



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO PARÁ-IFPA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS – PPGEMAT

CAROLINE CORRÊA DE MELO

**Uso do catalisador heterogêneo derivado da biomassa residual do caroço de açaí
(*Euterpe oleracea Mart.*) para obtenção de biodiesel.**

BELÉM

2022

CAROLINE CORRÊA DE MELO

**Uso do catalisador heterogêneo derivado da biomassa residual do caroço de açaí
(*Euterpe oleracea* Mart.) para obtenção de biodiesel.**

Dissertação apresentado ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais (PPGEMAT) no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará (IFPA), como parte do requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Materiais não metálicos.

Orientadora: Prof^a. Dra. Patrícia Teresa Souza da Luz.

BELÉM

2022

Uso do catalisador heterogêneo derivado da biomassa residual do caroço de açaí (*Euterpe oleracea Mart.*) para obtenção de biodiesel.

Dissertação apresentado ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais (PPGEMAT) no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará (IFPA), como parte do requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Materiais não metálicos.


Orientadora: Prof^ª. Dra. Patrícia Teresa Souza da Luz.

Data de apresentação: 27/12/2022


Nota: Aprovado

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Patrícia Teresa Souza da Luz
(PPGEMAT-IFPA-Orientadora)

 Documento assinado digitalmente
BRUNO APOLO MIRANDA FIGUEIRA
Data: 05/02/2024 10:31:38-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof^º. Dr. Bruno Apolo Miranda Figueira
(PPGEMAT – Membro interno)

 Documento assinado digitalmente
WALDOMIRO GOMES PASCHOAL JUNIOR
Data: 05/02/2024 12:36:18-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof^º. Dr. Waldomiro Paschoal
Jr. (PPGF - Membro
Externo)

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)

M528u Melo, Caroline Corrêa de.

Uso do catalisador heterogêneo derivado da biomassa residual do caroço de açaí (*Euterpe oleracea Mart.*) para obtenção de biodiesel / Caroline Corrêa de Melo. – Belém, 2022.
51 f.

Formato do Material: PDF

Orientadora: Prof.^a. Dr.^a Patrícia Teresa Souza da Luz. Dissertação (Mestrado - Trabalho apresentado ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais – PPGMAT, como parte do requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais. Área de concentração: Materiais não metálicos) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará – IFPA, 2022.

1. Biomassa. 2. Caroço de açaí. 3. Catálise Heterogênea. 4. Biodiesel. I. Título.

CDD: 660.2995

Dedico esse trabalho aos meus pais, Delson Reis e Suene Leraí por todo amor, dedicação e confiança creditados a mim durante toda a minha vida. Minha eterna gratidão, meus amores.

AGRADECIMENTOS

Á Deus pela força divina de ter concedido a realização de mais uma etapa da minha vida;

Ao Instituto de Educação Ciência e Tecnologia do Pará – IFPA e a todos os professores do Programa de pós graduação em Engenharia de Materiais – PPGEMAT que foram tão importantes na minha vida acadêmica e no desenvolvimento deste trabalho.

À minha orientadora, Prof.^a Dra. Patrícia Teresa Sousa da Luz, pelos ensinamentos tornaram possível a conclusão desta pesquisa.

Ao professor Dr. Leyvison Rafael Vieira da Conceição e ao Laboratório de Catálise e Oleoquímica - LCO-UFPA pela estrutura cedida para o desenvolvimento dos experimentos.

Ao professor Dr. Waldomiro Gomes Paschoal Junior pela ajuda e apoio nas caracterizações dos materiais desta pesquisa.

Ao laboratório LAPAC (UFPA) e LABNANO-AMAZON/UFPA.

Aos pesquisadores do LCO, Hiarla Cristina Lima e Matheus Arrais pelos momentos de descontração, apoio e contribuição na realização dos meus experimentos.

As pesquisadoras do LCO, Izadora Sobrinho, Ane Silva e Thaissa Ribeiro pelas dicas e ajuda durante o processo de testes do reciclo e por todo amparo dentro do laboratório.

