



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA, COMÉRCIO E SERVIÇOS
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº BR 102018015978-0

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: BR 102018015978-0

(22) Data do Depósito: 03/08/2018

(43) Data da Publicação Nacional: 18/02/2020

(51) Classificação Internacional: B01J 37/08; B01J 21/18.

(52) Classificação CPC: B01J 37/084; B01J 21/18.

(54) Título: PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO, CARVÃO ATIVADO E USO DO MESMO COMO CATALISADOR

(73) Titular: FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL, Instituição de Ensino e Pesquisa. CGC/CPF: 88648761000103. Endereço: RUA FRANCISCO GETÚLIO VARGAS, 1130, Caxias do Sul, RS, BRASIL(BR), 95070-560, Brasileira

(72) Inventor: EDUARDO ANTÔNIO CECHINATTO; MARCELO GODINHO; THIAGO BARCELLOS DA SILVA.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 03/08/2018, observadas as condições legais

Expedida em: 20/02/2024

Assinado digitalmente por:

Alexandre Dantas Rodrigues

Diretor de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

Relatório Descritivo de Patente de Invenção

PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO, CARVÃO ATIVADO E USO DO MESMO COMO CATALISADOR

Campo da Invenção

[0001] A presente invenção descreve o preparo simplificado de um carvão ativado com propriedades catalíticas a partir de sementes de uva oriundas do resíduo agroindustrial. Mais especificamente, a presente invenção descreve um processo economicamente viável e ambientalmente mais aceitável de ativação química e pirólise que elimina duas etapas comuns na preparação de carvões ativados. O carvão ativado obtido por esse processo possui propriedades catalíticas que possibilita a conversão do glicerol (1) em solketal (2) em condições operacionais brandas e em boa conversão. A presente invenção se situa nos campos da Química e Engenharia de Processos e Biotecnologia.

Antecedentes da Invenção

[0002] Os carvões ativados são estruturas microporosas com grande área superficial, que são empregados tradicionalmente como agentes de adsorção de impurezas ou como suporte para catalisadores. As propriedades e a atividade destes carvões ativados estão relacionadas à natureza do material carbonáceo e a forma de ativação. Tradicionalmente os carvões ativados são obtidos de carvão, entretanto rejeitos agroindustriais com alto índice de carbono são uma alternativa interessante como matéria prima, incluindo neste contexto as sementes, que apresentam, em geral, 50% da massa em material lignocelulósico.

[0003] De acordo com o artigo divulgado pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária “*Desempenho da vitivinicultura brasileira*” (Mello, L. M. R., Campo & Negócio: Anuário HF 2016) o Brasil, que é um dos maiores produtores de uvas, foi responsável pela produção de 1,499 milhões de

toneladas da fruta no ano de 2015. Deste montante, 52,12% foi destinada ao processamento na forma de sucos, vinhos e derivados, estima-se que deste montante, são gerados 35% de resíduos como cascas, engaços e sementes que são em geral descartadas pela indústria. As sementes que representam de 2 a 5 % da massa da uva contêm uma expressiva quantidade de fibras, aproximadamente 40%, além de óleo, 10 a 20%, proteínas, 8 a 11%, taninos, 7%, e açúcares e sais minerais.

[0004] O alto conteúdo de fibras torna a semente de uva, uma interessante matéria prima para a produção de materiais adsorventes ou com suporte catalítico. A aplicação de carvões ativados a partir de sementes de uva foi evidenciada no documento "*Activated carbon from grape seeds upon chemical activation with phosphoric acid: Application to the adsorption of diuron from water*" (Al Bahri et al. Chemical Engineering Journal 2012, 203, 348-356) no qual descreve os carvões ativados como adsorventes do pesticida diuron. Neste documento é descrita a ativação química das sementes que ocorre através do processo inicial de remoção de óleos pelo tratamento com ácido sulfúrico (5% do volume) por 24 horas com posterior lavagem para neutralizar as amostras. Posteriormente ocorre a ativação química das sementes com ácido fosfórico 7,7 mol L⁻¹ a 85°C por 2 horas. Após secas, as amostras foram carbonizadas em temperaturas que variaram entre 350 e 550 °C com posterior lavagem com água até a neutralidade. Entre as variáveis do estudo, uma proporção entre sementes e ácido fosfórico de 1:3 (m/v) e temperatura de 550 °C no processo de carbonização foram identificadas como as que levaram ao melhor resultado em termos de rendimento, 50%, distribuição da porosidade e área superficial, 1,139 m² g⁻¹.

[0005] O glicerol é um material renovável, oriundo da produção do biodiesel, e extremamente interessante do ponto de vista sintético. A conversão do glicerol ao solketal através da reação de cetalização com propanona é uma transformação importante economicamente. O solketal (que possui também as seguintes nomenclaturas: 1,2-isopropilidenoglicerol; (R,S)-2,2-dimetil-1,3-

dioxolano-4-metanol; (*R,S*)-2,2-dimetil-4-hidroximetil-1,3-dioxolano; 1,2-isopropilideno-glicerol) possui uma grande gama de aplicações que vão de solventes, surfactantes, aditivos de combustíveis e matéria prima para a indústria química.

[0006] A aplicabilidade dos carvões ativados vai muito além do emprego como adsorventes. No estado da técnica não foi relatado até o momento a aplicação de carvões ativados obtidos de sementes de uva com atividade catalítica frente a reações mediadas por catalisadores ácidos.

[0007] Na busca pelo estado da técnica em literaturas científica e patentária, foram encontrados os seguintes documentos que tratam sobre o tema:

[0008] O documento US801130B2 revela a incorporação de grupos sulfônicos ácidos através da carbonização da celulose a 400 °C por 5 horas com um rendimento de 25% para o material carbonizado, seguida da sulfonação com ácido sulfúrico concentrado, em uma proporção de 150 g de ácido sulfúrico para 3,0 g de material sólido. O preparo é finalizado com a neutralização e secagem do catalisador sólido. Neste documento o catalisador sólido é avaliado na reação de hidratação de olefinas.

[0009] O documento "*Solvent-free conversion of glycerol to solketal catalysed by activated carbons functionalized with acid groups*" (Rodrigues, R. et al. Catalysis Science & Technology, 214, 4, 2293-2301) revela o preparo de carvões ativados a partir de sementes de azeitonas com posterior aplicação na catálise ácida para a síntese do solketal. Os autores empregaram ácidos de Brönsted fortes, como ácido sulfúrico e ácido nítrico, como agentes oxidantes para a modificação da superfície e criação de grupos ácidos oxigenados. O material preparado mostrou atividade catalítica frente à reação de conversão do glicerol ao solketal através da reação com acetona. O processo desenvolvido é bastante dispendioso pela necessidade de uma lavagem inicial com ácido sulfúrico 6M para a remoção de materiais inorgânicos, seguida da impregnação com o agente ativante, ácido fosfórico 73% a 84 °C por 4 horas,

com posterior carbonização por 4 horas a 450 °C sob atmosfera de nitrogênio. Os carvões ativados foram ainda posteriormente tratados com ácidos oxidantes como ácido sulfúrico ou ácido nítrico com o objetivo de aumentar o número de grupos ácidos oxigenados. No caso do emprego do ácido sulfúrico, este tratamento pode adicionar grupos sulfônicos ácidos na superfície do material. O teste catalítico mostrou que os melhores resultados foram obtidos quando o carvão ativado modificado com ácido nítrico e ácido sulfúrico foram utilizados, com 61 e 63% de conversão respectivamente, após 6 horas de reação a uma temperatura de 25 °C e empregando uma razão molar 1:1 de glicerol acetona. Uma conversão elevada de 97% e seletividade de 96 % foi alcançada quando foi empregado uma razão molar glicerol acetona de 1:4.

[0010] Assim, do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente invenção, de forma que a solução aqui proposta possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

[0011] Dessa forma, não foi relatado até o momento a aplicação de carvões ativados obtidos de sementes de uva oriundas do resíduo agroindustrial com atividade catalítica frente a reações mediadas por catalisadores ácidos. Ainda, não foi descrito até o momento um processo de preparação de carvão ativado sem as etapas de oxidação do material orgânico e remoção de óleos com ácido sulfúrico e sem a etapa de ativação ácida empregando ácidos fortes oxidantes.

