55°C usando BBGC como catalisador.....	89
Tabela 13. Conversão em relação ao 4-nitrobenzaldeído em diferentes tempos de reação a 27 °C usando BBGC como catalisador.....	90

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o crescimento das políticas de proteção ambiental gerou um aumento na demanda global por carvão ativado para uso como adsorvente, impulsionando a busca por materiais precursores renováveis, abundantes e de baixo custo, uma alternativa às fontes fósseis tradicionais¹. O processo industrial de produção de carvões ativados envolve a carbonização da biomassa em grandes fornos com ativação física por vapor ou CO₂ a altas temperaturas. Gonçalves *et al.*² descreveram um processo alternativo de preparação de carvões a partir de resíduos de biomassa por meio de desidratação do glicerol, resíduo da produção de biodiesel, com ácido sulfúrico 96% (v/v), em diferentes proporções em peso a 423 K por um período de 24 h.

Segundo dados do IPEA³, a agricultura representa a maior contribuição para o PIB brasileiro, ultrapassando 850.704.480 toneladas de produção anual. No entanto, a geração de resíduos é um reflexo da produção elevada, atingindo 291.138.870 toneladas de resíduos de biomassa em 2012, representando 34% da quantidade total produzida. Dados de 2016 demonstram que o indicador IPEA mensal de PIB agropecuário (que contabiliza apenas a produção primária) aponta para uma alta de 13,5% acumulada no ano de 2017 até o mês de junho. A previsão do IPEA para o PIB do setor agropecuário é de crescimento, em 2020, entre 3,4% e 4,1%. Essa alta representa uma forte aceleração da atividade do setor em relação a 2019, quando o crescimento foi de 0,7%, sendo uma evidência de que a geração de resíduos só aumenta.

De acordo com o SINDICERV⁴ (Sindicato Nacional da Indústria da Cerveja), o Brasil só perde em volume de produção de cerveja para a China (46 bilhões de litros/ ano) e EUA (22,1 bilhões de litros/ano), atingindo a marca de 13,3 bilhões de litros em 2016. O bagaço de malte consiste principalmente em cascas e polpa de malte, grãos e também alguns aditivos, como arroz, milho e trigo. O malte esmagado corresponde a 85% do produto total gerado pela indústria de cerveja⁵.

Além disso, o Brasil é o maior produtor de café do mundo, de acordo com a CONAB⁶ (Companhia Nacional de Abastecimento) em 2020. A produção de café alcançou a marca de 49,31 milhões de sacas em 2019, com estimativa

de produzir 59,58 milhões de sacas em 2020. O consumo brasileiro per capita, segundo a Associação Brasileira da Indústria de Café (ABIC)⁷, é de 6,12 kg de café verde em grão – o equivalente a 4,9 kg de café torrado e moído ou 81 L da bebida per capita no ano de 2015.

Na região central do Brasil, o pequi (nome científico: *Caryocar brasiliense*), fruto típico do Cerrado, cuja nomenclatura vem do Tupi e significa “pele espinhenta”, representa uma quantidade grande de resíduo de matéria orgânica concentrada nos meses de outubro a janeiro. De todos os frutos nativos do Cerrado, o pequi é o mais consumido e comercializado, e também o melhor estudado nos aspectos nutricional, ecológico e econômico.

No Brasil, é comum encontrar carvões ativados oriundos de casca de côco da Bahia e também de côco de babaçu. Segundo Cerratinga⁸ o babaçu (nome científico: *Attalea ssp.*) é uma nobre palmeira nativa da região Norte e das áreas de Cerrado. Encontra-se em formações conhecidas como babaçuais, que cobrem cerca de 196 mil km² no território brasileiro, com ocorrência concentrada nos estados do Maranhão, Tocantins e Piauí, na região conhecida como Mata dos Cocais (transição entre Caatinga, Cerrado e Amazônia).

A possibilidade de emprego de resíduos do setor agroindustrial, da indústria cervejeira e domésticos na forma de carvões ativados para diversos usos, como a catálise de reações químicas orgânicas foi a motivação do presente trabalho. Diversas reações catalisadas por ácidos, bases e sais de metais solúveis no meio de reação, catálise homogênea, podem ser conduzidas utilizando materiais sólidos como catalisadores, via catálise heterogênea.

A catálise homogênea apresenta inconvenientes, como a recuperação do catalisador, que pode ser muito cara, e problemas relacionados com a destinação dos resíduos produzidos pelos processos de neutralização e/ou de recuperação dos catalisadores homogêneos. Diante disso, os catalisadores heterogêneos podem ser considerados como uma alternativa ambientalmente correta, já que podem ser facilmente recuperados por uma simples filtração.

A reação de Claisen-Schmidt é uma condensação aldólica cruzada que permite obter, via catálise ácida ou básica, substâncias denominadas chalconas, as quais apresentam atividade antiviral⁹, anticarcinogênica^{10,11} e antibacteriana¹¹, dentre outras. No presente trabalho se propõe o mecanismo

da reação de Claisen-Schmidt catalisada por carvões ativados de origem vegetal, materiais baratos e que podem ser reutilizados, além de estudar a cinética da reação em reatores batelada e testar a reação em um contínuo experimental.

O objetivo geral do presente trabalho foi a preparação de carvões ativados a partir de biomassas vegetais e sua avaliação como catalisadores na reação de Claisen-Schmidt. Os objetivos específicos foram:

- Preparar carvões ativados ácidos e básicos a partir de resíduos industriais e domésticos: bagaço de malte, casca e mesocarpo externo de pequi e borra de café;
- Realizar tratamento alcalino em carvões de babaçu de origem industrial obtidos por ativação física tradicional;
- Caracterização físico-química das biomassas vegetais e dos carvões ativados;
- Estudar o uso dos carvões ativados preparados como catalisadores na reação de condensação de Claisen-Schmidt entre acetofenona e 4-nitrobenzaldeído e β -ionona e 4-nitrobenzaldeído em batelada;
- Estudo cinético da reação de Claisen-Schmidt entre acetofenona e 4-nitrobenzaldeído e β -ionona e 4-nitrobenzaldeído;
- Estudo da reação de Claisen-Schmidt entre a acetofenona e o 4-nitrobenzaldeído em um reator contínuo experimental.

2. REVISÃO

2.1. Reação de Condensação de Claisen-Schmidt

A reação de condensação de Claisen-Schmidt é uma reação de condensação aldólica cruzada, que faz uso de cetonas e aldeídos aromáticos, como o benzaldeído e seus derivados. Este tipo de reação ocorre na presença de catalisadores básicos e ácidos¹². A Figura 1 mostra o esquema do mecanismo da reação catalisada por bases.

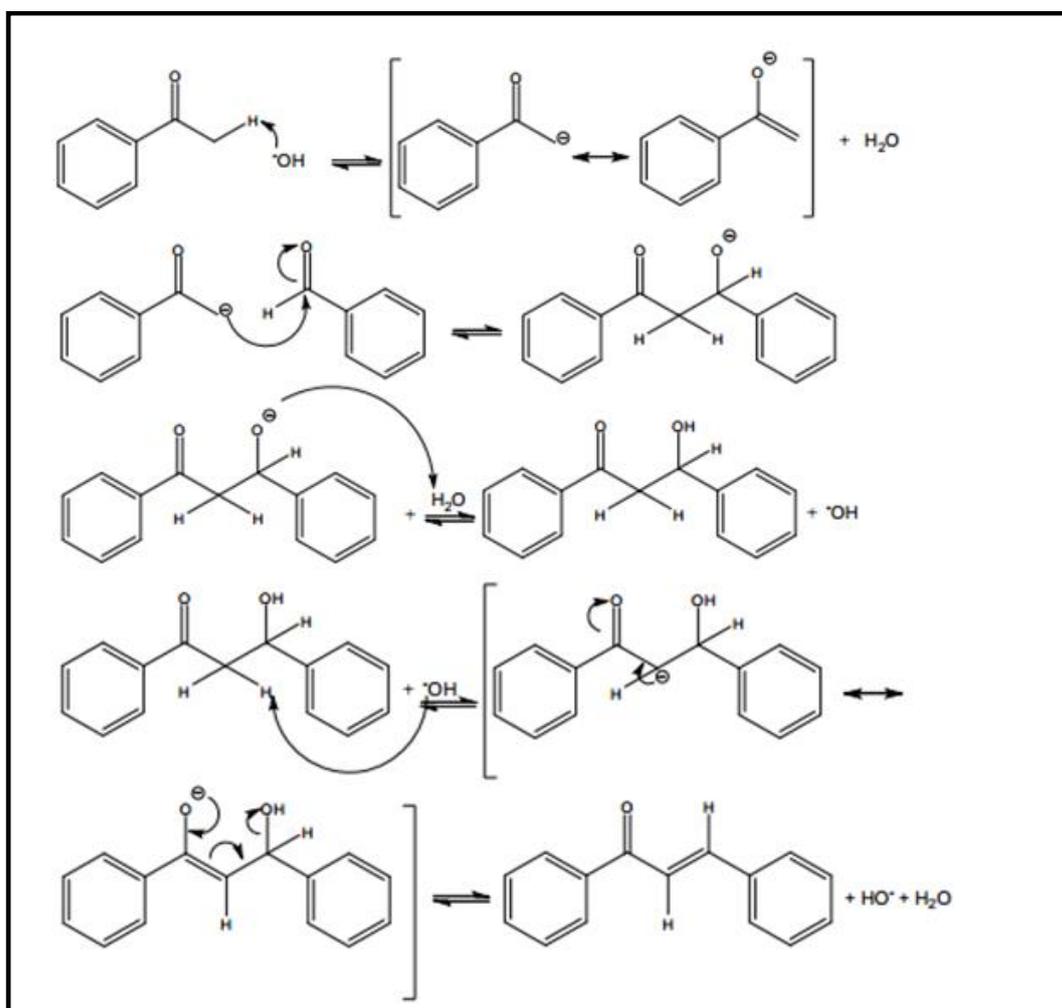


Figura 1. Mecanismo geral da reação de Claisen-Schmidt catalisada por base.

(Fonte: adaptado¹²).

A reação de formação das chalconas se inicia com uma adição aldólica, seguida de eliminação, conforme mecanismo detalhado na Figura 1. A primeira etapa da reação é a desprotonação da cetona, em que o catalisador básico

remove o hidrogênio alfa ácido da molécula para formar um carbânion, o qual é estabilizado por ressonância. O ataque nucleofílico do carbânion formado ao carbono carbonílico do aldeído, conduz à formação de um íon alcóxido (intermediário tetraédrico). Esse íon alcóxido, ao ser protonado por um dos hidrogênios da água, gera o produto da condensação e regenera o catalisador básico. A formação da enona conjugada ocorre por desidratação. Nesse caso, em condições básicas, um hidrogênio ácido é abstraído da posição alfa para resultar em um íon enolato, que elimina o grupo de saída $-H_2O$, formando a chalcona¹².

Já em uma reação aldólica catalisada por ácido (bom eletrófilo), a primeira etapa consiste no equilíbrio das formas cetona e enol, como mostrado na Figura 2. Em seguida, ocorre transferência de próton do catalisador ácido ao grupo carbonila de uma segunda molécula de aldeído ou cetona. Finalmente, ocorre o ataque do enol de uma molécula no grupo carbonila protonada da outra molécula¹².

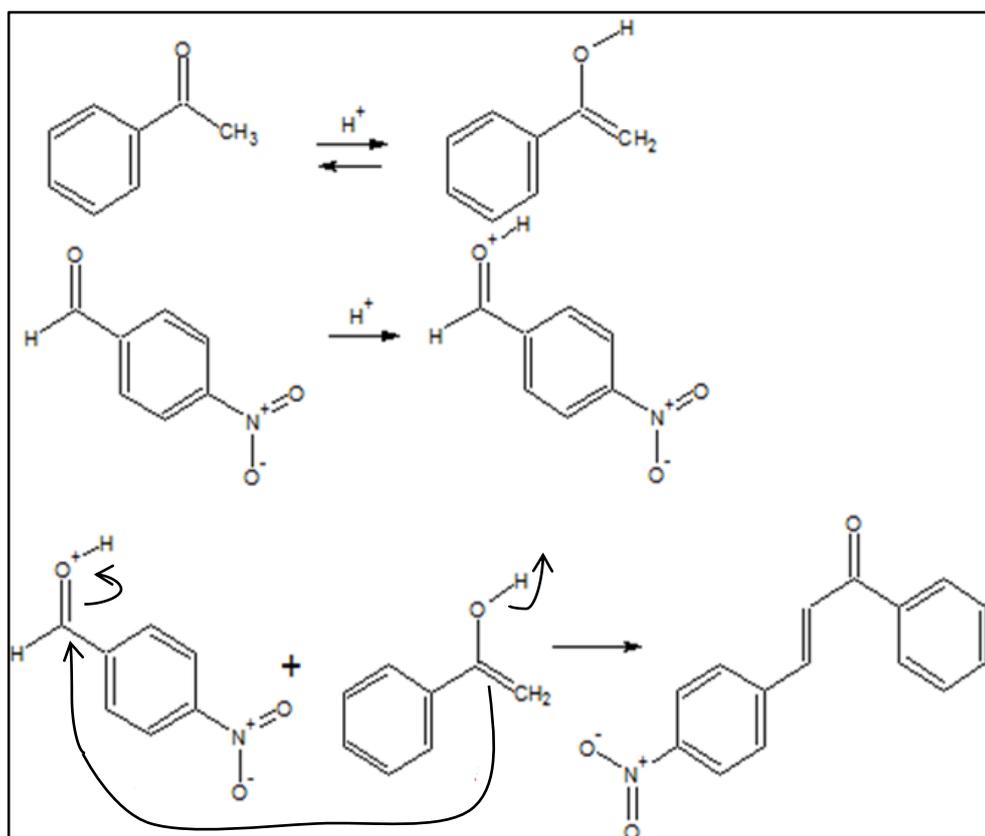


Figura 2. Mecanismo da catálise ácida entre acetofenona e 4-nitrobenzaldeído. (Fonte: adaptado¹²).

2.1.1. Chalconas

Os flavonóides têm sido extensivamente estudados devido à sua atividade anticarcinogênica^{10,13,14}, bem como outras importantes aplicações farmacológicas, e são divididos em subclasses com base nas diferenças estruturais em seu núcleo fundamental.

As chalconas são cetonas aromáticas α - β -insaturadas que pertencem a uma subclasse de flavonóides¹⁵. A literatura relata uma lista de atividades biológicas e propriedades e aplicações importantes para as chalconas, como: anticarcinogênica^{10,13,14,16}, antimalárica¹⁷, anti-inflamatória¹⁸⁻²⁰, antiviral⁹, antibacteriana^{11,21}, antileishmanial^{22,23}, antiparasítica²⁴, antidepressiva²⁵, antioxidante^{26,27} e herbicida²⁸, dentre outras.

Desde o início da década de 1990, chalconas naturais com efeitos promissores anti-leishmania foram relatadas, e várias outras chalconas sintéticas e moléculas de chalconas híbridas foram confirmadas com elevada atividade contra várias espécies de Leishmania. Tajuddeen *et al.*²³ relataram a atividade antileishmanial de 34 chalconas de ocorrência natural, 224 chalconas sintéticas/semi-sintéticas e 54 moléculas híbridas de chalcona.

Reddy *et al.*¹¹ relataram atividade anticarcinogênica e antibacteriana em chalconas. Uma série de dezesseis chalconas β -carbolinas foi preparada a partir de 1-acetil- β -carbolina facilmente acessível e vários aldeídos sob condições básicas seguida de alquilação com diferentes brometos de alquila. Os compostos preparados foram avaliados quanto à citotoxicidade *in vitro* contra linhagens celulares tumorais humanas. Adicionalmente, as chalconas preparadas exibiram atividades antibacterianas moderadas contra cepas bacterianas testadas.

Cai *et al.*²⁹ estudaram duas séries de compostos (chalconas e bis-chalconas), as quais foram sintetizadas e avaliadas como inibidores de α -glicosidase (AGIs) com 1-desoxinojirimicina como controle positivo *in vitro*. Os compostos com dois ou quatro grupos hidroxila apresentaram melhores atividades inibitórias do que a 1-desoxinojirimicina para α -glicosidase com mecanismo não competitivo. Além disso, a maioria das hidroxil bis-chalconas exibiu boa atividade inibidora de α -glucosidase no teste enzimático. Uma bis-

chalcona sintetizada (na concentração de 1 $\mu\text{mol/L}$) apresentou um efeito mais forte do que a 1-desoxinojirimicina na redução do nível de glicose nas células HepG-2 (linhagem celular de câncer de fígado humano), tornando-se candidata a uma droga para tratar diabetes.

Estudos de Sharma *et al.*³⁰ sugerem que as bischalconas possuam propriedades promissoras como drogas antimaláricas e também podem atuar como bons auxiliares para as terapias combinadas à base de artemisinina (ACTs) contra o *Plasmodium falciparum* resistente à cloroquina. Wen *et al.*³¹ estudaram a atividade anti-inflamatória de flavonas e derivados de chalconas. Dez compostos mostraram efeitos inibitórios significativos contra a produção de óxido nítrico, comparável ao controle positivo, dexametasona.

Ramalho *et al.*¹⁰ estudaram a reação de condensação de Claisen-Schmidt entre acetofenona e 4-nitrobenzaldeído obtendo um rendimento de 78% em 4-nitrochalcona sob condições homogêneas (catalisador de KOH em metanol) e temperatura ambiente. A atividade citotóxica da 4-nitrochalcona foi elevada contra três linhagens celulares tumorais: melanoma ($89,2 \pm 0,1\%$), câncer de colo ($98,2 \pm 0,1\%$) e sistema nervoso central ($76,6 \pm 9,9\%$), comparada ao controle positivo para doxorrubicina: melanoma ($96,6 \pm 0,1$), câncer de colo ($97,1 \pm 0,2$) e sistema nervoso central ($97,4 \pm 0,1$).

2.1.2. Catalisadores Heterogêneos na Reação de Claisen-Schmidt

A síntese de chalconas via condensação de Claisen-Schmidt comumente é realizada utilizando-se catalisadores homogêneos, como KOH em metanol¹⁰, KOH em etanol e trietilamina³². No entanto, o uso de catalisadores heterogêneos permite uma simplificação na etapa de purificação: uma simples filtração permite a separação do catalisador da mistura reacional. O uso de óxidos de magnésio e alumínio como catalisadores em condensações aldólicas foi reportado na literatura^{33,34}.

As chalconas podem ser obtidas por meio da reação de condensação de Claisen-Schmidt catalisada por materiais sólidos como zeólitas e hidrotalcitas³⁵,

óxidos de lantânio³⁶, óxidos de magnésio³⁷, nanopartículas de óxido de zinco suportadas em grafeno³⁸, fluorapatita³⁹ e carvões ativados⁴⁰.

Pal *et al.*³⁷ sintetizaram nanoflocos de Cs-MgO (óxido de magnésio impregnado com nitrato de céσιο) e usaram 114 mg como catalisador heterogêneo na condensação de Claisen-Schmidt entre 2'-hidroxiacetofenona (8 mmol) e benzaldeído (10 mmol) sob agitação magnética de 500 rpm para síntese de flavona. Uma conversão de 90% de 2'-hidroxiacetofenona com seletividade de 81% para a flavona foi observada em apenas 15-20 min utilizando os nanoflocos sintetizados de MgO com 0,5% de Cs como catalisador e DMF como solvente.

Jioui *et al.*³⁹ investigaram a síntese de fluorapatita utilizando um processo pseudo sol-gel e a modificação química deste suporte via impregnação de nitrato de sódio seguida de calcinação a 550 °C para melhorar seu desempenho catalítico. Este método foi utilizado para se obter um catalisador bifuncional para a condensação de Claisen-Schmidt, já que a fluorapatita modificada (NaFAP) apresenta sítios ácidos e básicos. Os pesquisadores investigaram inicialmente a reação de acetofenona (2,5 mmol) com benzaldeído (2,5 mmol) em 3 mL de metanol, a mistura reacional foi agitada a temperatura ambiente por 24 h. O melhor rendimento foi obtido utilizando-se 50 mg de fluorapatita modificada, já que nestas condições o produto foi obtido com 90% de rendimento após recristalização em etanol, abaixo dessa quantidade de catalisador, o rendimento começava a declinar. Para 50 mg de fluorapatita não-modificada como catalisador, apenas 36% de produto foi obtido. O solvente teve um efeito importante nesta condensação, na qual o metanol provou ser o melhor solvente, devido à ativação da superfície do catalisador pelo metanol. O hexano (84%) e etanol (75%) resultaram em bons rendimentos, enquanto dimetilformamida (61%) e água (50%) promoveram rendimentos moderados. O clorofórmio e o álcool isopropílico foram também testados e resultaram em baixos rendimentos em chalcona, praticamente nulos. A alta polaridade, acidez e pequeno tamanho do metanol³⁹ são características que influenciam diretamente no mecanismo de reação pela protonação do íon alcóxido por um dos hidrogênios deste solvente⁴¹.

Li *et al.*³⁸ prepararam nanopartículas de ZnO suportadas em óxido de grafeno reduzido (ZnO/RGO) pelo método hidrotérmico. Como catalisador

“verde”, o ZnO/RGO foi usado na reação de condensação Claisen-Schmidt entre aril-aldeídos e aril-cetonas sob irradiação de microondas. As reações de acetofenona com diferentes aril-aldeídos foram estudadas. Aldeídos *para*-substituídos com grupos de retirada de elétrons ($-\text{NO}_2$, $-\text{Cl}$ e $-\text{Br}$) ou grupos doadores de elétrons ($-\text{OCH}_3$ e $-\text{CH}_3$), resultaram nas respectivas chalconas e rendimentos superiores a 90%. Verificou-se que grupos retiradores de elétrons foram benéficos para a reação. A reação com 4-nitrobenzaldeído resultou em um rendimento de 94% em chalcona, enquanto 2-nitrobenzaldeído não formou o produto, possivelmente devido ao impedimento estérico. O catalisador de nanopartículas de ZnO suportadas em óxido de grafeno reduzido foi reutilizado quatro vezes sem perda significativa de atividade catalítica.

Durán-Valle *et al.*⁴² prepararam carvões ativados dopados com Na e Cs e usaram 0,6 g como catalisador para a reação de Claisen-Schmidt entre acetofenona (5 mmol) e benzaldeído (5 mmol). Com aquecimento térmico convencional (banho termostático) a 303 K, a conversão em chalcona foi de 25% para o carvão dopado com sódio (Na-Norit) e 30% para o carvão dopado com céσιο (Cs-Norit). Já em banho ultrassônico com sistema de aquecimento controlado a 303 K, obteve-se rendimentos de 83% em 2,4-dicloro-chalcona para o carvão Na-Norit e de 90% em 2,4-dicloro-chalcona para o carvão Cs-Norit.

Winter *et al.*⁴⁰ trataram carvões ativados de babaçu, dendê, coco da Bahia e osso de boi com solução de NaOH 2 mol/L. Os carvões foram testados como catalisadores heterogêneos tanto na forma bruta como tratada na reação de Claisen-Schmidt entre acetofenona (2 mmol) e 4-nitrobenzaldeído (2 mmol) em metanol à temperatura ambiente por 24 h. Uma conversão de 92,38% foi obtida para o carvão de babaçu básico com apenas 72 mg de catalisador, cuja área BET foi de 705 m²/g e quantidade de sítios básicos de 1,8 meq/g determinada pelo método de Boehm. O trabalho atual é uma continuação deste estudo, em que o uso do carvão de babaçu como catalisador na reação de Claisen-Schmidt foi avaliado em reatores batelada e de leito fixo contínuo, e um estudo cinético foi realizado para se determinar a constante cinética a diferentes temperaturas, a ordem e a energia de ativação da reação. O Quadro 1 lista diferentes materiais utilizados como catalisadores heterogêneos

na reação de Claisen-Schmidt, além de suas respectivas áreas e rendimentos em produtos obtidos.

Quadro 1. Catalisadores heterogêneos na reação de Claisen-Schmidt.

Catalisador	Área BET (m ² /g)	Rendimento (%)	Sistema Térmico	Referência
Carvões ativados básicos (Na- e Cs-)	1375 (-Na) 1447 (-Cs)	25% (Na-) e 30% (Cs-) em chalcona	Banho termostático convencional	Durán-Valle <i>et al.</i> (2005) ⁴²
Carvões ativados básicos (Na- e Cs-)	1375 (-Na) 1447 (-Cs)	83% (Na-) e 90% (Cs-) em 2,4-dicloro-chalcona	Banho ultrassônico	Durán-Valle <i>et al.</i> (2005) ⁴²
Cs-MgO	156	72,9% em flavona	Banho termostático convencional	Pal <i>et al.</i> (2013) ³⁷
La ₂ O ₂ CO ₃	60	65% em chalcona	Banho termostático convencional	Wang <i>et al.</i> (2014) ³⁶
Carvões ativados básicos (-Na)	705	92% em 4-NO ₂ -chalcona	Banho termostático convencional	Winter <i>et al.</i> (2016) ⁴⁰
NaFAP	37	90% em chalcona	Banho termostático convencional	Jiou <i>et al.</i> (2016). ³⁹
ZnO/grafeno	Não informada	94% em 4-NO ₂ -chalcona	Microondas	Li <i>et al.</i> (2017) ³⁸

2.2. Carvões Ativados

Os carvões ativados são materiais carbonosos porosos. A característica física mais significativa destes materiais é sua elevada área específica interna,

desenvolvida durante o processo de produção, entre 600 e 1200 m²/g. Este valor elevado de área específica geralmente é obtido por ativação física pela reação de oxidação do material em seu estado natural com CO₂ ou vapor d'água. O material carbonáceo desenvolve uma rede porosa com sítios ativos que possibilitarão a retenção da substância a ser adsorvida de acordo com as características físico-químicas do adsorvato, como mostra a Figura 3. A ativação química é um método alternativo, no qual o precursor é previamente impregnado com um ácido, hidróxido ou sal, como H₃PO₄, NaOH, KOH, ZnCl₂, K₂CO₃ e CaCl₂, sendo necessária uma etapa adicional de lavagem para desobstrução dos poros⁴³.

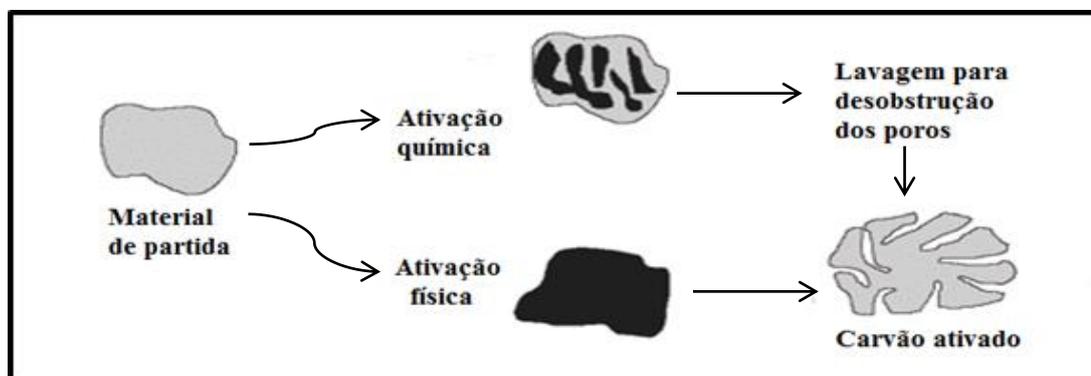


Figura 3. Esquema de preparação de carvões ativados por ativação química e física (Fonte: adaptado⁴⁴).

Pallarés *et al.*¹ investigaram a produção de carvão ativado a partir de palha de cevada usando o método de ativação física com dois diferentes agentes ativadores, dióxido de carbono e vapor d'água. Testes experimentais sob diferentes condições em cada estágio do processo foram conduzidos de forma a maximizar a área específica BET e a microporosidade do produto final. Durante a fase de carbonização, a temperatura de ativação e a taxa de aquecimento foram os fatores mais relevantes para se obter elevada área específica e microporosidade. Condições ótimas para o estágio de ativação foram obtidos a 800°C e 1 h para a ativação com dióxido de carbono e a 700°C e 1 h na ativação com vapor d'água. A área específica BET máxima e o volume de microporos alcançados na ativação com CO₂ foram de 789 m²/g e 0,3268 cm³/g, enquanto para a ativação por vapor d'água foram 552 m²/g e

0,2304 cm³/g, que representam um aumento de 43% e 42% na área BET e no volume de microporos, respectivamente para a ativação com CO₂.

O CO₂ ou vapor d'água reagem com a matriz de carbono durante a ativação física, produzindo monóxido de carbono (CO) e causando um aumento gradual dos poros⁴⁵. Quando se utiliza vapor d'água os carvões ativados obtidos apresentam maior desenvolvimento de mesoporosidade em relação ao método de ativação com CO₂, pois a reação com o vapor d'água é menos endotérmica ($\Delta H = +117 \text{ kJ.mol}^{-1}$) comparada à reação com CO₂ ($\Delta H = +159 \text{ kJ.mol}^{-1}$), e, portanto, menos seletiva, favorecendo a formação de uma distribuição mais ampla de tamanho de poros⁴⁶. Devido à facilidade de manipulação e controle, em função da taxa de reação mais lenta, a ativação com CO₂ é a mais utilizada na literatura⁴⁷. Dessa forma, sendo a reação com CO₂ mais endotérmica e controlada, obtém-se carvões ativados com maior uniformidade de poros em comparação com a ativação com vapor d' água⁴⁸.

A literatura² relata a obtenção de carvões por desidratação do glicerol, resíduo da produção de biodiesel, com ácido sulfúrico 96% (v/v), em diferentes proporções em peso a 423 K por 24 h. A Figura 4 mostra o esquema de carbonização com ácido sulfúrico de um carboidrato, devido a sua desidratação.



Figura 4. Esquema de carbonização de carboidratos via desidratação por ácido sulfúrico. (Fonte: Fotografia Charles D. Winters).

Muitas biomassas de partida de carvões ativados são obtidas a partir de resíduos industriais. No Brasil, é comum encontrar carvões ativados derivados de cascas de coco da Bahia (*Cocus nucifera*) e também de Babaçu (*Orbignya phalerata*). Além disso, há um crescimento na busca por materiais não convencionais, os quais também são resíduos industriais, como o carvão de ossos de boi⁴⁹.

O uso e as limitações de carvões ativados em catálise organometálica foram estudados por KANIA *et al.*⁵⁰, que descreveram uma estratégia simples e ecológica para melhorar as taxas da reação de Tsuji-Trost, com base no uso combinado de um complexo de paládio solúvel em água e carvão ativado como promotor de transferência de massa. Os autores descreveram que as propriedades intrínsecas dos carvões, como área específica BET de 1690 m²/g e tamanho de poro de 3,1 nm, cujas isotermas apresentaram características de materiais com micro e mesoporosos, apresentaram uma forte influência sobre a velocidade da reação. A quantidade total de sítios ativos de 39 μmol/g foi baixa, o que é coerente com uma superfície de carvão quase livre de grupos funcionais contendo oxigênio. Os melhores desempenhos foram obtidos para os carvões com a maior quantidade de mesoporos e menor teor de grupos oxigênio na superfície. Os autores sugeriram que os carvões com área específica elevada, alta proporção de mesoporos e características relativamente apolares foram os fatores-chave para permitir o confinamento e a mobilidade dos reagentes na rede porosa do carvão usado como catalisador.

Matos *et al.*⁵¹ descreveram carvões porosos para o uso como catalisadores heterogêneos ácidos na química fina como uma alternativa sustentável e econômica para outros catalisadores sólidos. Uma característica importante do carvão ativado é a presença de grupos funcionais na superfície do material que são particularmente relevantes para essas reações catalíticas específicas, sendo os grupos funcionais de oxigênio os mais importantes neste contexto. O tipo e a concentração desses grupos podem ser modificados por agentes oxidantes, em fase gasosa ou em solução, e por meio de tratamentos térmicos, sendo ajustados por uma cuidadosa seleção das condições de preparação. Carvão ativado também foi testado por Matos *et al.*⁵¹ como suporte catalítico de óxidos metálicos (Cu, Fe, Co, Mg, Mn, Ni, Pb Ba and V) na concentração de 4% (em massa) para a redução de NO, N₂O e CO₂. Os

catalisadores atuam como aceptores de oxigênio nas reações de redução de N_2O e NO , transferindo-o para a superfície do carvão.

2.3. Bagaço de Malte

Os quatro elementos fundamentais para produzir cerveja são: água, malte, lúpulo e fermento. Atualmente, cereais como milho, arroz e trigo também são utilizados em substituição parcial ao malte. O açúcar, em pequenas proporções, também pode ser utilizado⁴. O bagaço de malte é constituído pelas cascas da cevada maltada, principal subproduto da indústria cervejeira, e se encontra disponível o ano todo, em grandes quantidades e a um baixo custo⁵². Gonçalves *et al.*⁵³ investigaram o uso de resíduos da indústria cervejeira para a produção de carvões ativados. Resíduos de levedura e de bagaço de malte foram utilizados como biomassa de partida para a produção de bio-óleo para obter um carvão ativado granular de baixo custo por pirólise e ativação com CO_2 . A pirólise dos briquetes (prensados da mistura de bagaço e levedura) produziu 19%, 56% e 25% de carvão vegetal, líquido e gás, respectivamente.

2.4. Pequi

Machado *et al.*^{54,55} estudaram o pequi (*Caryocar Brasiliense Camb.*), fruto típico do Cerrado brasileiro rico em compostos antioxidantes, como carotenoides e substâncias fenólicas. Os pesquisadores descrevem o fruto do pequi como tendo um tamanho aproximado ao de uma maçã, mas a casca é verde, com mesocarpo externo branco, como mostra a Figura 5. No interior do fruto, existe um caroço revestido por uma polpa comestível macia e amarela. Embaixo da polpa há uma camada de espinhos muito finos e por baixo dos espinhos há uma amêndoa macia.



Figura 5. Fruto pequi. (Fonte: www.vix.com/pt/bdm/saude)

A época de produção dos frutos é de novembro a janeiro. Principalmente em Goiás e no Norte de Minas, mas também em outras regiões do Cerrado, o pequi é de grande importância para as populações agroextrativistas e para as economias locais. Outras partes do pequizeiro, no entanto, também são úteis, como por exemplo: a madeira é de boa durabilidade, sendo utilizada na construção de casas e cercas; as flores servem de alimento para os animais; e a casca produz corante de ótima qualidade⁸.

2.5. Borra de Café

O café é uma bebida produzida a partir dos grãos torrados do fruto do cafeeiro, (*Coffea sp.*), um arbusto da família Rubiaceae, gênero *Coffea*. L. Destas plantas, se colhem as sementes, que após secagem, torra e moagem, se prepara a bebida conhecida como café; o resíduo obtido é a borra de café. O cafeeiro é largamente cultivado em países tropicais, sendo o Brasil o maior produtor de café do mundo, de acordo com a CONAB em 2020⁶. Resíduos de borra de café foram utilizados para a obtenção de carvões ativados por ativação combinada com CO₂ e KOH⁵⁶. Os pesquisadores obtiveram carvões

ativados com elevada microporosidade. Os carvões foram usados como adsorventes para determinar a influência do CO₂ sobre as propriedades morfológicas e a capacidade de sorção para fenol e azul de metileno.

Laksaci *et al.*⁵⁷ também prepararam carvões ativados a partir de borra de café usando diferentes razões de impregnação de KOH. Os materiais carbonosos sintetizados pelo método de ativação química apresentaram microporosidade elevada e os autores concluíram que a porosidade depende fortemente da relação de impregnação. Os resultados das titulações pelo método de Boehm e espectrometria de infravermelho indicam a presença de muitos grupos básicos na superfície dos carvões, os quais mostram uma forte dependência com a razão de impregnação. A área específica máxima obtida foi de 1778 m²/g para uma razão de impregnação de 36 mmol de KOH/g de biomassa de partida.

2.6. Babaçu

A casca do fruto é resistente e, no seu interior, há de 3 a 5 amêndoas que têm valor comercial por serem a principal matéria-prima para a produção do óleo de coco do babaçu. O endocarpo é usado para fazer um carvão de alto potencial calorífico. Para completar, a dura casca do coco do babaçu ainda pode ser utilizada para produção de etanol, metanol, gases combustíveis, coque, carvão ativado, ácido acético e alcatrão, de grande aplicação industrial⁵⁸.

Winter *et al.*⁴⁰ relataram o uso do carvão ativado de babaçu como um catalisador promissor para a reação de condensação de Claisen-Schmidt, obtendo rendimento de 92,38% em 4-nitrochalcona para o carvão de babaçu tratado com NaOH.

2.7. Estudo Cinético

A Teoria do Estado de Transição proposta por Eyring está alicerçada no conceito de reações bimoleculares elementares que ligam reagentes a

produtos por meio da existência de um estado de transição. Este estado de transição foi chamado por Eyring de complexo ativado e representa uma espécie formada pelas moléculas ativadas ao colidir, ou, moléculas que adquiriram energia equivalente à energia de ativação do sistema, energia necessária para que ocorra o rearranjo molecular. Na formulação simples da teoria assume-se que as reações ocorrem por um complexo ativado, que está em equilíbrio termodinâmico com os reagentes⁵⁹⁻⁶¹.