Aos meus pais, meu irmão e cunhada e a todos os meus familiares que com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa. Vocês sempre serão responsáveis pelas minhas vitórias e conquistas

A minha amiga Ana Karoline Araújo por ter sido meu braço direito na pesquisa até nos momentos de angustias e alegres.

As minhas amigas Elane Fernanda e Pamela Gomes por todos apoio nesse processo que foi fundamental.

Aos meus colegas do LABPESQ do IFPA, Ramon Kleyton Ferreira, Victor Miguel, Bruna Reis, Laís sardinha. Por sempre estarem por perto dispostos a me ajudar dentro e fora do laboratório.

RESUMO

A catálise heterogênea surge com a proposta de desenvolver processos mais limpos, mais seguros e economicamente viáveis para produzir ésteres. Dentro desse contexto, também é incentivado à produção de catalisadores heterogêneos de baixo custo e alta atividade catalítica. Já é comum o reaproveitamento de resíduos da biomassa como matéria-prima para produção de carbonos microporosos. Neste trabalho, o caroço de Açaí (*Euterpe oleracea Mart.*), um resíduo da biomassa Amazônica proveniente do processamento de frutos do Açaí, foram carbonizados em diferentes temperaturas 600 °C, 700 °C e 800 °C em seguida por processos de funcionalização dos biocarvões realizado por sulfonação com ácido sulfúrico concentrado a 200 °C a 4 h. Os materiais foram caracterizados quanto à determinação da densidade de grupos sulfônicos, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (EDS), Adsorção-desorção de N₂ e Difração de raios-X. A eficiência catalítica do material sob as condições de reação na reação de esterificação: razão molar ácido oleico/metanol 1:20, concentração de catalisador 5%, temperatura de 120°C por 1,5 h. Obteve-se uma conversão em ésteres metílicos de 98% e mantendo-se no segundo ciclo reacional conversão de 90% mostra que o material apresenta resultados promissores para a obtenção de catalisadores heterogêneos sulfonados a partir da biomassa residual do caroço de Açaí, aplicados no processo de produção de biodiesel.

Palavras-chaves: Biomassa, Caroço de açaí, Catálise heterogênea ácida e Biodiesel.

ABSTRACT

Heterogeneous catalysis arises with the proposal to develop cleaner, safer and more economically viable processes to produce esters. Within this context, the production of heterogeneous catalysts of low cost and high catalytic activity is also encouraged. The reuse of biomass residues as raw material for the production of microporous carbons is already common. In this work, the Açai pit (*Euterpe oleracea* Mart.), an Amazonian biomass residue from the processing of Açai fruits, were carbonized at different temperatures 600 °C, 700 °C and 800 °C followed by biochar functionalization processes carried out by sulfonation with concentrated sulfuric acid at 200 °C for 4 h. The materials were characterized by determining the density of sulfonic groups, Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersion X-Ray Spectroscopy (EDS), N₂ Adsorption-Desorption and X-ray Diffraction. of the material under the reaction conditions in the esterification reaction: molar ratio oleic acid/methanol 1:20, catalyst concentration 5%, temperature 120°C for 1.5 h. A conversion in methyl esters of 98% was obtained and keeping in the second reactional cycle conversion of 90% shows that the material presents promising results for obtaining heterogeneous sulfonated catalysts from the residual biomass of the Açai seed, applied in the process of biodiesel production.