Sumário da Invenção

[0012] Dessa forma, a presente invenção tem por objetivo resolver os problemas constantes no estado da técnica a partir do preparo de carvões ativados a partir de sementes de uvas como fonte de material carbonáceo.

[0013] Em um primeiro objeto, a presente invenção descreve um processo compreendo as seguintes etapas:

- (a) maceração de sementes de material carbonáceo;

(b) ativação química das sementes obtidas na etapa (a) com ácido fosfórico ou cloreto de zinco;

(c) carbonização do produto obtido na etapa (b);

[0014] Em um segundo objeto, a presente invenção descreve um carvão ativado obtido pelo dito processo em que o carvão ativado compreende área superficial de 825 a 826 m² g⁻¹ e poros com raio médio de 10,89 Å.

[0015] Em um terceiro objeto, a presente invenção descreve o uso do dito carvão ativado como catalisador.

[0016] Os carvões ativados preparados pelo método descrito na presente invenção possuem propriedades de um catalisador heterogêneo ácido com aplicação na síntese do solketal (que possui também as seguintes nomenclaturas: 1,2-isopropilidenoglicerol; (*R,S*)-2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol; (*R,S*)-2,2-dimetil-4-hidroximetil-1,3-dioxolano; 1,2-isopropilideno-glicerol).

[0017] O carvão ativado foi preparado através da maceração das sementes, seguido da ativação química e carbonização, sem a necessidade das etapas de oxidação do material orgânico e remoção de óleos com ácido sulfúrico e a etapa de ativação ácida empregando ácidos fortes oxidantes, as quais são tradicionalmente realizadas no preparado de carvões ativados contendo sítios ácidos, tornando o processo economicamente viável e ambientalmente mais aceitável de ativação química e pirólise.

[0018] A atividade catalítica dos carvões ativados foi avaliada na reação para a síntese do solketal, o qual é formada pela reação de cetalização entre a molécula de glicerol (1,2,3-propanotriol) e a molécula de acetona (propanona). O carvão ativado obtido apenas com as etapas de maceração, ativação química e carbonização mostrou uma ótima atividade catalítica na conversão do glicerol em solketal.

[0019] O carvão ativado foi caracterizado pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG), adsorção e dessorção de nitrogênio pelo método BET e determinação da concentração de sítios ácidos pelo método de

Bohen.

[0020] A identidade química do solketal foi confirmada por espectrometria de massas e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H) e carbono (RMN de ^{13}C).

[0021] Ainda, o conceito inventivo comum a todos os contextos de proteção reivindicados é o carvão ativado preparado da maceração de sementes de material carbonáceo, mais especificamente semente de uva, ativação química das sementes obtidas e carbonização do produto, em que o carvão ativado possui aplicação como catalisador em reações de cetificação, mais especificamente em reações de conversão do glicerol em solketal.

[0022] Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e pelas empresas com interesses no segmento, e serão descritos em detalhes suficientes para sua reprodução na descrição a seguir.

Breve Descrição das Figuras

[0023] Com o intuito de melhor definir e esclarecer o conteúdo do presente pedido de patente, são apresentadas as seguintes figuras:

[0024] A figura 1 mostra um esquema da aplicação do carvão ativado como catalisador na reação de síntese do solketal.

[0025] A figura 2 mostra um fluxograma descritivo do processo de preparo do carvão ativado, bem como a utilização do mesmo na síntese de solketal e sua caracterização.

[0026] A figura 3 mostra a análise de MEV-FEG das amostras CA550, CA550S e CA550N (da esquerda para direita) com magnificação de 70x.

[0027] A figura 4 mostra a análise de MEV-FEG das amostras CA550, CA550S e CA550N (da esquerda para direita) com magnificação de 500x.

[0028] A figura 5 mostra a análise de MEV-FEG das amostras CA550, CA550S e CA550N (da esquerda para direita) com magnificação de 5.000x.

[0029] A figura 6 mostra Análise de MEV-FEG das amostras CA550,

CA550S e CA550N (da esquerda para direita) com magnificação de 30.000x.

[0030] A figura 7 mostra o espectro de RMN de ^1H do solketal (300 MHz, CDCl_3).

[0031] A figura 8 mostra a expansão do espectro de RMN de ^1H do Solketal mostrado na figura 7.

[0032] A figura 9 mostra o espectro de RMN de ^{13}C do solketal (75 MHz, CDCl_3) e a expansão na região compreendida entre 75 e 79 ppm.

[0033] A figura 10 mostra o padrão de fragmentação obtido na análise espectrométrica do (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metanol (solketal).

[0034] A figura 11 mostra o padrão de fragmentação obtido na análise espectrométrica do (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metanol.

Descrição Detalhada da Invenção

[0035] A presente invenção revela um processo para o preparo de carvões ativados utilizando como fonte carbonácea sementes de uva bordô (*Vitis labrusca*) obtidas de processos agroindustriais, mais especificamente vinicultura, eliminando duas etapas de ativação química tradicionalmente empregadas no preparo de carvões ativados. O carvão ativado foi empregado como catalisador heterogêneo ácido na síntese do (*R,S*)-2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol (solketal).

[0036] Em um primeiro objeto, a presente invenção descreve um processo compreendendo as seguintes etapas:

- (a) maceração de sementes de material carbonáceo;
- (b) ativação química das sementes obtidas na etapa (a) com ácido fosfórico ou cloreto de zinco;
- (c) carbonização do produto obtido na etapa (b);

[0037] Em uma concretização, o processo consiste das seguintes etapas:

- (a) maceração de sementes de material carbonáceo;
- (b) ativação química das sementes obtidas na etapa (a) com ácido

fosfórico ou cloreto de zinco;

(c) carbonização do produto obtido na etapa (b);

[0038] Em uma concretização, o material carbonáceo é uva.

[0039] Em uma concretização, a proporção entre sementes e ácido fosfórico ou cloreto de zinco é 1:2.

[0040] Em uma concretização, a carbonização ocorre a uma temperatura entre 300 e 800°C.

[0041] Em uma concretização, a carbonização ocorre a temperatura de 550°C.

[0042] O carvão ativado foi preparado através da maceração das sementes, seguido da ativação química e carbonização, sem a necessidade das etapas de oxidação do material orgânico e remoção de óleos com ácido sulfúrico e a etapa de ativação ácida empregando ácidos fortes oxidantes, as quais são tradicionalmente realizadas no preparado de carvões ativados contendo sítios ácidos, tornando o processo de ativação química e pirólise economicamente viável e ambientalmente mais aceitável. O processo ocorre a uma temperatura reacional de 80°C e tempo reacional de duas horas, empregando 10 % em massa de carvão ativado com relação à massa de glicerol.

[0043] Em um segundo objeto, a presente invenção descreve um carvão ativado obtido pelo dito processo em que o carvão ativado compreende área superficial de 825 a 826 m² g⁻¹ e poros com raio médio de 10,89 Å.

[0044] Em uma concretização, o carvão ativado possui uma concentração de grupos ácidos por grama de carvão ativado de 2,4 mmol/g.

[0045] O carvão ativado foi caracterizado pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG), adsorção e dessorção de nitrogênio pelo método BET e determinação da concentração de sítios ácidos pelo método de Bohen.

[0046] Em um terceiro objeto, a presente invenção descreve o uso do dito carvão ativado como catalisador.

[0047] Em uma concretização, o carvão ativado é utilizado como catalisador na reação de conversão do glicerol em solketal.

[0048] Em uma concretização, o catalisador está em uma proporção de 10% em relação a massa de glicerol.

[0049] Os carvões ativados preparados pelo método descrito na presente invenção possuem propriedades de um catalisador heterogêneo ácido com aplicação na síntese do solketal (que possui também as seguintes nomenclaturas: 1,2-isopropilidenoglicerol; (*R,S*)-2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol; (*R,S*)-2,2-dimetil-4-hidroximetil-1,3-dioxolano; 1,2-isopropilideno-glicerol).