Reatores batelada são utilizados principalmente para determinar parâmetros cinéticos de reações homogêneas. Esta determinação é usualmente realizada medindo-se a concentração como uma função do tempo e então aplicando-se tanto o método diferencial quanto o método integral de análise de dados ou dos mínimos quadrados, para a análise dos dados, a fim de se determinar a ordem de reação, α , e a velocidade específica de reação, k^{62} . Os ensaios em batelada devem ser realizados com controle térmico (reação isotérmica) a volume constante. Amostras devem ser retiradas de tempos em tempos para determinação da concentração do reagente limitante em função do tempo, a fim de se determinar a equação da taxa de velocidade em função da velocidade específica (k) e concentração dos reagentes.

Para se determinar a ordem de reação e velocidade específica pelo método integral, supõem-se uma determinada ordem e integra-se a equação diferencial usada para modelar o sistema batelada. Se a ordem assumida estiver correta, o gráfico apropriado (determinado a partir da integração) dos dados de concentração-tempo deve ser linear⁶². Conhecendo-se a velocidade específica da reação a duas temperaturas diferentes, é possível determinar a energia de ativação da reação. A Lei de Arrhenius permite calcular a variação da constante de velocidade de uma reação química com a temperatura. Esta equação é bastante utilizada na cinética química, em que é utilizada também para a determinação da energia de ativação de reações. A Lei de Arrhenius é dada pela Equação 1.

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{Equação 1})$$

Em que:

k = velocidade específica à temperatura T (L/mol.h);

k_0 = velocidade específica à temperatura T_0 (L/mol.h);

E_a = Energia de ativação (J/mol);

R = constante dos gases (J/mol.K);

T = Temperatura (K).

Escrevendo a expressão linearizada, tem-se a Equação 2:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (\text{Equação 2})$$

Guida *et al.*⁶³ determinaram a cinética da reação de condensação entre acetona e benzaldeído catalisada por hidrotalcitas. Utilizando um excesso de acetona (concentração de acetona aproximadamente constante), determinou-se que a reação de condensação é de pseudo-primeira ordem em relação ao benzaldeído. As constantes cinéticas obtidas para as duas reações de primeira ordem consecutivas e irreversíveis foram $k_1=2.10^{-2} \text{ h}^{-1}$ e $k_2=18.10^{-2} \text{ h}^{-1}$, sendo a primeira reação a conversão de benzaldeído no intermediário β -aldol, e a segunda reação a conversão deste em benzalacetona. Portanto, a reação de desidratação é nove vezes mais rápida que a condensação. A energia de ativação aparente encontrada, próxima a 40 kJ/mol, mostrou que a reação não foi limitada por difusão externa. Este resultado de cinética de pseudo-primeira ordem em relação ao benzaldeído está de acordo com os reportados pela literatura^{64,65} para a condensação de Claisen-Schmidt entre acetona e benzaldeído catalisada por óxido de alumínio, para a qual a energia de ativação aparente obtida foi de 11,5 kJ/mol⁶⁴. Para esta mesma reação catalisada por hidróxido de bário, a energia de ativação aparente foi de 9 kcal/mol⁶⁵.

Wagh e Yadav⁶⁶ estudaram a cinética da reação de Claisen-Schmidt entre benzaldeído e propanal sobre um catalisador de óxidos mistos de Mg-Zr suportado em sílica mesoporosa hexagonal (HMS). Os resultados obtidos foram uma cinética de segunda ordem global, sendo de primeira ordem em relação a cada reagente, e a energia de ativação para a reação foi 9,54 kcal/mol. Como os valores das constantes de adsorção no equilíbrio

calculadas pelos autores foram relativamente baixos, a reação foi modelada como pseudo-homogênea irreversível.

2.7.1. Mecanismo de Reação

Gasull *et al.*⁶⁷ realizaram um estudo de formação de 4-X-calconas (X = H, Cl, F, OCH₃, N(CH₃)₂) como os únicos produtos da reação de condensação de Claisen-Schmidt entre acetofenona e derivados de benzaldeído catalisada por NaOH sob condições homogêneas. O mecanismo proposto se caracteriza por um ataque nucleofílico rápido do catalisador (OH⁻) no átomo de carbono do grupo metil da acetofenona; seguido de ataques do íon acetofenonato no átomo de carbono do grupo aldeído (etapa lenta da reação); um equilíbrio configuracional *cis-s-cis-trans-s-trans* entre compostos intermediários foi alcançado; ataque eletrofílico de uma molécula de água no átomo de oxigênio ligado ao carbono β do anion intermediário, formando um intermediário neutro, com regeneração do catalisador; e finalmente a desidratação intramolecular do intermediário neutro para dar a 4-X-calcona *trans-s-trans*. O mecanismo proposto explica a taxa global da reação de terceira ordem para catálise homogênea.

Li *et al.*³⁸ usaram nanopartículas de ZnO suportadas em óxido de grafeno reduzido (ZnO/RGO) como catalisador na reação de condensação de Claisen-Schmidt de aril aldeídos e arilcetonas sob irradiação de microondas. O mecanismo de reação foi explicado com base na literatura⁶⁸ que propôs um possível mecanismo para a catálise heterogênea na condensação de Claisen-Schmit, onde o catalisador pode tanto ativar o grupo aldeído carbonil para formar um complexo de transição como também promover a formação da forma enol ativa da cetona. O produto é então gerado por adição nucleofílica. Finalmente, ocorre formação do produto chalcona após eliminação da molécula de H₂O.

Zhang *et al.*⁶⁹ relataram que um catalisador de polímero poli (N-isopropilacrilamida-co-L-prolina) é mais eficaz que o catalisador monomérico correspondente na reação de condensação de Claisen-Schmidt. As análises de ¹H-RMN e GC revelaram que esse fenômeno anormal pode ser atribuído a uma

concentração aumentada do reagente na superfície do catalisador polimérico, que pode ser devido à adsorção dos reagentes ao polímero através da ligação de hidrogênio da porção prolina com os reagentes. Nas reações de condensação de Claisen-Schmidt, os catalisadores de prolina, sejam moléculas pequenas ou polímeros, condensam-se com acetona, o que leva à desidratação dos intermediários ressonantes.

Jioui *et al.*³⁹ investigaram a síntese de fluorapatita (NaFAP) utilizando um processo pseudo sol-gel e a modificação química desse suporte catalítico via impregnação de nitrato de sódio. O padrão de difração de raios X do NaFAP calcinado mostrou a aparição de duas fases sólidas que podem ser atribuídas a nacafite ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)\text{F}$) e óxido de cálcio (CaO). O material obtido é um catalisador bifuncional com sítios ácidos e básicos. O estudo relata que a reação ocorre em ambos os sítios catalíticos. Para verificar esta hipótese os autores realizaram a síntese de benzalacetofenona sob as mesmas condições de reação usando 50 mg de CaO. Em geral, os autores obtiveram um rendimento de 27%. Com base neste resultado, foi proposto o mecanismo plausível para esta reação, em que inicialmente o grupo carbonila da acetofenona foi ativado pelo sítio ácido e o próton na posição α da carbonila pelo sítio básico para formar enolato, que pode, por sua vez, atacar a carbonila do aldeído que foi ativada pelo sítio ácido, tornando-a altamente eletrofílica para conduzir a aldol, que então desidrata levando à benzalacetofenona.

Matos *et al.*⁵¹ estudaram carvões ativados funcionalmente como catalisadores heterogêneos para reações químicas finas. Reações em fase gasosa para conversões de NO, N_2O e CO_2 foram minuciosamente estudadas usando carvão ativado como suporte de catalisador. As técnicas de caracterização *in situ* mostraram-se ferramentas valiosas para entender o mecanismo de gaseificação de carbono. Uma linearidade cinética de perda de peso versus tempo sob condições isotérmicas foi observada para a maioria dos sistemas de catalisadores em NO, CO_2 e N_2O ⁷⁰. Esse perfil sugere que, para esses sistemas, o mecanismo de difusão do volume de carbono pode prevalecer⁷⁰.

O solvente escolhido pode desempenhar um papel determinante no mecanismo da reação. A literatura relata a catálise heterogênea para produção de biodiesel, envolvendo transferência de massa e reações de difusão lentas e

a reação cinética rápida, a qual consiste na clivagem de triglicerídeos em espécies de acila levadas em consideração para explicar o mecanismo^{71,72}. Estes aceptores de acila são formados como resultado da clivagem da ligação O-H na molécula de metanol. Sahani *et al.*⁴¹ relataram que a atividade catalítica reside na força básica de Ba-O. O metanol é adsorvido na superfície do catalisador via Ba-O seguido pela quebra acentuada da ligação entre O e H do metanol.

Como a condensação de Claisen-Schmidt é considerada uma reação lenta, pelos longos tempos de reação observados experimentalmente⁷³, faz-se a hipótese de que as etapas de adsorção e dessorção são potencialmente rápidas⁶⁶ e a velocidade da reação é controlada pela reação química. Neste caso, assume-se que o mecanismo da condensação de Claisen-Schmidt seja similar ao da catálise homogênea, em que a reação ocorre via S_N2, já que não ocorre formação de carbocátion. De acordo com esse mecanismo, o nucleófilo ataca o carbono que carrega o grupo retirante por trás, isto é, pelo lado diretamente oposto ao grupo retirante. À medida que a reação progride, a ligação entre o nucleófilo e o átomo de carbono se fortalece e a ligação entre o átomo de carbono e o grupo retirante enfraquece. O estado de transição é uma disposição efêmera dos átomos, na qual o nucleófilo e o grupo retirante são parcialmente ligados ao átomo de carbono que sofre o ataque. Como o estado de transição envolve tanto o nucleófilo como o substrato (a formação de ligação e o rompimento da ligação ocorrem simultaneamente em um único estado de transição), se observa que esse mecanismo responde pela reação cinética de segunda ordem¹².

2.8. Reatores

2.8.1. Reator Batelada

Em um reator batelada os reagentes são alimentados no início da operação e não há correntes de entrada e saída de reagentes e produtos durante a reação, caracterizando o regime como descontínuo. A operação em batelada resulta em altas conversões, porém requer um longo tempo de

reação⁶². A equação de projeto para o reator batelada (Equação 3) permite o cálculo do tempo necessário para se alcançar determinada conversão X em relação ao reagente A⁶². Devido ao custo elevado, este reator é mais utilizado em pequena escala, como testes laboratoriais, com o intuito de identificar propriedades biológicas de interesse para um fármaco produzido em pequena quantidade, por exemplo. A literatura reporta a reação de condensação de Claisen-Schmidt conduzida em reator batelada, normalmente um balão de fundo redondo^{10,32,40}.

$$\int r_A dV = \frac{dN_A}{dt} \quad N_{A0} \cdot \frac{dX}{dt} = -r_A \cdot V \quad t = N_{A0} \int_0^X \frac{dX}{-r_A \cdot V} \quad (\text{Equação 3})$$

Em que:

r_A = velocidade de reação (mol/L.h);

V = volume do reator (L);

N_A = número de mols do reagente A (mol);

N_{A0} = número de mols inicial do reagente A (mol);

X = conversão da reação;

t = tempo de reação (h).

2.8.2. Reator de Leito Fixo

O reator de leito fixo, também denominado reator de leito recheado, é um reator tubular preenchido com partículas de catalisador sólido. Para a maioria das reações, ele produz a mais alta conversão por massa de catalisador dentre os reatores catalíticos, porém apresenta as mesmas dificuldades de controle de temperatura que os outros reatores tubulares. Uma vantagem do reator integral é sua facilidade de construção. Por outro lado, embora a corrente de reagentes possa formar canais preferenciais ou curtos-circuitos de escoamento através do leito catalítico, isto pode não ser tão fatal

para a interpretação de dados, no caso deste reator, como o é no caso do reator diferencial. A Equação 4 é a equação de projeto na forma integral usada para calcular a massa de catalisador (W) para o reator de leito fixo. A reação ocorre na superfície do catalisador, sendo $-r'_A$ a velocidade de reação em relação aos reagentes e F_{A0} a vazão molar de alimentação no reator⁶².

$$W = \int_{F_{A0}}^{F_A} \frac{dF_A}{r'_A} \qquad W = F_{A0} \int_0^X \frac{dX}{-r'_A} \qquad \text{(Equação 4)}$$

Em que:

W = massa de catalisador (kg);

F_A = vazão molar de reagente A (mol/h);

F_{A0} = vazão molar de entrada de reagente A (mol/h);

X = conversão da reação;

r'_A = velocidade de reação (mol/kg.h).

2.9. Sobre a reação de condensação de Claisen-Schmidt

Ao encerrar este capítulo, nota-se que a literatura não explora a cinética e o mecanismo de reação para carvões ativados como catalisadores heterogêneos na reação de condensação de Claisen-Schmidt, apesar dos elevados rendimentos em chalconas já reportados^{40,42}. Os trabalhos existentes nesta área se limitaram a conduzir testes em reator batelada, porém não realizaram um estudo cinético, nem apresentaram uma proposta de mecanismo heterogêneo para os carvões ativados usados como catalisadores na reação de condensação de Claisen-Schmidt. Além disso, não consta na literatura relatos da reação de condensação de Claisen-Schmidt conduzida em reatores de leito fixo contínuos.

O presente trabalho caracterizou diversos materiais alternativos como biomassas de partida para os carvões ativados preparados e usados como catalisadores, além de conduzir um estudo cinético completo com a

determinação de parâmetros como constante de velocidade de reação e energia de ativação para duas reações de condensação de Claisen-Schmidt aqui estudadas.

Finalmente, o melhor catalisador entre os carvões ativados de origem vegetal testados foi utilizado em um reator de leito fixo em regime contínuo, o que seria uma alternativa economicamente viável em relação à catálise homogênea, que não permite reutilização do catalisador, e aos reatores em batelada, cuja operação envolve custos elevados.

3. METODOLOGIA

3.1. Preparação de Carvões Ativados

As biomassas de partida usadas para a preparação do carvão ativado primeiramente foram submetidos à secagem em estufa de recirculação a 110°C, por 24 h. Após a secagem, foram triturados em moinho de bancada (A11 Basic, KA). A seguir os materiais secos e moídos foram submetidos a tratamento ácido para obter os carvões ativados com características ácidas e, posteriormente, uma parte destes carvões foi submetida a tratamento básico para obter os carvões ativados com características básicas. Os procedimentos utilizados para este fim estão descritos a seguir. A Tabela 1 lista todos os carvões ativados preparados.

O método para a carbonização das diferentes biomassas vegetais de partida empregadas neste trabalho foi a desidratação², utilizando uma mistura da biomassa e ácido sulfúrico P.A. (98%) na proporção de 1:10 (10 g de biomassa para 100 g de ácido) a 180°C por 6 h. Após este tempo de carbonização, o material foi lavado com água destilada até que o pH da água de enxague chegasse a 4. O material carbonáceo assim obtido foi seco em estufa a 110°C durante 24 h. O carvão do bagaço de malte foi denominado MBC; o da borra de café CGC; e do mesocarpo externo e da casca de pequi, PEC e PSC, respectivamente, conforme Tabela 1.

Os carvões industriais de babaçu testados neste trabalho foram obtidos pelo método clássico de ativação física por vapor d'água em altas temperaturas e fornecidos pela empresa Tobasa Bioindustrial de Babaçu S/A. Os carvões de babaçu foram denominados BPC o pulverizado, e BGC o granulado.

Os carvões ativados com características básicas foram obtidos partindo-se dos carvões ativados preparados anteriormente. O tratamento alcalino foi realizado adicionando-se 10 g de cada um dos carvões a 50 mL de solução de NaOH 2,0 mol/L⁷⁴. A mistura foi mantida sob agitação por 48 h, filtrada e lavada repetidamente com água destilada até pH 8, a seguir foi seca em estufa a 110°C por 24 h. Para os carvões básicos obtidos após o tratamento com NaOH foi acrescentada a letra B antes do nome dos carvões: BMBC, BCGC, BPEC e

BPSC. Os carvões industriais básicos de babaçu foram denominados BBPC o pulverizado e BBGC o granulado.

Tabela 1. Nomenclatura dos carvões utilizados como catalisadores na reação de Claisen-Schmidt.

Nome do Carvão	Sigla
Borra de café	CG
Carvão de borra de café	CGC
Carvão de borra de café básico	BCGC
Bagaço de malte	MB
Carvão de bagaço de malte	MBC
Carvão de bagaço de malte básico	BMBC
Mesocarpo externo de pequi	PE
Carvão mesocarpo externo de pequi	PEC
Carvão mesocarpo externo de pequi básico	BPEC
Casca de pequi	PS
Carvão casca de pequi	PSC
Carvão casca de pequi básico	BPSC
Carvão de babaçu granulado	BGC
Carvão de babaçu granulado básico	BBGC
Carvão de babaçu granulado básico usado	UBBGC
Carvão de babaçu pulverizado	BPC
Carvão de babaçu pulverizado básico sem lavar	BBPCWW
Carvão de babaçu pulverizado básico	BBPC
Carvão de babaçu pulverizado básico usado	UBBPC

3.2. Caracterização Físico-Química dos Carvões Ativados

Os carvões ativados preparados conforme procedimentos descritos no item 3.1 foram caracterizados por análise elementar CNHS, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, análise termogravimétrica, análise térmica diferencial, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, análise textural por isotermas de adsorção/dessorção de N₂, e quantificação dos sítios ácidos e básicos pelo método de Boehm.

3.2.1. Análise Elementar CNHS

A determinação do teor de C, N, H e S foi realizada na Central Analítica do IQ-UFG, utilizando a técnica de análise elementar. Inicialmente foram pesados entre 2 e 3 mg de amostra sólida (seca e finamente pulverizada). A amostra foi alocada em cápsulas de estanho e posteriormente submetida à temperatura de 900°C sob fluxo contínuo de hélio e oxigênio em um equipamento FLASH 200 Organic Elemental Analyser da Thermo Scientific. O sistema de detecção é do tipo TCD (detector de condutividade térmica) e a curva de calibração foi construída utilizando o padrão Sulfanilamida (P/N 338 25100). Os teores de C, N, H e S nas amostras foram determinados comparando-se com a quantidade conhecida para o padrão.

3.2.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados em um equipamento Spectrum 400 da Perkin Elmer da Central Analítica/IQ-UFG. Os materiais a serem analisados foram incorporados em pastilhas com KBr na proporção de carvão:KBr de 1:100, e a seguir foram obtidos os espectros de absorção na região do infravermelho. A absorção está expressa em número de ondas (cm⁻¹).

3.2.3. Análise Termogravimétrica e Térmica Diferencial (TG/DTA)

As análises de TG/DTA foram realizadas em equipamento de análise térmica simultânea DTG 60/60H da marca Shimadzu da Central Analítica – Instituto de Química da UFG em Goiânia-GO. Amostras das biomassas vegetais e dos carvões ativados secos foram analisadas em cadinho de alumina, em forno com velocidade de aquecimento de 20°C/min na faixa de temperaturas entre 20 e 800°C, com vazão de 50 mL/min sob atmosfera de ar sintético.

3.2.4. Difração de Raios X (DRX)

As análises das amostras de biomassas de partida e dos carvões ativados foram realizadas no difratômetro de raios-X Shimadzu, modelo DRX-6000 da Central Analítica/IQ-UFG com fonte de radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$), operando com voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA e uma velocidade de varredura igual a 2°/min no intervalo 10 - 80°.

3.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) - Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS)

As análises de MEV foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) do Instituto de Física da UFG em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Jeol, JSM – 6610, equipado com EDS, Thermo scientific NSS Spectral Imaging. Antes da análise, os materiais foram recobertos com uma camada fina de ouro e a seguir colocados no microscópio. A microscopia foi complementada pela análise de EDS, realizada pela detecção dos elementos químicos presentes na superfície investigada através da análise dos raios X emitidos pela matéria em resposta à incidência de partículas carregadas, característicos da estrutura atômica única de cada

elemento. As micrografias foram analisadas através do Software Image J para determinação do tamanho e formato das partículas.

3.2.6. Absorção e Emissão Atômica

Ensaio de espectrometria de emissão atômica (AES) foram realizados para quantificar os elementos Na e K nos carvões de babaçu, e espectrometria de absorção atômica (AAS) para quantificar Mg e Ca, usando o Lantânio como agente liberador. Utilizou-se um espectrômetro de absorção atômica PerkinElmer modelo AAnalyst 400 em chama ar/acetileno. Antes da análise, as amostras de carvões de babaçu foram calcinadas a 500°C por 4 h em duplicata. As cinzas foram lavadas com água destilada e a solução resultante foi diluída sucessivas vezes para adequação da concentração na faixa da curva padrão para cada elemento analisado.

3.2.7. Análise Textural

A análise textural dos catalisadores foi realizada baseando-se nas isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77,3 K em equipamento ASAP 2020 Micromeritics. As amostras dos catalisadores foram submetidas previamente à pré-tratamento “*in situ*” sob fluxo de N₂ e aquecimento a 90°C. O pré-tratamento foi realizado objetivando a remoção de umidade e de impurezas da superfície dos materiais que possam interferir no processo de obtenção das isotermas de adsorção/dessorção.

3.2.8. Análise Granulométrica

Na análise granulométrica, realizada para os carvões de babaçu, utilizou-se um conjunto de peneiras mesh de 100, 48, 20, 14 e 12 mesh. O material retido em cada peneira foi pesado separadamente, sendo sua quantidade relacionada com a abertura da malha que o reteve. A amostra foi

colocada sobre a peneira mais grossa utilizada no ensaio, e o conjunto de peneiras colocadas uma sobre as outras (na ordem decrescente da abertura das malhas) e agitado de modo padronizado por vibração automática durante 5 min.

3.2.9. Método de Boehm

A concentração relativa dos diferentes grupos ácidos e básicos na superfície dos carvões ativados foi determinada por titulação, utilizando-se o Método de Boehm⁷⁵, como descrito a seguir. Os ensaios foram realizados em shaker incubadora 430 da marca Ethik.

3.2.9.1. Grupos Ácidos

Para a determinação dos grupos ácidos, 0,5 g de carvão ativado foram adicionados a um erlenmeyer de 100 mL e acrescentaram-se 50 mL de solução padrão de NaOH 0,1 mol/L. O erlenmeyer foi fechado com tampão de algodão e colocado para agitação em um shaker a 150 rpm a 30 °C durante 24 h. Após este período, separou-se uma alíquota de 10 mL do filtrado, ao qual foram adicionados 15 mL de solução de HCl 0,1 mol/L para fazer a titulação por retorno com solução padrão de NaOH 0,1 mol/L, utilizando-se o método potenciométrico com auxílio de um pHmetro. Para o teste do branco foram empregados 10 mL de solução padrão de NaOH sem adição do carvão. A quantidade dos grupos ácidos presentes nos carvões ativados, C (mmol), foi calculada segundo a Equação 5:

$$C(\text{mmol}) = \frac{V_t \cdot C_b \cdot (V_{am} - V_b)}{V_{al}} \quad (\text{Equação 5})$$

em que:

V_b e V_{am} : Volumes da solução padrão de NaOH gastos nas titulações do branco e da amostra, respectivamente (mL);

V_t : Volume total da solução de NaOH e HCl usada no experimento (mL);

V_{al} : Volume da alíquota do filtrado (mL) e

C_b : Concentração da solução de NaOH (mol/L).

3.2.9.2. Grupos Básicos

Para a determinação dos grupos básicos, 0,5 g de carvão ativado foram adicionados a um erlenmeyer de 100 mL, a seguir acrescentaram-se 50 mL de solução padrão de HCl 0,1 mol/L. O erlenmeyer foi fechado com tampão de algodão, e agitado em shaker a 150 rpm a 30°C durante 24h. Após este período, separou-se uma alíquota de 10 mL do filtrado para titulação com solução padrão de NaOH 0,1 mol/L fazendo uso do método potenciométrico com auxílio de um pHmetro. O teste em branco foi realizado com 10 mL de solução padrão de HCl sem adição do carvão. A quantidade de grupos básicos presentes nos carvões ativados, C (mmol), foi calculada pela Equação 6:

$$C(\text{mmol}) = \frac{V_t \cdot C_b \cdot (V_b - V_{am})}{V_{al}} \quad (\text{Equação 6})$$

em que:

V_b e V_{am} : Volumes da solução padrão de NaOH gastos nas titulações do branco e da amostra, respectivamente (mL);

V_t : Volume da solução de HCl usada no experimento (mL);

V_{al} : Volume da alíquota do filtrado (mL) e

C_b : Concentração da solução de NaOH (mol/L).

3.3. Testes Catalíticos em Batelada

A reação de condensação de Claisen-Schmidt entre a acetofenona e o 4-nitrobenzaldeído (Figura 6) foi empregada para avaliar a atividade catalítica dos carvões ativados preparados. Em um balão de fundo redondo de 50 mL

foram adicionados os reagentes em relação molar de 1:1 de acetofenona (2 mmol) e 4-nitrobenzaldeído (2 mmol), dissolvidos em 15 mL de metanol. A escolha do solvente foi baseada em relatos de melhores rendimentos para a condensação de Claisen-Schmidt utilizando-se metanol³⁹. A quantidade de catalisador utilizada foi de 30% m/m em função da massa de acetofenona, ou seja, 72 mg, para comparação com estudos anteriores⁴⁰. A reação foi conduzida à temperatura ambiente e sob pressão atmosférica, durante 24 h.

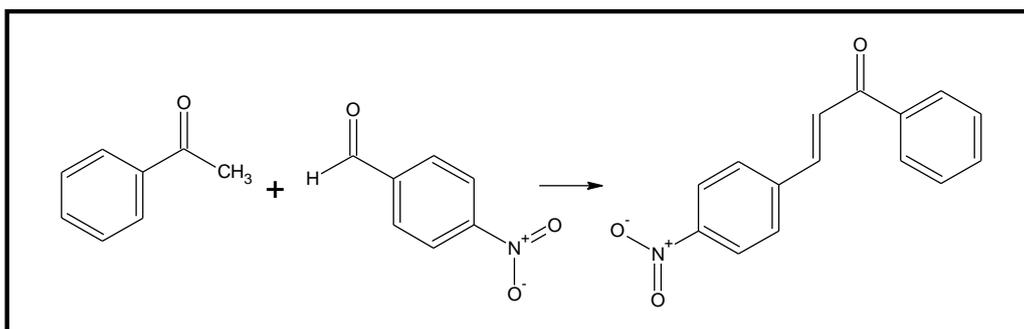


Figura 6. Esquema de reação entre acetofenona e 4-nitrobenzaldeído formando 4-nitrochalcona.

A reação entre 3 mmol de β -ionona e 2,5 mmol de 4-nitrobenzaldeído (Figura 7) foi conduzida à temperatura ambiente e pressão atmosférica durante 24 h em 10 mL de etanol. A quantidade de catalisador utilizada foi de 30% em relação à massa de β -ionona. O produto da reação da Figura 7 é a (1*E*,4*E*)-1-(4-nitrofenil)-5-(2,6,6-trimetilciclohex-1-enil)-penta-1,4-dien-3-ona.

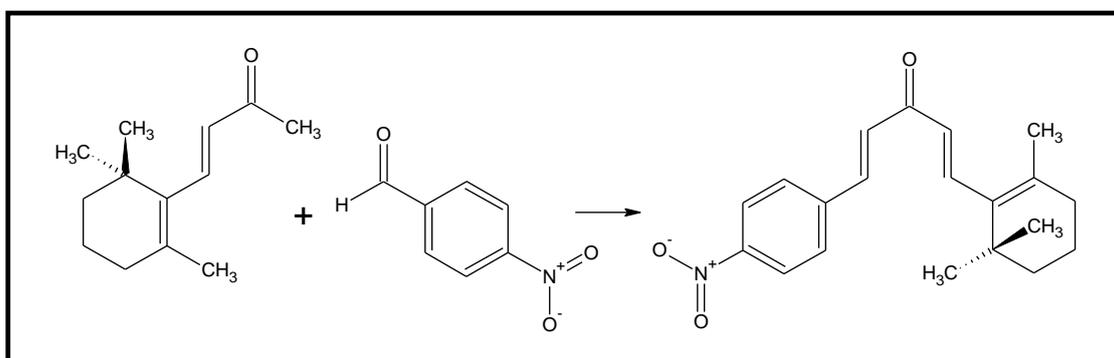


Figura 7. Esquema de reação entre β -ionona e 4-nitrobenzaldeído formando (1*E*,4*E*)-1-(4-nitrofenil)-5-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-1,4-pentadien-3-ona.

Um teste preliminar de velocidade foi realizado para avaliar a influência da agitação sobre a conversão da reação, e a mistura reacional foi submetida à agitação magnética em equipamento Fisatom, modelo 752A, a uma velocidade de 620 rpm, a fim de evitar limitações por transferência de massa. Após as 24 h, filtrou-se a mistura reacional em papel de filtro para separar o catalisador sólido. O catalisador separado foi armazenado para os testes de reuso. O filtrado contendo o produto solubilizado foi analisado por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) para cálculo da conversão. Todos os testes catalíticos foram realizados em triplicata. Na Figura 8 pode ser visualizado o esquema experimental montado sob refluxo para evitar perdas de solvente por evaporação.

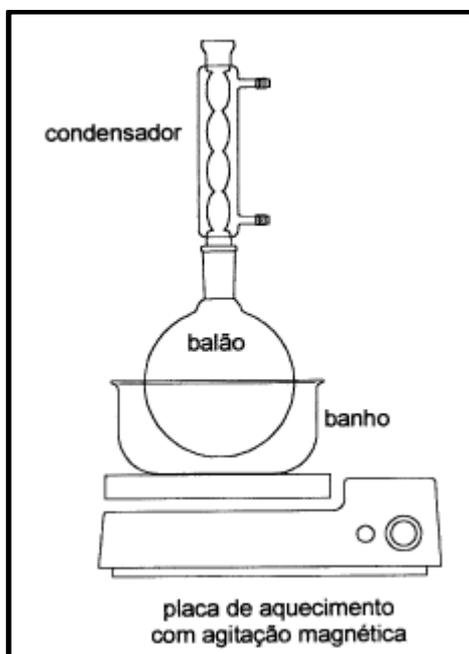


Figura 8. Esquema experimental dos testes catalíticos em batelada.

(Fonte: adaptado⁷⁶).

3.4. Testes de Reuso dos Catalisadores

Os catalisadores foram recuperados por filtração após os testes catalíticos para futuro reuso, e secos em estufa a 110°C. O teste de reuso foi feito para o carvão ácido de casca de pequi (PSC), o qual apresentou o melhor desempenho entre os catalisadores ácidos obtidos por desidratação. A reação foi conduzida nas mesmas condições experimentais dos testes descritos no

item 3.3, proporcionalmente à massa recuperada de catalisador. A leitura da amostra em HPLC foi realizada em triplicata. O teste de reuso para o carvão de babaçu granulado básico (BBGC) foi realizado em reator de leito fixo com fluxo contínuo, após lavagem do leito com metanol para regeneração do catalisador. O reator foi seco em estufa a 110°C para eliminação de resíduos de metanol e água.

3.5. Estudo Cinético da Reação de Claisen-Schmidt

Para a determinação da ordem e velocidade específica da reação de Claisen-Schmidt utilizou-se o método integral. A reação entre acetofenona e 4-nitrobenzaldeído catalisada pelo carvão ativado BBGC foi monitorada por HPLC durante 18 h. Em um balão de fundo redondo foram adicionados os reagentes, em relação molar de acetofenona:4-nitrobenzaldeído de 1:1,2 e 1:1,5, dissolvidos em 30 mL de metanol. A quantidade de catalisador BBGC utilizada foi de 30% p/p em função da massa de acetofenona. Os ensaios foram realizados em triplicata à temperatura controlada de 35°C em banho maria. Amostras de 0,2 mL foram retiradas dentro da primeira hora de reação a cada 10 min com auxílio de uma seringa com agulha, e após a cada 1 h. Após 8 h de reação, o intervalo de amostragem passou para 2 h totalizando 15 pontos. As 15 amostras foram submetidas à análise de HPLC para determinação da concentração de acetofenona.

Para a determinação da energia de ativação, em um balão de fundo redondo foram adicionados os reagentes, em relação molar de acetofenona:benzaldeído de 1:1,2 e a temperatura foi controlada a 50°C durante 18 h de reação. Amostras foram retiradas da mesma forma já descrita anteriormente, e submetidas à análise de HPLC para determinação da concentração de acetofenona.

Os parâmetros cinéticos, ordem e constante cinética da reação, e a energia de ativação para a reação entre 4-nitrobenzaldeído e β -ionona também foram avaliadas usando uma relação molar 4-nitrobenzaldeído: β -ionona de 1:1,2 respectivamente, e temperaturas de 27°C e 55°C, seguindo os mesmos procedimentos já descritos.

3.6. Testes catalíticos em reator de leito fixo contínuo

Para minimizar a formação de caminhos preferenciais e evitar o entupimento do reator em regime contínuo, escolheu-se como catalisador o carvão ativado de babaçu com maior granulometria obtido pelo processo industrial de ativação física. Os testes foram conduzidos em coluna vertical de vidro de 0,67 cm de diâmetro. O fluxo descendente de reagentes foi mantido com vazão de 0,2 mL/min controlada por uma bomba peristáltica, enquanto para o teste com fluxo ascendente de reagentes a vazão foi controlada em 1,8 mL/min. Os reagentes foram previamente dissolvidos em metanol com concentração inicial de 0,1 mol/L de acetofenona e benzaldeído, e armazenados em béquer sob constante agitação magnética e temperatura controlada em 50°C. A concentração inicial de 0,05 mol/L para cada reagente também foi avaliada no reator em fluxo ascendente. Os reagentes foram alimentados no reator através de um leito de 2 cm contendo 0,3 g de carvão ativado BBGC, posicionado entre duas camadas de 1 cm contendo esferas de vidro de 2 mm de diâmetro, que por sua vez foram assentadas sobre leito de fibra de vidro. Foram retiradas amostras na saída do reator a cada 10 min, as quais foram submetidas posteriormente à análise de HPLC para determinação da concentração de Acetofenona. Nos testes catalíticos em reator contínuo foi avaliado o fluxo descendente (Figura 9) e ascendente (Figura 10) de reagentes.



Figura 9. Montagem experimental do reator de leito fixo com fluxo descendente de reagentes.

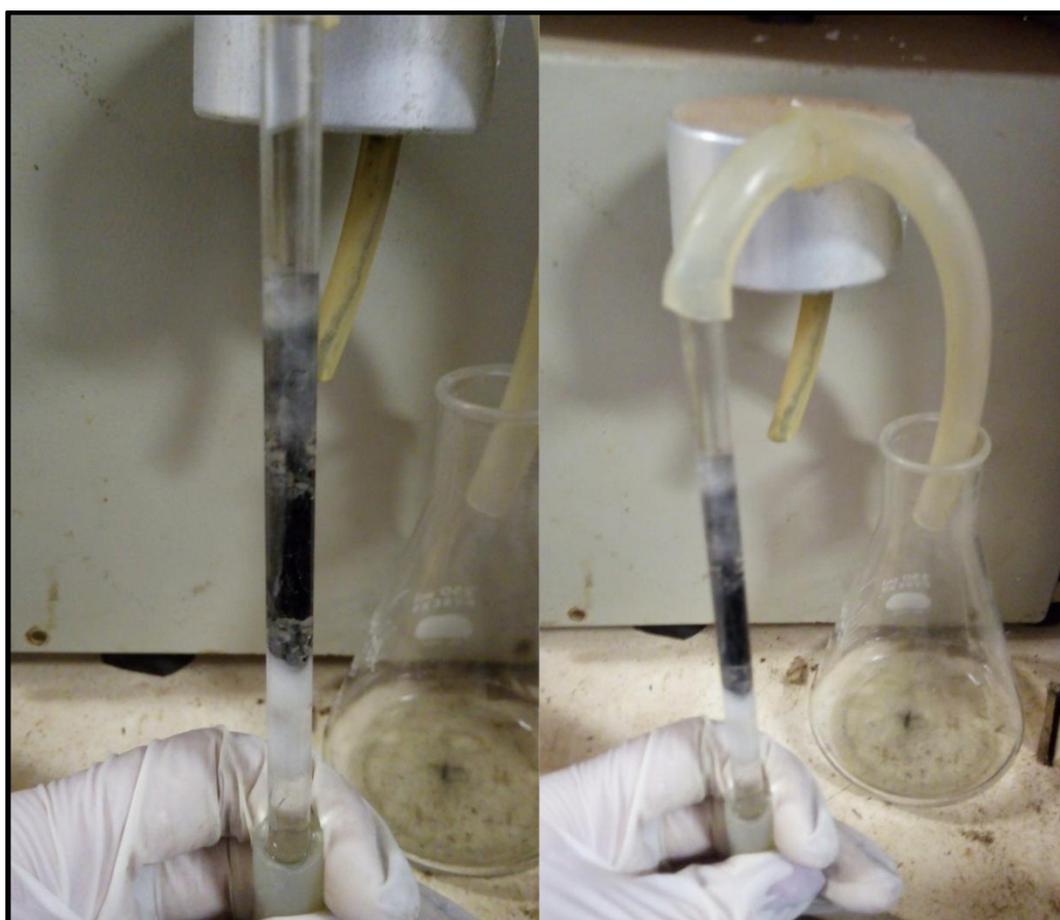


Figura 10. Montagem experimental do reator de leito fixo com fluxo ascendente de reagentes.