Keywords: Biomass, Acai seed, Heterogeneous acid catalysis and Biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Proposta de estruturas químicas para carbonos sulfonados obtidos de diferentes suportes de carbono funcionalizados por grupos $\text{—SO}_3\text{H}$ ou PhSO_3H .	17
Figura 2 - Esquema da formação da estrutura do carvão ativado funcionalizado com H_2SO_4 .	18
Figura 3 - Mecanismo de reação proposto para a esterificação do ácido oleico e metanol.	19
Figura 4 - (A) Palmeira do fruto do Açaí do gênero <i>Euterpe oleracea</i> Mart. (B) Carvão de Açaí após o processo de despulpamento.	21
Figura 5 - Carvões do Açaí descartados na rua da cidade de Marituba-PA.	24
Figura 6 - Síntese do biocarvão sulfonado.	25
Figura 7- Sistema de Reatores Múltiplos modelo 5000 da marca parr inst.	27
Figura 8 – Fluxograma do processo de avaliação da atividade e estabilidade dos catalisadores.	28
Figura 9 - Micrografias MEV, com ampliação de 5.00 kv, para os biocarvões em (a), (b) e (c), e seus respectivos catalisadores em (d), (e) e (f).	31
Figura 10 - Análise de EDS para os biocarvões: (a) BC600, (b) BC700 e (c) BC750.	32
Figura 11 - Análise de EDS para os catalisadores: (a) CA600, (b) CA700 e (c) CA800.	33
Figura 12 - Imagens do a) espectro de EDS do CA600 e elementar AC600.	34
Figura 13 - Espectro FT-IR para os materiais (a) biocarvões e (b) sulfonados.	35
Figura 14 - Otimização do processo de produção de biodiesel	37
Figura 15 - Isotermas de adsorção/desorção de N_2 do catalisador carbonizado em 700°C	38
Figura 16 - Reciclo do CA700 na reação de esterificação. Condições reacionais: Temperatura: 120°C ; tempo: 1,5 h; ácido oleico/metanol (1:20) e concentração de catalisador de 5%.	39
Figura 17- Micrografias MEV, com ampliação de 5.00 kv e análise de EDS.	41
Figura 18 Micrografias MEV, com ampliação de 5.00 kv e análise de EDS do reciclo.	42
Figura 19- Difractogramas das amostras biocarvão, sulfonado e o reciclo.	43

TABELAS

Tabela 1 – Conversão do processo de carbonização e densidade de $\text{—SO}_3\text{H}$ dos materiais.	29
Tabela 2 - Aplicação de catalisadores heterogêneos derivados de biomassa para produção de	

LISTA DE SIGLAS

BC600 – Biocarvão do caroço de açaí carbonizado em 600 °C

BC700 – Biocarvão do caroço de açaí carbonizado em 700 °C

BC800 – Biocarvão do caroço de açaí carbonizado em 800 °C

CA600 – Biocarvão do caroço de açaí carbonizado em 600 °C após sulfonação

CA700 – Biocarvão do caroço de açaí carbonizado em 700 °C após sulfonação

CA800 – Biocarvão do caroço de açaí carbonizado em 800 °C após sulfonação

EDS – Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

DRX - Difração de raios-X

LISTA DE SÍMBOLOS

–**SO₃H** – Grupos sulfônicos

–**COOH** – Ácido carboxílico

–**OH** – Ácido fenólico

–**PH** – Potencial Hidrogeniônico

–**mmol g⁻¹** – milimol por grama

–**NaCl** – Cloreto de sódio

– **NaOH** – Hidróxido de Sódio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 Objetivo geral.....	15
2.2 Objetivos específicos.....	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICAS	16
3.1 Carbonos sulfonados.....	16
3.2 Gestão de resíduos do açaí na Amazônia brasileira.....	19
3.3 Biodiesel.....	22
4 METODOLOGIA	24
4.1 coleta dos caroços de Açaí.....	24
4.2 Materiais e reagentes.....	24
4.3 Preparação do catalisador.....	24
4.4 Caracterização do catalisador.....	25
4.4.1 Determinação dos grupos ácidos por Titulação Boehm.....	25
4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	25
4.4.3 Adsorção-desorção de Nitrogênio	26
4.4.4 Difração de raios-X	26
4.5 Teste catalítico de esterificação.....	26
4.6 Reciclo do catalisador.....	27
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
5.1 Influência da temperatura de carbonização na estrutura e composição.....	30
5.2 Estudo comparativo de catalisadores heterogêneos derivados da biomassa para produção de biodiesel.....	34
5.3 Espectroscopia na região do infravermelho.....	35
5.3 Otimização do processo de produção de biodiesel.....	36