[0050] A atividade catalítica dos carvões ativados foi avaliada na reação para a síntese do solketal (figura 1), o qual é formada pela reação de cetificação entre a molécula de glicerol (1,2,3-propanotriol) e a molécula de acetona (propanona). O carvão ativado obtido apenas com as etapas de maceração, ativação química e carbonização mostrou uma ótima atividade catalítica na conversão do glicerol em solketal. A conversão de 97% do glicerol e 98% de seletividade para o solketal foi alcançada após 2 horas de reação a uma temperatura de 80 °C empregando 10% em massa de carvão ativado com relação à massa de glicerol. A melhor relação encontrada para as massas de glicerol e acetona foi 1:3,5.

[0051] A identidade química do solketal foi confirmada por espectrometria de massas e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H) e carbono (RMN de ^{13}C).

Exemplos - Concretizações

[0052] Os exemplos aqui mostrados têm o intuito somente de exemplificar uma das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo sem limitar, o escopo da mesma.

Exemplo I – Preparo dos carvões ativados

[0053] As sementes de uva utilizadas neste estudo foram limpas e moídas em moinho de facas tipo Willye TE-650 (TECNAL) e posteriormente o

material foi tamizado com peneira 14/20 para a obtenção de partículas com diâmetro médio de 1,0 mm. A análise granulométrica é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1. Análise granulométrica da semente de uva moída (massa inicial: 460g).

Escala Mesh	Diâmetro médio (mm)	Massa (g)	Fração mássica φ_i (%)
+14	> 1,19	143,12	31,11
14/20	1,0155	216,4	47,05
20/28	0,718	64,72	14,07
28/48	0,446	29,12	6,33
-48	<0,446	6,64	1,44

[0054] As sementes maceradas foram ativadas quimicamente com uma solução H_3PO_4 (ácido fosfórico), opcionalmente cloreto de zinco, com concentração molar de $7,7 \text{ mol L}^{-1}$, em uma proporção 1:2 (m/v). A mistura foi mantida sob agitação mecânica (200 rpm) e aquecimento a 80°C por 2 horas. A fração líquida foi removida por filtração e o material sólido seco em estufa a 120°C por 12 horas.

[0055] As sementes moídas e ativadas quimicamente foram submetidas ao processo de carbonização utilizando um reator de quartzo tubular fixado a um forno (Sanchis, Brasil) aquecido por dois resistores elétricos com potência nominal de 1900 W. A carbonização ocorreu em um regime de batelada, sob fluxo de nitrogênio de 1000 mL min^{-1} , taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e com isoterma de 2 horas. Foram avaliados o efeito da temperatura da carbonização empregando-se as temperaturas de 350, 450, 550 e 750°C . Em cada carbonização foram utilizadas amostras com aproximadamente 25 g. Após a carbonização, o carvão ativado foi lavado com água destilada quente, para retirada do excesso do ativador (H_3PO_4) e então secos à 120°C por 12 h.

[0056] A Tabela 2 apresenta a massa de carvão obtido para cada uma das carbonizações e o rendimento percentual de carvão ativado.

Tabela 2. Rendimento de carvão ativado de acordo com a temperatura de isoterma.

Carbonização, temperatura da isoterma (°C)	Massa inicial (g)	Massa de carvão obtida (g)	Rendimento (%)
350	25,12	16,18	64,41
450	24,96	14,73	59,01
550	25,13	13,74	56,58
750	24,95	7,89	31,62

[0057] Seguindo as metodologias tradicionais de ativação ácida de carvões ativados, como o processo descrito no documento "*Solvent-free conversion of glycerol to solketal catalysed by activated carbons functionalised with acid groups*" (Rodrigues, R. et al. Catalysis Science & Technology 2014, 4, 2293-2301), amostras de 2,0 g de sementes pré-tratadas foram submetidas ao tratamento com ácidos de Brønsted fortes e oxidantes como o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e o ácido nítrico (HNO_3). Este procedimento possui a finalidade de oxidar a superfície do carvão ativado, aumentando o número de sítios ácidos na superfície, e levando a uma possível melhora na atividade catalítica. O tratamento com H_2SO_4 é descrito também como um procedimento para a inserção de grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) os quais são ácidos fortes.

[0058] A ativação foi realizada para cada uma das amostras submetidas ao processo de carbonização como mostrado na Tabela 3. As amostras foram mantidas em contato com as soluções ácidas, H_2SO_4 (18 mol L^{-1}) ou HNO_3 (15 mol L^{-1}) por 3 horas e sob agitação mecânica (200 rpm). Após o processo de carbonização, o excesso de ácido fisissorvido foi removido pelo método extrativo Soxhlet utilizando água. Após o carvão ativado foi seco em estufa à 120°C por 12 horas A Tabela 3 apresenta a identificação dos carvões obtidos e suas respectivas temperaturas de isoterma e ácidos com os quais foram tratados.

Tabela 3. Carvões ativados obtidos de acordo com a temperatura e ácido utilizado no tratamento.

Carvão ativado	Carbonização, temperatura da isoterma (°C)	Tratamento ácido
CA350	350	sem tratamento
CA450	450	sem tratamento
CA550	550	sem tratamento
CA750	750	sem tratamento
CA350S	350	H ₂ SO ₄
CA450S	450	H ₂ SO ₄
CA550S	550	H ₂ SO ₄
CA750S	750	H ₂ SO ₄
CA350N	350	HNO ₃
CA450N	450	HNO ₃
CA550N	550	HNO ₃
CA750N	750	HNO ₃

Nota: a identificação adotada para o carvão ativado obtido de acordo com a temperatura e o tipo de ácido foi a seguinte: carvão ativado (CA), seguido da temperatura e o ácido empregado (S: ácido sulfúrico; N: ácido nítrico).

Exemplo II - Análise da concentração de sítios ácidos nos carvões ativados

[0059] A concentração dos grupos ácidos oxigenados totais é descrita como o número de milimols de grupos químicos ácidos por grama de carvão ativado (mmol g⁻¹) e foi determinado pelo método titulométrico de Boehm de acordo com o documento “*Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant*” (Oickle, A. M et al. Carbon, 2010, 48, 3313-3322). Esta metodologia considera que bases fracas como o NaHCO₃ neutraliza ácidos mais fortes presentes nos carvões, como os ácidos carboxílicos e o NaOH neutraliza o restante dos grupos ácidos como lactônicos e fenólicos.

[0060] Amostras de 0,2 g do carvão ativado foram adicionados a 20 mL de uma solução básica ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3) e mantida por agitação 24 a temperatura ambiente. Decorrido este tempo, a solução foi filtrada em membrana e o filtrado foi titulado com uma solução padronizada de ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 4. Concentração de grupos ácidos por grama de carvão ativado.

Carvão ativado	Concentração de ácido (mmol g^{-1})
CA550	2,4
CA350S	2,3
CA450S	2,4
CA550S	3,1
CA750S	3,3
CA350N	3,9
CA450N	3,5
CA550N	3,3
CA750N	3,7

Nota: a identificação adotada para o carvão ativado obtido de acordo com a temperatura e o tipo de ácido foi a seguinte: carvão ativado (CA), seguido da temperatura e o ácido empregado (S: ácido sulfúrico; N: ácido nítrico).

Exemplo III - Análise morfológica dos carvões ativados por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG).

[0061] As características topográficas e morfológicas dos carvões ativados foram avaliadas por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG). As imagens foram obtidas em um equipamento da marca Tescan, modelo Mira3. Foram obtidas imagens com aumento variando de 1.000 a 50.000 vezes. As análises mostram que o tratamento com ácidos oxidantes fortes promovem uma diminuição da granulometria (Figura 3 e Figura 4). Ao aumentar a magnificação para 500x, é possível perceber grande variação na superfície do material, no qual se

observa que o carvão ativado não tratado com ácido oxidante apresenta uma estrutura mais rugosa e homogênea, enquanto as amostras CA550S e CA550N apresentam uma superfície heterogênea com partes lisas e compactas e outras porosas.

[0062] Aumentando a magnificação para 5000x (Figura 5) observa-se uma diferença com relação a formação de microporos. O carvão ativado não tratado (CA550) apresenta pequenos poros em uma superfície rugosa, enquanto as amostras tratadas, CA550N e CA550S, apresentam poros de maior diâmetro. Nesta magnificação, percebe-se maior diferença entre as amostras CA550S e CA550N, em que a primeira apresenta maior quantidade de porções compactas, enquanto a segunda apresenta maior porosidade.