3.7. Análises por HPLC

As análises de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) foram conduzidas no cromatógrafo Agilent 1220. Como fase móvel foi usada uma mistura de metanol:água 60:40, v/v. O fluxo da fase móvel foi de 1 mL/min no modo isocrático. O efluente da coluna foi monitorado no comprimento de onda de 239 nm, para quantificação da concentração de acetofenona, durante 22 min. Como fase estacionária foi usada uma coluna Zorbax Eclipse Plus C18 da Agilent (com 30 mm de comprimento, 4,6 mm de diâmetro externo e 3,5 µm de tamanho de partículas) a 26°C. Os tempos de retenção para p-nitrobenzaldeído, acetofenona e p-nitrochalcona foram 2,8; 3,2 e 6,7 min, respectivamente. Para a β-ionona dois picos foram identificados em 3,6 min e 8,7 min, e por esse motivo a conversão foi quantificada em relação ao 4-nitrobenzaldeído para esta reação, sendo o efluente da coluna monitorado no comprimento de onda de 264 nm.

4. RESULTADOS

4.1. Caracterização físico-química

Os carvões ativados ácidos e básicos foram caracterizados por análise elementar CHNS, espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IV), análise termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise textural por isothermas de adsorção/dessorção de N₂ e determinação de sítios ácidos e básicos pelo método de Boehm.

4.1.1. Análise Elementar CNHS

Os resultados de análise elementar são mostrados nas Tabelas 2 e 3. A porcentagem de carbono aumentou para todas as biomassas após a desidratação com H₂SO₄. Além disso, a porcentagem de hidrogênio diminuiu. Estes resultados são esperados devido à eliminação de água, o que conduz a um aumento significativo da relação C/H, pouco mais que o dobro para todas as biomassas, o que indica uma carbonização eficiente². Após a desidratação com H₂SO₄, o teor de S aumentou para todos os materiais, e foi reduzido após o tratamento alcalino com NaOH. O teor de nitrogênio indica a presença de grupos nitrogenados em todas as biomassas de partida e carvões, e conseqüentemente a existência de sítios básicos.

Na Tabela 3, observa-se que para os carvões industriais de babaçu obtidos pelo processo de ativação física a razão C/H é muito mais elevada, devido à presença majoritária de carbono na sua composição química. O aquecimento em fornos industriais ocorre a temperaturas elevadas próximas a 700°C, favorecendo a eliminação da água presente na estrutura das biomassas vegetais de partida, como o babaçu, ricas em carboidratos.

O tratamento alcalino levou à diminuição da relação C/H para todos os carvões ativados com propriedades básicas. Esta queda poderia ser justificada pelo depósito de sais de sódio, após o tratamento com NaOH, sobre a

superfície do carvão, e aumento do teor de grupos -OH, como indicado pelo acréscimo da porcentagem de hidrogênio.

Tabela 2. Análise elementar dos carvões obtidos por desidratação (% em massa).

Carvão	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	C/H
CG	2,4	50,2	6,7	0	7,5
CGC	1,4	52,8	3,5	2,2	15,1
BCGC	1,1	38,7	4,0	0,7	9,7
MB	5,4	49,8	6,7	0	7,4
MBC	1,8	53,7	2,7	2,2	19,9
BMBC	1,1	38,4	4,5	0,3	8,5
PE	1,0	47,2	5,2	0	9,1
PEC	0,9	52,7	2,7	0,8	19,5
BPEC	1,0	38,0	3,0	0	12,7
PS	1,0	48,7	5,0	0	9,7
PSC	0,8	52,1	2,6	0,8	20,0
BPSC	0,7	47,5	2,7	0	17,6

Tabela 3. Análise elementar dos carvões industriais de babaçu (% em massa).

Carvão	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	C/H
BGC	0,4	84,7	2,7	0	31,4
BBGC	0,3	87,7	0,6	0	146,2
BPC	0,03	86,2	0,7	0	123,1
BBPCWW	0,4	76,1	1,0	0	76,1
BBPC	0,3	88,7	0,8	0	110,9

4.1.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FT-IV)

Os espectros na região do infravermelho para as biomassas vegetais de partida e os carvões com propriedades ácidas, obtidos por desidratação com H_2SO_4 , e básicas, após tratamento alcalino, podem ser visualizados na Figura 11. Para todos os carvões foi possível identificar uma banda de vibração em 1630 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao estiramento das ligações C=C obtidas a partir do processo de carbonização^{77,78}. A larga banda na faixa de $3400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$, relacionada ao grupo –OH com ligação de hidrogênio, combinada ao pico em 1701 cm^{-1} característico da ligação C=O, indica a presença de ácidos carboxílicos nos carvões conforme a literatura^{78,79}. A ligação C-O pode ser relacionada à banda entre $1000\text{ e }1200\text{ cm}^{-1}$. Próximo a 1200 cm^{-1} observa-se uma banda referente ao grupo sulfônico – SO_3H presente nos carvões após o tratamento ácido. A banda correspondente ao grupo –OH entre $3400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ tornou-se mais acentuada após o tratamento alcalino com NaOH, comprovando a funcionalização da superfície dos carvões com os grupos básicos.

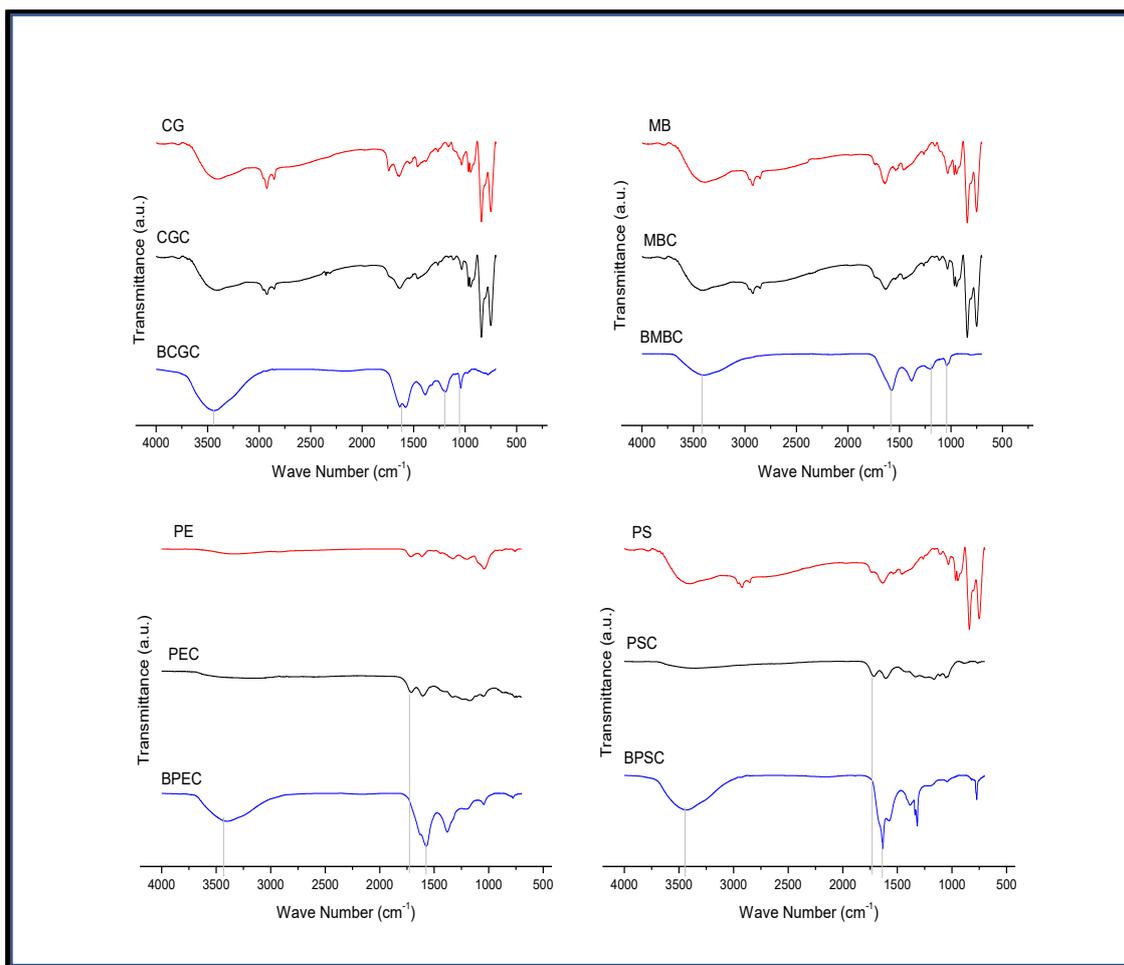


Figura 11. Espectros de IV das biomassas, carvões ácidos e carvões básicos obtidos por desidratação com H_2SO_4 .

Os espectros de infravermelho para os carvões de babaçu (Figura 12) não indicam a presença de muitos grupos funcionais, já que o material está constituído majoritariamente por carbono, como mostrou a análise elementar. Para todos os carvões de babaçu foi possível identificar uma banda de vibração em 1630 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento das ligações $C=C$. A banda na faixa de $3400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$, relacionada ao grupo $-OH$ com ligação de hidrogênio, é mais evidente para o carvão pulverizado básico antes da lavagem e para o carvão granulado básico, comprovando a presença de grupos $-OH$ após tratamento alcalino. A ausência da banda entre $1440\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ atribuída ao estiramento $C-O$ e à deformação $O-H$ em álcoois e grupos carboxílicos para os carvões de babaçu granulados (Figura 12b) é um indício da inexistência de ácidos carboxílicos em sua superfície, já para os carvões pulverizados (Figura 12a) constata-se a presença de ácidos carboxílicos^{40,46,80}.

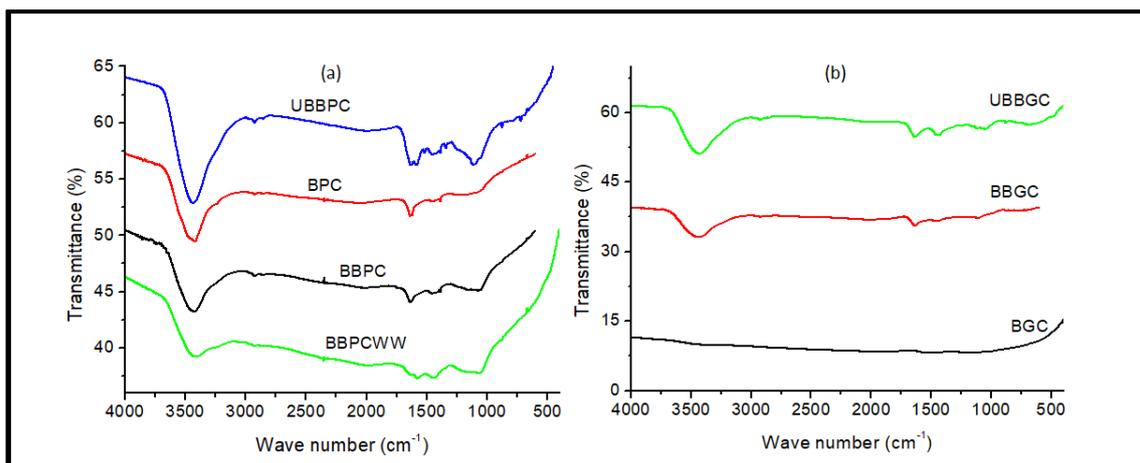


Figura 12. Espectros de IV para os carvões de babaçu (a) BPC, BBPCWW, BBPC e UBBPC; (b) BGC, BBGC e UBBGC.

4.1.3. Análise Termogravimétrica e Térmica Diferencial (TG/DTA)

Os perfis de TG/DTA para todas as biomassas de partida e carvões são apresentados nas Figuras 13, 14 e 15. Na Figura 13, se observou um pico correspondente à perda de massa endotérmica próximo a 70°C para todas as biomassas de partida, que foi associado à evaporação da água adsorvida na superfície. Entre 300 e 600°C observou-se um pico de perda de massa exotérmica que foi relacionado à combustão das biomassas acompanhada pela perda de massa total.

Na Figura 14 se apresenta os resultados da análise termogravimétrica e termodiferencial dos carvões como propriedades ácidas preparados a partir das biomassas. Novamente, foi observado um pico de perda de massa endotérmica próximo a 70°C relacionado com a evaporação da água adsorvida à superfície. Além disso, foi obtido entre 400 e 600°C um pico de perda de massa exotérmico relacionado à combustão dos carvões ácidos acompanhada pela perda de massa total. Segundo a literatura^{80,81}, a perda de massa acima de 200°C deve-se à degradação dos grupos com oxigênio da superfície do carvão. Os grupos carboxílicos são menos estáveis e se decompõem a 400°C, produzindo CO₂, enquanto os grupos fenólicos e carbonila se decompõem a

800°C, produzindo CO e CO₂. Dessa forma, nota-se que os carvões ácidos obtidos por desidratação com ácido sulfúrico apresentam grupos carboxílicos.

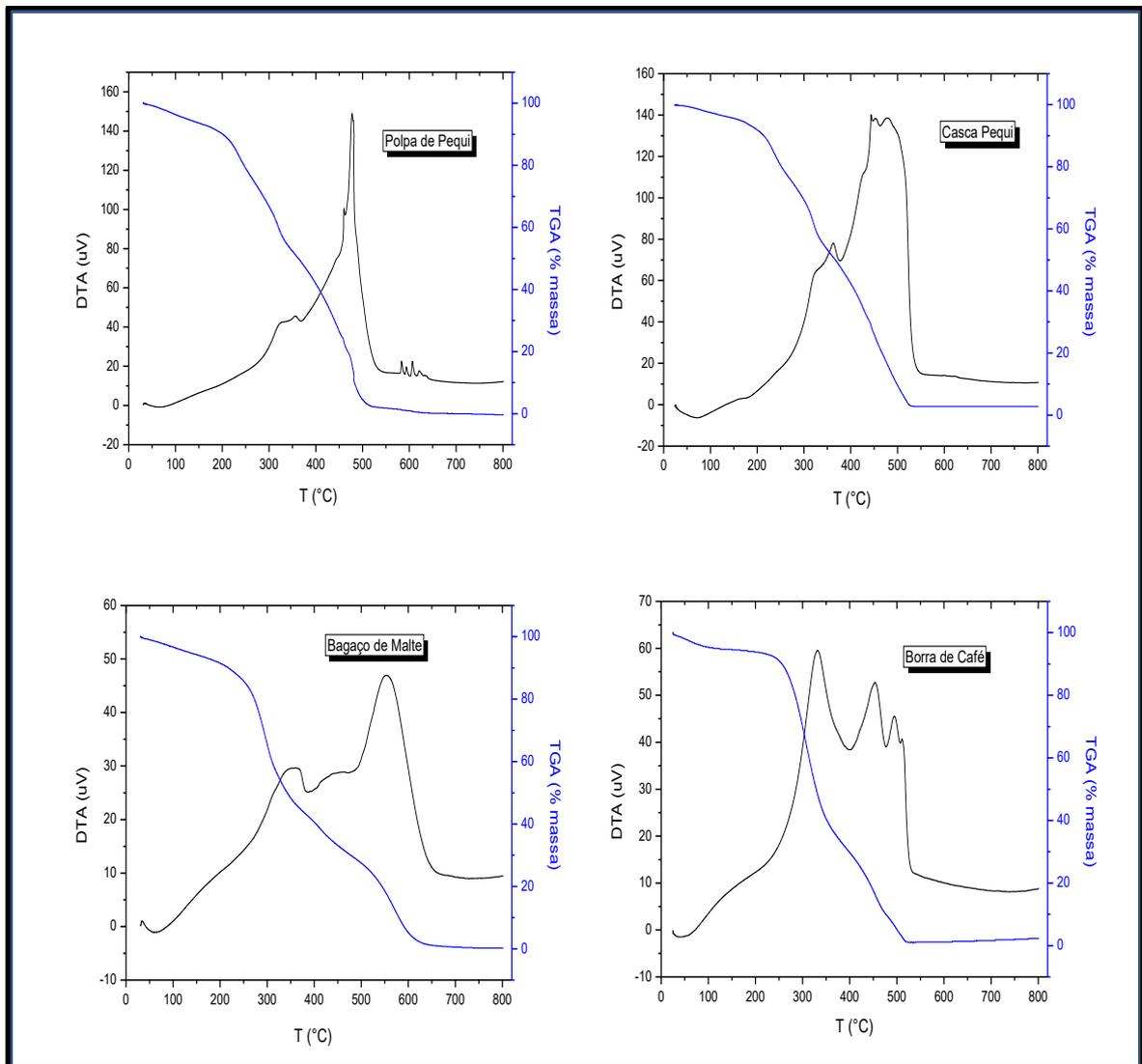


Figura 13. TG/DTA das biomassas originais.

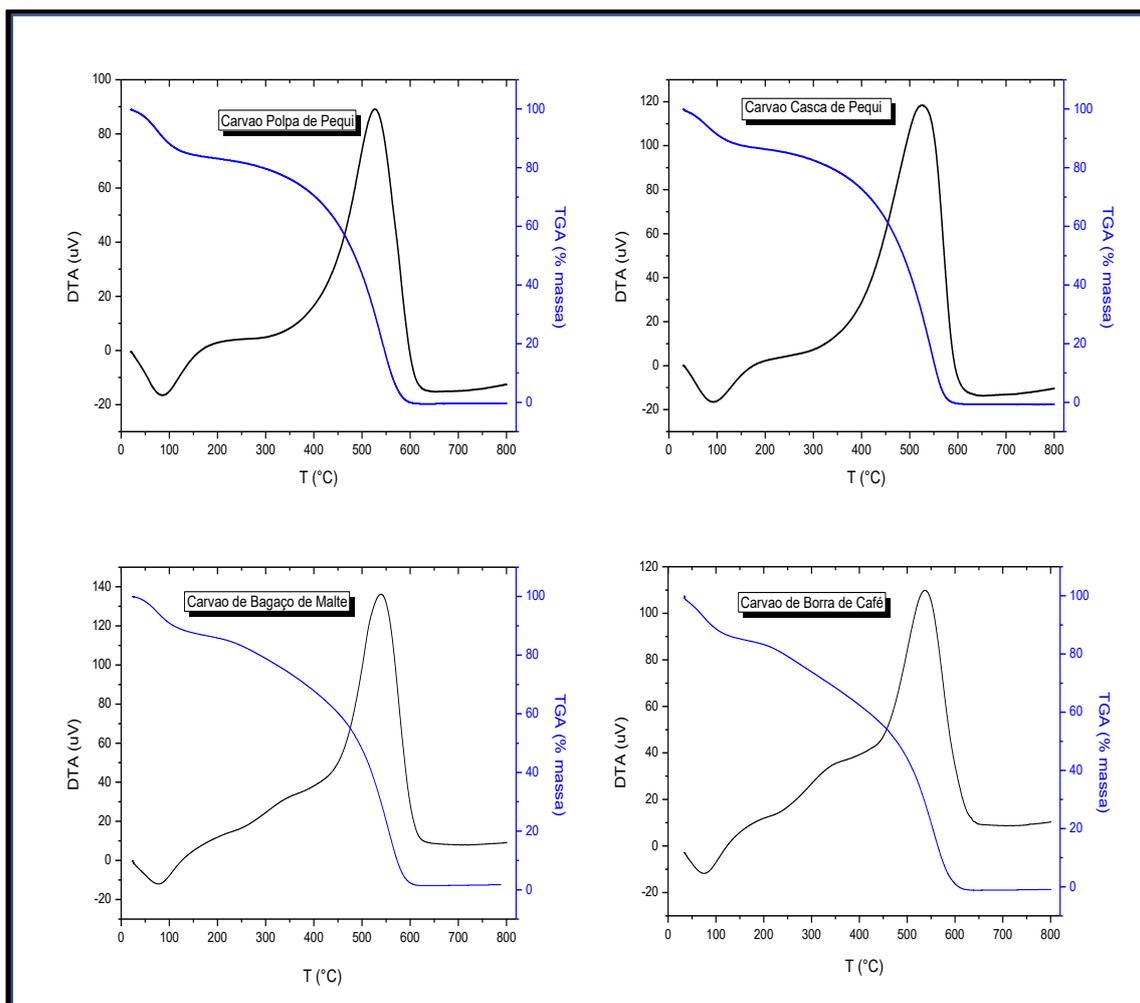


Figura 14. TG/DTA dos carvões ácidos obtidos por desidratação com H_2SO_4 das biomassas vegetais.

Já os termogramas correspondentes aos carvões ativados com propriedades básicas são apresentados na Figura 15. Neste caso foi observado que a combustão destes materiais acontece após $800^{\circ}C$, um indicativo da ausência de grupos carboxílicos^{80,81}. O aumento da temperatura de combustão em relação aos carvões com propriedades ácidas poderia estar associado à presença de grupos $-OH$ e átomos de sódio depositados sobre a superfície. Assim, pela análise dos resultados da análise termogravimétrica e termodiferencial, a temperatura para a secagem dos materiais de partida e dos carvões, tanto com características ácidas quanto básicas, foi de $110^{\circ}C$, para garantir que as amostras estivessem livres da água adsorvida na superfície dos diferentes materiais.

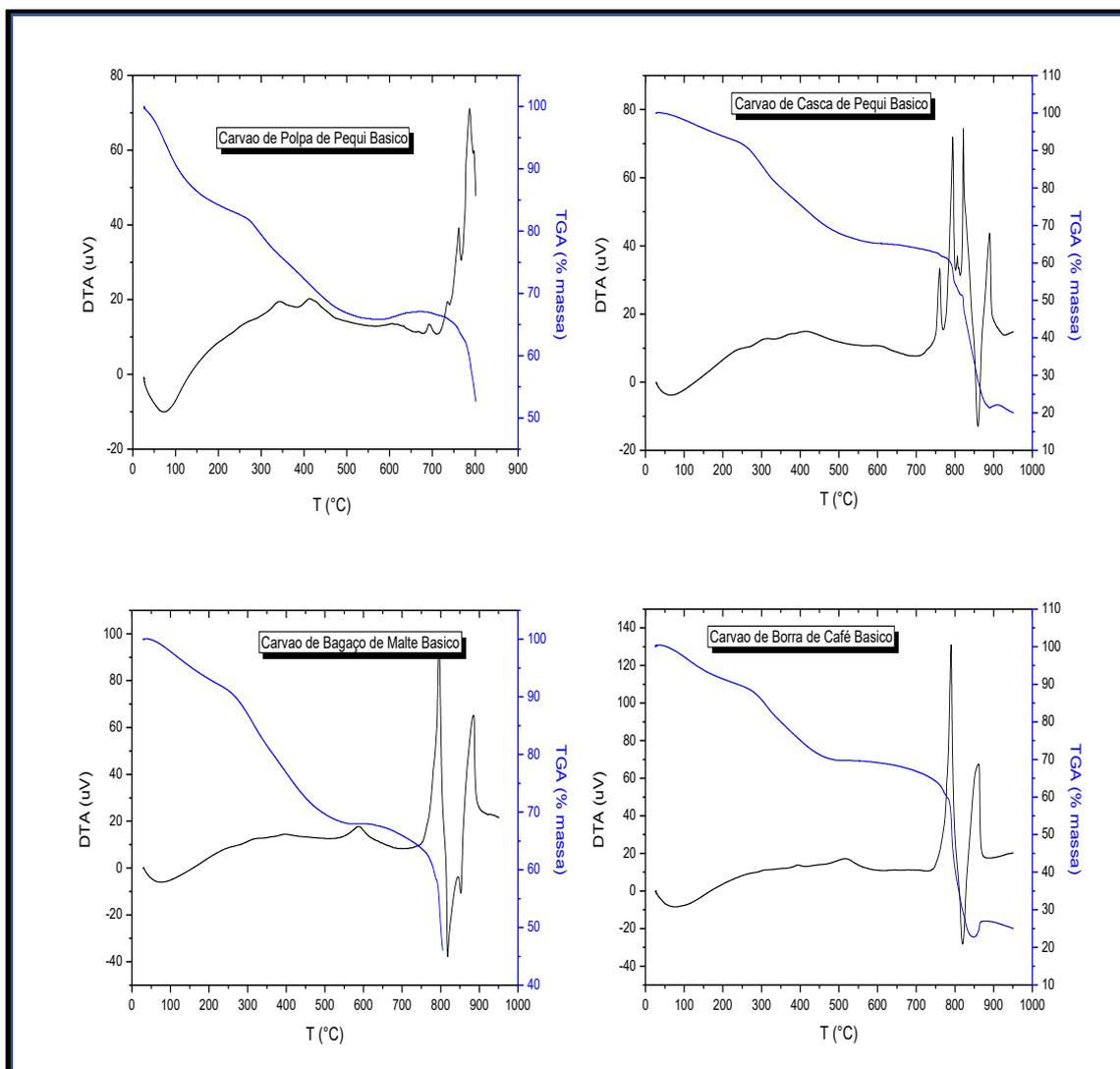


Figura 15. TG/DTA dos carvões obtidos por desidratação com H_2SO_4 após tratamento básico.

A Figura 16 mostra que a combustão dos carvões de babaçu granulados bruto e básico foi verificada próxima a $550^{\circ}C$. O carvão de babaçu pulverizado também apresentou temperatura de combustão próxima a $550^{\circ}C$ como mostra a Figura 17. Após o tratamento básico, a temperatura de combustão baixou para $400^{\circ}C$ para o carvão pulverizado básico não submetido à lavagem. Após a lavagem com água destilada e remoção do excesso de NaOH, a temperatura de combustão voltou a $550^{\circ}C$. A ativação física é mais branda que a química, porém a temperatura do processo é mais alta, o que proporciona o aumento de grupos funcionais oxigenados. Para os carvões industriais ocorreu queima completa até $600^{\circ}C$, o que representa um indício de que os carvões industriais

não possuem grupos fenólicos e carbonila^{80,81}. Na Figura 17a, o aumento da massa verificado após a combustão se deve provavelmente a uma variação do fluxo de gás ou instabilidade da rede elétrica durante a análise.

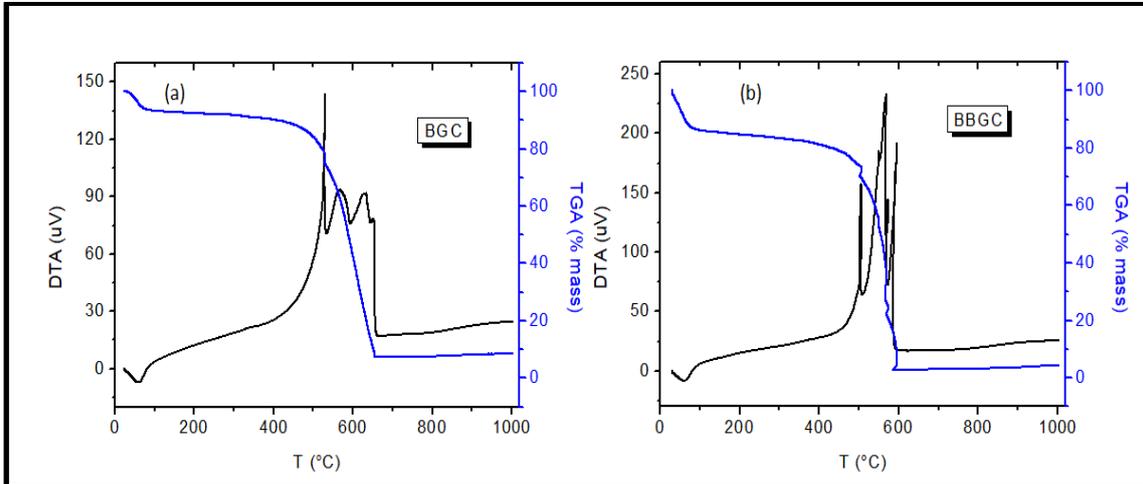


Figura 16. TG/DTA dos carvões de babaçu granulados (a) BGC (b) BBGC.

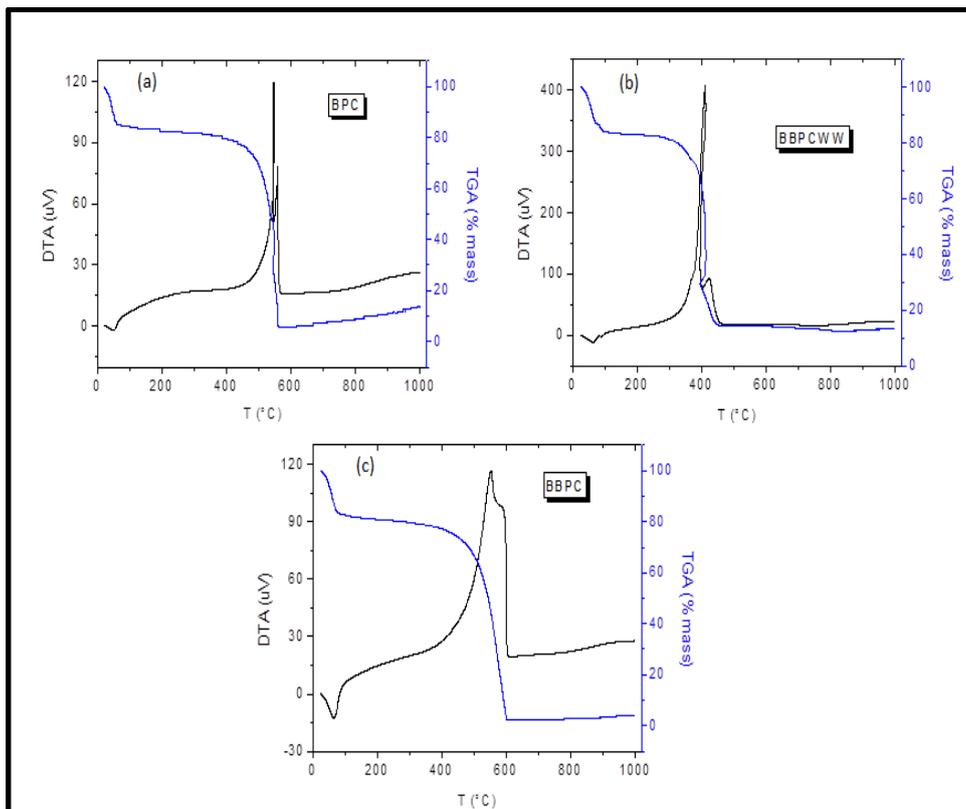


Figura 17. TG/DTA dos carvões de babaçu pulverizados. (a) BPC
(b) BBPCWW (c) BBPC.

4.1.4. Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X de pó de todos os carvões produzidos por desidratação com H_2SO_4 e seus respectivos materiais de partida encontram-se na Figura 18. A análise de DRX dos carvões industriais de babaçu estão apresentados na Figura 19. Como pode ser observado nas Figuras 18 e 19, todas as amostras apresentaram padrão característico de carvões ativados virtualmente amorfos, o que é esperado para biomassas de origem vegetal, com a presença de dois picos largos com baixa intensidade: o primeiro, que aparece em $2\theta = 24,5^\circ$ corresponde ao plano de difração (002), e o segundo, em $2\theta = 43,5^\circ$ corresponde ao plano (100), ambos associados ao padrão de difração de carbono grafítico (JCPDS 75-1621).

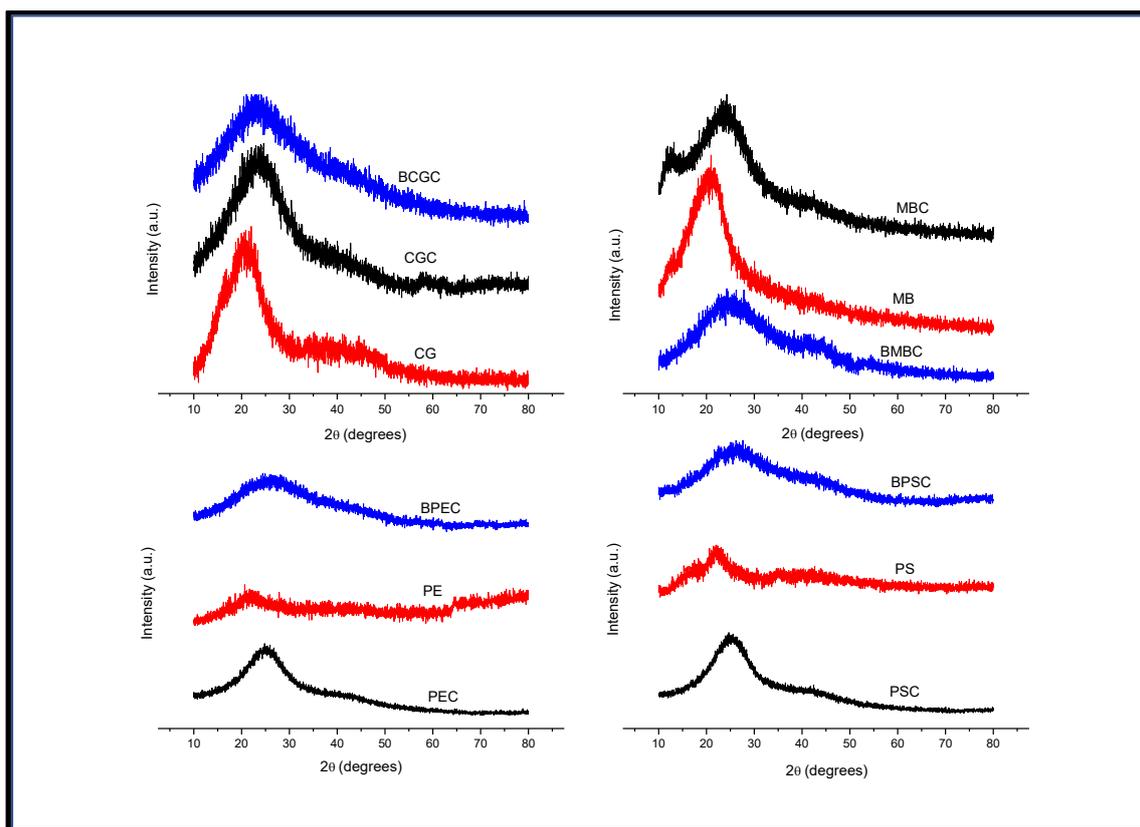


Figura 18. DRX das biomassas (linha vermelha), carvões ácidos (linha preta) e carvões básicos (linha azul).

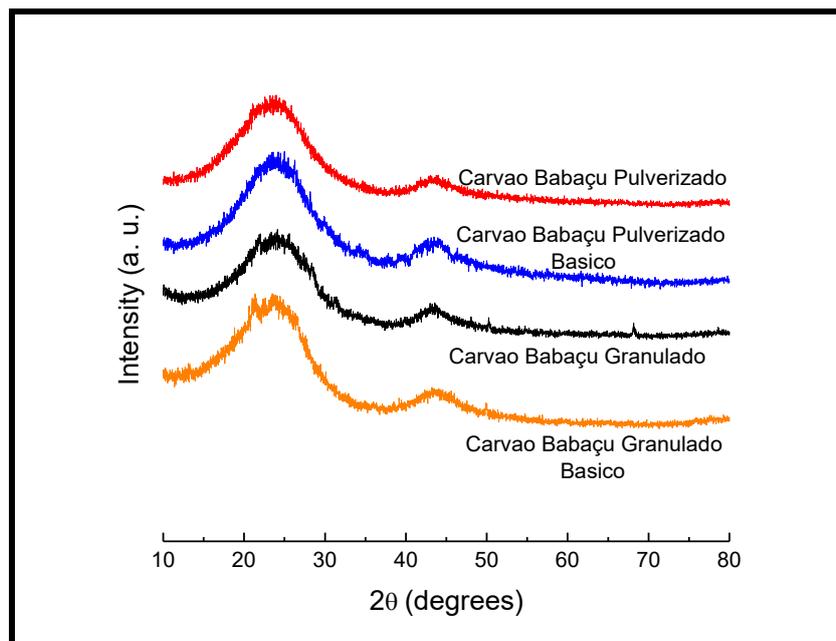


Figura 19. DRX dos carvões de babaçu.

4.1.5. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As microfotografias correspondentes à análise de MEV-EDS encontram-se nas Figuras 20 e 21. O resultado da análise da Figura 20, por meio do Software Image J, permite identificar tamanhos de partículas bastante variáveis para os carvões com características ácidas, superiores a 50 μm , e de formas irregulares. Após o tratamento alcalino, a superfície dos carvões ativados foi recoberta por íons sódio, ocupando os poros dos materiais carbonáceos, como pode ser verificado nas Figuras 20 e 21.

Na Figura 21 observa-se que após a desidratação com H_2SO_4 o elemento S foi identificado pela análise de EDS, corroborando os resultados de análise elementar, a qual quantificou um aumento no teor de enxofre para todos os carvões preparados via ácida, indicando a presença do grupo funcional ácido sulfônico ($-\text{SO}_3\text{H}$) em sua superfície. Além disso, após o tratamento alcalino com NaOH , os íons sódio foram detectados na superfície dos carvões.