5.4 Isotermas Adsorção-dessorção de Nitrogênio.....	37
5.5 Reciclo do catalisador.....	39
5.6 Caracterização do catalisador após o reciclo.....	40
5.7 Difração de raios-X	42
6 CONCLUSÃO.....	44
REFERÊNCIAS.....	45

1 INTRODUÇÃO

O esgotamento dos combustíveis fósseis e seus impactos negativos sobre a ambiente têm sido determinantes para que pesquisadores encontrem novos e fontes renováveis que podem ser aplicadas diretamente ou convertidas em combustíveis. Porém ainda é inegável que o petróleo é uma das maiores fontes de energia fóssil, e derivado deste, o óleo diesel é um dos mais essenciais (FREITAS *et al.*, 2022). O óleo diesel é usado por transportes urbanos, ônibus, trens, geradores elétricos, áreas de fabricação e tem uma utilidade fundamental na economia de fabricação de uma nação (EL-ARABY *et al.*, 2018). O processo de obtenção de biodiesel pode ocorrer por reações de esterificação e transesterificação de qualquer triglicerídeo com um álcool de cadeia curta na presença de catalisadores homogêneo ou heterogêneo (PEREIRA *et al.*, 2019).

Por ser biodegradável, o biodiesel apresenta algumas outras vantagens como miscibilidade em diesel derivado de petróleo, menor toxicidade e efeito estufa emissões de gases do que o diesel derivado do petróleo, alto ponto de fulgor e cetano número, e modificações desnecessárias para uso em motores de combustão interna motores (PULLEN *et al.*, 2014). No Brasil, em 2021, estima-se que o produto agregou 30,8 bilhões de reais, o que nos dá aproximadamente 2% do PIB (Produto Interno Bruto) do país (ZAFALON, 2022).

Os catalisadores ácidos sólidos à base de carbono têm atraído muita atenção pelo seu baixo custo de preparação, alta atividade e sustentável. Vários precursores, como o milho sabugo, sementes de açaí e bambu, são um condimento tradicional e amplamente cultivado em muitos países. No estado do Pará (PA) é o produtor primário do açaí, atingindo 151.793 t em 2019, representando 68,2% da produção nacional (CONCEIÇÃO *et al.*, 2022). Da matéria-prima que não podem ser utilizados de forma eficaz, resultando em um grande desperdício de recursos naturais e poluição ambiental. Assim, reaproveitar os resíduos do caroço de açaí para preparar produtos de alto valor agregado é de grande importância para o desenvolvimento sustentável de um ambiente ecológico.

Os catalisadores sólidos ácidos mais usados são os óxidos inorgânicos, resinas Amberlyst-15 e Nafion e materiais de carbono (ARAÚJO *et al.*, 2018). Os óxidos inorgânicos têm a desvantagem da baixa densidade dos sítios ácidos impedindo o alcance de uma elevada atividade catalítica em vários ciclos reacionais; já as resinas ácidas, apesar de possuírem abundantes grupos funcionais, são mais caras e têm baixa estabilidade térmica. O uso de ambos se torna limitado em reações catalíticas em razão da fácil desativação dos sítios ativos e

limitações no processo de difusão de reagentes e produtos (FU *et al.*, 2012; SANTOS *et al.*, 2015; KONWAR *et al.*, 2016).