[0063] Por fim, em uma magnificação de 30.000x (Figura 6) é possível perceber que a amostra CA550 apresenta poros definidos e de menor diâmetro, porém em maior número, e sem fissuras aparentes enquanto as amostras CA550S e CA550N apresentam buracos ou rupturas na estrutura superficial, que não podem ser definidos como poros.

Exemplo IV - Análise da área superficial pelo método de BET e distribuição dos poros

[0064] Experimentos empregando isotermas de adsorção/ dessorção de N_2 a 77,3 K foram empregadas para determinar as características estruturais do carvão ativado como a área superficial e a distribuição dos poros. A área superficial para o carvão ativado CA550 foi determinada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e pelo método de Langmuir. Considerando as duas isotermas, o método de Langmuir apresentou um melhor ajuste ($R^2 = 0,9996$) com relação ao método BET ($R^2 = 0,991$). Sendo assim, de acordo com o método de Langmuir o material apresenta uma área superficial de $825,80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. O melhor ajuste para o método de Langmuir, que apresenta uma isoterma de adsorção do tipo (monocamada) está de acordo com as características de materiais microporosos. O volume total médio dos poros foi

determinado pela quantidade máxima de nitrogênio adsorvido na pressão relativa de $P/P_0 = 0,91$. O resultado da análise revelou poros com raio médio de 10,89 Å, o qual está de acordo com o observado na análise de MEV-FEG (Figura 6).

Exemplo V - Atividade catalítica dos carvões ativados na obtenção do solketal.

[0065] Os carvões ativados preparados a partir das sementes de uva por apresentarem características ácidas, incluindo o carvão ativado CA550 o qual não sofreu tratamento ácido posterior ao processo de carbonização, foram empregados como catalisadores na reação de cetalização do glicerol (1), com um grau de pureza >99%, com propanona (acetona). No primeiro teste foi empregado 5% em massa de carvão ativado com relação à massa do glicerol, quatro equivalentes molares de acetona com relação ao glicerol e uma temperatura reacional de 80°C. Após 2 horas foram determinadas as conversões por análise cromatográfica. O CA550 promoveu uma conversão de 81,85% do glicerol aos produtos de cetalização, sendo que o solketal foi obtido com 95,23% de seletividade frente ao isômero 2,2-dimetil-1,3-dioxalan-5-ol. Embora os outros carvões ativados tenham propiciado bons resultados de conversão e seletividade, o emprego do CA550 como catalisador heterogêneo ácido é resultado interessante, pois não há a necessidade da etapa do tratamento oxidante para aumentar o número de sítios ácidos, como reportado em outros trabalhos.

Tabela 5. Comparativo de conversão do glicerol ao solketal e isômero para diferentes carvões ativados de semente de uva.

Experimento	Catalisador (carvão ativado)	Conversão (%) ^a	Seletividade (%) ^b
1	CA550	81,85	95,23
2	CA350S	67,69	94,79
3	CA450S	69,40	94,29
4	CA550S	76,60	95,43

5	CA750S	71,55	94,85
6	CA350N	80,76	95,40
7	CA450N	75,76	95,12
8	CA550N	76,88	95,82
9	CA750N	76,68	95,35

Nota: a identificação adotada para o carvão ativado obtido de acordo com a temperatura e o tipo de ácido foi a seguinte: carvão ativado (CA), seguido da temperatura e o ácido empregado (S: ácido sulfúrico; N: ácido nítrico); a,b determinado por cromatografia a gás.

[0066] Testes de otimização do processo de síntese do solketal foram realizados avaliando-se proporções entre glicerol e propanona, quantidade de carvão ativado, efeito da temperatura e tempo reacional.

[0067] Mantendo a proporção de quatro equivalentes molares de propanona em relação ao glicerol, a temperatura de 80 °C e 2 horas de reação avaliou-se a influência da quantidade de CA550 na conversão e seletividade. Nestes experimentos (Tabela 6, experimentos 1 a 3) observa-se um aumento significativo na conversão ao empregar 10% de CA550 em relação à massa de glicerol, levando a uma conversão de 93,24% e uma excelente seletividade 98,43%. Mantendo a relação de 10% de CA550 foi observado que temperaturas inferiores a 80°C leva a um decréscimo na conversão e seletividade (Tabela 6, experimentos 4 e 5). O aumento da temperatura reacional para 100°C leva a um decréscimo na conversão, o justificado pelo processo de inverso o qual é a hidrólise dos produtos da cetalação (Tabela 6, experimento 6). Com relação ao tempo reacional, tempos inferiores às duas horas levam a valores de conversão inferiores a 90%, embora a seletividade seja mantida em torno dos 95%. Entretanto, tempos reacionais mais longos também não levaram a um aumento da conversão (Tabela 6, experimentos 7 a 10)

Tabela 6. Comparativo de conversão do glicerol ao solketal e isômero para diferentes condições reacionais empregando o carvão ativado CA550 como catalisador.

Experimento	CA550 Relação m/m (%)	T (°C)	Tempo (h)	Conversão (%) ^a	Seletividade (%) ^b
1	5	802	2	81,85	95,23
2	10	80	2	93,24	98,43
3	2,5	80	2	66,43	95,87
4	10	60	2	66,88	78,42
5	10	40	2	45,34	76,18
6	10	100	2	74,91	95,19
7	10	80	1	79,38	96,97
8	10	80	1,5	86,54	95,67
9	10	80	4	90,49	97,46

Nota: ^{a,b} determinado por cromatografia a gás.

[0068] Pelo catalisador se tratar de um material heterogêneo, ao final do processo não é necessário realizar a neutralização da mistura reacional, como citado no documento BR 10 2012 010427-0 A2. A acetona é removida através de pressão reduzida e o solketal destilado a uma temperatura 188 a 190°C.

[0069] Como pode-se ressaltar dos processos citados o carvão ativado preparado de forma otimizada, a partir de sementes de uva, mostrou-se um catalisador viável e ecologicamente sustentável para a transformação do glicerol ao solketal.

Exemplo VI - Aplicação do carvão ativado de semente de uva na obtenção do solketal em escala de mol

[0070] A obtenção do solketal em escala de mol foi realizada com a adição de 100 g de glicerol (com grau de pureza >99%), 252 g de acetona e 10 g do carvão ativado CA550 em um reator de vidro borosilicato encamisado (BuchiGlasUster Ecoclave 075) com capacidade para 1,6 litros. A mistura foi

aquecida a 80°C e mantida nesta temperatura por 2 horas. Após este período, a mistura foi removida do reator e a acetona foi removida por pressão reduzida. O resíduo contendo solketal, o isômero e glicerol que não reagiu foi destilada sob pressão reduzida. Obtém-se um rendimento de 130,50g (91%) de solketal com uma pureza de 98%. Os 2 % referem-se ao isômero 2,2-dimetil-1,3-dioxalan-5-ol.

Exemplo VII - Confirmação estrutural da molécula de solketal

[0071] A estrutura química do solketal foi confirmada por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C , juntamente com o padrão de fragmentação pela técnica de cromatografia a gás acoplada a espectrômetro de massas com impacto de elétrons.

[0072] No espectro de RMN de ^1H (Figura 7 e a expansão mostrada na Figura 8) pode-se observar dois singletos intensos em 1,38 ppm e 1,44 ppm referentes aos grupos metilas presentes no ciclo 2,2-dimetil-1,3-dioxolano. O singlete em 1,44, foi atribuído aos hidrogênios **H8**, por estarem em posição equatorial e, portanto, para fora do plano do anel, deixando-os mais desblindados. Cada singlete é referente a três hidrogênios. Em 3,60 e 3,75 ppm encontram-se os sinais referentes aos hidrogênios **H6** e **H6'** do grupo CH_2 ligado diretamente ao grupo hidroxila. Tanto o hidrogênio **H6**, em 3,60 ppm, e o **H6'**, em 3,74 ppm, apresentam-se como um duplo duplo dubleto (ddd). O sinal de **H6** apresenta constantes de acoplamento $^3J_{\text{H6-H1}} = 11,7 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{H6 H6'}} = 6,6 \text{ Hz}$ e $^3J_{\text{H6-H-OH'}} = 5,1 \text{ Hz}$. O ddd referente ao **H6'** apresenta constantes de acoplamento $^3J_{\text{H6'-H1}} = 11,7 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{H6 H6'}} = 5,8 \text{ Hz}$ e $^3J_{\text{H6-H-OH'}} = 3,7 \text{ Hz}$. Os sinais apresentados como duplo dubletos em 3,79 ppm e 4,05 ppm foram atribuídos aos hidrogênios **H5** e **H5'** respectivamente. O sinal referente ao **H5** possui acoplamento geminal $^3J_{\text{H5 H5'}} = 8,2 \text{ Hz}$ e acoplamento vicinal $^2J_{\text{H5 H1}} = 6,6 \text{ Hz}$. O sinal referente ao **H5'** apresenta o acoplamento geminal $^3J_{\text{H5'} H5} = 8,2 \text{ Hz}$ e $^3J_{\text{H5'} H1} = 6,5 \text{ Hz}$. Por fim, o sinal em 4,24 ppm atribuído ao **H1** o qual apresenta-se como um multiplete com integral relativa a ^1H .