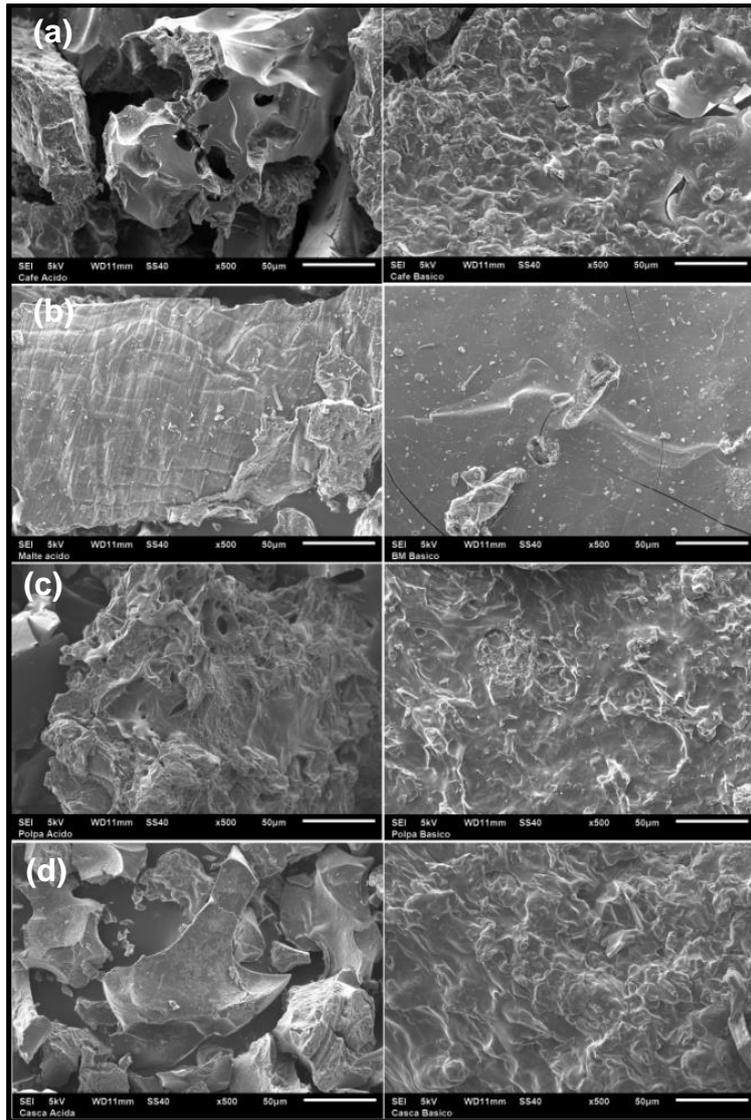


Figura 20. Micrografias dos carvões ativados obtidos a partir das biomassas, carvões ácidos (esquerda) e básicos (direita) com aumento de 500x.(a) CGC, (b) MBC (c) PEC e (d) PSC.

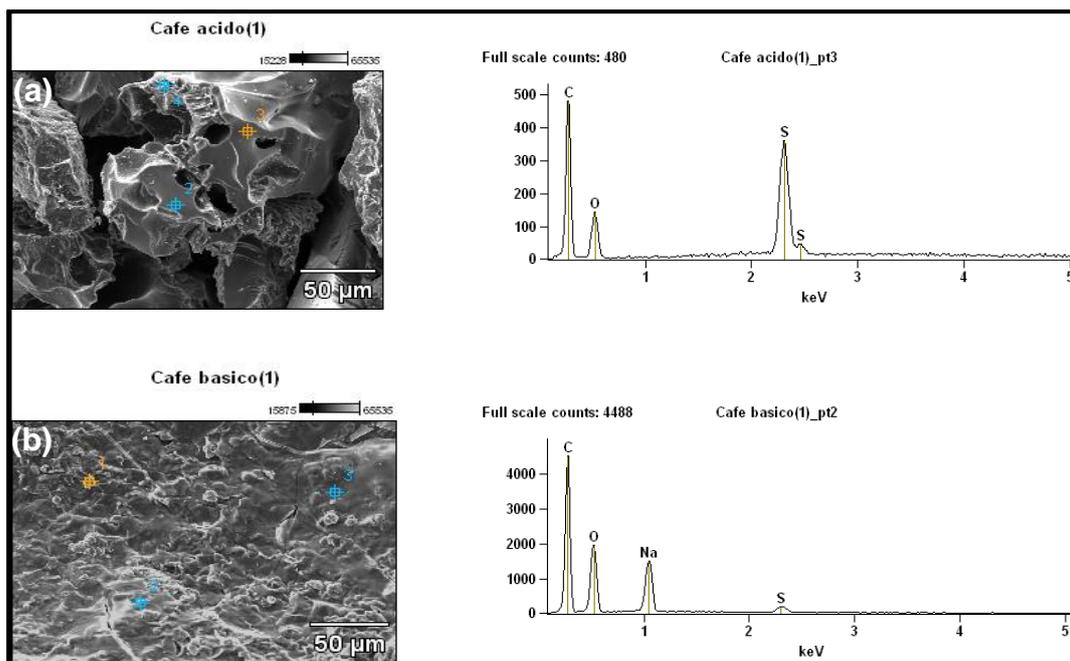


Figura 21. EDS do carvão ativado de borra de café com características (a) ácidas e (b) básicas.

As Figuras 22 a 26 mostram a microscopia de varredura e EDS dos carvões de babaçu. A presença de alguns elementos como Mg, Si, K e Ca sobre a superfície dos carvões brutos foi detectada, além de oxigênio e carbono (principal componente). Posteriormente ao tratamento alcalino com solução de NaOH, mesmo após a lavagem, identifica-se a presença adicional do elemento sódio, comprovando a funcionalização da superfície dos catalisadores com grupos básicos.

O caráter ácido de um carvão ativado está comprovadamente relacionado com o conteúdo de grupos funcionais oxigenados. Quanto maior o conteúdo destes grupos, mais ácida é a dispersão aquosa do carvão ativado⁸². A presença de grupos ácidos na superfície do carvão ativado confere propriedades de trocadores catiônicos, enquanto que carvões ativados que apresentam baixo conteúdo de oxigênio têm propriedades básicas e são trocadores aniônicos⁷⁵. A análise de EDS para os carvões de babaçu presente nas Figuras 22 a 26 mostram um pequeno pico para o oxigênio, o que está de acordo com a análise elementar mostrada nas Tabelas 2 e 3, em que o teor de oxigênio estimado é menor para os carvões de babaçu comparado ao dos

obtidos pelo método hidrotérmico, indicando que o caráter ácido dos carvões de babaçu é baixo.

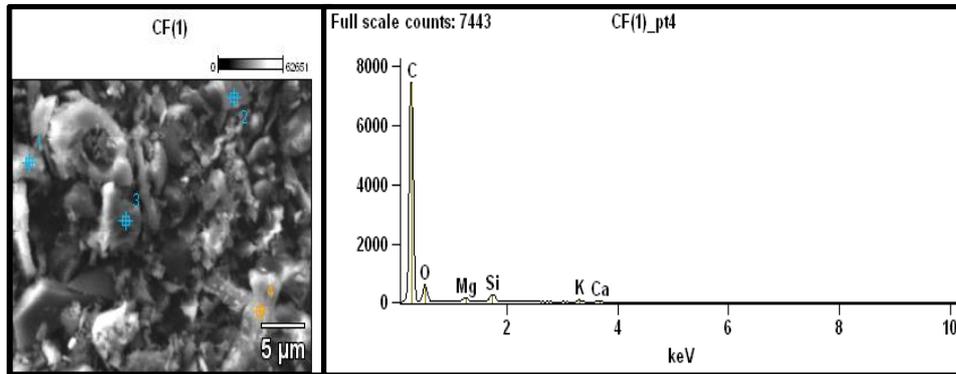


Figura 22. MEV e EDS do carvão de babaçu pulverizado bruto.

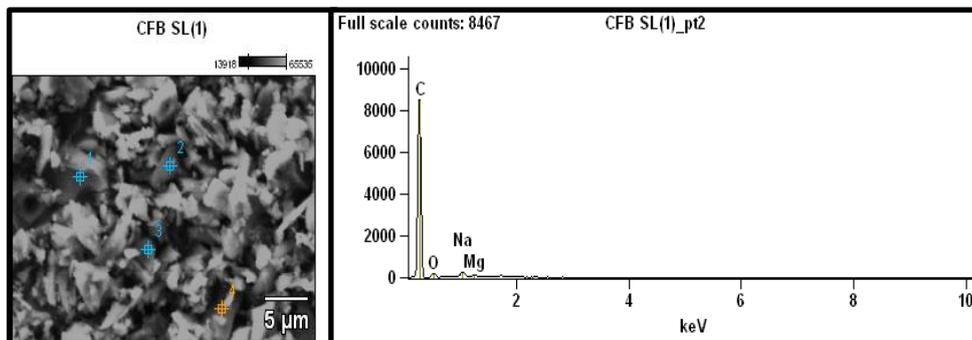


Figura 23. MEV e EDS do carvão de babaçu pulverizado básico não lavado.

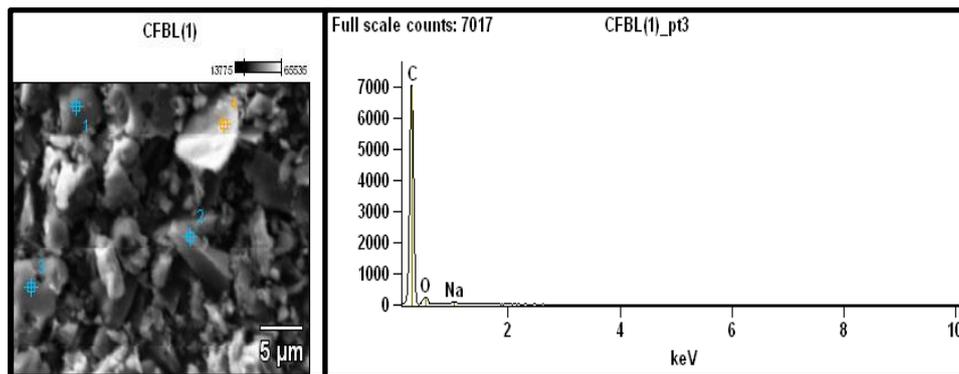


Figura 24. MEV e EDS do carvão de babaçu pulverizado básico após lavagem.

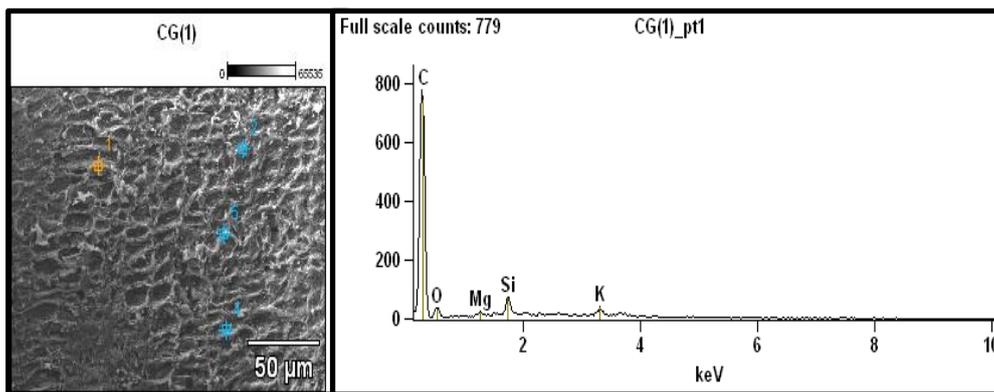


Figura 25. MEV e EDS do carvão de babaçu granulado bruto.

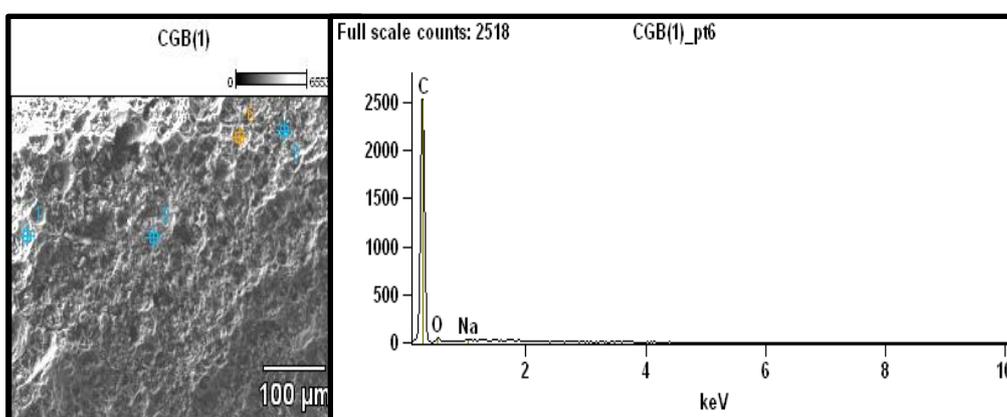


Figura 26. MEV e EDS do carvão de babaçu granulado básico.

4.1.6. Absorção e Emissão Atômica

A AES confirmou o aumento do teor de Na nos carbonos submetidos ao tratamento alcalino. Enquanto no BGC o teor de sódio foi de 0,0189%, o BBGC apresentou 0,0527%. A Tabela 4 apresenta o teor (%) de Na, K, Mg e Ca de BGC e BBGC. A quantidade de Na aumentou quase três vezes após o tratamento alcalino com NaOH, mesmo após a lavagem, enquanto o teor dos demais metais K, Mg e Ca, diminuiu. Ocorreu, possivelmente, uma troca iônica entre os íons metálicos, sendo que K^+ , Mg^+ e Ca^+ foram parcialmente substituídos pelos íons Na^+ na superfície do carvão⁴². Nas Figuras 22 a 26 é possível verificar pela análise qualitativa de EDS que, após o tratamento com NaOH, a superfície dos carvões em que anteriormente estavam presentes os íons K^+ , Mg^+ e Ca^+ , foi funcionalizada com íons Na^+ após a troca iônica.

A reação de troca iônica pode ser representada como uma simples substituição ou troca de íons de cargas de mesmo sinal entre um material permeável e insolúvel, como o carvão, e uma solução eletrolítica em contato com o sólido trocador. Os carvões funcionam como trocadores catiônicos, devido à presença de grupos sulfônicos⁸³.

Tabela 4. Teor de Na, K, Mg e Ca dos carvões granulados BGC e BBGC.

Carvão	Na (%)	K (%)	Mg (%)	Ca (%)
BGC	0,0189	0,154	0,0635	0,0617
BBGC	0,0527	0,0156	0,0152	0,0342

4.1.7. Análise Textural

Os dados obtidos da análise textural de todos os carvões ativados preparados estão registrados na Tabela 5. A área específica foi determinada pela equação de BET, volume de poros e diâmetro médio de poros foram determinados pelo método BJH, assim como o volume de microporos foi determinado pelo método de t-Plot.

Tabela 5. Análise textural dos carvões ativados.

Carvão	Área específica BET (m²/g)	Volume de poros BJH (cm³/g)	Diâmetro de poros BJH (nm)	Volume de Microporos t-Plot (cm³/g)
CGC	*	0,029	6,5	*
MBC	12	0,028	6,5	*
PEC	*	*	*	*
PSC	22	0,019	6,7	*
BCGC	*	0,020	6,9	*
BMBC	*	0,032	6,8	*
BPEC	10	0,075	12,2	*
BPSC	2	0,018	6,9	*
BPC	826	0,205	5,0	0,263
BBPCWW	764	0,180	4,9	0,237
BBPC	727	0,263	5,7	0,214
BGC	645	0,096	4,4	0,224
BBGC	649	0,072	4,1	0,234

*Não foi possível obter pelos métodos BET (área específica), BJH (volume de poros) e t-Plot (volume de microporos).

Os dados da Tabela 5 mostram que os carvões obtidos por desidratação com H_2SO_4 apresentaram área específica BET (S_{BET}) muito inferior aos carvões ativados industriais de babaçu. Gonçalves *et al.*² obtiveram $S_{BET} < 10 \text{ m}^2/\text{g}$ para carvões preparados com H_2SO_4 . No presente trabalho, o carvão de casca de pequi (PSC) apresentou a maior área específica de $22 \text{ m}^2/\text{g}$. Após o tratamento alcalino, sua área foi reduzida para $2 \text{ m}^2/\text{g}$, devido à deposição de sódio na superfície do material, como mostram as figuras 20 e 21 referentes à microscopia eletrônica de varredura.

O processo industrial de ativação física proporciona um aumento expressivo da porosidade interna dos carvões e, conseqüentemente, áreas específicas elevadas. O resultado da análise textural destes carvões mostrado na Tabela 5, revelou que para os carvões procedentes do babaçu a maior área específica obtida foi de $826 \text{ m}^2/\text{g}$ para o pulverizado (BPC), devido ao menor tamanho de partícula. O carvão granulado (BGC) também apresentou área BET elevada, de $645 \text{ m}^2/\text{g}$. Após o tratamento básico do carvão pulverizado (BBPC) a área foi reduzida para $727 \text{ m}^2/\text{g}$, devido à obstrução de microporos constatada pela redução do volume de microporos de $0,263$ para $0,214 \text{ cm}^3/\text{g}$. Já para o carvão granulado (BGC) a área não teve alteração significativa após o tratamento com NaOH (BBGC), mas uma diminuição no volume de poros e diâmetro médio de poros indica a existência de grupos funcionais básicos no material após o tratamento. Os carvões de babaçu apresentaram elevado volume de microporos, e suas isotermas (Figuras 66 a 70 do Apêndice) são características de materiais microporosos com discreta contribuição de mesoporos, devido à existência de histerese estreita⁸⁴.

4.1.8. Método de Boehm

Os resultados da quantificação de sítios ácidos e básicos pelo método de Boehm para os carvões produzidos pelo método hidrotérmico encontram-se nas Tabelas 6 e 7. No Apêndice encontram-se as figuras correspondentes às curvas de titulação potenciométrica, das quais foi obtido o ponto de equivalência para cada material. Analisando os dados reportados na Tabela 6 pode-se dizer que os carvões com características ácidas de pequi e babaçu de

malte apresentaram quantidade de sítios ácidos elevada e semelhante à reportada na literatura para carvões ativados² de 3,5 mmol/g, enquanto o carvão de borra de café exibiu uma quantidade de sítios ácidos inferior.

Tabela 6. Sítios ácidos dos carvões obtidos por tratamento com H₂SO₄.

Catalisador	Sítios ácidos (mmol/g)	Ponto de equivalência (mL)
PEC	3,05 ± 0,05	9,6
PSC	3,00 ± 0,04	9,5
MBC	2,95 ± 0,03	9,4
CGC	2,55 ± 0,05	8,6

Na Tabela 7 encontram-se os resultados de quantificação de sítios básicos para os carvões tratados com NaOH. O carvão BPEC apresentou a maior basicidade 4,1 mmol/g, e o carvão BCGC a menor, 2,8 mmol/g.

Tabela 7. Sítios básicos dos carvões tratados com NaOH.

Catalisador	Sítios Básicos (mmol/g)	Ponto de equivalência (mL)
BPEC	4,1 ± 0,1	5,0
BPSC	3,8 ± 0,1	5,3
BMBC	3,7 ± 0,1	5,4
BCGC	2,8 ± 0,1	6,3

Entre os diferentes carvões ácidos o ponto de equivalência mais baixo foi obtido para o carvão CGC, o que indica uma menor quantidade de sítios ácidos neutralizados pela titulação por retorno com NaOH. O ponto de equivalência para o branco na análise de sítios ácidos foi de 3,5 mL, inferior ao da amostra. Já para a análise de sítios básicos o ponto de equivalência do branco é superior ao da amostra, 9,1 mL. Dessa forma, o carvão de maior basicidade, BPEC, foi o que apresentou o menor ponto de equivalência.

Na Tabela 8 são apresentados os dados de basicidade dos carvões de babaçu. O tratamento térmico possivelmente reduz a capacidade do material de aceitar grupos básicos na superfície, porém ainda assim após a lavagem dos carvões, é possível identificar que houve funcionalização dos catalisadores, devido ao aumento dos grupos básicos após o tratamento alcalino. A microscopia de varredura corroborou os resultados do método de Boehm, já que o elemento sódio foi identificado apenas na superfície dos carvões tratados. O carvão de babaçu granulado básico apresentou a maior basicidade de 2,1 mmol/g.

O carvão de babaçu pulverizado bruto apresentou 0,4 mmol/g de sítios básicos. Após o tratamento alcalino, antes de lavar com água destilada, a basicidade foi aumentada para 2,6 mmol/g. Após a lavagem, o total de sítios básicos caiu para 1,9 mmol/g, devido à eliminação do excesso de resíduos de NaOH da superfície do carvão. Os carvões de babaçu foram obtidos por ativação física, e, diferentemente dos carvões obtidos por desidratação com H₂SO₄, não apresentaram quantidade de sítios ácidos detectável pelo método de Boehm. Este resultado é corroborado pela análise elementar, que mostra como a proporção de carbono é maior para os carvões de babaçu (~85%) quando comparada a dos carvões obtidos pelo método hidrotérmico (~50%), tornando a quantidade de oxigênio, que está relacionada à presença de grupos ácidos, significativamente menor para os carvões de babaçu, como mostram as Tabelas 2 e 3. Além disso, os carvões de babaçu não apresentam bandas características de ácidos carboxílicos na análise de FT-IV.

Tabela 8. Sítios básicos dos carvões de babaçu.

Catalisador	Sítios Básicos (mmol/g)	Ponto de equivalência (mL)
BPC	0,4±0,1	8,7
BBPCWW	2,6±0,1	6,5
BBPC	1,9±0,1	7,2
BGC	0,5±0,1	8,6
BBGC	2,1±0,1	7,0

O método de Boehm⁷⁵ não indicou quantidade significativa de sítios ácidos para os carvões de babaçu. As informações sobre os grupos ácidos quantificados pelo método de Boehm⁷⁵ são limitadas a compostos como fenóis, lactonas e ácidos carboxílicos, ignorando outros grupos presentes como cetonas, éteres, aldeídos, pironas, assim como outros grupos contendo N, P ou S^{74,85}. Conclui-se, portanto, que os carvões de babaçu tratados com NaOH apresentaram expressivo caráter básico. No entanto, possivelmente em sua superfície também há sítios ácidos não detectados pelos métodos de caracterização utilizados.

4.2. Testes Catalíticos em batelada

4.2.1. Reação entre acetofenona e 4-nitrobenzaldeído

Em reações em fase líquida catalisadas por catalisadores sólidos, cuidados especiais devem ser tomados para evitar limitações por difusão (transporte de massa). Tichit *et al.*⁸⁶ reportaram que a velocidade inicial da reação indicou que nas condições experimentais 0.8 g de catalisador, 600 rpm, 383 K, a taxa de velocidade de reação não era governada pela transferência de massa externa. Um teste de velocidade de agitação foi realizado para constatar uma possível limitação por transferência de massa, o que poderia reduzir a conversão da reação.

A velocidade utilizada em todos os testes catalíticos foi de aproximadamente 620 rpm, visivelmente suficiente para permitir uma agitação vigorosa. O teste de velocidade foi realizado sob agitação de 120 rpm (velocidade mínima do agitador magnético) para o catalisador BBGC. O valor obtido de conversão para a velocidade de 120 rpm foi de 62,74%, pouco inferior ao obtido sob agitação de 620 rpm, de 66,59%, observando-se uma pequena diferença na conversão (3,85%) que está dentro do erro experimental de $\pm 2\%$. Assim, foi possível considerar que esta diferença não é significativa, e que, nos testes realizados, não se constatou limitações à transferência de massa às condições de reação. O produto observado na condensação do 4-

nitrobenzaldeído com acetofenona é 100% o isômero trans (*E*), como relatado em trabalho anterior⁴⁰.

Os resultados dos testes catalíticos para a reação de condensação de acetofenona e 4-nitrobenzaldeído, baseados na conversão de acetofenona, obtidos em HPLC encontram-se na Tabela 9. Estes resultados constataram que o erro na medição da conversão em função da acetofenona para todos os catalisadores está dentro do erro experimental para a análise por HPLC que é aproximadamente de 2%. Assim, foi possível concluir que dentre os carvões com propriedades ácidas não houve diferença significativa para a conversão de acetofenona, apesar de os carvões PSC e MBC exibirem conversão pouco superior. Para os carvões com características básicas provenientes do desidratação observou-se que o carvão da borra de café (BCGC) forneceu a maior conversão, 64,19%.

Tabela 9. Resultados dos testes catalíticos em função da conversão de acetofenona.

Carvão	Conversão (%)
CGC	57,01 ± 1,11
MBC	61,29 ± 2,21
PEC	58,06 ± 0,62
PSC	61,70 ± 1,58
BCGC	64,19 ± 1,81
BMBC	59,59 ± 1,78
BPEC	61,61 ± 1,25
BPSC	51,28 ± 0,73
BPC	63,25 ± 1,29
BBPCWW	80,45 ± 1,93
BBPC	62,53 ± 0,92
BGC	69,26 ± 1,21
BBGC	66,59 ± 1,87

Ao comparar as diferentes biomassas de partida dos carvões ácidos, observou-se que o carvão de casca de pequi (PSC) e de bagaço de malte (MBC) exibiram elevada acidez, com valores semelhantes aos encontrados na

literatura², o que pode explicar a maior conversão da reação para o PSC e MBC entre os carvões ácidos. O carvão BPEC apresentou a maior basicidade, o que poderia ser atribuído à deposição dos átomos de sódio na superfície, que foi constatada na análise de MEV/EDS, como mostrado nas Figuras 20 e 21. O catalisador BCGC obtido pelo método de desidratação apresentou conversão superior a 60%, fato este que poderia ser devido à sua elevada basicidade, desejável para a reação de condensação de Claisen-Schmidt.

Entre os carvões ácidos obtidos por desidratação com H_2SO_4 o melhor desempenho foi do PSC, com conversão de 61,70%, porém esta diferença em relação ao MBC não é significativa, já que está dentro do erro experimental. Após o teste de reuso do carvão ativado PSC, a conversão de acetofenona caiu para 46,50%, provavelmente devido à obstrução dos poros do catalisador comprometendo parcialmente a efetividade da reação. Comparativamente com trabalho anterior já publicado⁴⁰, no qual estudou-se carvões industriais tratados com NaOH com áreas específicas elevadas na reação de Claisen-Schmidt, a conversão obtida para os catalisadores preparados com H_2SO_4 foi inferior, mas comparável ao da catálise homogênea. A área específica obtida para os carvões tratados com ácido sulfúrico é consideravelmente inferior à dos carvões obtidos por ativação física. As áreas específicas BET para os carvões de pequi, borra de café e bagaço de malte foram inferiores à $10\text{ m}^2/\text{g}$, com exceção do MBC e PSC, o que está de acordo com a literatura^{2,87}, porém alcançaram rendimentos próximos ao de carvões ativados industriais brutos⁴⁰, além de serem biomassas pouco exploradas na literatura e industrialmente.

Os carvões de pequi e bagaço de malte, preparados pelo método de desidratação com H_2SO_4 , apresentaram rendimento de 50% em relação a massa original após a carbonização. O carvão da borra de café, este proveniente de um grão torrado, apresentou rendimento de 70%. A desvantagem da carbonização com H_2SO_4 é a necessidade de lavagem do carvão após o tratamento, para eliminar o ácido residual. Utilizando água destilada com pH 4,98, foi possível lavar os carvões até pH 4,0 com 5 L de água para 5 g de carvão. Em um processo industrial este gasto excessivo de água poderia ser minimizado, com lavadoras em contracorrente ou agitação vigorosa. No entanto, em escala laboratorial é ainda muito dispendioso o

método de carbonização com H_2SO_4 , devido à quantidade de resíduos gerados, os quais devem ser neutralizados antes do descarte.

Por esse motivo, avaliou-se a eficiência de um carvão industrial obtido pelo método clássico de ativação física em fornos com vapor d'água, o qual não necessita de lavagem com água. A empresa Tobasa Bioindustrial fabrica o carvão ativado a partir do endocarpo do coco de babaçu, que é considerado uma matéria-prima nobre por ser naturalmente de elevada dureza, o que possibilita tecnicamente a obtenção de elevados índices de ativação. Dessa forma, esse carvão ativado ecológico, com área superficial entre 700 a 1200 m^2/g é essencialmente micro e mesoporoso, mantendo, após o processo de ativação, uma elevada dureza e um excelente índice de resistência à abrasão. O preço do kg de carvão granulado e pulverizado de babaçu está próximo de R\$ 5,00 a R\$ 6,50 (dados do fornecedor Tobasa Bioindustrial de Babaçu).

O BBPCWW apresentou a maior conversão (80,45%), devido à lixiviação de grupos -OH que promovem catálise homogênea, e este resultado é próximo ao relatado para carvões de babaçu e dendê submetidos ao mesmo tratamento com NaOH sem lavagem subsequente⁴⁰. O melhor resultado para os carvões lavados obtido nos testes em batelada foi para o carvão industrial de babaçu granulado (BGC), com 69,26% de conversão em relação à acetofenona, além da área BET ser muito superior (746 m^2/g) a dos carvões obtidos pelo método hidrotérmico com ácido sulfúrico. O carvão de babaçu granulado básico (BBGC) apresentou conversão pouco inferior, mas dentro do erro experimental, de 66,59%. A literatura reporta conversões inferiores, próximas a 25%, na reação de Claisen-Schmidt entre acetofenona e benzaldeído a 303 K para catalisadores de carvões dopados com Na e posteriormente lavados⁴², portanto, resultados inferiores aos do trabalho atual em condições experimentais semelhantes, mesmo com a área específica BET de 1375 m^2/g . Rendimentos acima de 50% em chalconas foram obtidos apenas conduzindo a reação sob ativação ultrassônica⁴².

Para os carvões lavados, os sítios básicos de Na^+ não aumentaram a conversão, porque outros metais alcalinos foram substituídos nos carvões brutos, como mostra a análise de absorção e emissão atômica na Tabela 4 e a análise de MEV/EDS nas Figuras de 22 a 26. Conclui-se, portanto, que não

houve comprovação de variação significativa da conversão após o tratamento dos carvões com NaOH.

O maior tamanho de partícula do carvão granulado em relação ao pulverizado favorece a etapa de separação do catalisador por filtração, e evita o entupimento do reator se o catalisador for usado em leito fixo em regime contínuo, diminuindo a possibilidade de formação de caminhos preferenciais. A distribuição granulométrica dos carvões de babaçu realizada em um conjunto de 5 peneiras mesh foi apresentada nas Figuras 27, 28, 29 e 30, mostrando que os carvões granulados apresentam predomínio de partículas com diâmetro superior a 0,84 mm, enquanto os carvões pulverizados apresentam maior quantidade de partículas com diâmetro inferior a 0,3 mm, dificultando as etapas de purificação do produto.

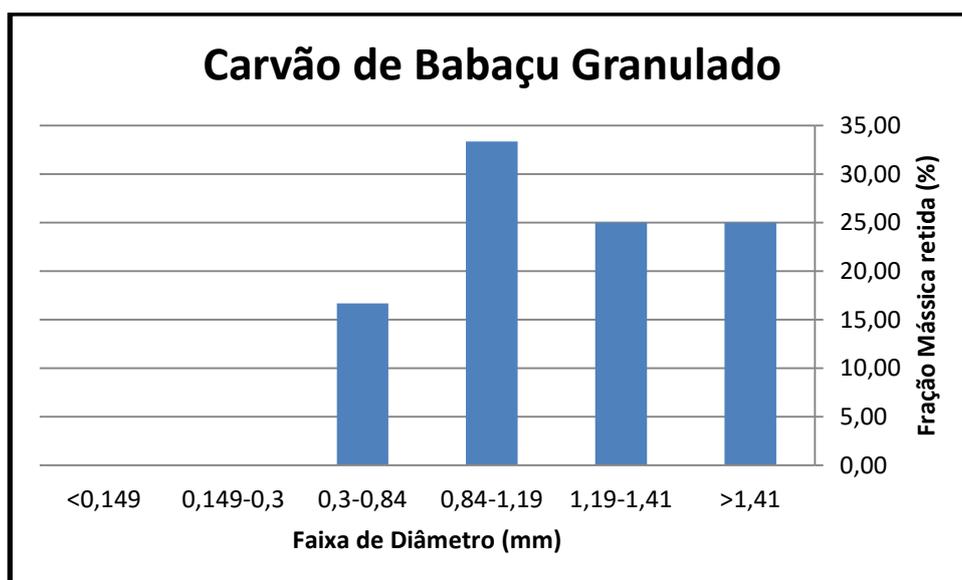


Figura 27. Análise granulométrica para o carvão de babaçu granulado.

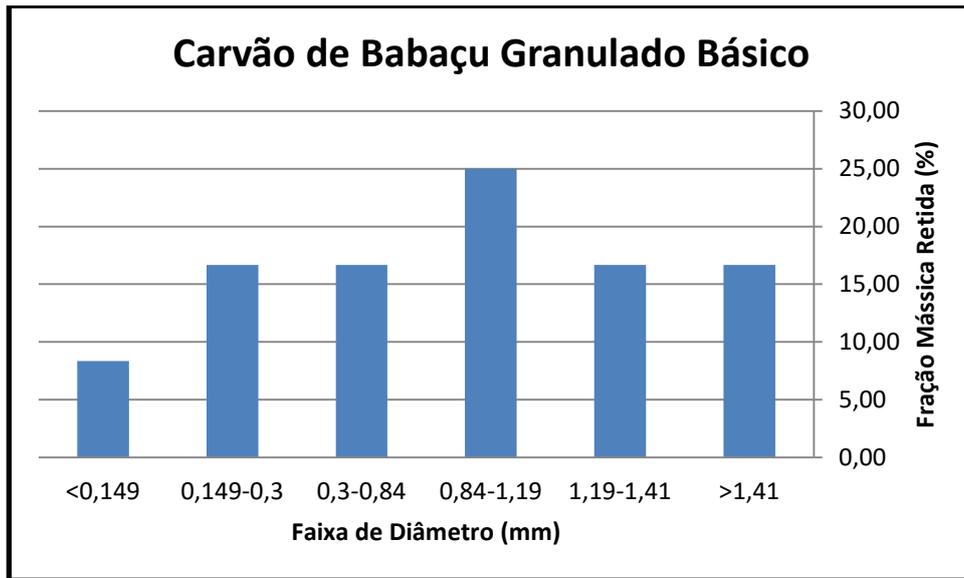


Figura 28. Análise granulométrica para o carvão de babaçu granulado básico.

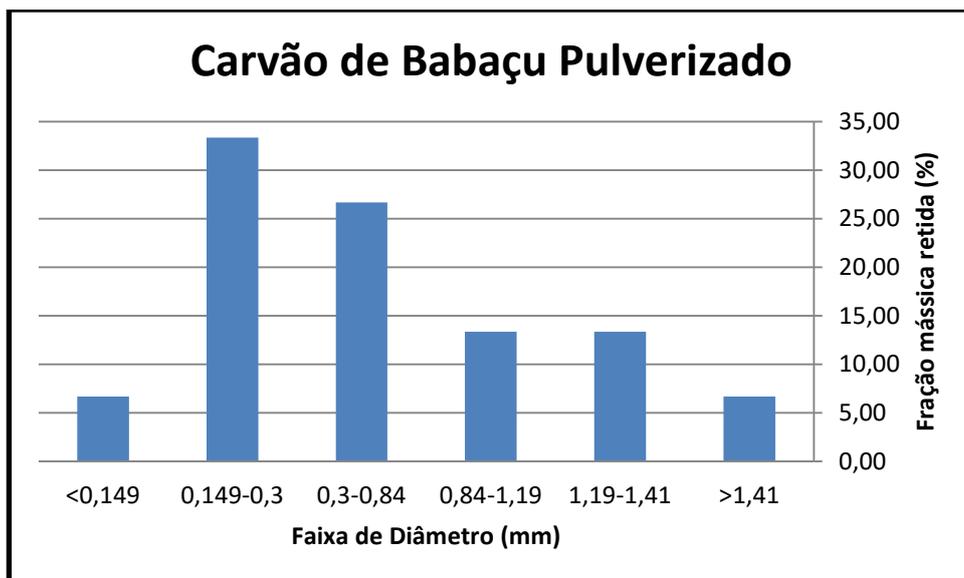


Figura 29. Análise granulométrica para o carvão de babaçu pulverizado.

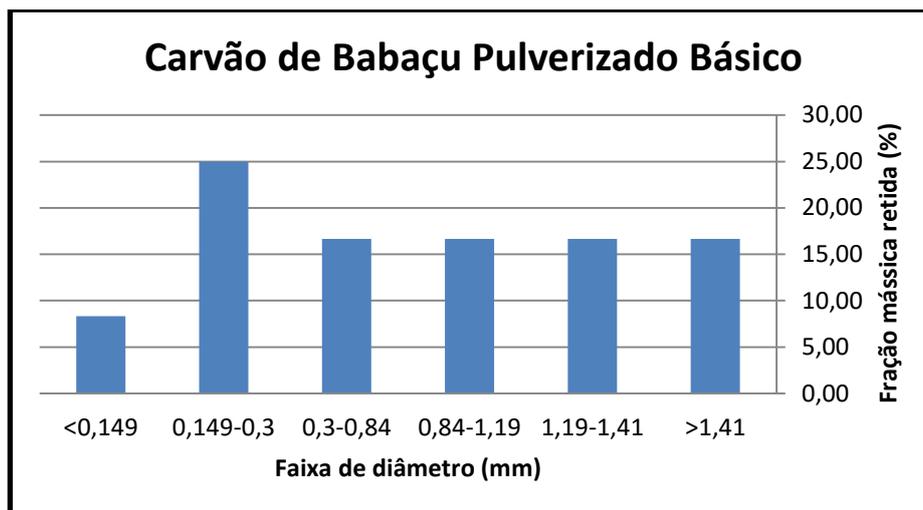


Figura 30. Análise granulométrica para o carvão de babaçu pulverizado básico.