Assim, serviram de parâmetros para o desenvolvimento desta pesquisa a dissertação da (CORRÊA *et al.*, 2022) que avaliou o desempenho do catalisador derivado do processamento do resíduo agroindustrial casca de murumuru na reação de esterificação, o mesmo carbonizado a 750 °C e alcançou a conversão de 98,37% depois de 1,5 h. de reação, usando 5% em massa de catalisador. Em outro estudo, desenvolvido por Araújo *et al.* (2018) foi usado o resíduo da biomassa Amazônica brasileira, o caroço de açaí (*Euterpe oleracea Mart.*) como catalisador sólido ácido na reação de esterificação. A eficiência catalítica do material foi comprovada sob as condições de reação: razão molar ácido oleico/metanol 1:12, concentração de catalisador 5%, temperatura de 100°C por 1 h, obtendo-se uma conversão em ésteres metílicos de 93% com o uso do catalisador. De acordo com o trabalho desenvolvido por Wei e Jinke (2022), o resíduo agrícola casca de alho (GP) foi empregado para sintetizar um catalisador sólido à base de carbono catalisador ácido, que, por sua vez, tem sido utilizado para catalisar a esterificação do ácido oleico com metanol para produção de biodiesel. Vários catalisadores à base de GP foram sintetizados por carbonização parcial em diferentes temperaturas: 300 °C, 350 °C, 400 °C e 450 °C. Seguida de sulfonação a 105°C por 120 min, e caracterizada por meio de várias técnicas. O catalisador carbonizado a 350 °C apresentou densidade de sítios ácidos a de 1,24 mmol g⁻¹, correspondendo ao máximo conversão de ácido oleico de 96,3%.

Diante do cenário promissor da aplicação de catalisadores heterogêneos derivados de biomassa residual e comumente encontrados na literatura acerca da utilização desse resíduo para a síntese de catalisador de carvão sulfonado aplicado em reações de esterificação (CORRÊA *et al.*, 2020) e transesterificação de óleos ácidos (BASTOS *et al.*, 2020) para a produção de biodiesel. Por conseguinte este trabalho estudou a utilização de catalisadores heterogêneos baseados em biocarvões sulfonados empregando elevadas temperaturas de carbonização. Com isso espera-se obter materiais de baixo custo com alto desempenho em catálise e contribuir para o reaproveitamento do resíduo de biomassa da Amazônia.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Produzir biocombustível via reação de esterificação utilizando catalisadores heterogêneos ácidos obtidos a partir do resíduo do caroço de açaí.

2.2 Objetivos específicos

- Obter carvão ativado a partir do caroço de Açaí em diferentes temperaturas de carbonização e avaliar a influência do método de tratamento no desenvolvimento da porosidade do material CA700;
- Funcionalizar os materiais com grupos sulfônicos;
- Avaliar o desempenho dos catalisadores na reação de esterificação do ácido oleico com o metanol;
- Otimizar os parâmetros de temperatura, tempo, concentração de catalisador e razão molar de reação;
- Caracterizar por determinação da densidade de grupos sulfônicos, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (EDS), Adsorção-desorção de N₂ e Difração de raios-X.
- Avaliar a estabilidade catalítica dos materiais sulfonados nos ciclos reacionais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICAS

3.1 Carbonos sulfonados

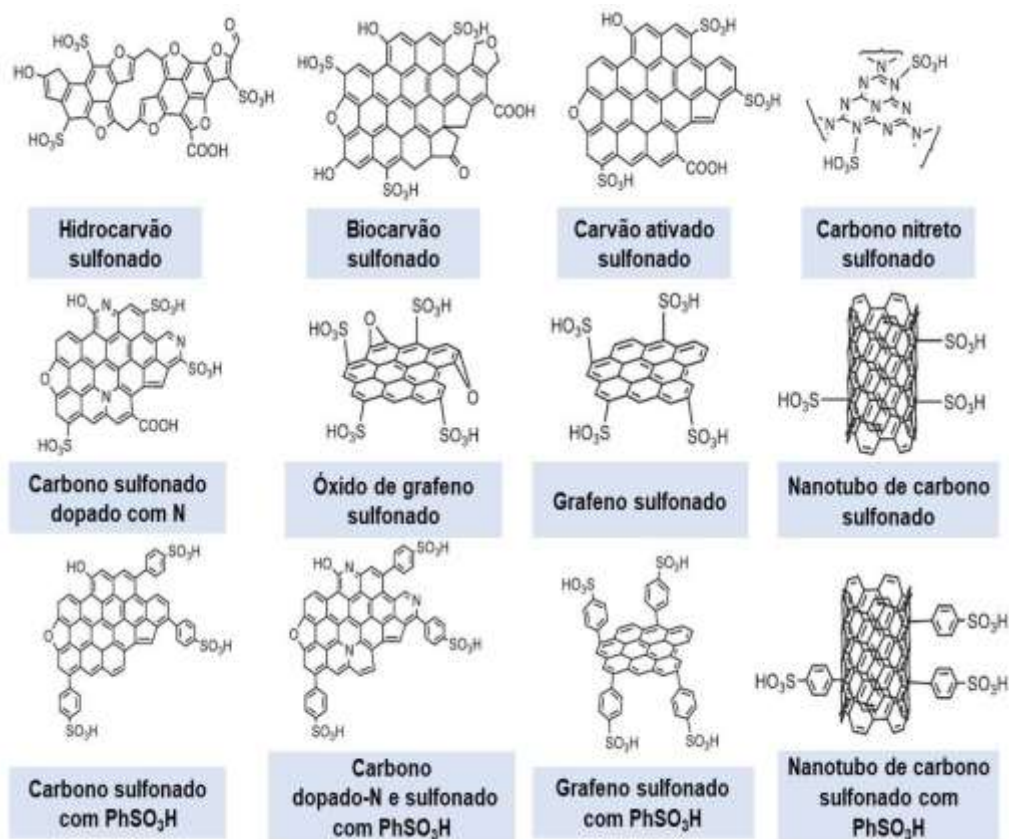
As propriedades catalíticas do carbono sulfonado são próximas às do carbono sulfúrico concentrado ácido. A característica ácida se deve à presença em sua superfície de três grupos ácidos principais com diferentes forças: ácido carboxílico ($-\text{COOH}$), ácido fenólico ($-\text{OH}$) e ácido sulfônico ($-\text{SO}_3\text{H}$). Carbonos sulfonados diferem de outros catalisadores ácidos pela presença de outro ácido grupo em sua superfície. Esses materiais podem incorporar moléculas hidrofílicas, como água, em sua superfície devido à presença de grupos hidrofílicos ($-\text{COOH}$ e $-\text{OH}$). Assim, os reagentes de reação têm fácil acesso ao grupo sulfônico, responsável pela atividade catalítica, aumentando as taxas de reação, mesmo em materiais com uma pequena área de superfície.

No entanto, grupos hidrofílicos podem impedir o acesso de moléculas hidrofóbicas ao volume, de modo que as reações geralmente ocorrem na superfície do catalisador, diminuindo a atividade catalítica. O desenvolvimento da área de superfície pode contornar este problema, mantendo a hidrofobicidade na superfície do catalisador (CHUELUECHA, N. 2016, KONWAR LJ 2016, SU F, GUO Y. 2014, KITANO M 2009). Propriedades como porosidade, estabilidade e superfície química facilmente ajustáveis, tornam os carvões sulfonados favoráveis à sua aplicação como catalisador em transformações catalíticas (SHARGHI *et al.*, 2014).

Segundo Araújo (2022) O sucesso dos materiais de carbono sulfonados em reações catalíticas depende da área superficial e da densidade dos grupos ácidos. No entanto os ácidos sólidos derivados do biocarvão e hidrocarvão tem baixa área superficial e consequentemente baixa porosidade. Desse modo o desempenho catalítico desses materiais depende exclusivamente da densidade dos grupos ácidos ($-\text{SO}_3\text{H}$). No caso de materiais de carbono mesoporoso, a criação de mesoporos tem efeito positivo na estabilidade de grupos ácidos e consequentemente na atividade catalítica (ZHANG *et al.*, 2019).

Carbonos ácidos contendo grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ foram obtidos a partir de uma ampla gama de precursores de carbono, destaque para materiais semicarbonizados (biocarvão e hidrocarvão) e carbonos estruturados. Estes são os materiais na figura 1 de carbono sulfonado mais conhecidos por reunir as vantagens de fácil sulfonação, baixo custo do material e superfície química com elevada densidade de sítios ácidos (LIU *et al.*, 2020).