[0073] No espectro de RMN de ^{13}C é esperado a presença de 6 sinais.

No espectro (Figura 9) podemos observar em 25,46 e 26,90 ppm os sinais referentes as metilas C-2B e C-2A respectivamente. O sinal 63,18 ppm é referente ao carbono C-5. O sinal observado em 65,95 ppm é referente ao **C-3**. Já em 76,30 encontramos o sinal referente ao carbono **C-4**, Finalmente, em 109,62 ppm observamos o sinal referente ao carbono quaternário **C-1**. Os sinais encontrados em estão em acordo com os dados encontrados na literatura.

[0074] Com a análise dos espectros de massas podemos diferenciar o solketal (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metanol do isômero formado pelo ciclo de 6 membros, o 2,2-dimetil-1,3 dioxan-5-ol, pelo padrão de fragmentação obtido no espectrômetro de massas com fonte de ionização por impacto de elétrons.

[0075] No primeiro pico cromatográfico, com tempo de retenção de 4,8 minutos, foi atribuído ao solketal [(2,2 dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metanol]. No espectro de massa resultante (Figura 9), os picos mais intensos são observados com relação massa/carga (m/z) de 117,0, 101,0 e 57,0. O íon molecular $[M]^+$ com $m/z = 132$ não é observado no espectro. O pico base com $m/z = 117$ indica o fragmento $M-CH_3]^+$, resultante da perda do radical metila a partir do íon molecular, como mostrado na Figura 10. O fragmento com $m/z = 101$ indica o íon $[C_5H_9O_2]^+$ o qual pode ser obtido pela clivagem da ligação C-C vizinha ao átomo de oxigênio do grupo hidroxila.

[0076] O segundo pico obtido na análise cromatográfica, com tempo de retenção de 5,3 minutos, foi atribuído ao isômero 2,2-dimetil-1,3 dioxan-5-ol. No espectro de massas (Figura 11) só é observado dois picos com m/z de 117 e 59. Novamente, o íon molecular $[M]^+$ com m/z de 132 não é observado no espectro. O íon m/z de 117 é produzido perda do radical metila como representado na Figura 10, resultando no íon $[M-CH_3]^+$ (Figura 11).

[0077] Os versados na arte valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outras variantes, abrangidas no escopo das reivindicações anexas.

Reivindicações

1. Processo de preparação de carvão ativado, **caracterizado por** compreender as seguintes etapas:

- (a) maceração de sementes uva da variedade *Vitis Labrusca*;
- (b) ativação química das sementes obtidas na etapa (a) com ácido fosfórico ou cloreto de zinco;
- (c) carbonização do produto obtido na etapa (b).

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pela** proporção entre sementes e ácido fosfórico ou cloreto de zinco ser 1:2 (massa/volume).

3. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, **caracterizado pela** carbonização ocorrer a uma temperatura entre 300 e 800°C.

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado pela** temperatura ser 550°C.

5. Carvão ativado **caracterizado por** ser obtido pelo processo conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, em que o carvão ativado compreende área superficial de 825 a 826 m²g⁻¹ e poros com raio médio de 10,89Å.

6. Carvão ativado de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado por** ter a concentração de grupos ácidos de 2,4 mmol g⁻¹.

7. Uso do carvão ativado, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 5 a 6 **caracterizado por** ser como catalisador na reação de conversão do glicerol em solketal.

8. Uso de acordo com a reivindicação 7 **caracterizado pelo** catalisador estar em uma proporção de 10% em relação a massa de glicerol.