Segundo o fornecedor Tobasa Bioindustrial de Babaçu S.A, o BIOCARBON CS TOBASA granulado é fabricado por meio do processo de carboativação física com alta temperatura em processo contínuo e controlado, o que lhe confere uma elevada área superficial, distribuição uniforme de poros e elevada dureza, que evita a geração de finos dentro dos equipamentos, tais como reatores de leito fixo. Já o BIOCARBON PV TOBASA pulverizado é utilizado para aplicação em fase líquida, em processo contínuo ou descontínuo. Esse produto é indicado para casos em que são requeridas dosagens variadas e/ou existem dificuldades operacionais para a utilização em colunas, assim como no caso de a regeneração do carvão ativado não ser indicada. Tais sistemas são providos de agitação para manter o pó em suspensão com o líquido a ser tratado, de forma a ocorrer um contato eficiente e o maior aproveitamento do carvão ativado. Desse modo, a granulometria de suas partículas promove um contato íntimo com o líquido a purificar, além de possuir as características necessárias e indispensáveis de umectabilidade e sedimentação. No entanto, ele não é adequado para uso em colunas, como é o caso do reator em leito fixo, devido à facilidade de entupimento.

Pelos motivos apresentados, além de o carvão granulado tratado com NaOH (BBGC) apresentar maior quantidade de sítios básicos (2,1 mmol/g) entre os carvões de babaçu e elevada área específica BET (648 m²/g), o que pode ser favorável na otimização das condições reacionais, este carvão

ativado foi escolhido para realização do estudo cinético da reação de condensação de Claisen-Schmidt entre acetofenona e 4-nitrobenzaldeído.

4.3. Variação das condições de reação para os testes em batelada

Espera-se que temperaturas mais elevadas favoreçam a reação de condensação de Claisen-Schmidt entre acetofenona e 4-nitrobenzaldeído, devido ao aumento de colisões efetivas dos reagentes, porém, este aumento é limitado pela temperatura de ebulição do solvente da reação (metanol) que é de 64°C. Portanto, realizaram-se ensaios em batelada a 50°C para diferentes proporções de catalisador, em uma tentativa de aumentar a conversão para a reação. A Tabela 10 mostra a conversão da reação obtida para diferentes quantidades do catalisador BBGC e temperatura de 50°C com relação molar acetofenona:4-nitrobenzaldeído 1:1.

Tabela 10. Conversão para diferentes proporções de catalisador BBGC a 50°C.

% de catalisador em relação à massa de acetofenona	Conversão em relação à acetofenona (%)
10	28,60
30	70,12
36	49,41
45	23,52

Para 10% de catalisador em função da acetofenona a conversão alcançada foi baixa, sugerindo que não há sítios catalíticos suficientes para efetivamente ocorrer a reação em maior extensão. O teste com 36% de catalisador não se mostrou eficaz, indicando que uma quantidade maior de carvão causa uma perda parcial da eficiência do material como catalisador, passando a atuar como adsorvente dos reagentes, e diminuindo a conversão da reação. Com 45% de catalisador a perda da eficiência foi ainda maior. Logo, conclui-se que a quantidade de 30% usada nos testes em batelada é a

quantidade mais adequada. A maior conversão alcançada em operação batelada foi de 70,12% para esta condição.

Também foi avaliado um possível efeito sinérgico do solvente e aumento da temperatura de reação sobre a conversão de acetofenona, devido à possibilidade de aumentar a temperatura de reação com solventes cujos pontos de ebulição sejam maiores, no entanto o metanol se mostrou o mais eficiente, o que está de acordo com a literatura³⁹. Os resultados para outros solventes testados encontram-se na Tabela 11, para a mesma proporção do catalisador BBGC (30%) e de reagentes (1:1).

Tabela 11. Efeito conjunto do solvente e da temperatura sobre a conversão em relação à acetofenona usando catalisador BBGC.

Solvente	Temperatura de ebulição do solvente (°C)	Temperatura de reação (°C)	Conversão (%)
Metanol	64,7	50	70,12
DMF	153	120	30,21
2-Propanol	82,5	80	41,26
Etanol	78,4	70	22,90

O metanol foi usado como solvente nos testes devido à solubilidade dos reagentes no meio reacional, à elevada polaridade, acidez e tamanho de molécula inferior a outros solventes, características que favorecem o mecanismo de reação e contribuem para a ativação da superfície do catalisador³⁹.

4.4. Estudo Cinético da Reação de Condensação de Claisen-Schmidt

No estudo cinético da reação de condensação de Claisen-Schmidt, foi proposta uma reação pseudo-homogênea em que os reagentes se difundem através dos poros até o centro da partícula, e a reação química ocorre nos sítios ativos do catalisador sólido de babaçu (BBGC). Visto que a partícula de

catalisador tem uma grande área superficial interna e a reação química pode ocorrer em toda a superfície interna, e a literatura calcula valores baixos para as constantes de adsorção no equilíbrio na reação de Claisen-Schmidt via catálise heterogênea⁶⁶, considerou-se um sistema pseudo-homogêneo para a modelagem da reação.

No mecanismo proposto, os reagentes acetofenona e 4-nitrobenzaldeído interagem com os sítios ácidos e básicos do carvão ativado, como mostra a Figura 31. A primeira etapa da reação é a remoção do hidrogênio alfa ácido da molécula de acetofenona pelo sítio básico do carvão ativado, para formar um carbânion. O ataque nucleofílico do carbânion ao carbono carbonílico do aldeído, leva à formação de um íon alcóxido. Esse íon alcóxido, ao ser protonado por um dos hidrogênios do solvente metanol⁴¹, gera o produto da condensação. Novamente, um hidrogênio ácido é abstraído da posição alfa pelo sítio básico do carvão para resultar em um íon enolato, que elimina o grupo de saída $-H_2O$, formando a 4-nitrochalcona.

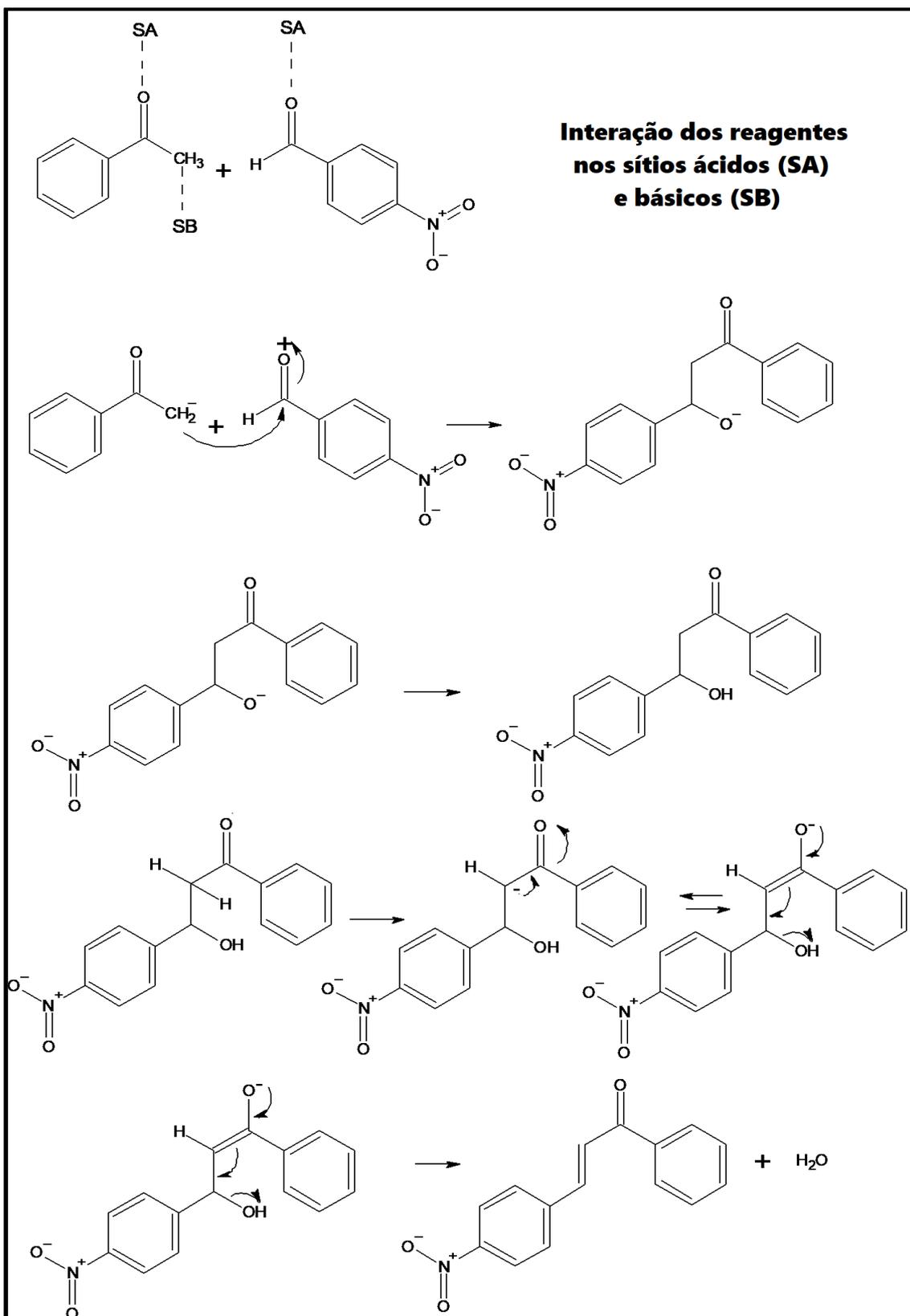


Figura 31. Proposta de mecanismo para a reação de Claisen-Schmidt entre acetofenona e 4-nitrobenzaldeído catalisada por carvão ativado BBGC contendo sítios ácidos e básicos.

Supondo ser a reação irreversível do tipo $A + B \rightarrow$ Produtos de 2ª ordem⁶⁶, conduzida em reator batelada com volume e temperatura constantes, a equação de velocidade pode ser escrita:

$$-r_A = k.C_A.C_B$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k.C_A.C_B$$

Sendo $C_B = C_{B0} - C_{A0}.X_A$ e $C_A = C_{A0} - C_{A0}.X_A$, separam-se as variáveis e integram-se ambos os lados da equação, obtendo-se:

$$\ln \left[\frac{(M - X_A)}{M(1 - X_A)} \right] = k(M - 1)C_{A0}.t$$

para $M \neq 1$, sendo $M = C_{B0} / C_{A0}$.

A Lei de Arrhenius (Equação 1, p. 34) permite calcular a variação da constante de velocidade de uma reação química com a variação de temperatura. Conhecendo-se a velocidade específica da reação em duas diferentes temperaturas, é possível determinar a energia de ativação da reação usando a Lei de Arrhenius linearizada (Equação 2, p. 35).

Para a determinação da ordem e velocidade específica da reação de condensação de Claisen-Schmidt utilizou-se o método integral de análise de dados. Monitorou-se a reação entre acetofenona (A) e 4-nitrobenzaldeído (B) catalisada por BBGC durante 18 h. As curvas cinéticas obtidas das reações conduzidas a 35°C e 50°C na proporção 1:1,2 de acetofenona:4-nitrobenzaldeído e a 35°C na proporção 1:1,5 encontram-se nas Figuras 32, 33 e 34. Observa-se que o aumento da conversão é muito mais acentuado na primeira hora de reação.

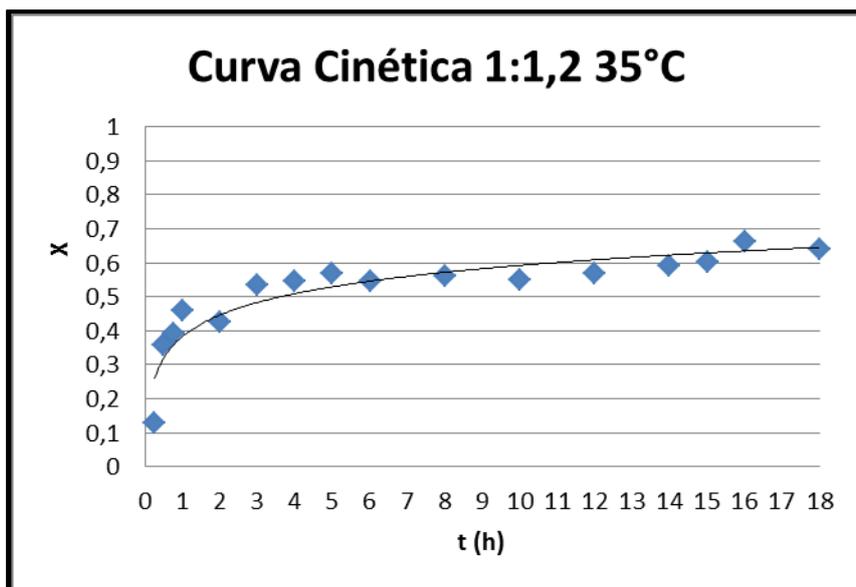


Figura 32. Curva cinética para a razão molar acetofenona:4-nitrobenzaldeído 1:1,2 à temperatura de 35°C catalisada por BBGC.

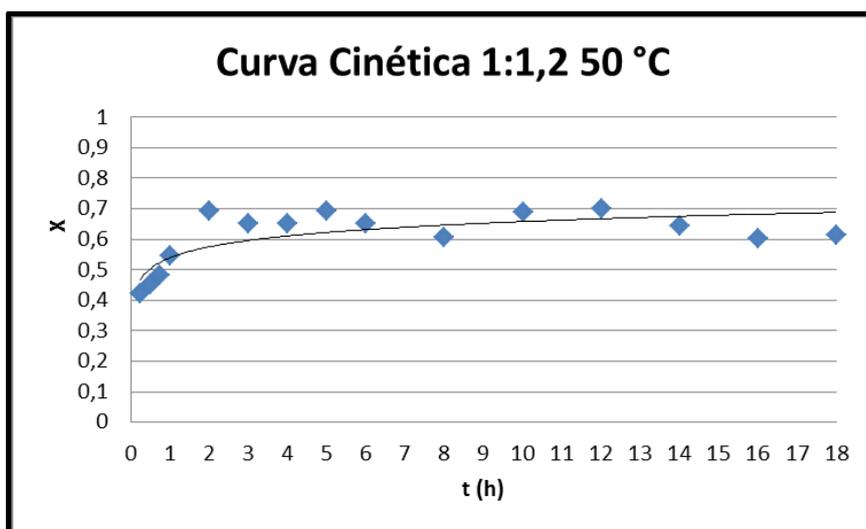


Figura 33. Curva cinética para a razão molar acetofenona:4-nitrobenzaldeído 1:1,2 à temperatura de 50°C catalisada por BBGC.

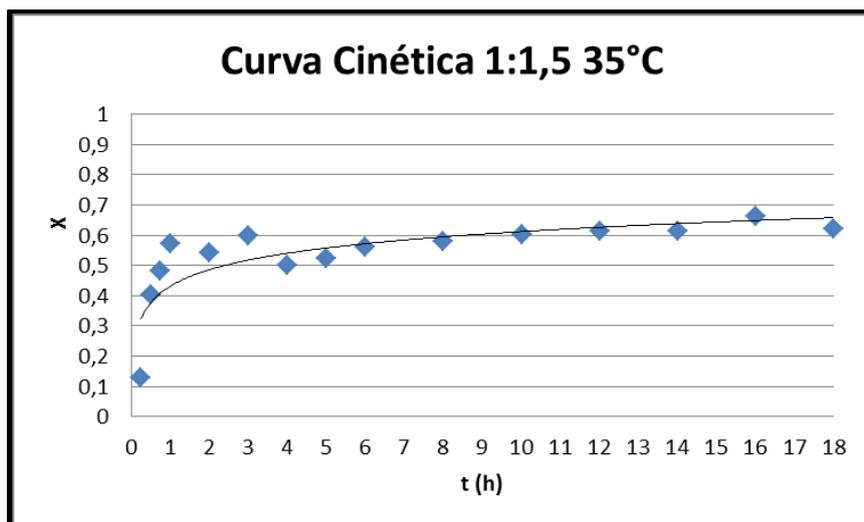


Figura 34. Curva cinética para a razão molar acetofenona:4-nitrobenzaldeído 1:1,5 à temperatura de 35°C catalisada por BBGC.

O teste cinético conduzido por 18 h permitiu confirmar a cinética de segunda ordem global para a reação $A + B \rightarrow \text{Produtos}$, sendo de 1ª ordem em relação a cada um dos reagentes e segunda ordem global. Os dados experimentais coletados durante a primeira hora de reação para a reação de $n=2$ com concentrações iniciais de ambos os reagentes diferentes foram ajustados usando o método integral de análise de dados. Na Figura 35 são apresentados os resultados desta análise.

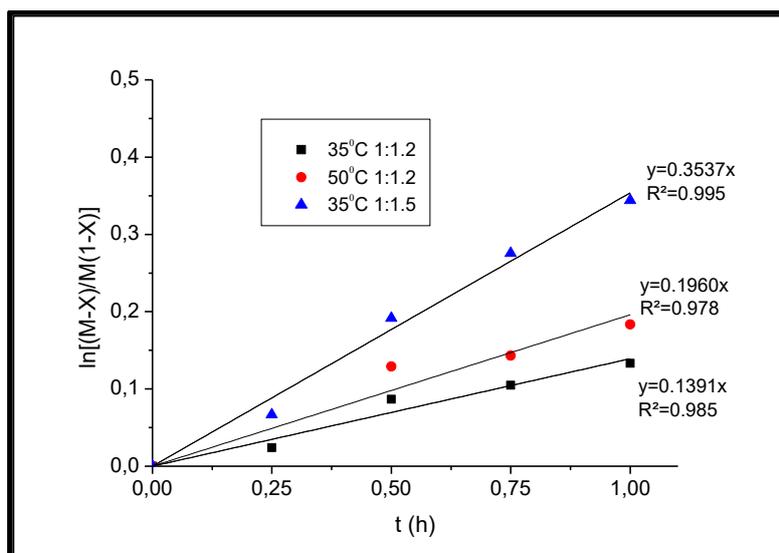


Figura 35. Ajuste cinético para a razão molar acetofenona:4-nitrobenzaldeído 1:1,2 e 1:1,5 à temperatura de 35°C e 1:1,2 a 50°C catalisada por BBGC.

A constante de velocidade k obtida para a reação a 35°C e relação molar acetofenona:4-nitrobenzaldeído de 1:1,2 foi de $5,22 \pm 0,02 \text{ L. mol}^{-1}\text{h}^{-1}$. Já o valor de k na mesma temperatura e relação molar acetofenona:4-nitrobenzaldeído de 1:1,5 foi de $5,31 \pm 0,01 \text{ L. mol}^{-1}\text{h}^{-1}$. O pequeno aumento em relação ao valor obtido para a relação molar 1:1,2 pode ser justificado pela elevação da força iônica devido ao aumento da concentração de reagente, porém este efeito é muito menor do que a dependência de k com a temperatura⁶². O valor de k é muito próximo ao encontrado para a proporção 1:1,2, já que a dependência com a variação de temperatura da constante de velocidade de reação em muitas reações é mais acentuada do que a dependência com a variação da concentração dos reagentes. O valor médio obtido para a constante de velocidade, k , a 35°C é de $5,26 \text{ L.mol}^{-1}\text{h}^{-1}$.

Na Figura 35 também foram apresentados os dados do teste usando relação molar acetofenona:4-nitrobenzaldeído de 1:1,2 a 50°C. O ajuste desses dados, usando a expressão integrada para a reação de segunda ordem global, permitiu obter o valor de constante de velocidade de reação igual a $7,35 \pm 0,02 \text{ L.mol}^{-1}\text{h}^{-1}$. O valor da constante para 50°C foi superior ao obtido para 35 °C, o que era esperado já que maiores temperaturas favorecem as colisões efetivas entre as moléculas dos reagentes, aumentando a velocidade de reação.

Conhecendo-se a constante cinética, k , da reação a duas temperaturas para a relação molar de reagentes igual a 1:1,2, foi possível determinar a energia de ativação associada à reação de condensação de Claisen-Schmidt entre acetofenona e 4-nitrobenzaldeído⁶⁶ usando a equação linearizada da Lei de Arrhenius (Equação 2).

$$\ln 7,35 = \ln 5,22 - \frac{Ea}{8,314} \left[\frac{1}{323} - \frac{1}{308} \right]$$

Assim, a energia de ativação calculada foi de $18,91 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para a reação usando BBGC como catalisador, inferior a 40 kJ.mol^{-1} , o que está de acordo com os valores calculados na literatura para reações de Claisen-Schmidt via catálise heterogênea⁶⁴⁻⁶⁶. A maioria das reações orgânicas em meio homogêneo possui energia de ativação entre 40 e 150 kJ.mol^{-1} ⁸⁸. A energia de ativação determinada é menor que a relatada para reações

homogêneas, o que poderia ser associado ao fato de que a reação catalisada pelo carvão ativado de babaçu (BBGC) poderia formar um intermediário reativo que conduziria à diminuição da energia de ativação da reação. O valor inferior da energia de ativação também poderia estar relacionado ao modelo pseudo-homogêneo proposto para a reação heterogênea.

A reação entre 4-nitrobenzaldeído e β -ionona foi estudada usando uma relação molar de reagentes igual a 1:1,2 a 27°C e 55°C, com o objetivo de determinar a constante da velocidade da reação a duas temperaturas e a energia de ativação da reação catalisada pelo carvão de babaçu granulado básico (BBGC).

A Tabela 12 mostra o avanço da conversão da reação entre β -ionona e 4-nitrobenzaldeído a 55°C com o tempo. Observa-se que em apenas 1 h de reação a conversão atingiu 63,95%, e em 4,5 h alcançou 82% de conversão, mesmo patamar alcançado pela catálise homogênea usando hidróxido de lítio como catalisador⁸⁹.

Tabela 12. Conversão em relação ao 4-nitrobenzaldeído em diferentes tempos de reação a 55°C usando BBGC como catalisador.

Tempo	Conversão (%)
10 min	30,51
20 min	39,29
30 min	50,41
1 h	63,95
3,5 h	78,41
4,5 h	82,04

Para a reação a 27°C os resultados não foram expressivos, como pode ser verificado na Tabela 13, alcançando a conversão máxima de 28,87%.

Tabela 13. Conversão em relação ao 4-nitrobenzaldeído em diferentes tempos de reação a 27 °C usando BBGC como catalisador.

Tempo	Conversão (%)
10 min	13,63
20 min	15,19
30 min	22,98
1 h	28,87
2 h	19,15
5 h	21,24

O ajuste dos dados ao modelo da cinética de 2ª ordem global está apresentado na Figura 36. A constante de velocidade, determinada para a relação molar de reagentes 1:1,2 e a concentração inicial de 4-nitrobenzaldeído, C_{AO} , igual a $0,249801 \text{ mol.L}^{-1}$, foi de $1,79 \text{ L.mol}^{-1}\text{h}^{-1}$ para a temperatura de 27°C e $5,02 \text{ L.mol}^{-1}\text{h}^{-1}$ a 55°C . Como esperado o valor da constante cinética foi também superior na maior temperatura testada.

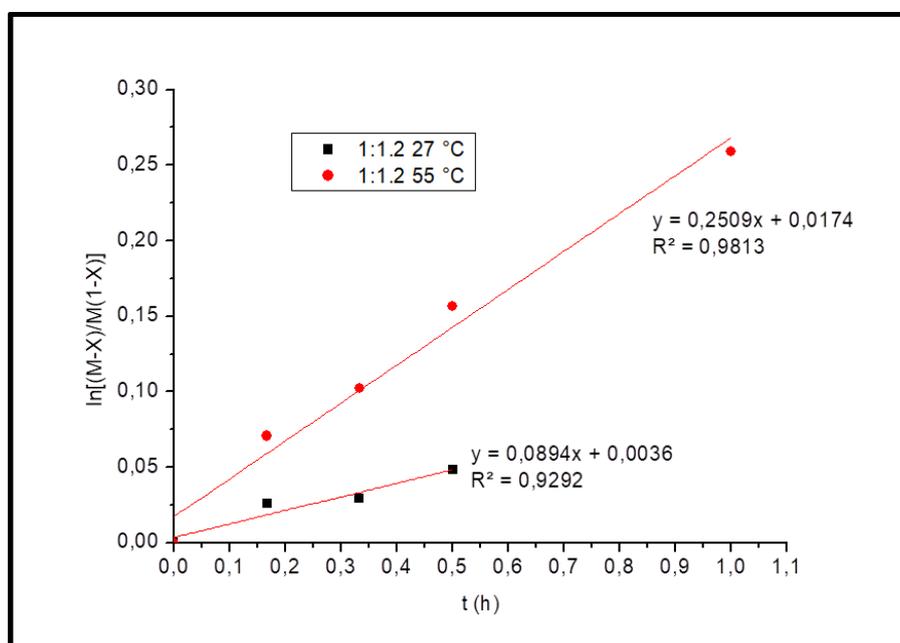


Figura 36. Ajuste cinético para proporção molar β -ionona:4-nitrobenzaldeído de 1:1,2 nas temperaturas de 27°C e 55°C catalisada por BBGC.

Assim, a energia de ativação calculada foi $E_a = 30,15$ kJ/mol para a reação de condensação de Claisen-Schmidt entre β -ionona e 4-nitrobenzaldeído catalisada pelo carvão de babaçu granulado básico (BBGC), coerente com a reportada na literatura para outras reações de Claisen-Schmidt via catálise heterogênea^{65,66}. A energia de ativação para esta reação foi maior que para a condensação entre acetofenona e 4-nitrobenzaldeído, logo, a formação de (1*E*,4*E*)-1-(4-nitrofenil)-5-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-1,4-pentadien-3-ona requer maior energia para ocorrer comparada à formação de 4-nitrochalcona, possivelmente devido ao fato de o hidrogênio alfa da molécula de acetofenona ser mais ácido do que o da β -ionona.

A formação do terpenoide tipo chalcona (1*E*,4*E*)-1-(4-nitrofenil)-5-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-1,4-pentadien-3-ona foi confirmada usando as técnicas de FT-IV e RMN, além do ponto de fusão. No espectro de FT-IV, localizado no Apêndice, pode ser observada a presença de grupos funcionais característicos, como absorções de estiramento C=C de anel aromático ocorrendo aproximadamente em 1600 cm^{-1} . Nota-se que a conjugação de uma ligação C=C a um grupo carbonila diminui as frequências de absorção, apresentando um estiramento C=O abaixo de 1710 cm^{-1} . O grupo nitro possui estiramento forte em 1550 cm^{-1} e também em 1350 cm^{-1} . O espectro de infravermelho do composto sintetizado coincide com o encontrado na literatura⁹⁰. O pico em 3500 cm^{-1} corresponde à presença dos grupos -OH com ligação de hidrogênio dos resíduos de solvente metanol e/ou água, presentes na amostra.

O ponto de fusão obtido experimentalmente foi de 195°C . O resultado da análise térmica diferencial para o composto (1*E*,4*E*)-1-(4-nitrofenil)-5-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-1,4-pentadien-3-ona encontra-se na Figura 37. O pico próximo a 100°C é referente à evaporação da água presente na amostra.

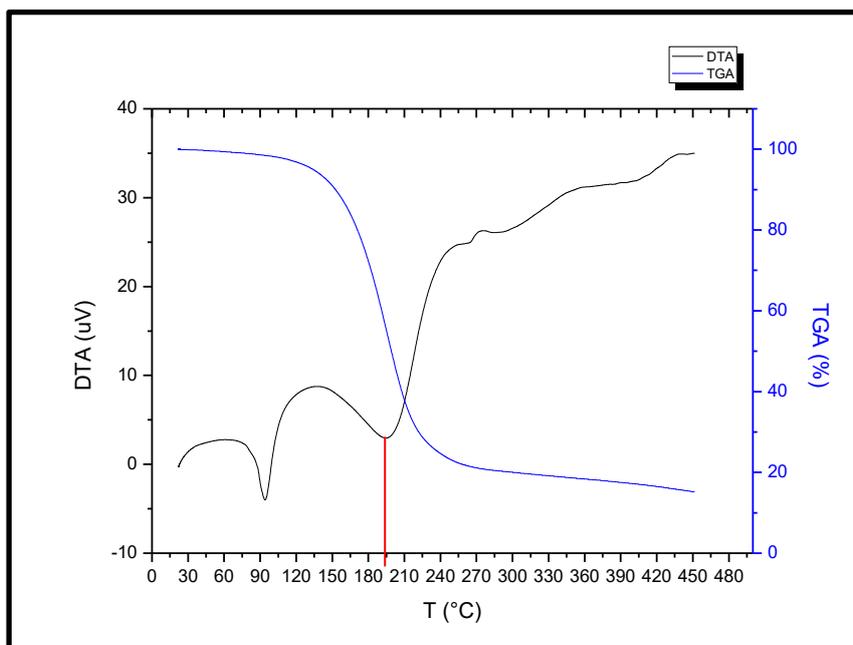


Figura 37. TG/DTA em atmosfera de N₂ da (1*E*,4*E*)-1-(4-nitrofenil)-5-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-1,4-pentadien-3-ona.

O espectro de ¹H RMN da (1*E*,4*E*)-1-(4-nitrofenil)-5-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-1,4-pentadien-3-ona apresentou dois dupletos em δ 7,71 e δ 8,10 ppm ($J=8,8$ Hz), com dois hidrogênios cada sinal, típico de anel aromático *para*-substituído. Dois sistemas olefínicos em configuração *trans* (isômero *EE*) foram caracterizados por dupletos em δ 6,12 ($J= 16,63$ Hz), δ 7,27 ($J=16,63$ Hz), δ 6,02 ($J=15,9$ Hz) e δ 7,03 ppm ($J=15,9$ Hz). Esses dados associados com sinais complexos em δ 1,51, δ 1,65 e δ 2,12 ppm, e os três grupos metil em δ 1,13 e δ 1,85 ppm, como mostram os espectros de ¹H-RMN nas Figuras 71 a 77 do Apêndice, comprovam a estrutura da (1*E*,4*E*)-1-(4-nitrofenil)-5-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-1,4-pentadien-3-ona⁸⁹.

4.5. Testes catalíticos em Reator de Leito Fixo

A Figura 9 apresenta a montagem experimental utilizada para a reação conduzida em reator de leito fixo em fluxo descendente. O teste catalítico foi monitorado por 150 min com fluxo descendente de reagentes por meio de uma bomba peristáltica. Após 40 min de reação verificou-se a redução da eficiência do catalisador, como mostra o perfil de conversão na Figura 38. Observou-se a partir de 60 min de reação um acúmulo de reagentes na entrada do reator,

indicando entupimento do leito. A fim de evitar que ocorresse inundamento do leito, o fluxo foi interrompido em 150 min de reação, quando a conversão já atingia 0%, ou seja, sem mais nenhuma atividade catalítica. A conversão máxima obtida foi de 45% em 30 min de reação.

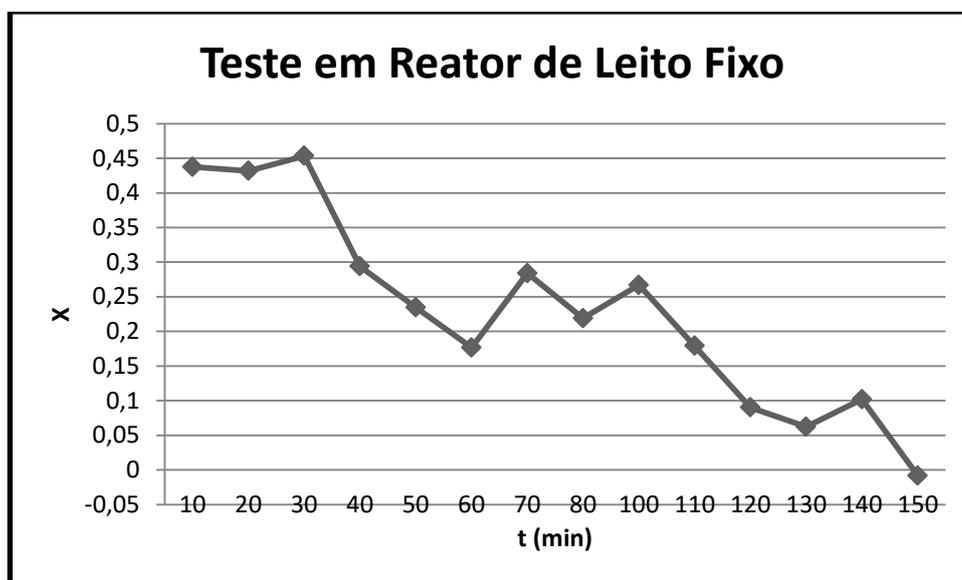


Figura 38. Monitoramento da conversão em relação à acetofenona para a reação de condensação de Claisen-Schmidt entre acetofenona e 4-nitrobenzaldeído catalisada por BBGC em reator contínuo de leito fixo com fluxo descendente.

Para a operação em regime contínuo, o fluxo ascendente normalmente é mais vantajoso, pois reduz a possibilidade de formação de caminhos preferenciais facilitados pela ação da gravidade no fluxo descendente. Assim, há maior possibilidade de os reagentes permearem os poros do catalisador durante o fluxo ascendente e que reajam efetivamente. A montagem experimental para fluxo ascendente de reagentes encontra-se na Figura 10. O teste com fluxo ascendente foi efetuado nas mesmas condições que o anterior e a conversão máxima obtida foi de 55% logo nos primeiros 10 min de reação (Figura 39), permanecendo constante por até 20 min de reação. A partir de 40 min observou-se que a vazão caiu de $1,8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ para $1,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A reação foi interrompida aos 70 min quando a conversão estava próxima aos 20% e

observou-se o início de um vazamento na mangueira de alimentação da coluna, devido ao entupimento do leito catalítico.

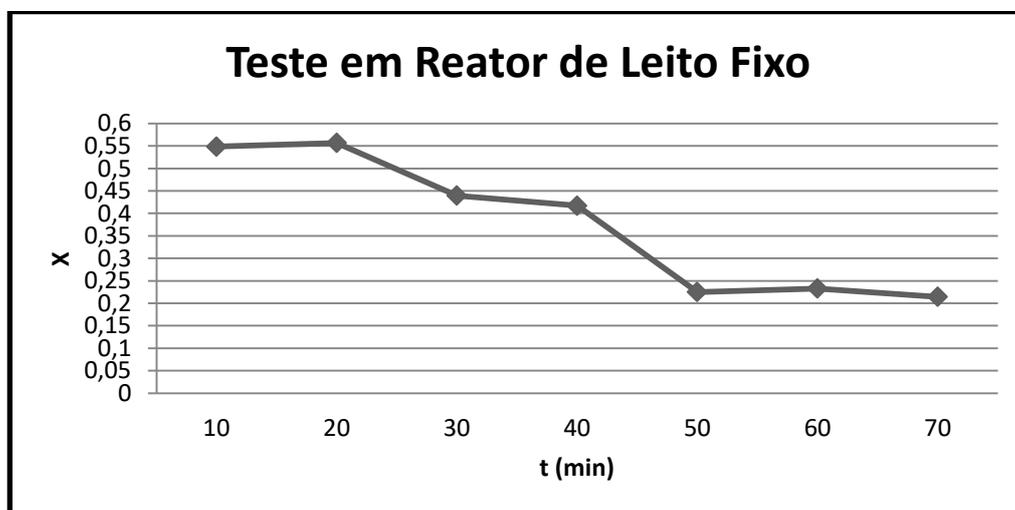


Figura 39. Monitoramento da conversão em relação à acetofenona para a reação de condensação de Claisen-Schmidt entre acetofenona e 4-nitrobenzaldeído catalisada por BBGC em reator contínuo de leito fixo com fluxo ascendente.

Após o monitoramento da reação em regime contínuo com fluxo ascendente, lavou-se o leito catalítico com metanol durante 5 min com vazão de $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (aproximadamente 25 mL), recuperando o produto que havia sido formado e retido nos poros do catalisador. Além do menor tempo de operação, uma vantagem para o reator de leito fixo é a facilidade na recuperação do produto, que não requer uma etapa de filtração. Após o reuso da coluna regenerada, a conversão máxima obtida foi de 48% durante 20 min para fluxo ascendente, como pode ser visualizado na Figura 40.

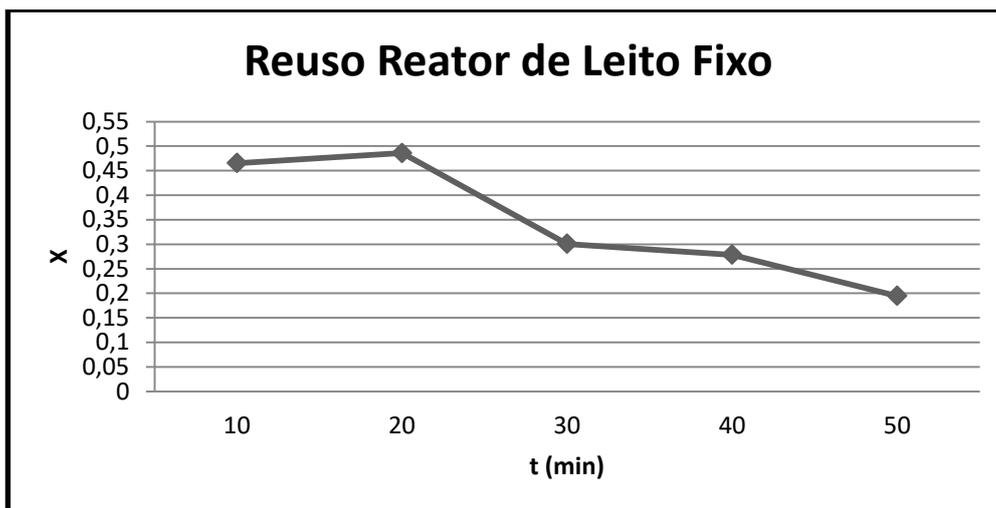


Figura 40. Monitoramento da conversão acetofenona para a reação de condensação de Claisen-Schmidt entre acetofenona e 4-nitrobenzaldeído catalisada por BBGC para reator de leito fixo com fluxo ascendente após regeneração da coluna.