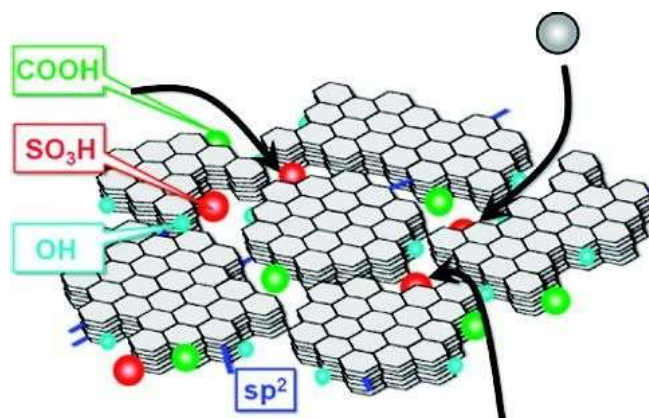
Figura 1- Proposta de estruturas químicas para carbonos sulfonados obtidos de diferentes suportes de carbono funcionalizados por grupos $\text{—SO}_3\text{H}$ ou PhSO_3H .



Fonte: ARAÚJO, 2022.

A Figura 2 ilustra a possível superfície do material de carbono após o processo de carbonização, seguido da oxidação com H_2SO_4 , os principais grupos presentes na superfície são os grupos: hidróxido (—OH), carboxílico (—COOH) e sulfônico ($\text{—SO}_3\text{H}$). Esses grupos são divididos em dois subgrupos: o primeiro, composto por —OH e —COOH é considerado fraco; e o segundo composto pelo grupo $\text{—SO}_3\text{H}$ é chamado de forte. Este último sítio catalítico tem grande influência nas reações em fase líquida catalisadas por ácidos, devido à disponibilidade do próton suscetível ao ataque catalítico (LOU *et al.*, 2008, KONWAR *et al.*, 2014).

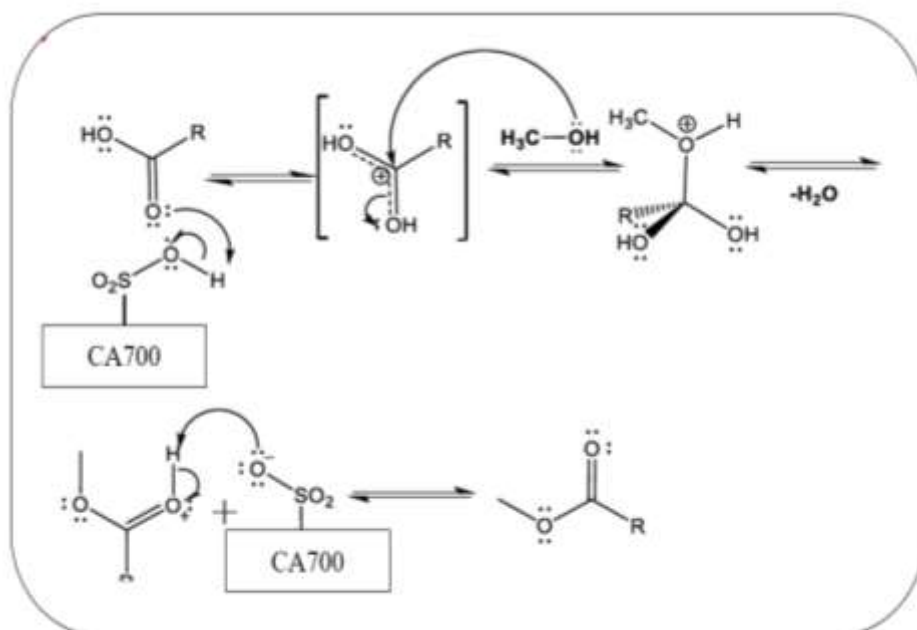
Figura 2 - Esquema da formação da estrutura do carvão ativado funcionalizado com H_2SO_4 .



Fonte: NAKAJIMA e HARA, 2012 (Imagem usada sem modificação).