FIGURAS

Figura 1

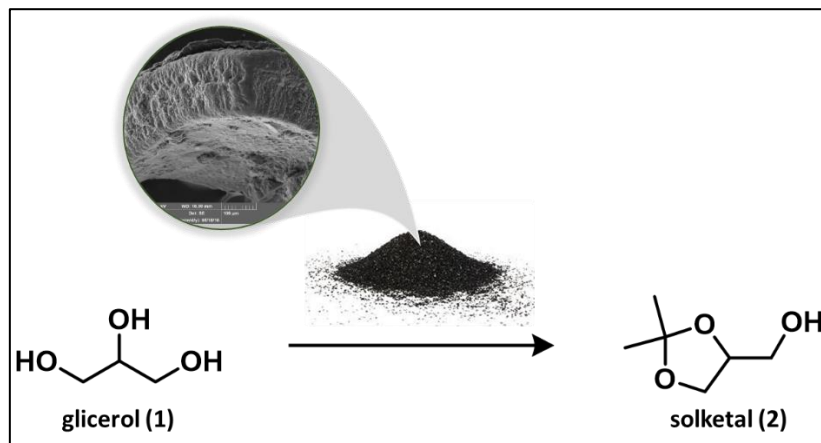


Figura 2

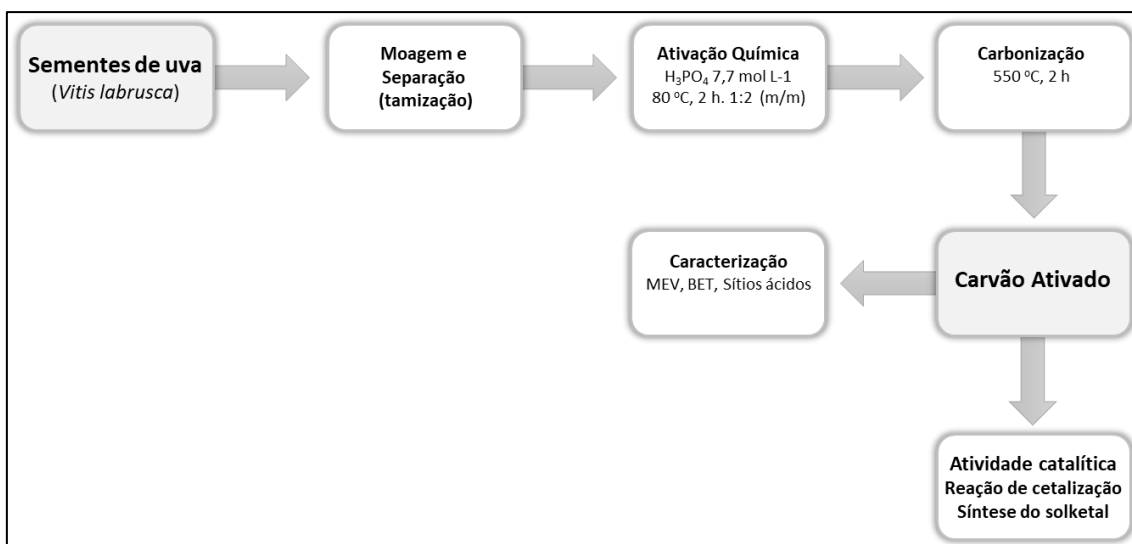


Figura 3

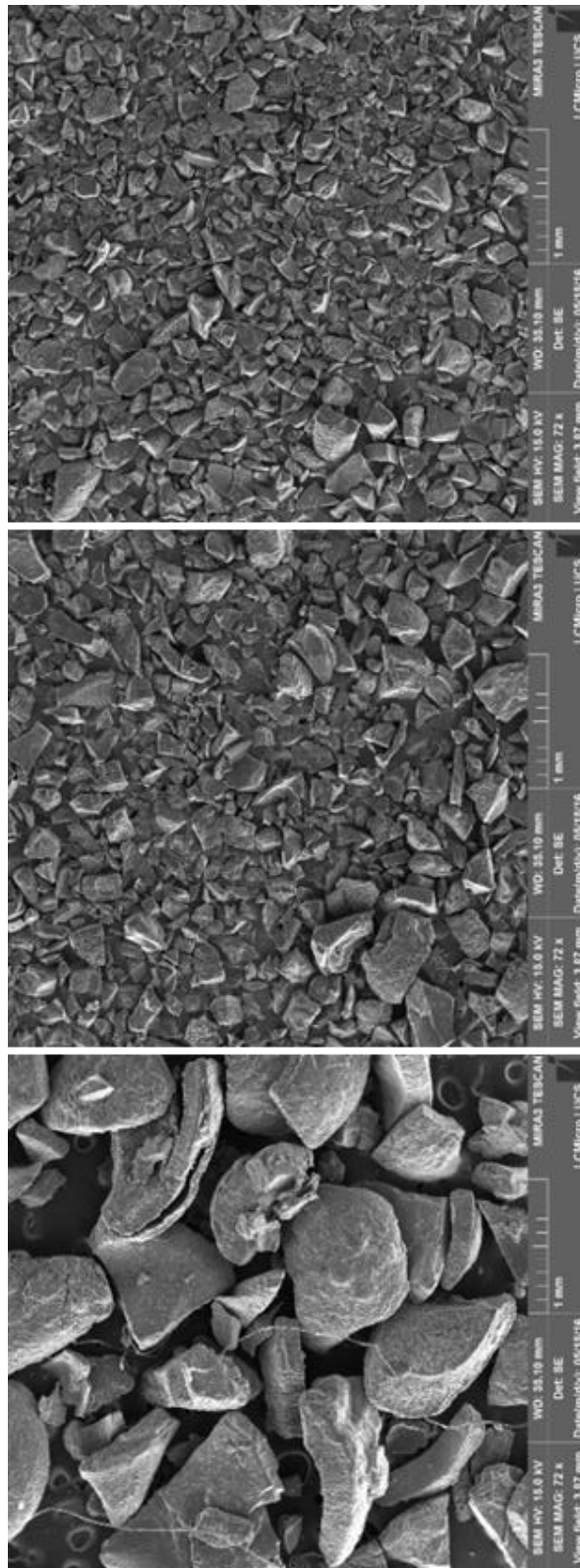


Figura 4