Como os testes anteriores indicaram que a saturação do leito catalítico ocorre em 30 min de operação, a concentração inicial de reagentes foi reduzida pela metade, ou seja, $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Dessa forma, manteve-se alta a conversão de acetofenona (máxima de 60,23%), durante 120 min de reação em regime contínuo, como mostrado na Figura 41, viabilizando este tipo de operação, já que não houve obstrução dos poros do catalisador até 90 min de reação, quando a conversão começa a cair discretamente. A vazão foi controlada em 1 mL.min^{-1} , menor vazão fornecida pela bomba peristáltica para fluxo ascendente. Para valores menores de vazão de alimentação o aumento da conversão é favorecido em reatores com leito fixo de catalisador em operação contínua, para reações bimoleculares de segunda ordem global e mesma concentração inicial dos reagentes A e B, como mostrado na Equação 7 desenvolvida para um reator tubular:

$$k\tau C_{A0} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_A} = \frac{X_A}{1 - X_A} \quad \tau = \frac{V}{v_0} \quad V = \frac{v_0}{C_{A0}k} \cdot \frac{C_{A0} - C_A}{C_A} = \frac{v_0}{C_{A0}k} \cdot \frac{X_A}{1 - X_A} \quad (\text{Equação 7})$$

Sendo v_0 a vazão volumétrica de alimentação, para o mesmo volume V do reator tubular, quanto menor a vazão de alimentação, maior a conversão, X_A , alcançada em relação ao reagente A.

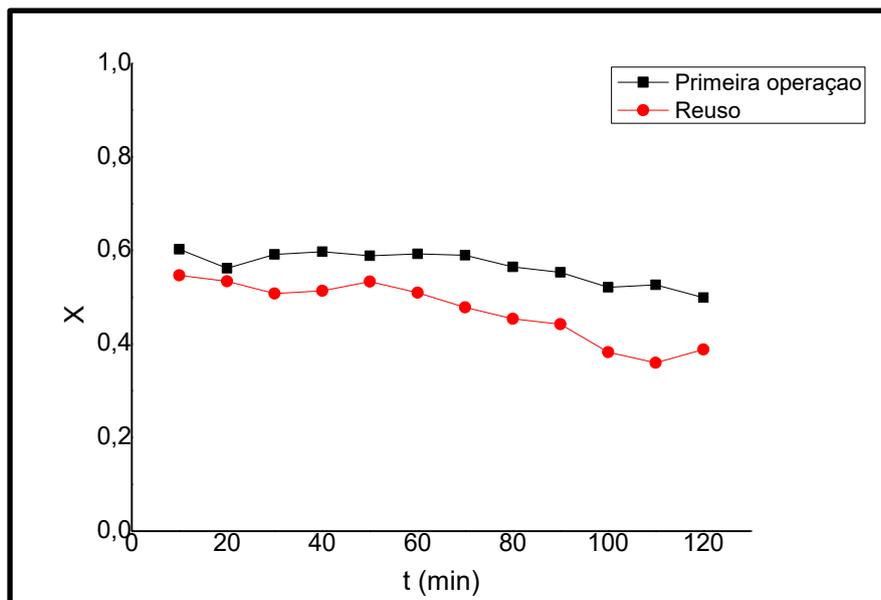


Figura 41. Teste em reator de leito fixo com fluxo ascendente e concentração inicial de reagentes de 0,05 mol/L.

Após a lavagem do leito catalítico com metanol, testou-se o reuso do mesmo, obtendo-se conversão de 55%, e entupimento do catalisador após 60 min de reação, conforme Figura 41. Como mostrado na figura anterior no teste de reutilização de catalisador, a conversão de acetofenona caiu abaixo de 60% e o tempo de operação estável do reator também foi menor. O teste de reuso foi realizado usando o catalisador após secagem a 110°C dentro do reator por 12 h. Nesse caso, o catalisador poderia não ter sido totalmente ativado e restos de impurezas ainda estariam na superfície do catalisador. Mesmo que nenhuma banda relativa a compostos orgânicos tenha sido identificada na análise de FT-IV como mostrado na Figura 12 para o carvão UBBGC usado, uma quantidade residual de reagentes ou produtos poderia obstruir microporos do carvão, ou ainda a água residual adsorvida na superfície do catalisador, que não foi eliminada na secagem pelo fato de o reator não ter sido esvaziado, poderia ter diminuído o número de sítios ativos disponíveis para acontecer a reação.

5. CONCLUSÕES

As biomassas de pequi, bagaço de malte e borra de café utilizadas neste trabalho estão disponíveis como resíduos industriais e domésticos. A determinação de sítios ativos dos carvões pelo método de Boehm demonstrou que os materiais apresentam potencial para serem usados como catalisadores ou adsorventes, pois apresentaram quantidade de sítios ácidos ou básicos significativa comparada a da literatura². Os testes catalíticos realizados demonstraram que os materiais apresentam grande potencial como catalisadores, alcançando rendimentos próximos ou superiores a 60% para todos os carvões, tanto ácidos como básicos, na reação de condensação de Claisen-Schmidt. A conversão média para todos os carvões preparados pelo método hidrotérmico com H_2SO_4 foi de 59,34%. No entanto, um inconveniente para este processo é a necessidade do uso de água para lavagem do material após a carbonização, a fim de eliminar os resíduos de ácido de sua superfície.

Os carvões industriais de babaçu testados neste trabalho foram obtidos pelo método clássico de ativação física por vapor d'água em altas temperaturas, resultando em elevadas áreas superficiais e grande potencial como adsorventes e catalisadores heterogêneos. Os resultados dos testes em batelada para os carvões de babaçu foram similares do que para os carvões obtidos por desidratação com H_2SO_4 . O carvão granulado básico de babaçu alcançou conversão de 66% em relação à acetofenona em batelada à temperatura ambiente, e 70% com elevação da temperatura para 50°C.

O estudo cinético realizado usando BBGC como catalisador, permitiu obter os valores das constantes cinéticas k de $5,26 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ a 35°C e $7,35 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ a 50°C. A energia de ativação da reação calculada foi de 18,91 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Este estudo propôs uma reação pseudo-homogênea de segunda ordem catalisada por BBGC, pois sua elevada área específica permite possivelmente que os reagentes se difundam até o centro da partícula de catalisador.

Nos testes em reator contínuo com catalisador BBGC, verificou-se uma queda na conversão apenas após 90 min de reação, sendo que a conversão máxima é mantida em torno de 60% durante todo este tempo para a

concentração inicial de reagentes de 0,05 mol/L. O teste de reuso após lavagem do leito catalítico com metanol foi eficiente, uma vez que a conversão alcançou 55% e só decaiu após 1 h de operação. A operação contínua é vantajosa para o reuso do catalisador sólido, visto que uma lavagem com metanol após o término da reação pode ser realizada, sem necessidade de esvaziamento do reator. Além disso, o produto pode ser recuperado sem necessidade de uma etapa de filtração e altas conversões são obtidas em poucos minutos de reação, enquanto o reator batelada demanda 4 h de reação para atingir a mesma conversão.

A avaliação da cinética e o cálculo da energia de ativação para a condensação entre β -ionona e 4-nitrobenzaldeído ($E_a=30 \text{ kJ.mol}^{-1}$) mostrou que esta reação requer uma quantidade maior de energia para ocorrer comparada à condensação entre acetofenona e 4-nitrobenzaldeído ($E_a=19 \text{ kJ.mol}^{-1}$). O aumento da constante de velocidade para a síntese de (1*E*,4*E*)-1-(4-nitrofenil)-5-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-1,4-pentadien-3-ona foi expressivo de 27°C para 55°C, variando de 1,79 para 5,02 L/mol.h. Alcançou-se um ótimo resultado na produção deste composto utilizando-se o catalisador BBGC, com conversão em relação ao 4-nitrobenzaldeído de 82% a 55°C após 4,5 h, mostrando um grande potencial dos carvões ativados de origem vegetal como catalisadores heterogêneos.

Sugere-se para trabalhos futuros a utilização de ultrassom para a condução da reação de Claisen-Schmidt catalisada por carvões, pois a literatura descreve um aumento na conversão nestas condições experimentais comparadas ao aquecimento tradicional com mantas térmicas ou agitadores magnéticos com controle de temperatura⁴². Além disso, é possível aumentar a escala de produção de chalconas por meio de um reator contínuo, que neste trabalho demonstrou resultados promissores que podem ser ainda melhores para sistemas em série de reatores de leito fixo. Finalmente, aumentando a escala de produção de chalconas, pretende-se em trabalhos futuros viabilizar os testes biológicos de chalconas em humanos para atividade antiviral, anticâncer e outras.

6. REFERÊNCIAS

- (1) Pallarés, J.; González-Cencerrado, A.; Arauzo, I. Production and Characterization of Activated Carbon from Barley Straw by Physical Activation with Carbon Dioxide and Steam. *Biomass Bioenergy* **2018**, *115*, 64–73. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.04.015>.
- (2) Gonçalves, M.; Mantovani, M.; Carvalho, W. A.; Rodrigues, R.; Mandelli, D.; Silvestre Albero, J. Biodiesel Wastes: An Abundant and Promising Source for the Preparation of Acidic Catalysts for Utilization in Etherification Reaction. *Chem. Eng. J.* **2014**, *256*, 468–474. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.013>.
- (3) IPEA. Organic Residues Diagnostic of Setor Agrossilvopastoril e Agroindustriais Associadas. 2012. Disponível em: http://www.ipea.gov.br/porta1/index.php?option=com_content&view=article&id=15493 Acesso em: 23/02/2020 e http://www.ipea.gov.br/porta1/index.php?searchword=pib&ordering=category&searchphrase=all&Itemid=32&option=com_search&limitstart=300 Acesso em 22/04/2020.
- (4) Produção Brasileira de Cerveja. *SINDICERV*, 2016. Disponível em: <https://www.sindicerv.com.br/>. Acesso em 23/02/2020.
- (5) Cordeiro, L. G.; El-Aouar, Â. A.; de Araújo, C. V. B. Energetic Characterization of Malt Bagasse by Calorimetry and Thermal Analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2013**, *112* (2), 713–717. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2630-x>.
- (6) Acompanhamento Da Safra Brasileira: Café. Brasília: CONAB 2020. Disponível em <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cafe>. Acesso em: 23/02/2020.
- (7) ABIC Associação Brasileira Da Indústria de Café, 2015. Disponível em <https://www.abic.com.br/>. Acesso em 03/04/2019.
- (8) Pequi. *CERRATINGA*. Disponível em: <http://www.cerratinga.org.br/pequi/>. Acesso em 02/12/2017.
- (9) K. G. Mallikarjun. Antiviral Activity of Substituted Chalcones and their Respective Cu(ii), Ni(ii) and Zn(ii) Complexes <https://www.hindawi.com/journals/jchem/2005/461302/abs/> (accessed Jan 6, 2020).
- (10) Ramalho, S. D.; Bernades, A.; Demetrius, G.; Noda-Perez, C.; Vieira, P. C.; dos Santos, C. Y.; da Silva, J. A.; de Moraes, M. O.; Mousinho, K. C. Synthetic Chalcone Derivatives as Inhibitors of Cathepsins K and B, and Their Cytotoxic Evaluation. *Chem. Biodivers.* **2013**, *10* (11), 1999–2006. <https://doi.org/10.1002/cbdv.201200344>.
- (11) Venkataramana Reddy, P. O.; Hridhay, M.; Nikhil, K.; Khan, S.; Jha, P. N.; Shah, K.; Kumar, D. Synthesis and Investigations into the Anticancer and Antibacterial Activity Studies of β -Carboline Chalcones and Their Bromide Salts. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2018**, *28* (8), 1278–1282. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2018.03.033>.
- (12) CLAYDEN, J., GREEVES N.; WARREN, S. *Organic Chemistry*, 2nd ed.; OXFORD, 2012.

- (13) Lawrence, N. J.; Patterson, R. P.; Ooi, L.-L.; Cook, D.; Ducki, S. Effects of α -Substitutions on Structure and Biological Activity of Anticancer Chalcones. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, *16* (22), 5844–5848. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2006.08.065>.
- (14) Modzelewska, A.; Pettit, C.; Achanta, G.; Davidson, N. E.; Huang, P.; Khan, S. R. Anticancer Activities of Novel Chalcone and Bis-Chalcone Derivatives. *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, *14* (10), 3491–3495. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2006.01.003>.
- (15) Tomás-Barberán, F. A.; Clifford, M. N. Flavanones, Chalcones and Dihydrochalcones – Nature, Occurrence and Dietary Burden. *J. Sci. Food Agric.* **2000**, *80* (7), 1073–1080. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0010\(20000515\)80:7<1073::AID-JSFA568>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0010(20000515)80:7<1073::AID-JSFA568>3.0.CO;2-B).
- (16) Cabrera, M.; Simoens, M.; Falchi, G.; Lavaggi, M. L.; Piro, O. E.; Castellano, E. E.; Vidal, A.; Azqueta, A.; Monge, A.; De, A. C.; Sagrera, G.; Seoane, G.; Cerecetto, H.; González, M. Synthetic Chalcones, Flavanones, and Flavones as Antitumoral Agents: Biological Evaluation and Structure-Activity Relationships. *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, *15* (10), 3356–3367. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2007.03.031>.
- (17) Domínguez, J. N.; Charris, J. E.; Lobo, G.; Gamboa, N. de D.; Moreno, M. M.; Riggione, F.; Sanchez, E.; Olson, J.; Rosenthal, P. J. Synthesis of Quinoliny Chalcones and Evaluation of Their Antimalarial Activity. *Eur. J. Med. Chem.* **2001**, *36* (6), 555–560. [https://doi.org/10.1016/S0223-5234\(01\)01245-4](https://doi.org/10.1016/S0223-5234(01)01245-4).
- (18) Hsieh, H. K.; Tsao, L. T.; Wang, J. P.; Lin, C. N. Synthesis and Anti-Inflammatory Effect of Chalcones. *J. Pharm. Pharmacol.* **2000**, *52* (2), 163–171. <https://doi.org/10.1211/0022357001773814>.
- (19) Herencia, F.; Ferrándiz, M. L.; Ubeda, A.; Guillén, I.; Dominguez, J. N.; Charris, J. E.; Lobo, G. M.; Alcaraz, M. J. Novel Anti-Inflammatory Chalcone Derivatives Inhibit the Induction of Nitric Oxide Synthase and Cyclooxygenase-2 in Mouse Peritoneal Macrophages. *FEBS Lett.* **1999**, *453* (1–2), 129–134. [https://doi.org/10.1016/s0014-5793\(99\)00707-3](https://doi.org/10.1016/s0014-5793(99)00707-3).
- (20) Won, S.-J.; Liu, C.-T.; Tsao, L.-T.; Weng, J.-R.; Ko, H.-H.; Wang, J.-P.; Lin, C.-N. Synthetic Chalcones as Potential Anti-Inflammatory and Cancer Chemopreventive Agents. *Eur. J. Med. Chem.* **2005**, *40* (1), 103–112. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2004.09.006>.
- (21) Tsukiyama, R.-I.; Katsura, H.; Tokuriki, N.; Kobayashi, M. Antibacterial Activity of Licochalcone A against Spore-Forming Bacteria. *Antimicrob. Agents Chemother.* **2002**, *46* (5), 1226–1230. <https://doi.org/10.1128/AAC.46.5.1226-1230.2002>.
- (22) Chen, M.; Zhai, L.; Christensen, S. B.; Theander, T. G.; Kharazmi, A. Inhibition of Fumarate Reductase in *Leishmania Major* and *L. Donovanii* by Chalcones. *Antimicrob. Agents Chemother.* **2001**, *45* (7), 2023–2029. <https://doi.org/10.1128/AAC.45.7.2023-2029.2001>.
- (23) Tajuddeen, N.; Isah, M. B.; Suleiman, M. A.; van Heerden, F. R.; Ibrahim, M. A. The Chemotherapeutic Potential of Chalcones against Leishmaniasis: A Review. *Int. J. Antimicrob. Agents* **2018**, *51* (3), 311–318. <https://doi.org/10.1016/j.ijantimicag.2017.06.010>.
- (24) Narender, T.; Shweta; Tanvir, K.; Srinivasa Rao, M.; Srivastava, K.; Puri, S. K. Prenylated Chalcones Isolated from *Crotalaria* Genus Inhibits in Vitro Growth of the Human Malaria Parasite *Plasmodium Falciparum*.

- Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, *15* (10), 2453–2455. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2005.03.081>.
- (25) Ozdemir, Z.; Kandilci, H. B.; Gümüsel, B.; Caliş, U.; Bilgin, A. A. Synthesis and Studies on Antidepressant and Anticonvulsant Activities of Some 3-(2-Furyl)-Pyrazoline Derivatives. *Eur. J. Med. Chem.* **2007**, *42* (3), 373–379. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2006.09.006>.
- (26) Vogel, S.; Ohmayer, S.; Brunner, G.; Heilmann, J. Natural and Non-Natural Prenylated Chalcones: Synthesis, Cytotoxicity and Anti-Oxidative Activity. *Bioorg. Med. Chem.* **2008**, *16* (8), 4286–4293. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2008.02.079>.
- (27) Nowakowska, Z. A Review of Anti-Infective and Anti-Inflammatory Chalcones. *Eur. J. Med. Chem.* **2007**, *42* (2), 125–137. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2006.09.019>.
- (28) Bitencourt, H. R.; Santos, L. S.; Souza Filho, A. P. S. Atividade alelopática de chalcona sintética, de seus precursores e de cetonas e aldeídos relacionados. *Planta Daninha* **2007**, *25* (4), 747–753. <https://doi.org/10.1590/S0100-83582007000400011>.
- (29) Cai, C.-Y.; Rao, L.; Rao, Y.; Guo, J.-X.; Xiao, Z.-Z.; Cao, J.-Y.; Huang, Z.-S.; Wang, B. Analogues of Xanthenes--Chalcones and Bis-Chalcones as α -Glucosidase Inhibitors and Anti-Diabetes Candidates. *Eur. J. Med. Chem.* **2017**, *130*, 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2017.02.007>.
- (30) Sharma, U. K.; Mohanakrishnan, D.; Sharma, N.; Equbal, D.; Sahal, D.; Sinha, A. K. Facile Synthesis of Vanillin-Based Novel Bischalcones Identifies One That Induces Apoptosis and Displays Synergy with Artemisinin in Killing Chloroquine Resistant Plasmodium Falciparum. *Eur. J. Med. Chem.* **2018**, *155*, 623–638. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2018.06.025>.
- (31) Wen, R.; Lv, H.-N.; Jiang, Y.; Tu, P.-F. Anti-Inflammatory Flavone and Chalcone Derivatives from the Roots of Pongamia Pinnata (L.) Pierre. *Phytochemistry* **2018**, *149*, 56–63. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2018.02.005>.
- (32) de Castro, M. R. C.; Naves, R. F.; Bernardes, A.; da Silva, C. C.; Perez, C. N.; Moura, A. F.; de Moraes, M. O.; Martins, F. T. Tandem Chalcone-Sulfonamide Hybridization, Cyclization and Further Claisen–Schmidt Condensation: Tuning Molecular Diversity through Reaction Time and Order and Catalyst. *Arab. J. Chem.* **2020**, *13* (1), 1345–1354. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.11.005>.
- (33) Noda Pérez, C.; Pérez, C. A.; Henriques, C. A.; Monteiro, J. L. F. Hydrotalcites as Precursors for Mg,Al-Mixed Oxides Used as Catalysts on the Aldol Condensation of Citral with Acetone. *Appl. Catal. Gen.* **2004**, *272* (1), 229–240. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.05.045>.
- (34) Pérez, C. N.; Henriques, C. A.; Antunes, O. A. C.; Monteiro, J. L. F. Effect of Acetone/Citral Molar Ratio and Reaction Conditions in the Aldol Condensation of Citral with Acetone Catalyzed by a Mg,Al-Mixed Oxide. *J. Mol. Catal. Chem.* **2005**, *233* (1), 83–90. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.02.001>.
- (35) Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S.; Primo, J. Base Catalysis for Fine Chemicals Production: Claisen-Schmidt Condensation on Zeolites and Hydrotalcites for the Production of Chalcones and Flavanones of

- Pharmaceutical Interest. *J. Catal.* **1995**, *151* (1), 60–66. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1008>.
- (36) Wang, F.; Ta, N.; Li, Y.; Shen, W. La(OH)₃ and La₂O₂CO₃ Nanorod Catalysts for Claisen-Schmidt Condensation. *Chin. J. Catal.* **2014**, *35* (3), 437–443. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60008-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60008-5).
- (37) Pal, P.; Pahari, S. K.; Sinhamahapatra, A.; Giri, A. K.; Bajaj, H. C.; Panda, A. B. Porous Cesium Impregnated MgO (Cs–MgO) Nanoflakes with Excellent Catalytic Activity for Highly Selective Rapid Synthesis of Flavanone. *RSC Adv.* **2013**, *3* (8), 2802–2811. <https://doi.org/10.1039/C2RA23171A>.
- (38) Li, Z.; Zhao, H.; Han, H.; Liu, Y.; Song, J.; Guo, W.; Chu, W.; Sun, Z. Graphene-Supported ZnO Nanoparticles: An Efficient Heterogeneous Catalyst for the Claisen-Schmidt Condensation Reaction without Additional Base. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58* (42), 3984–3988. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2017.09.011>.
- (39) Jioui, I.; Dânoun, K.; Solhy, A.; Jouiad, M.; Zahouily, M.; Essaid, B.; Len, C.; Fihri, A. Modified Fluorapatite as Highly Efficient Catalyst for the Synthesis of Chalcones via Claisen–Schmidt Condensation Reaction. *J. Ind. Eng. Chem.* **2016**, *39*, 218–225. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.06.003>.
- (40) Winter, C.; Caetano, J. N.; Araújo, A. B. C.; Chaves, A. R.; Ostroski, I. C.; Vaz, B. G.; Pérez, C. N.; Alonso, C. G. Activated Carbons for Chalcone Production: Claisen-Schmidt Condensation Reaction. *Chem. Eng. J.* **2016**, *303*, 604–610. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.058>.
- (41) Sahani, S.; Banerjee, S.; Sharma, Y. C. Study of “co-Solvent Effect” on Production of Biodiesel from Schleicheria Oleosa Oil Using a Mixed Metal Oxide as a Potential Catalyst. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2018**, *86*, 42–56. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.01.029>.
- (42) Durán-Valle, C. J.; Fonseca, I. M.; Calvino-Casilda, V.; Picallo, M.; López-Peinado, A. J.; Martín-Aranda, R. M. Sonocatalysis and Alkaline-Doped Carbons: An Efficient Method for the Synthesis of Chalcones in Heterogeneous Media. *Catal. Today* **2005**, *107–108*, 500–506. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.063>.
- (43) González-García, P. Activated Carbon from Lignocellulosics Precursors: A Review of the Synthesis Methods, Characterization Techniques and Applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *82*, 1393–1414. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.117>.
- (44) Pereira, E.; Oliveira, L. C. A.; Vallone, A.; Sapag, K.; Pereira, M. Preparation of Activated Carbon at Low Carbonization Temperatures: Utilization of FeCl₃ as an Alternative Activating Agent. *Quím. Nova* **2008**, *31* (6), 1296–1300. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000600004>.
- (45) Marsh, H.; Reinoso, F. R. *Activated Carbon*; Elsevier, 2006.
- (46) Rodríguez-Reinoso, F.; Silvestre-Albero, J. Activated Carbon and Adsorption. In *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*; Elsevier, 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.02289-X>.
- (47) Abioye, A. M.; Ani, F. N. Recent Development in the Production of Activated Carbon Electrodes from Agricultural Waste Biomass for Supercapacitors: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *52* (C), 1282–1293.

- (48) Yahya, M. A.; Al-Qodah, Z.; Ngah, C. W. Z. Agricultural Bio-Waste Materials as Potential Sustainable Precursors Used for Activated Carbon Production: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *46* (C), 218–235.
- (49) Vargas, A. M. M.; Cazetta, A. L.; Kunita, M. H.; Silva, T. L.; Almeida, V. C. Adsorption of Methylene Blue on Activated Carbon Produced from Flamboyant Pods (*Delonix Regia*): Study of Adsorption Isotherms and Kinetic Models. *Chem. Eng. J.* **2011**, *168* (2), 722–730. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.067>.
- (50) Kania, N.; Gokulakrishnan, N.; Leger, B.; Fourmentin, S.; Monflier, E.; Ponchel, A. Scope and Limitation of Activated Carbons in Aqueous Organometallic Catalysis. January 14, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.12.005>.
- (51) Matos, I.; Bernardo, M.; Fonseca, I. Porous Carbon: A Versatile Material for Catalysis. *Catal. Today* **2017**, *285*, 194–203. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.039>.
- (52) Mussatto, S. I.; Dragone, G.; Roberto, I. C. Brewers' Spent Grain: Generation, Characteristics and Potential Applications. *J. Cereal Sci.* **2006**, *43* (1), 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2005.06.001>.
- (53) Gonçalves, G. da C.; Nakamura, P. K.; Furtado, D. F.; Veit, M. T. Utilization of Brewery Residues to Produces Granular Activated Carbon and Bio-Oil. *J. Clean. Prod.* **2017**, *168*, 908–916. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.089>.
- (54) Machado, M. T. C.; Mello, B. C. B. S.; Hubinger, M. D. Study of Alcoholic and Aqueous Extraction of Pequi (*Caryocar Brasiliense* Camb.) Natural Antioxidants and Extracts Concentration by Nanofiltration. *J. Food Eng.* **2013**, *117* (4), 450–457. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.12.007>.
- (55) Machado, M. T. C.; Mello, B. C. B. S.; Hubinger, M. D. Evaluation of Pequi (*Caryocar Brasiliense* Camb.) Aqueous Extract Quality Processed by Membranes. *Food Bioprod. Process.* **2015**, *95*, 304–312. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2014.10.013>.
- (56) Laksaci, H.; Khelifi, A.; Belhamdi, B.; Trari, M. Valorization of Coffee Grounds into Activated Carbon Using Physic—Chemical Activation by KOH/CO₂. *J. Environ. Chem. Eng.* **2017**, *5* (5), 5061–5066. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.09.036>.
- (57) Laksaci, H.; Khelifi, A.; Trari, M.; Addoun, A. Synthesis and Characterization of Microporous Activated Carbon from Coffee Grounds Using Potassium Hydroxides. *J. Clean. Prod.* **2017**, *147*, 254–262. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.102>.
- (58) CERRATINGA. Babaçu. Disponível em: <http://www.cerratinga.org.br/babacu/> Acesso em: 23/06/2019.
- (59) DE PAULA, J., A., P. *Físico-Química 2*, 9th ed.; LTC: Rio de Janeiro, 2013.
- (60) Silva, V. H. C. Descrição alternativa do comportamento Não-Arrhenius da constante cinética em sistemas químicos. **2013**.
- (61) Keith J. Laidler; M. Christine King. Development of transition-state theory | The Journal of Physical Chemistry <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/j100238a002> (accessed Jan 4, 2020).
- (62) H. Scott Fogler. *Elementos de Engenharia Das Reações Químicas*, 3^a.; LTC: Rio de Janeiro, 2002.

- (63) Guida, A.; Lhouty, M. H.; Tichit, D.; Figueras, F.; Geneste, P. Hydrotalcites as Base Catalysts. Kinetics of Claisen-Schmidt Condensation, Intramolecular Condensation of Acetylacetone and Synthesis of Chalcone. *Appl. Catal. Gen.* **1997**, *164* (1), 251–264. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00175-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00175-0).
- (64) Nondek, L.; Málek, J. Kinetics of Condensation of Benzaldehyde and Its Derivatives with Acetone and Methyl Ethyl Ketone Catalysed by Aluminium Oxide. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **1980**, *45*, 1812–1819. <https://doi.org/10.1135/cccc19801812>.
- (65) Aguilera, A.; Alcantara, A. R.; Marinas, J. M.; Sinisterra, J. V. Ba(OH)₂ as the Catalyst in Organic Reactions. Part XIV. Mechanism of Claisen–Schmidt Condensation in Solid–Liquid Conditions. *Can. J. Chem.* **1987**, *65* (6), 1165–1171. <https://doi.org/10.1139/v87-195>.
- (66) Wagh, D. P.; Yadav, G. D. Green Synthesis of α -Methylcinnamaldehyde via Claisen-Schmidt Condensation of Benzaldehyde with Propanal over Mg–Zr Mixed Oxide Supported on HMS. *Mol. Catal.* **2018**, *459*, 119–128. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.08.014>.
- (67) Gasull, E. I.; Silber, J. J.; Blanco, S. E.; Tomas, F.; Ferretti, F. H. A Theoretical and Experimental Study of the Formation Mechanism of 4-X-Chalcones by the Claisen–Schmidt Reaction. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2000**, *503* (3), 131–144. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(99\)00256-0](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(99)00256-0).
- (68) Tamuly, C.; Saikia, I.; Hazarika, M.; Bordoloi, M.; Hussain, N.; Das, M. R.; Deka, K. Bio-Derived ZnO Nanoflower: A Highly Efficient Catalyst for the Synthesis of Chalcone Derivatives. *RSC Adv.* **2015**, *5* (12), 8604–8608. <https://doi.org/10.1039/C4RA14225J>.
- (69) Zhang, H.; Han, M.; Chen, T.; Xu, L.; Yu, L. Poly(N-Isopropylacrylamide-Co-L-Proline)-Catalyzed Claisen–Schmidt and Knoevenagel Condensations: Unexpected Enhanced Catalytic Activity of the Polymer Catalyst. *RSC Adv.* **2017**, *7* (76), 48214–48221. <https://doi.org/10.1039/C7RA09412D>.
- (70) Carabineiro, S. A.; Brás Fernandes, F.; Ramos, A. M.; Vital, J.; Silva, I. F. Vanadium as a Catalyst for NO, N₂O and CO₂ Reaction with Activated Carbon. *Catal. Today* **2000**, *57* (3), 305–312. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00341-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00341-7).
- (71) Slinn, M.; Kendall, K. Developing the Reaction Kinetics for a Biodiesel Reactor. *Bioresour. Technol.* **2009**, *100* (7), 2324–2327. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.08.044>.
- (72) Stamenković, O. S.; Lazić, M. L.; Todorović, Z. B.; Veljković, V. B.; Skala, D. U. The Effect of Agitation Intensity on Alkali-Catalyzed Methanolysis of Sunflower Oil. *Bioresour. Technol.* **2007**, *98* (14), 2688–2699. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.09.024>.
- (73) Bhagat, S.; Sharma, R.; Sawant, D. M.; Sharma, L.; Chakraborti, A. K. LiOH·H₂O as a Novel Dual Activation Catalyst for Highly Efficient and Easy Synthesis of 1,3-Diaryl-2-Propenones by Claisen–Schmidt Condensation under Mild Conditions. *J. Mol. Catal. Chem.* **2006**, *244* (1), 20–24. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.08.039>.
- (74) Chiang, H.-L.; Huang, C. P.; Chiang, P. C. The Surface Characteristics of Activated Carbon as Affected by Ozone and Alkaline Treatment. *Chemosphere* **2002**, *47* (3), 257–265. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00215-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00215-6).

- (75) Boehm, H. P. Surface Oxides on Carbon and Their Analysis: A Critical Assessment. *Carbon* **2002**, *40* (2), 145–149. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00165-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00165-8).
- (76) Cunha, S.; Lião, L. M.; Bonfim, R. R.; Bastos, R. M.; Monteiro, A. P. M.; Alencar, K. S. Síntese do isobutileno e seu emprego em reações de esterificação: propostas de aulas práticas de química orgânica para a graduação. *Quím. Nova* **2003**, *26* (3), 425–427. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000300022>.
- (77) Kim, S.; Kim, H.-J. Curing Behavior and Viscoelastic Properties of Pine and Wattle Tannin-Based Adhesives Studied by Dynamic Mechanical Thermal Analysis and FT-IR-ATR Spectroscopy. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2003**, *17* (10), 1369–1383. <https://doi.org/10.1163/156856103769172797>.
- (78) Can, M.; Bulut, E.; Örneç, A.; Özacar, M. Synthesis and Characterization of Valonea Tannin Resin and Its Interaction with Palladium (II), Rhodium (III) Chloro Complexes. *Chem. Eng. J.* **2013**, *221*, 146–158. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.043>.
- (79) Weiliang Zhou; Makoto Yoshino; Hidetoshi Kita; Ken-ichi Okamoto. Carbon Molecular Sieve Membranes Derived from Phenolic Resin with a Pendant Sulfonic Acid Group | Industrial & Engineering Chemistry Research <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie010402v> (accessed Jan 6, 2020).
- (80) Polovina, M.; Babić, B.; Kaluderović, B.; Dekanski, A. Surface Characterization of Oxidized Activated Carbon Cloth. *Carbon* **1997**, *35* (8), 1047–1052. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00057-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00057-2).
- (81) Hayashi, J.; Kazehaya, A.; Muroyama, K.; Watkinson, A. P. Preparation of Activated Carbon from Lignin by Chemical Activation. *Carbon* **2000**, *38* (13), 1873–1878. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00027-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00027-0).
- (82) Boehm, H. P. Some Aspects of the Surface Chemistry of Carbon Blacks and Other Carbons. *Carbon* **1994**, *32* (5), 759–769. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90031-0).
- (83) Alcídio Abrão. *Operações de Troca Iônica*; Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) - CNEN/SP: São Paulo, 2014.
- (84) Turov, V. V.; Gun'ko, V. M.; Leboda, R.; Bandosz, T. J.; Skubiszewska-Zieba, J.; Palijczuk, D.; Tomaszewski, W.; Zietek, S. Influence of Organics on the Structure of Water Adsorbed on Activated Carbons. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *253* (1), 23–34. <https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8547>.
- (85) Salame, I. I.; Bandosz, T. J. Study of Water Adsorption on Activated Carbons with Different Degrees of Surface Oxidation. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *210* (2), 367–374. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5918>.
- (86) Tichit, D.; Lhouty, M. H.; Guida, A.; Chiche, B. H.; Figueras, F.; Auroux, A.; Bartalini, D.; Garrone, E. Textural Properties and Catalytic Activity of Hydrotalcites. *J. Catal.* **1995**, *151* (1), 50–59. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1007>.
- (87) Nascimento, L. G. do. Catalisadores heterogêneos aplicados à reação de Biginelli. *Heterogeneous catalysts applied to the Biginelli reaction* **2017**.
- (88) John E. McMurry. *Organic Chemistry with Biological Applications*, 3rd ed.; Cengage Learning, 2014.
- (89) Fernandes, W. B.; Malaspina, L. A.; Martins, F. T.; Lião, L. M.; Camargo, A. J.; Lariucci, C.; Noda-Perez, C.; Napolitano, H. B. Conformational

Variability in a New Terpenoid-like Bischalcone: Structure and Theoretical Studies. *J. Struct. Chem.* **2013**, *54* (6), 1112–1121. <https://doi.org/10.1134/S0022476613060164>.

- (90) AIST. The National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST, Structural Materials Research Institute.

7. APÊNDICE

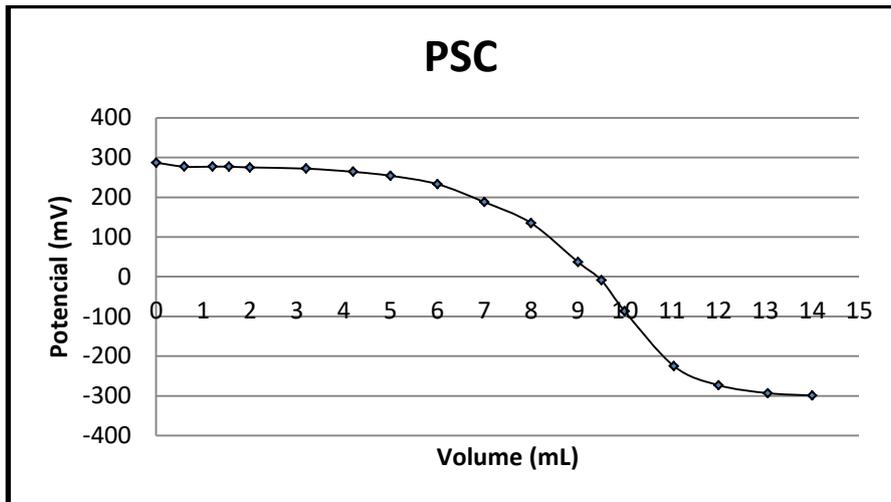


Figura 42. Curva de titulação potenciométrica do carvão PSC.

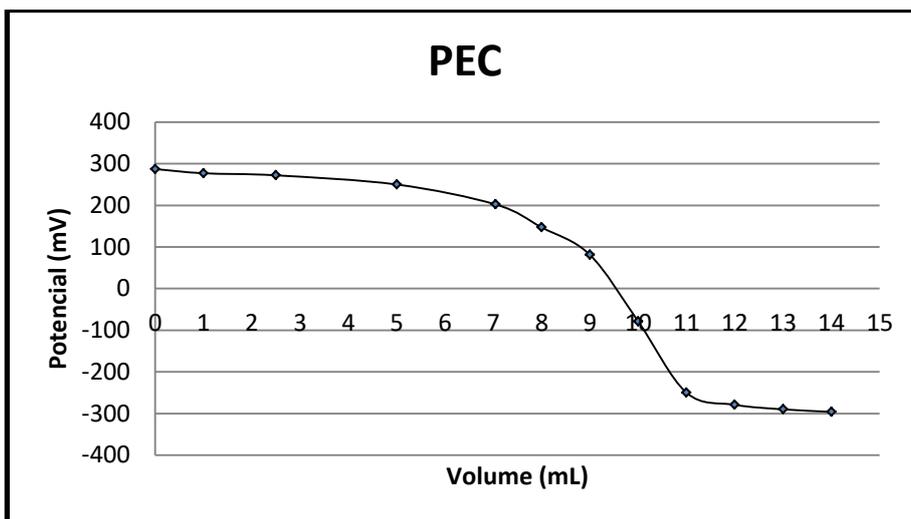


Figura 43. Curva de titulação potenciométrica do carvão PEC.

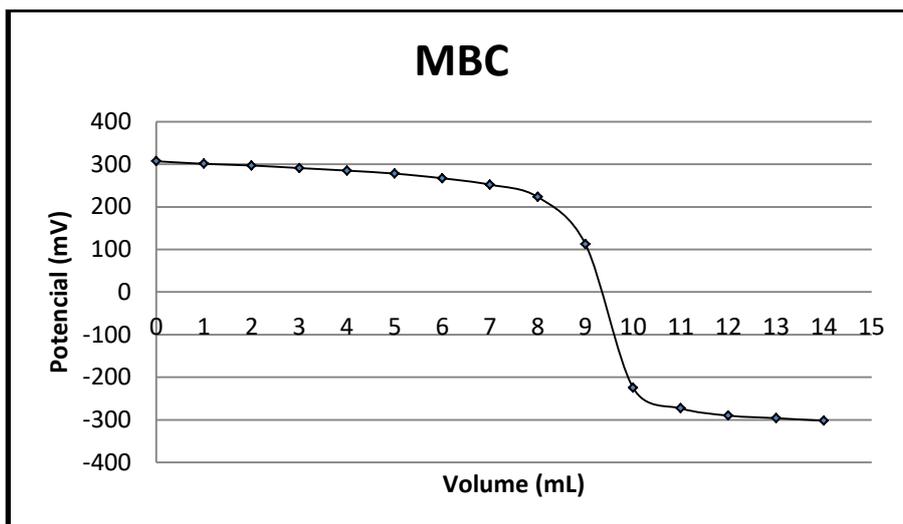


Figura 44. Curva de titulação potenciométrica do carvão MBC.

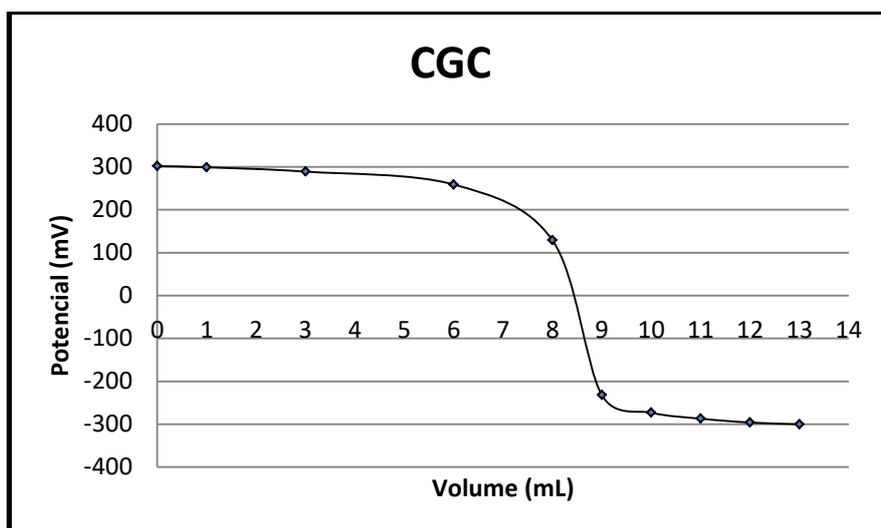


Figura 45. Curva de titulação potenciométrica do carvão CGC.

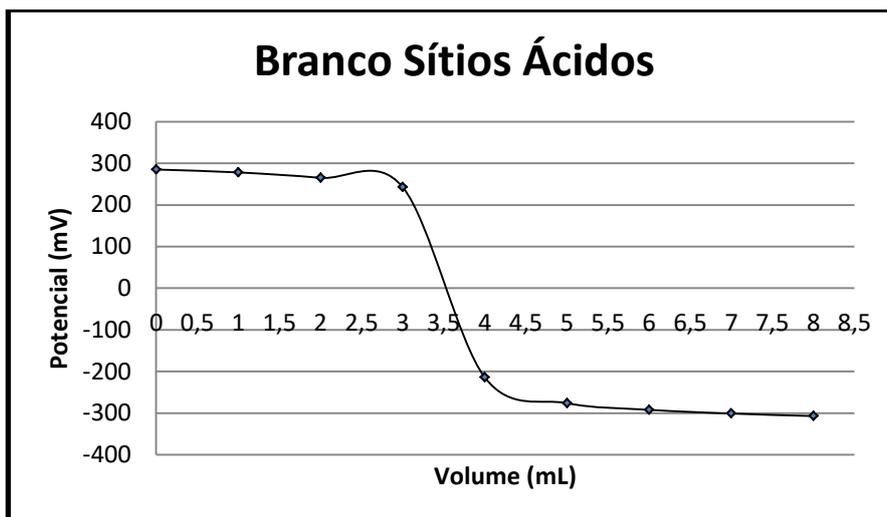


Figura 46. Curva de titulação potenciométrica do branco para sítios ácidos.

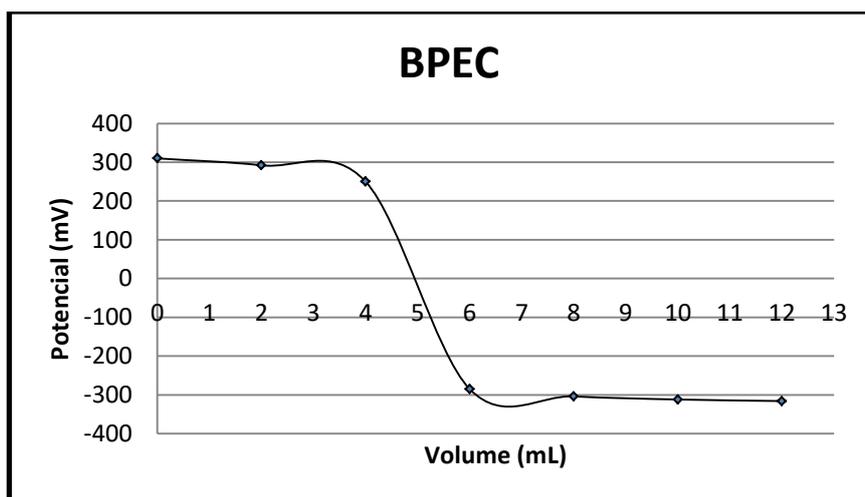


Figura 47. Curva de titulação potenciométrica do carvão BPEC.

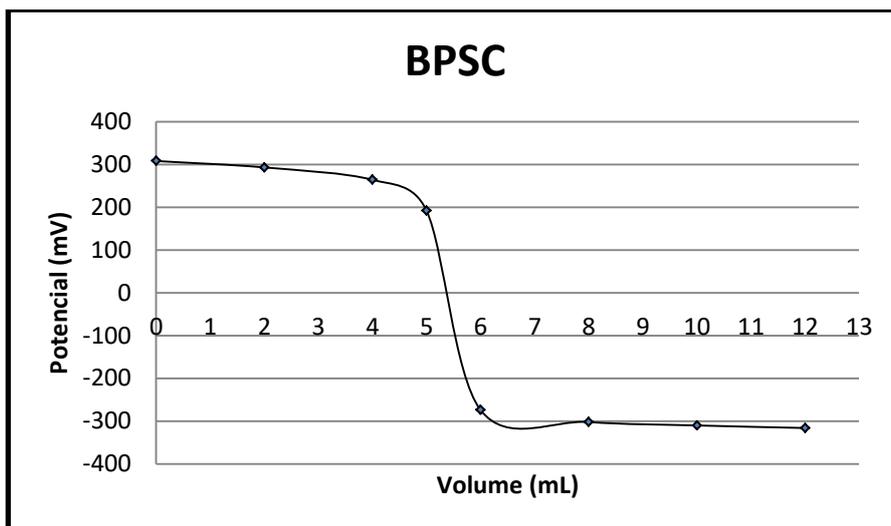


Figura 48. Curva de titulação potenciométrica do carvão BPSC.

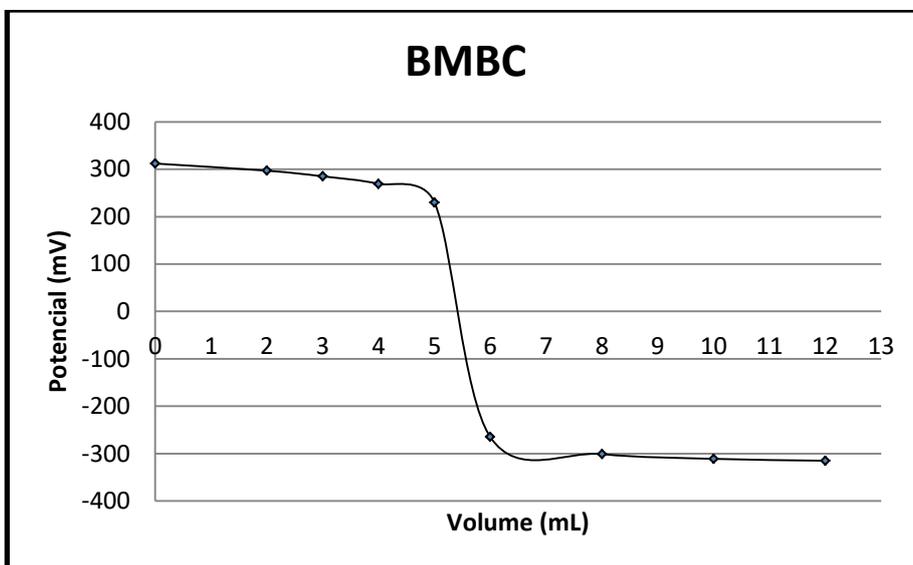


Figura 49. Curva de titulação potenciométrica do carvão BMBC.

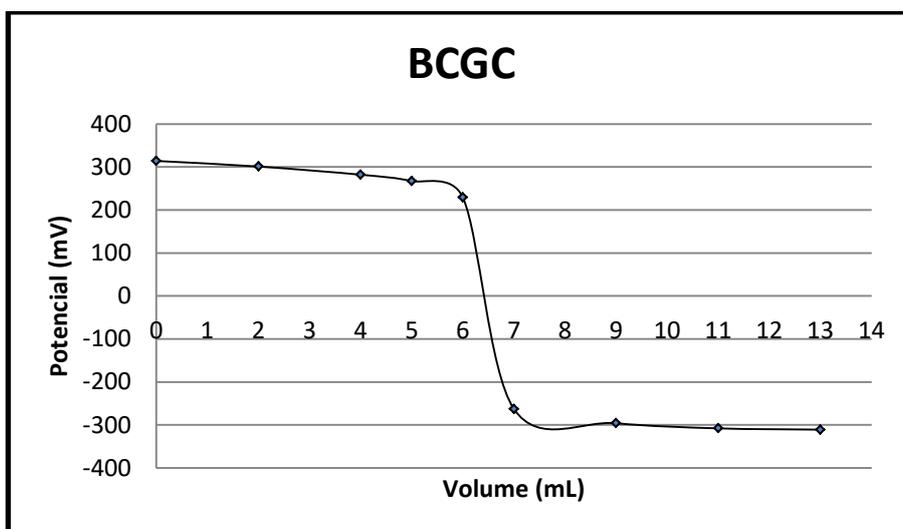


Figura 50. Curva de titulação potenciométrica do carvão BCGC.

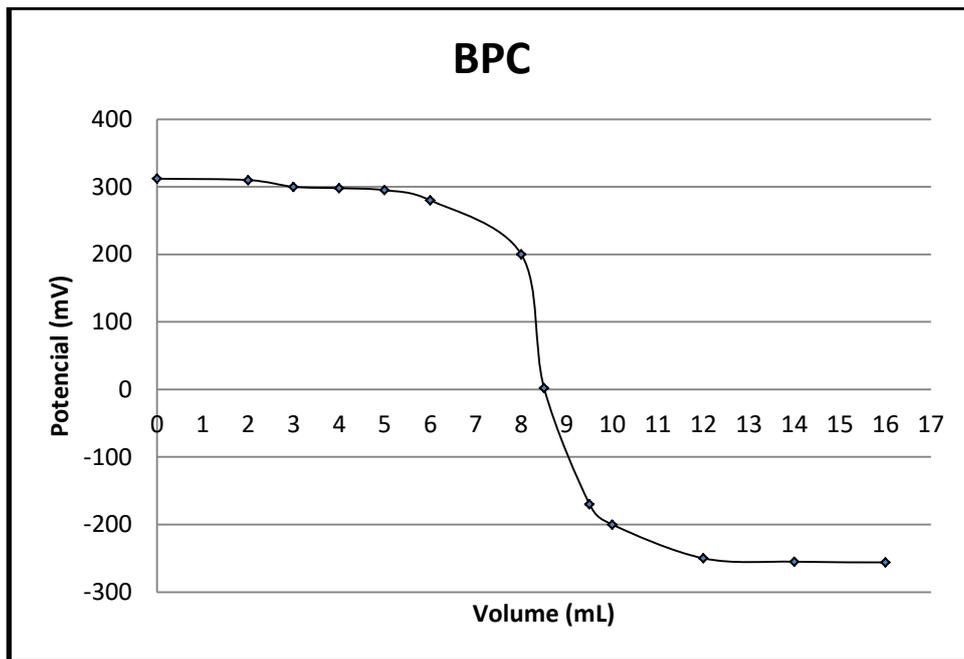


Figura 51. Curva de titulação potenciométrica do carvão de babaçu pulverizado.

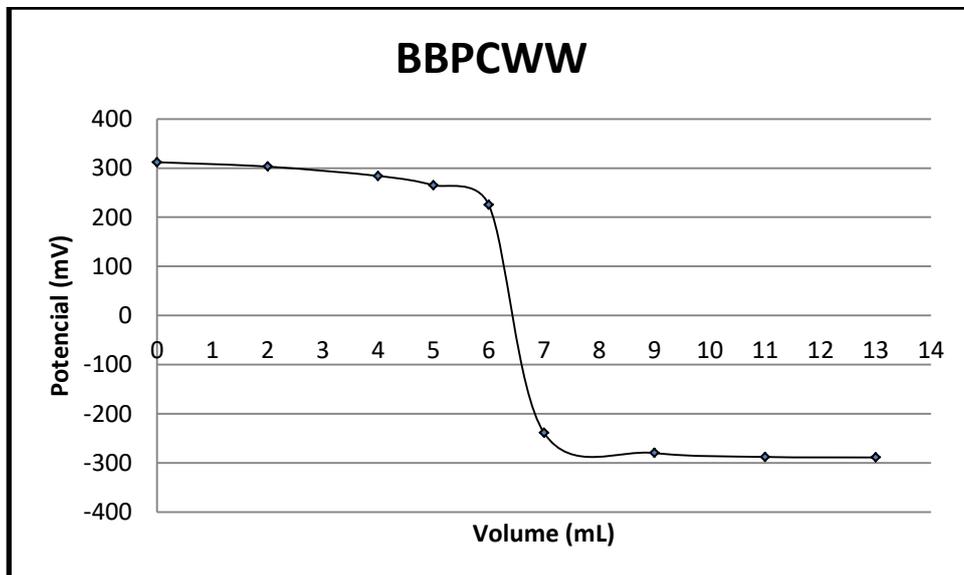


Figura 52. Curva de titulação potenciométrica do carvão de Babaçu pulverizado básico sem lavar.

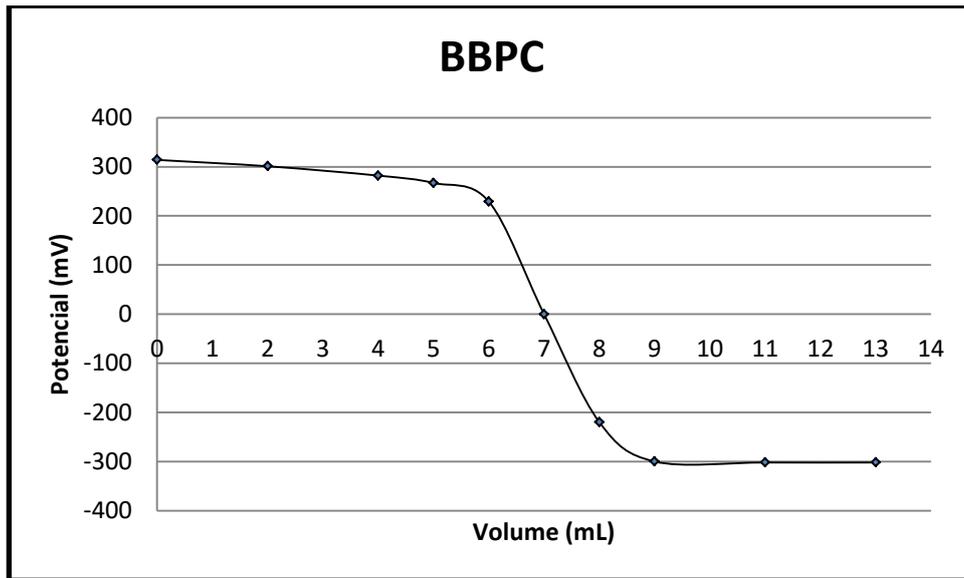


Figura 53. Curva de titulação potenciométrica do carvão de babaçu pulverizado básico.

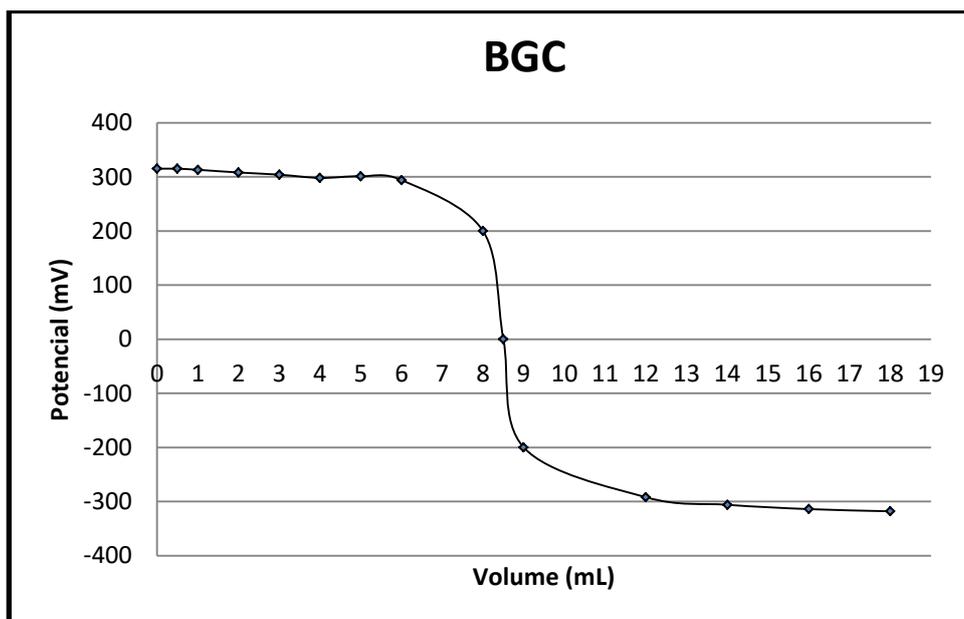


Figura 54. Curva de titulação potenciométrica do carvão de babaçu granulado.

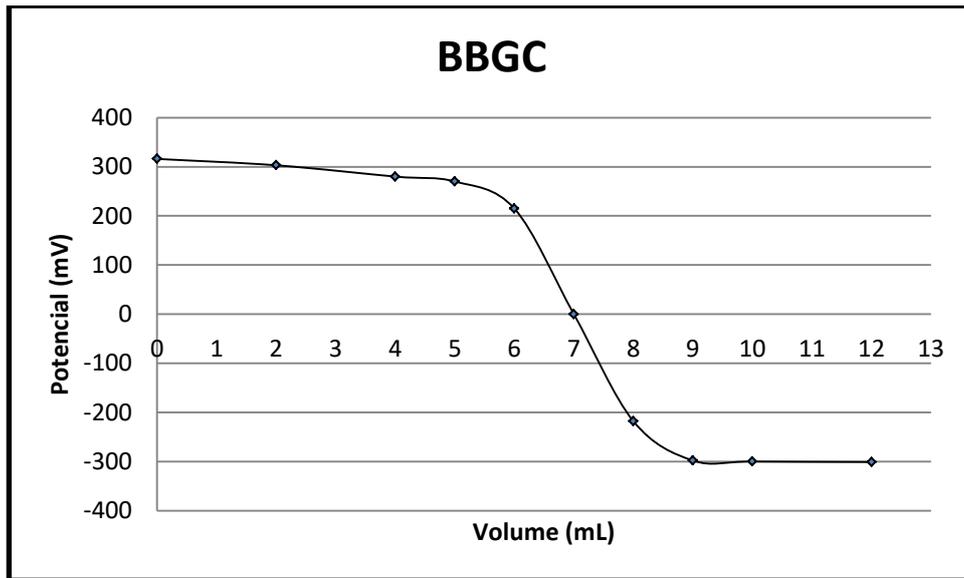


Figura 55. Curva de titulação potenciométrica do carvão de babaçu granulado básico.

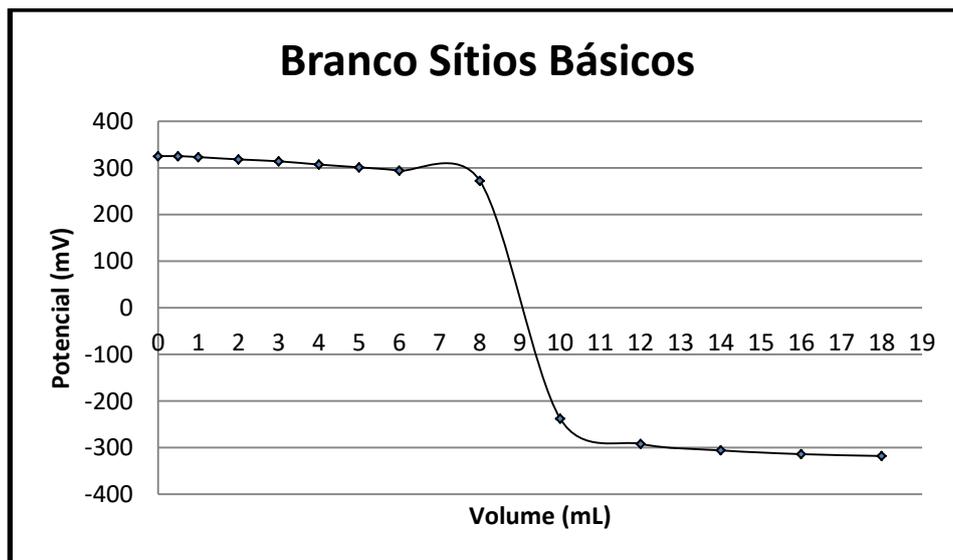


Figura 56. Curva de titulação potenciométrica do branco para sítios básicos.

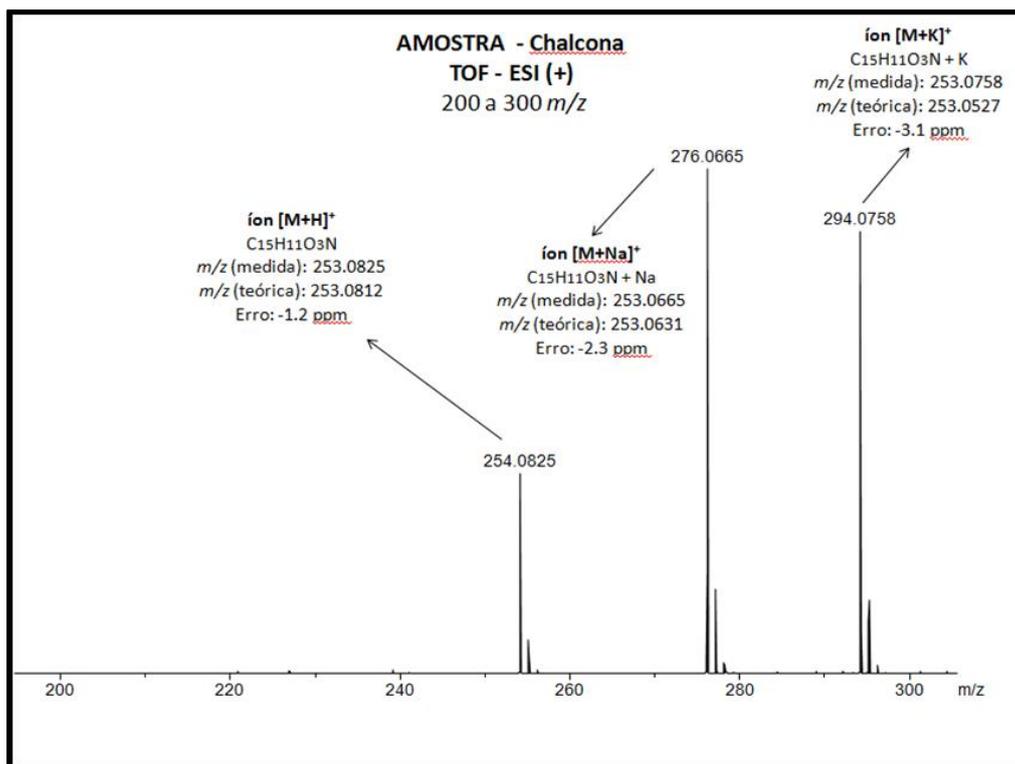


Figura 57. Espectro de massas da 4-nitro-chalcona.

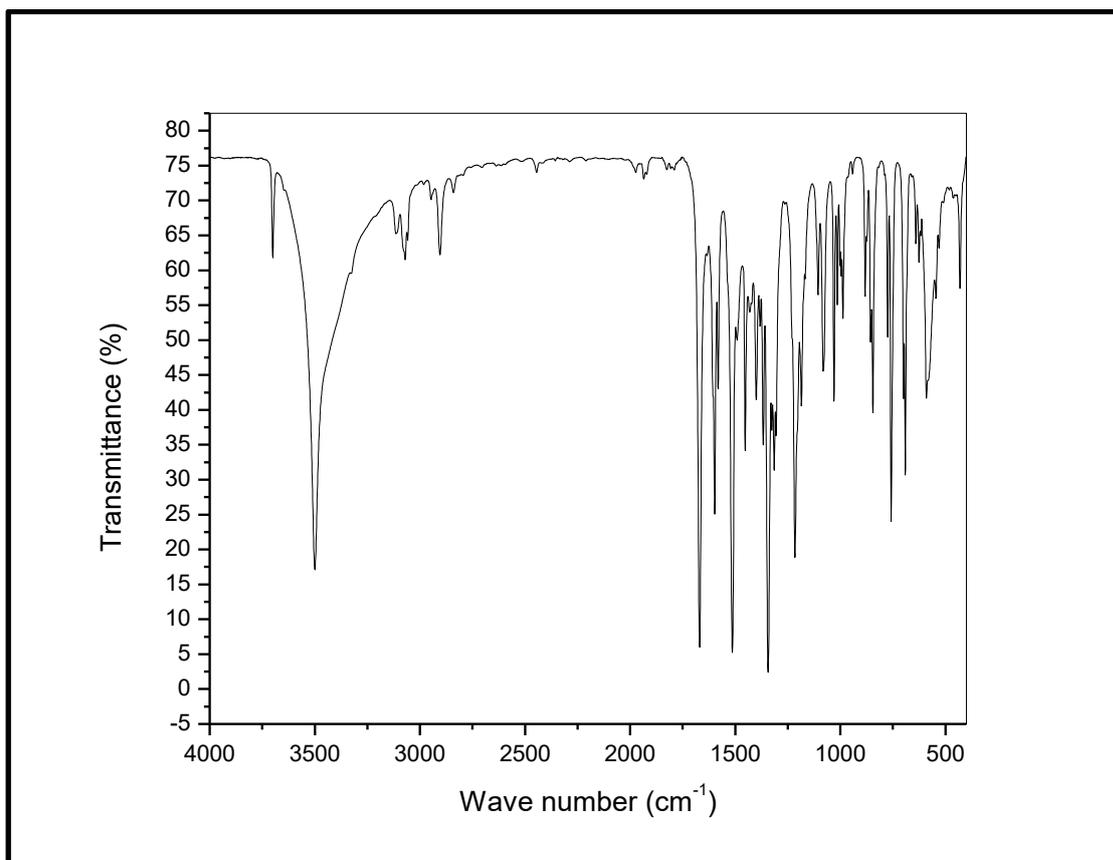


Figura 58. Espectro de infravermelho da 4-nitrochalcona.

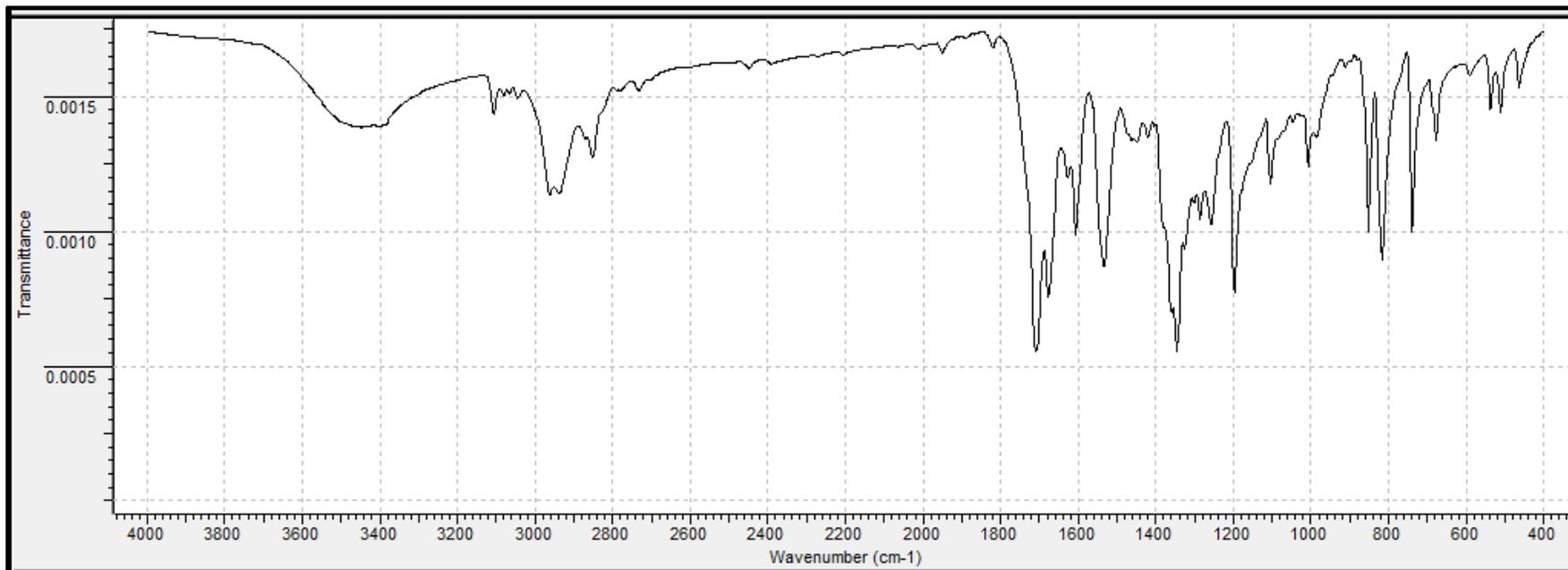


Figura 59. Espectro de infra-vermelho para (1*E*,4*E*)-1-(4-nitrofenil)-5-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-1,4-pentadien-3-ona.

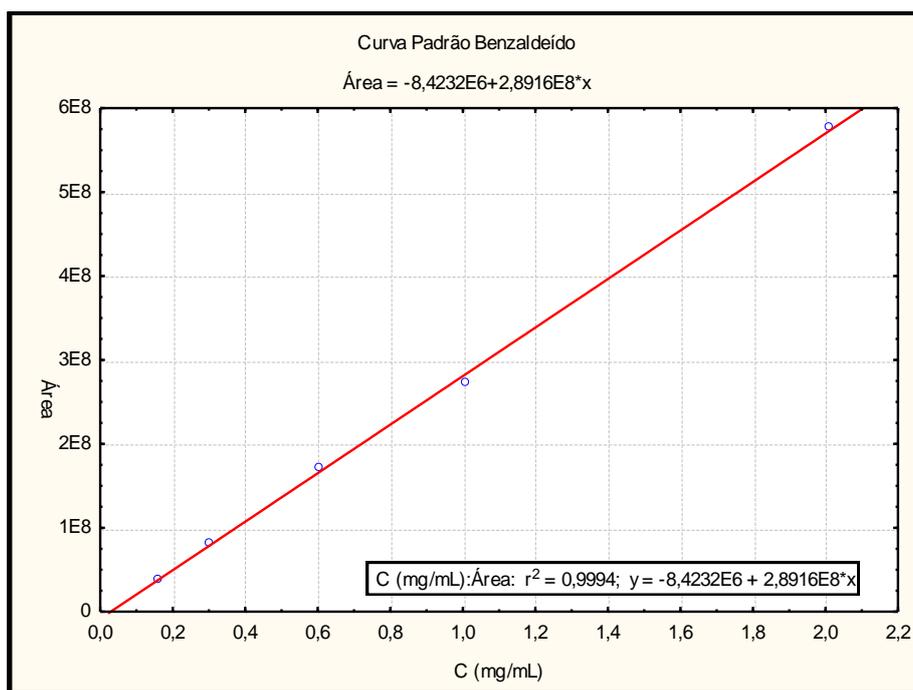


Figura 60. Curva padrão do reagente 4-nitrobenzaldeído obtida em HPLC a 264 nm.

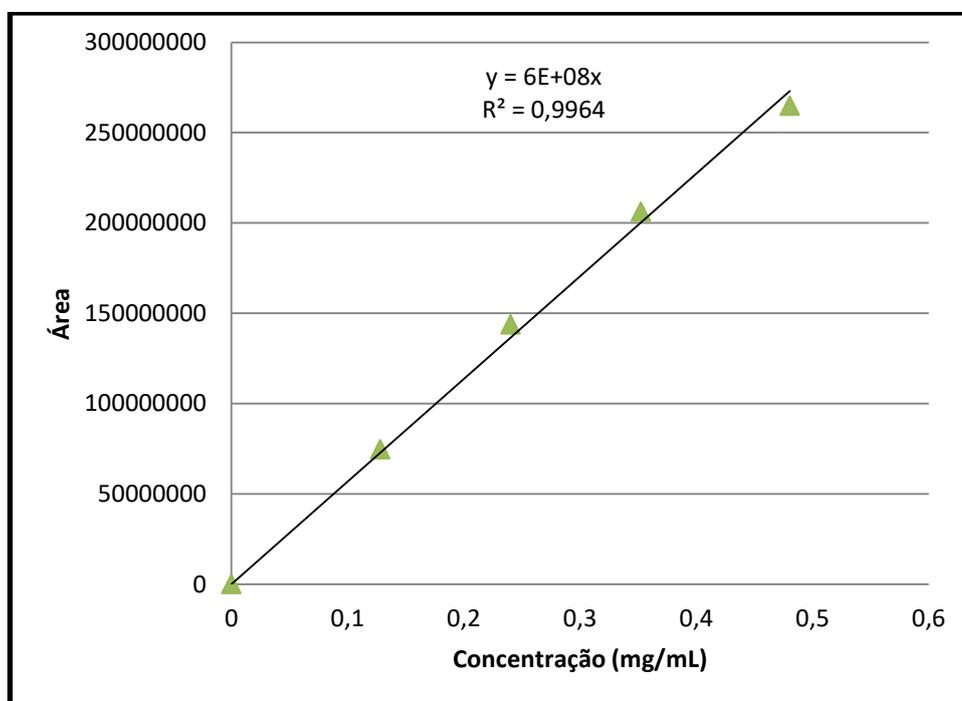


Figura 61. Curva Padrão do reagente acetofenona obtida em HPLC a 239 nm.

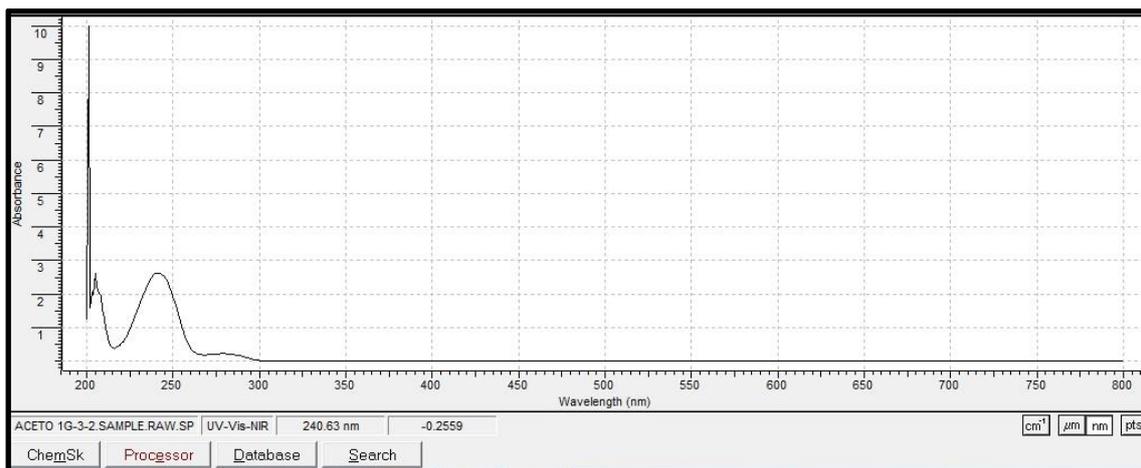


Figura 62. Espectro UV-VIS da Acetofenona (comprimento de onda ótimo 239 nm).