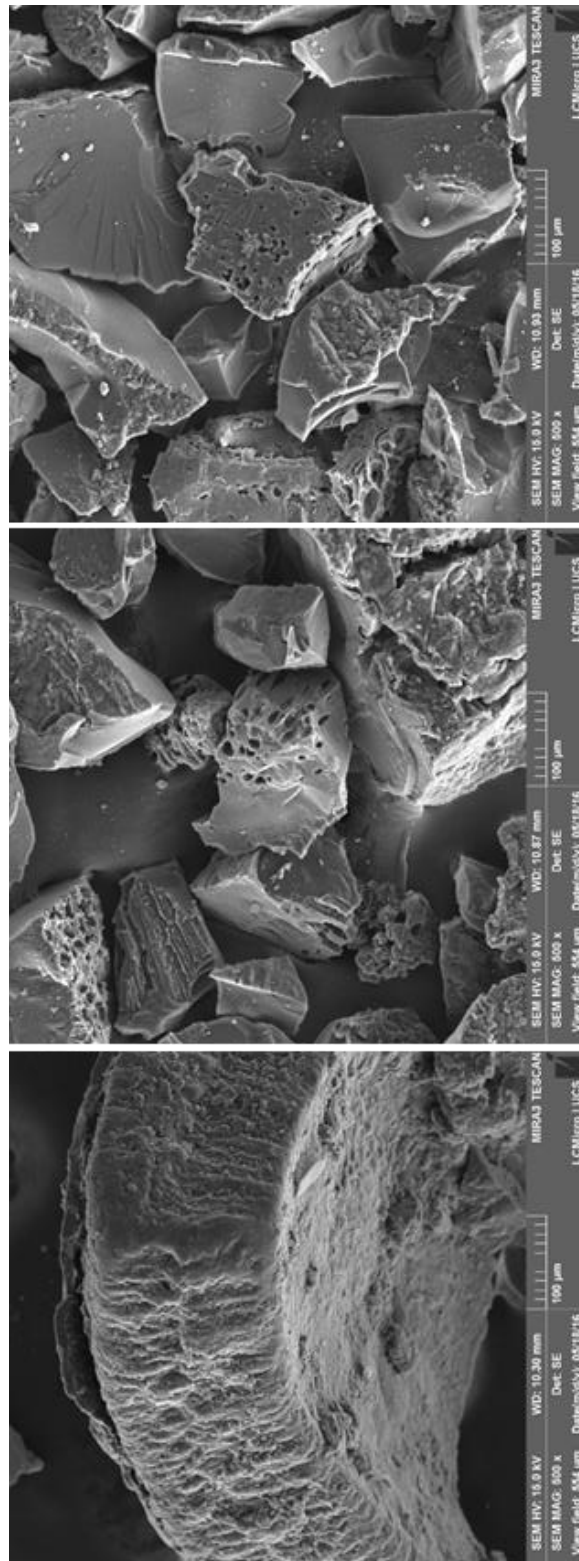


Figura 5

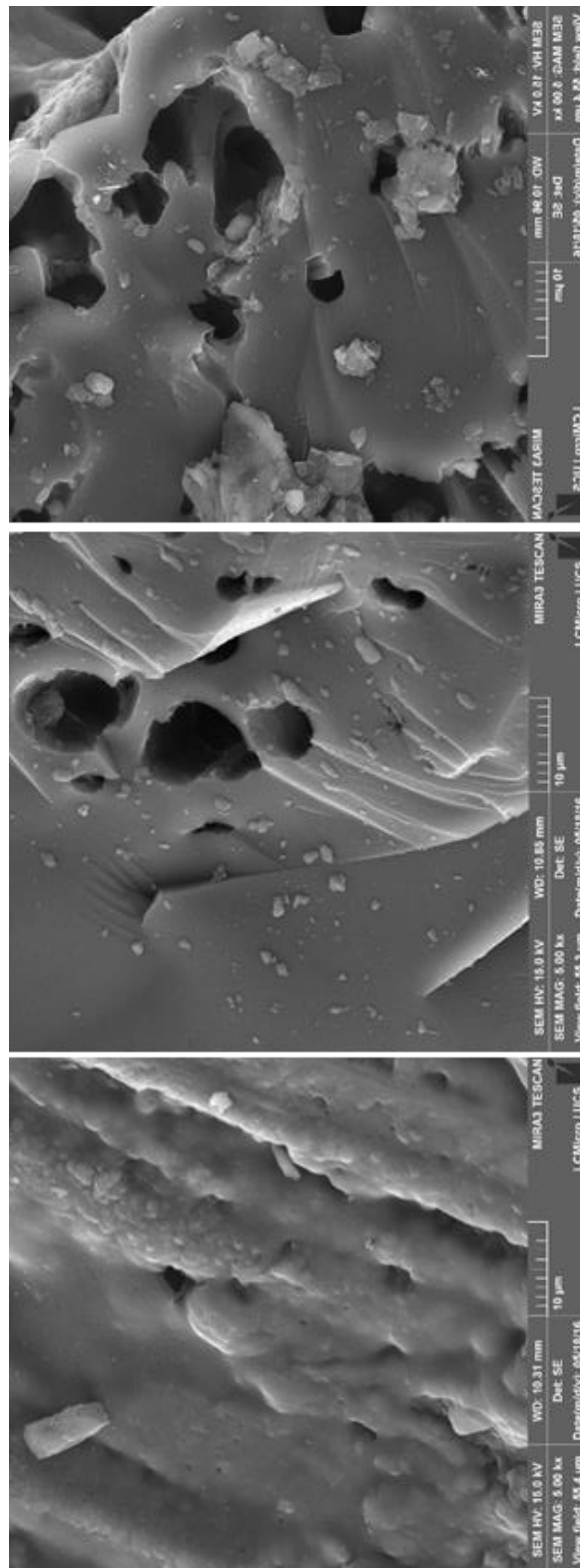


Figura 6

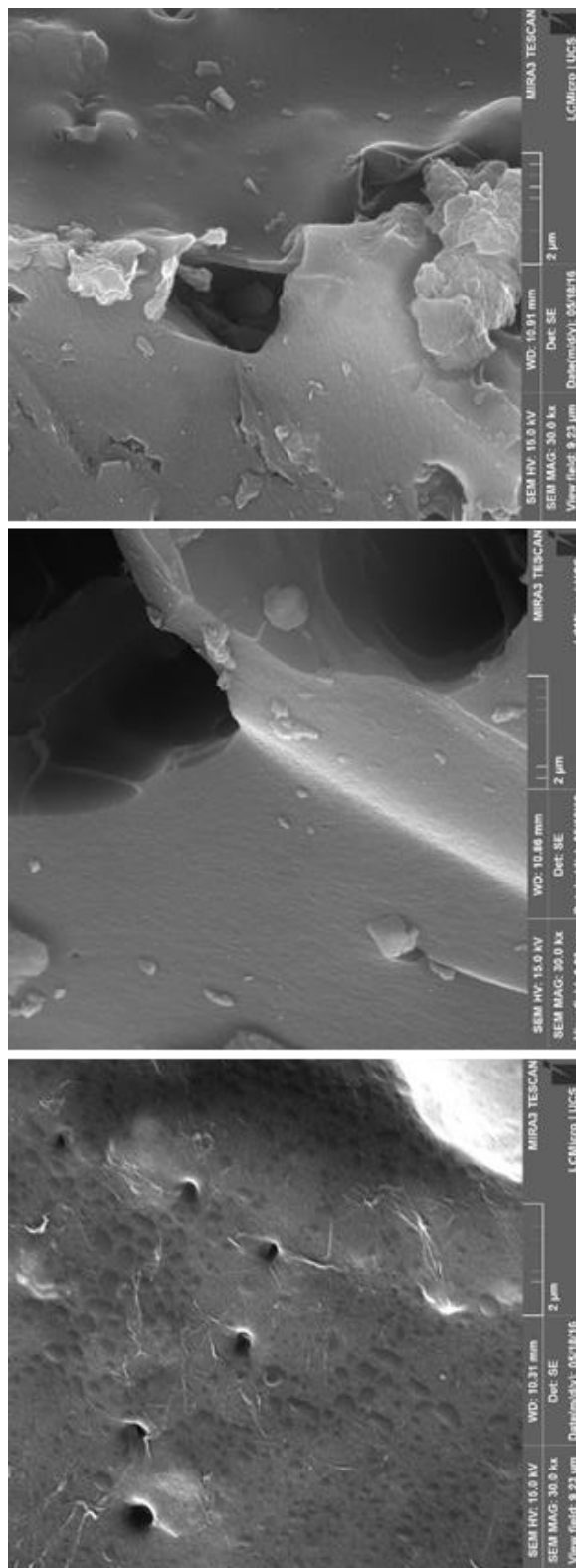


Figura 7

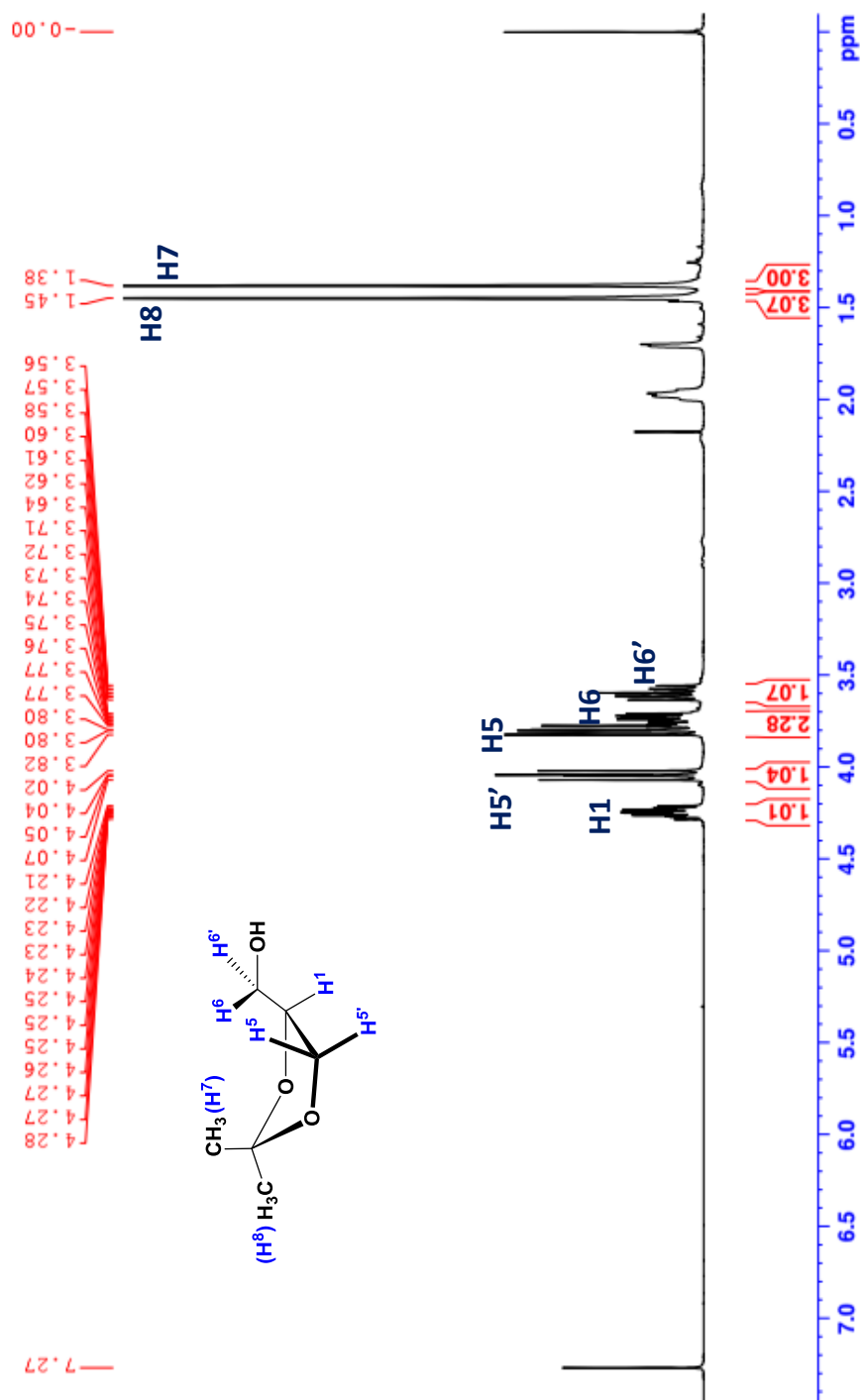


Figura 8