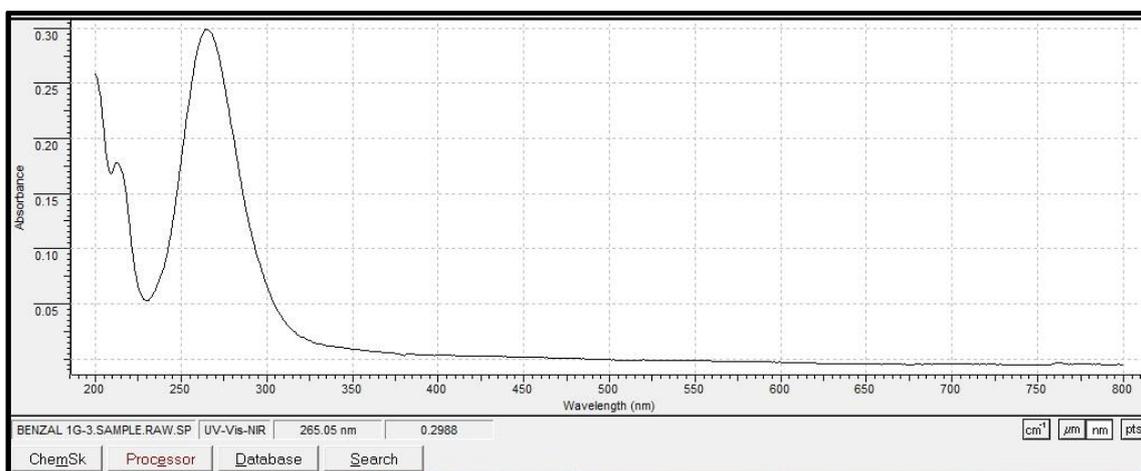


Figura 63. Espectro UV-VIS do 4-nitrobenzaldeído (comprimento de onda ótimo 264 nm).

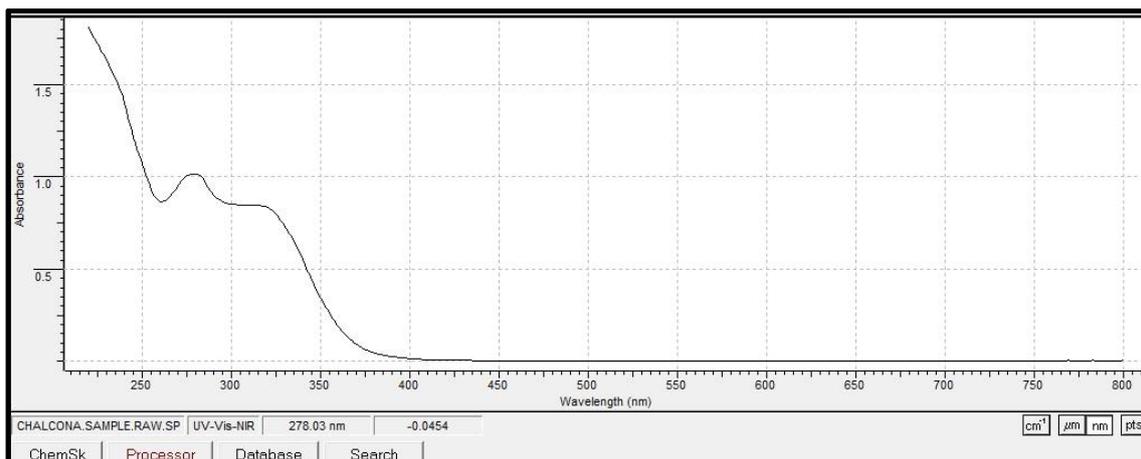


Figura 64. Espectro UV-VIS da 4-nitrochalcona (comprimento de onda ótimo 280 nm).

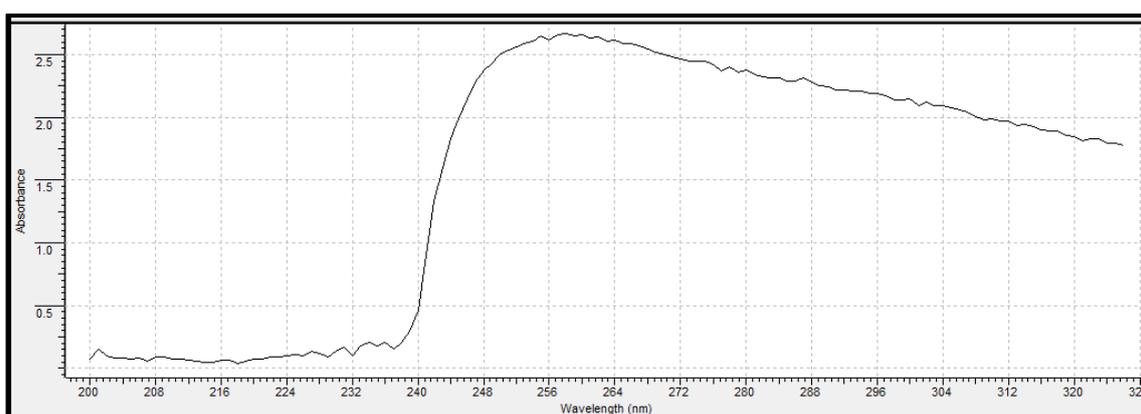


Figura 65. Espectro UV-VIS da (1E,4E)-1-(4-nitrofenil)-5-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-1,4-pentadien-3-ona (comprimento de onda ótimo 257 nm).

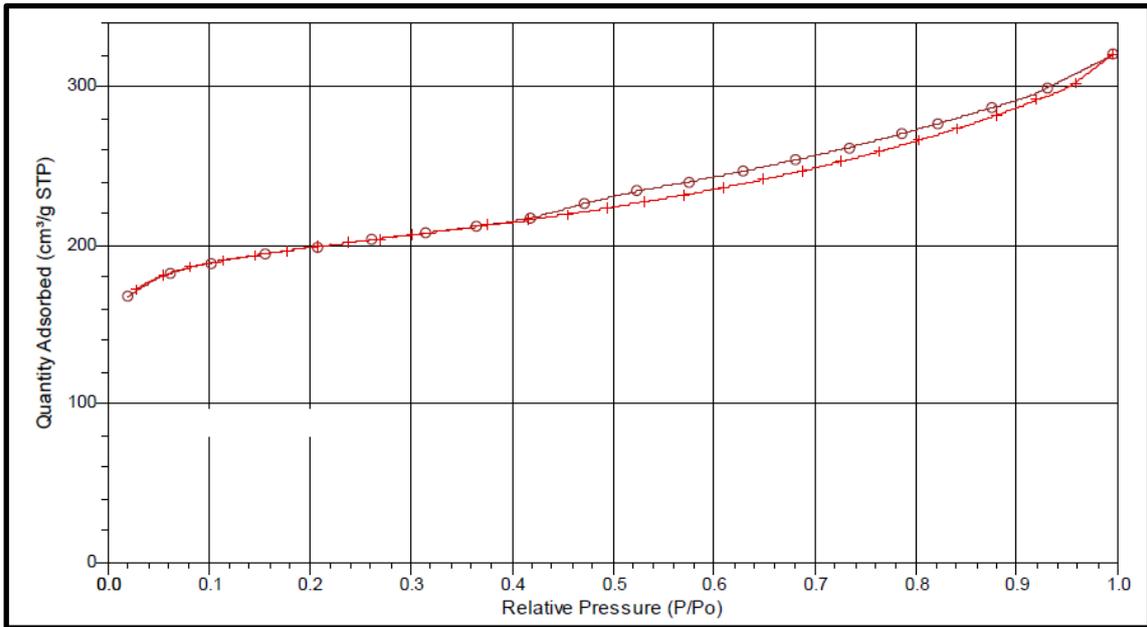


Figura 66. Isotherma de adsorção/dessorção BBPC.

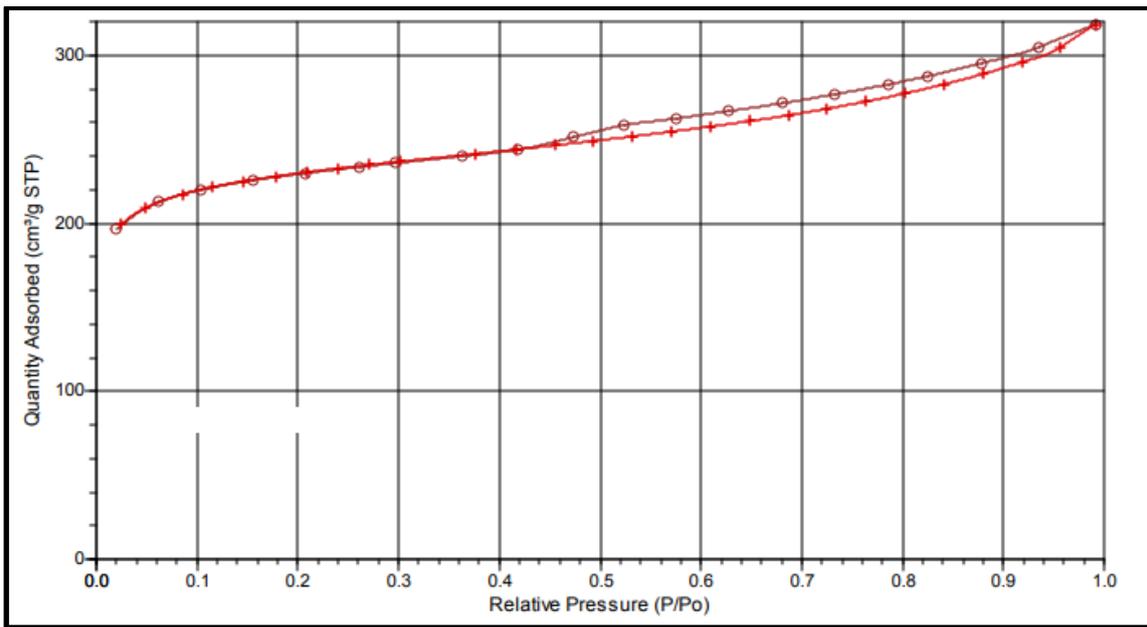


Figura 67. Isotherma de adsorção/dessorção BPC.

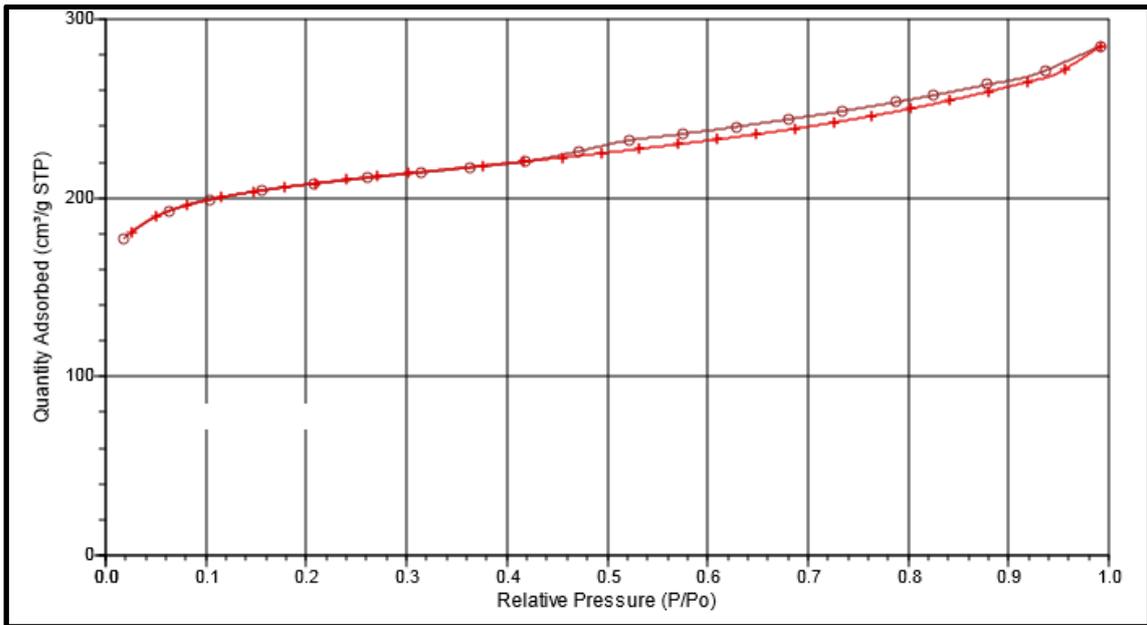


Figura 68. Isotherma de adsorção/dessorção BBPCWW.

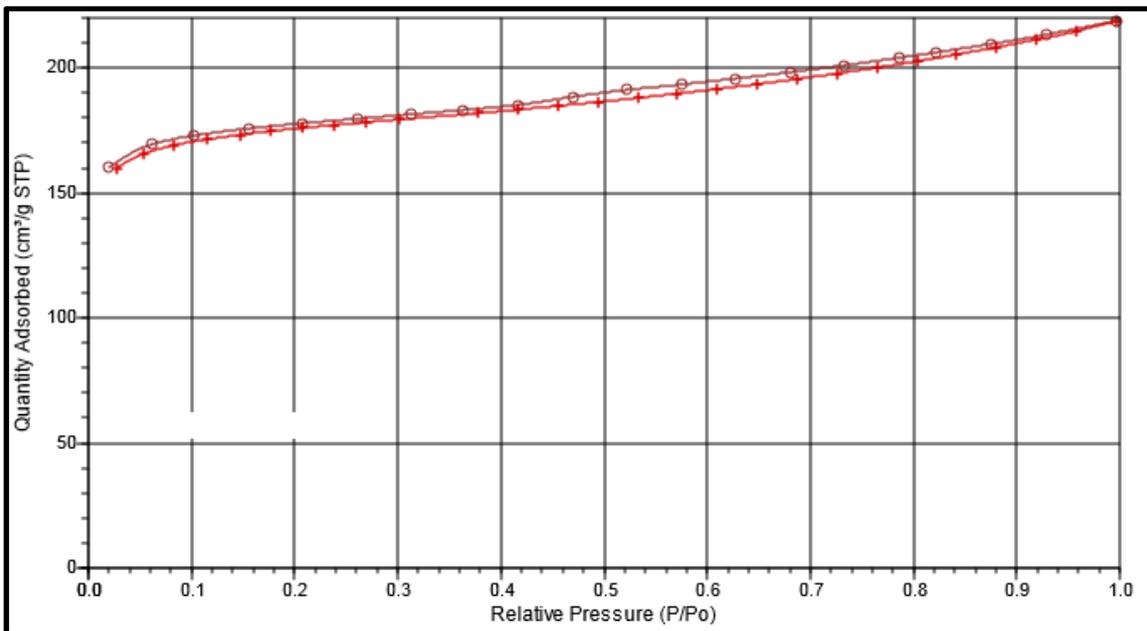


Figura 69. Isotherma de adsorção/dessorção BGC.

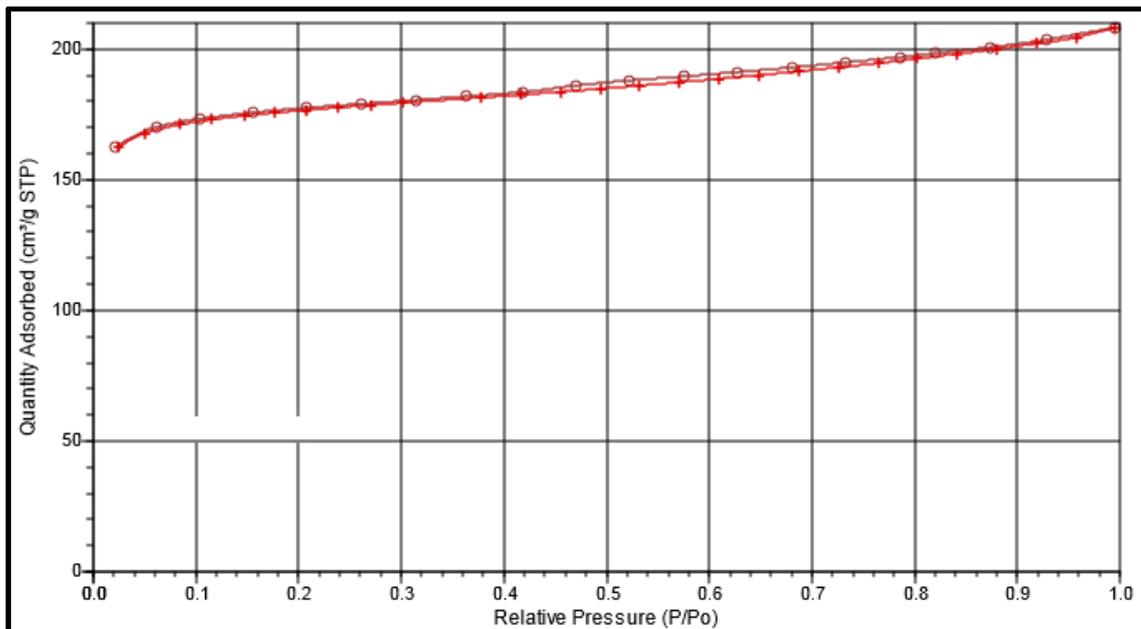


Figura 70. Isotherma de adsorção/dessorção BBGC.

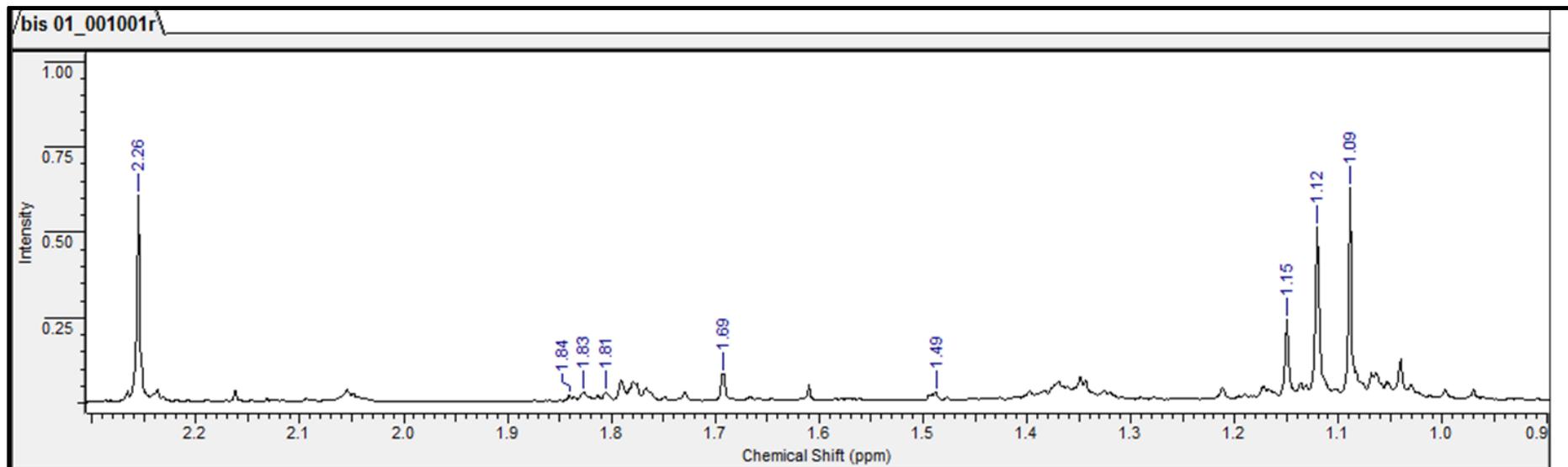


Figura 71. ¹H RMN da (1*E*,4*E*)-1-(4-nitrofenil)-5-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-1,4-pentadien-3-ona.

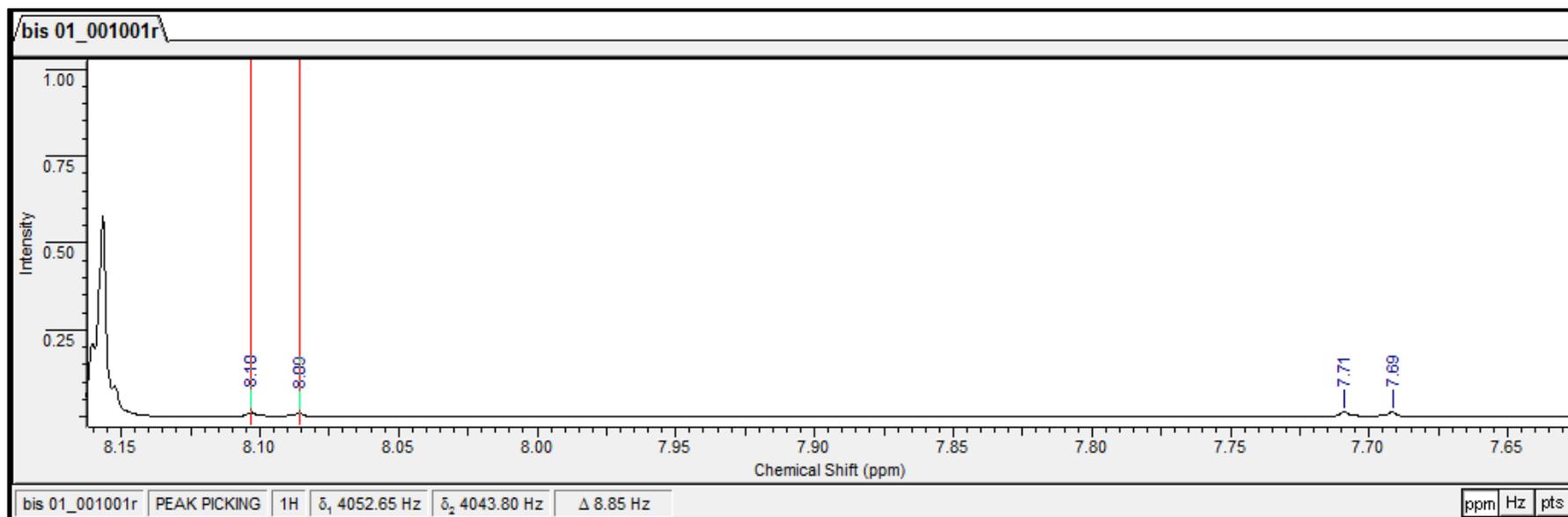


Figura 72. Espectro de RMN ^1H (500 MHz, DMSO- d_6) da (1*E*,4*E*)-1-(4-nitrofenil)-5-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-1,4-pentadien-3-ona. Deslocamento $J=8.85$ Hz para duplete em δ 8.10.

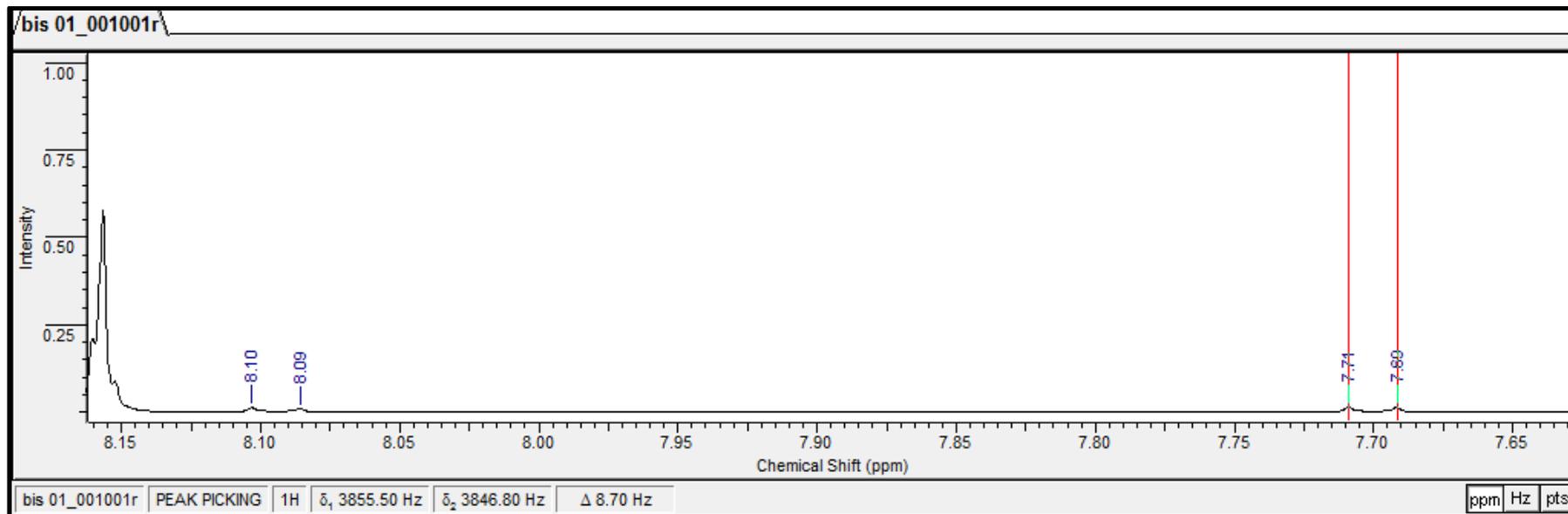


Figura 73. Espectro de RMN ^1H (500 MHz, DMSO- d_6) da (1*E*,4*E*)-1-(4-nitrofenil)-5-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-1,4-pentadien-3-ona. Deslocamento $J=8.70$ Hz para duplete em δ 7.71.

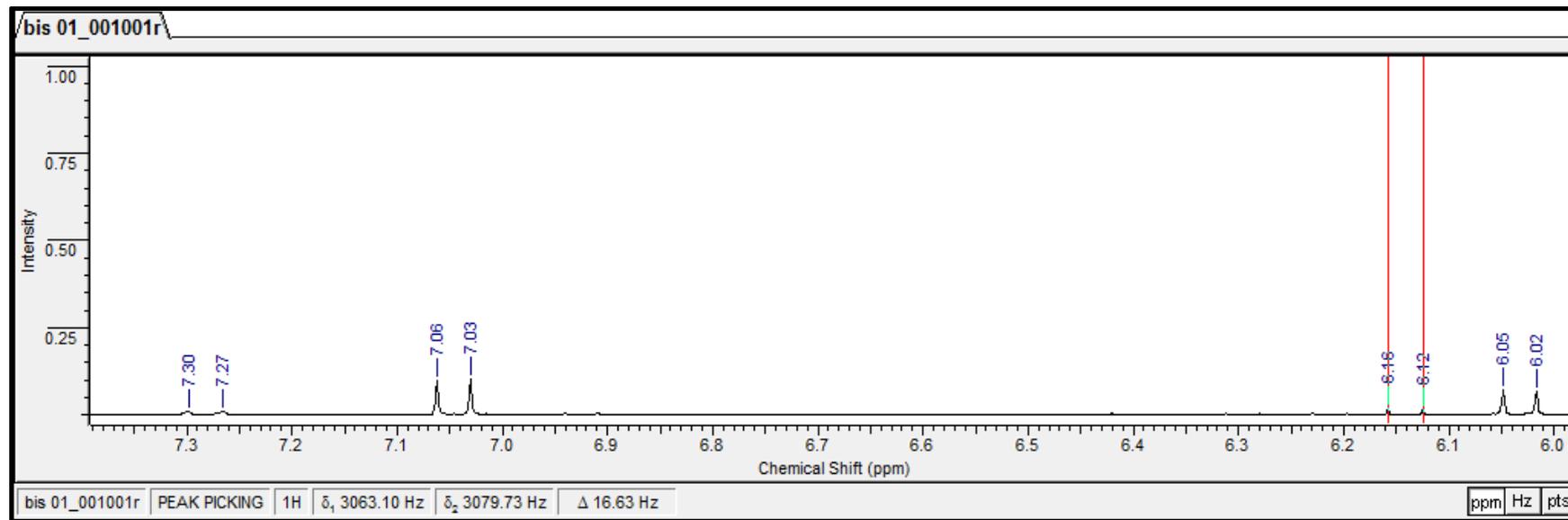


Figura 74. Espectro de RMN ^1H (500 MHz, DMSO- d_6) da (1*E*,4*E*)-1-(4-nitrofenil)-5-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-1,4-pentadien-3-ona. Deslocamento $J=16.63$ Hz para dupletto em δ 6.12 e δ 6.16.

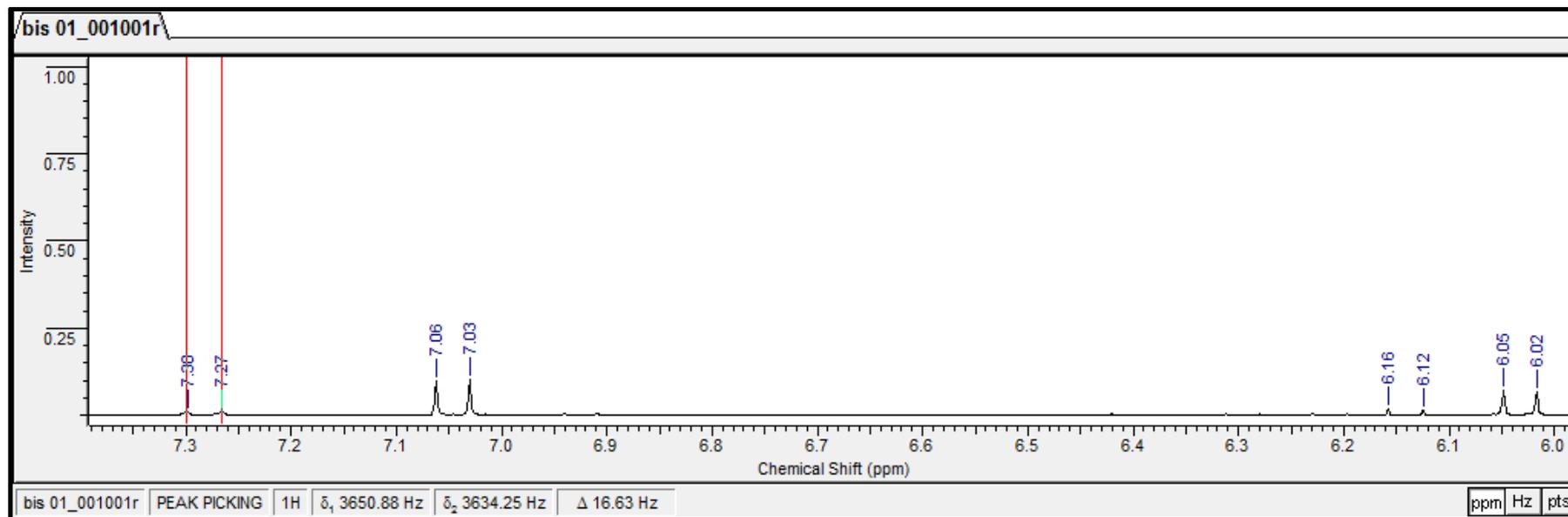


Figura 75. Espectro de RMN ^1H (500 MHz, DMSO- d_6) da (1*E*,4*E*)-1-(4-nitrofenil)-5-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-1,4-pentadien-3-ona. Deslocamento $J=16.63$ Hz para dupletto em δ 7.30 e δ 7.27.

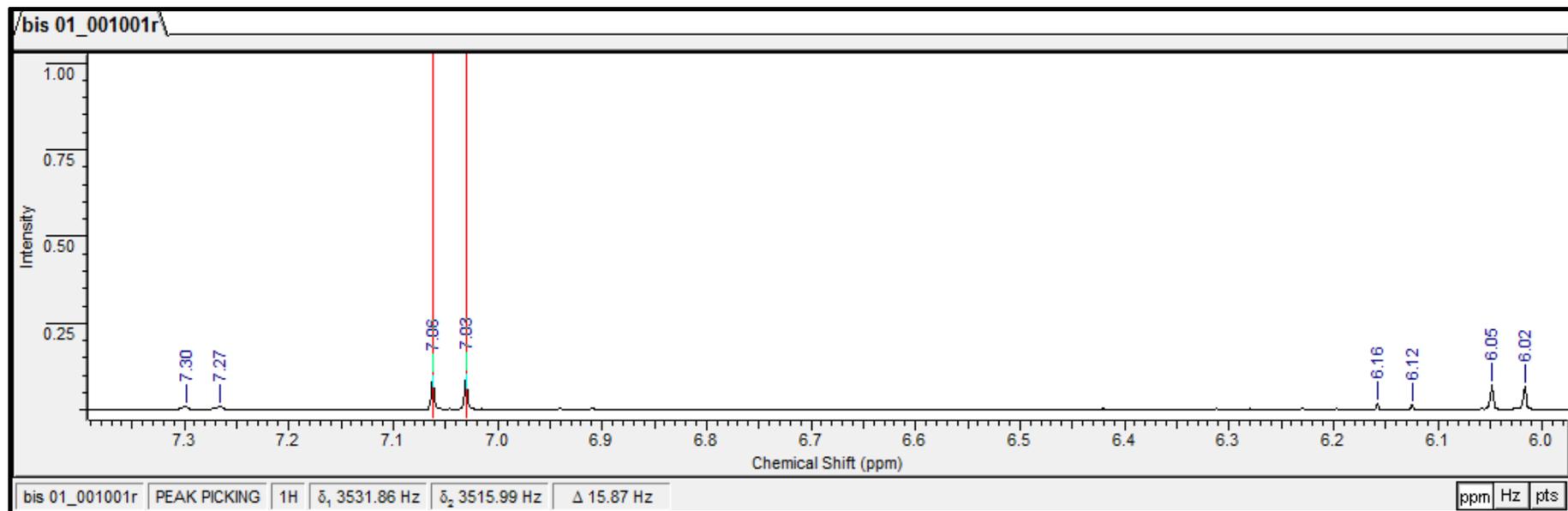


Figura 76. Espectro de RMN ^1H (500 MHz, DMSO- d_6) da (1*E*,4*E*)-1-(4-nitrofenil)-5-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-1,4-pentadien-3-ona. Deslocamento $J=15.9$ Hz para duplete em δ 7.06 e δ 7.03.

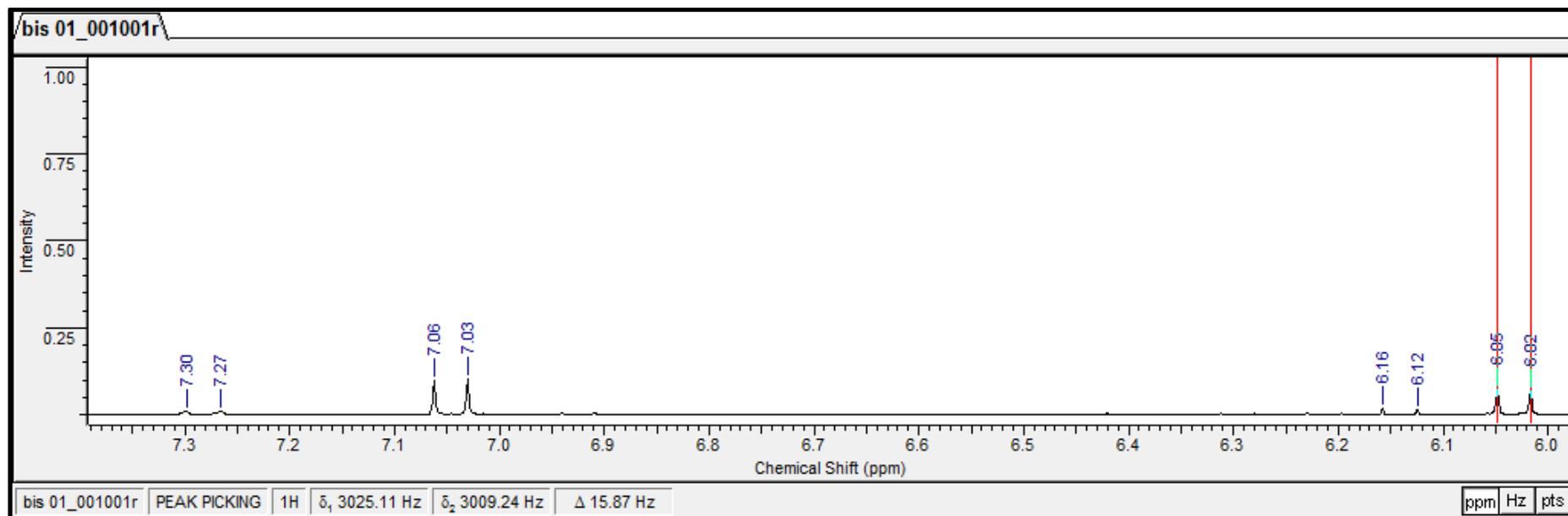


Figura 77. Espectro de RMN ¹H (500 MHz, DMSO-d₆) da (1*E*,4*E*)-1-(4-nitrofenil)-5-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-1,4-pentadien-3-ona. Deslocamento J=15.9 Hz para duplete em δ 6.02 e δ 6.05.