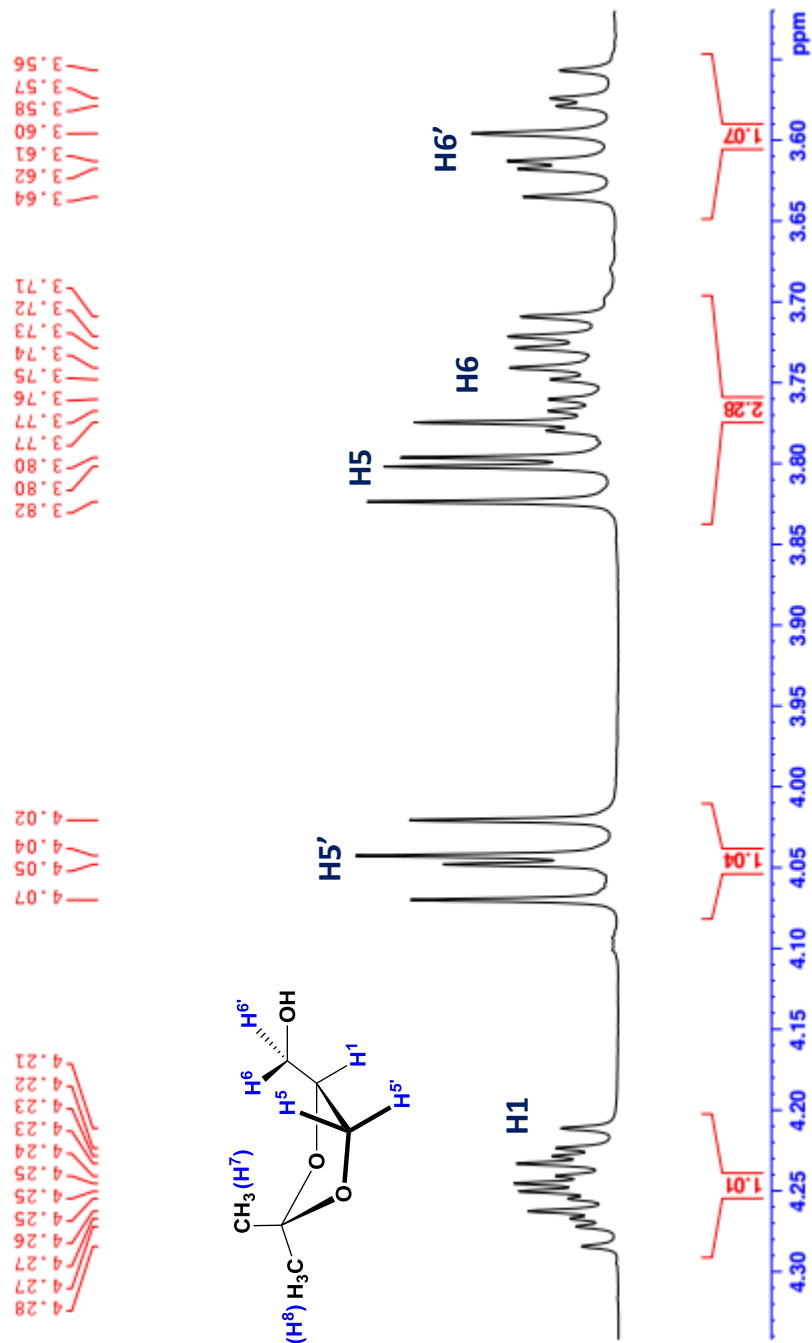


Figura 9

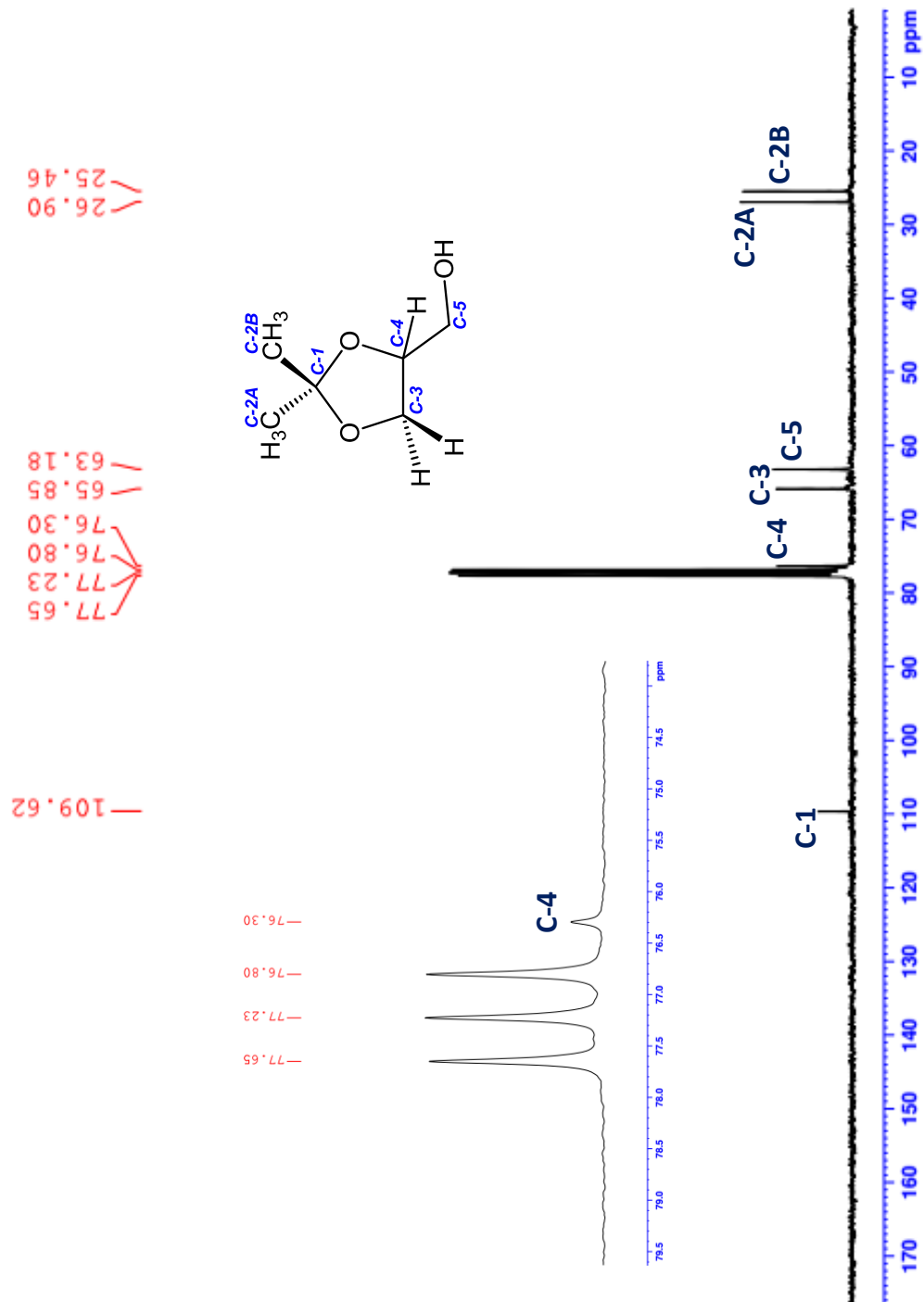


Figura 10

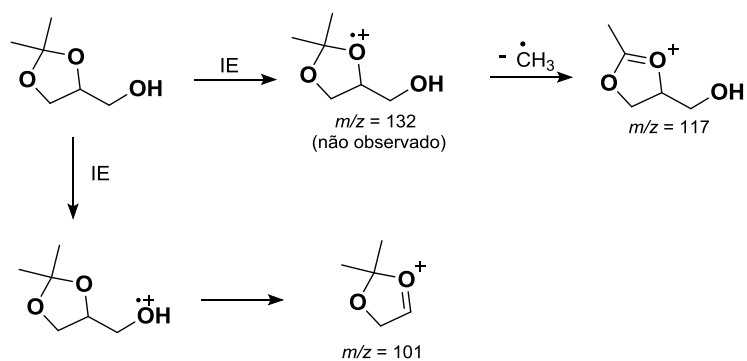
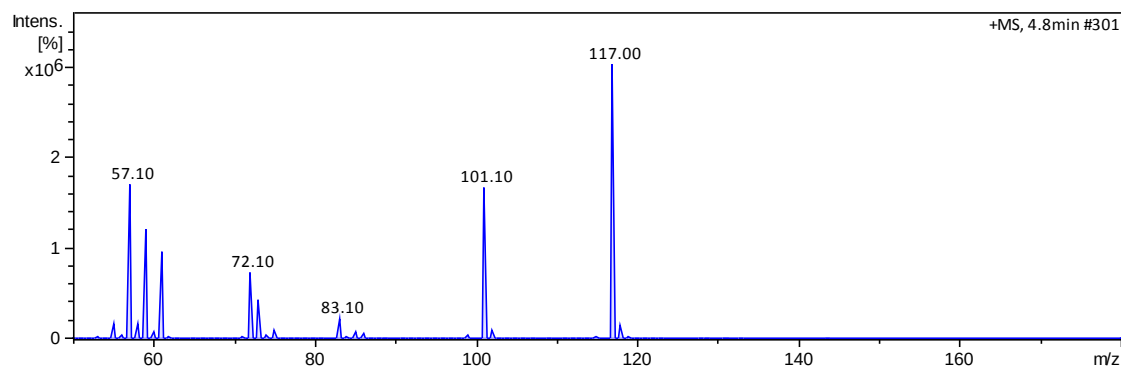


Figura 11