A reação de esterificação ocorre entre um ácido orgânico e um álcool, formando ésteres e água, na presença de um catalisador ácido. A esterificação é uma reação nucleofílica de substituição do grupo acila. O catalisador protona o oxigênio do grupo carbonila, tornando o ácido carboxílico mais reativo ao ataque nucleofílico do álcool. No fim do mecanismo, o grupo OH sai e um próton regenera o catalisador. Na figura 3 representa o mecanismo da reação de esterificação catalisada por biocarvão sulfonado, na reação de transesterificação ocorre de forma semelhante à reação de esterificação. No entanto, a estequiometria da reação é diferente (ARAÚJO *et al.*, 2022). Já os catalisadores têm a função de diminuir a energia de ativação da reação, aumentando assim a velocidade da reação e o desempenho do carbono sulfonado está diretamente ligado à presença de grupos sulfônicos, responsáveis pela atividade catalítica, sua disponibilidade na superfície do material e facilidade de acesso dos reagentes. Entretanto, outros parâmetros de síntese do biodiesel também interferem no resultado final, com a dessorção do monoéster, a superfície do catalisador fica livre para participar dos próximos ciclos catalíticos (IBRAHIM, S.F. *et al.*, 2020).

Figura 3 - Mecanismo de reação proposto para a esterificação do ácido oleico e metanol.



Fonte: ARAÚJO, 2022 (com adaptação).

3.2 Gestão de resíduos do açaí na Amazônia brasileira

A biodiversidade brasileira é notável, especialmente na floresta amazônica. (FERNANDES, G. W *et al.*, 2017). No entanto, a região amazônica carece de infraestrutura e saneamento básico, e a maioria das cidades a região norte não tem coleta de lixo adequada e sistemas de gestão. Do ponto de vista ambiental, resíduos agroindustriais podem ser uma matéria-prima potencial para a bioenergia produção porque é renovável e abundante, e não é um fonte de alimento. Também é capaz de conter as drásticas mudanças climáticas atribuída a uma dependência excessiva de combustíveis fósseis. produção de combustíveis renováveis a partir de biomassa pode ser realizada usando diferentes rotas tecnológicas. (PRADO *et al.*; 2016; DEEPANRAJ, *et al.*; 2017).

Em 2019, produção no Estado do Pará (PA) de açaí atingiu 151.793 t em 2019, representando 68,2% da produção nacional. O restante da produção de açaí é obtidos dos Estados do Amazonas (19,7%), Maranhão (7,9%), Acre (2,1%), Amapá (1,4%), Rondônia e Roraima (0,7%). No município - cidade de Belém, PA, cerca de 370 t de açaí são vendidas diariamente, gerando enormes quantidades de resíduos de biomassa, constituídos essencialmente por sementes (IBGE, 2020). A semente de açaí corresponde a 85,0% do peso

total do fruto. Dentro adição, contém cerca de 65% de carbono fixo em sua composição, composto por lignina, celulose e hemicelulose. Vários estudos com foco na sua valorização foram realizados, incluindo: energia produção e tratamento de águas residuais; a produção de biocarvão para condicionamento do solo; seu uso como material para construção civil e móveis; e para a síntese de catalisador sulfonado para reações de esterificação (CONCEIÇÃO *et al.*; 2022).

No Brasil, nenhum tratamento ou destinação adequada é conveniente para resíduos agroindustriais. Parte desse lixo é vendido para alvenaria ou produção de composto, mas quanto maior parte é um desafio. Desta forma, uma lei brasileira recente estabeleceu a Política Nacional de Biocombustíveis, conhecida como RenovaBio, como parte integrante parte da política energética do país. Isso visa aumentar a uso da bioenergia na matriz energética, ao mesmo tempo em que contribui para uma compensação adequada de eficiência energética e gases de efeito estufa (GHG) mitigação (RenovaBio, 2017). A União Européia aprovou a Diretiva UE 2018/2001, estabelecendo uma energia renovável obrigatória consumo de pelo menos 32% da energia total até 2030 (DIRECTIVE 2018/2001). Com a aprovação de leis nacionais e internacionais, aumentando atenção está sendo dada à produção de energia renovável combustíveis a partir de biomassa como rota tecnológica alternativa para produção de bioenergia (SCHUBERT, T. 2020).

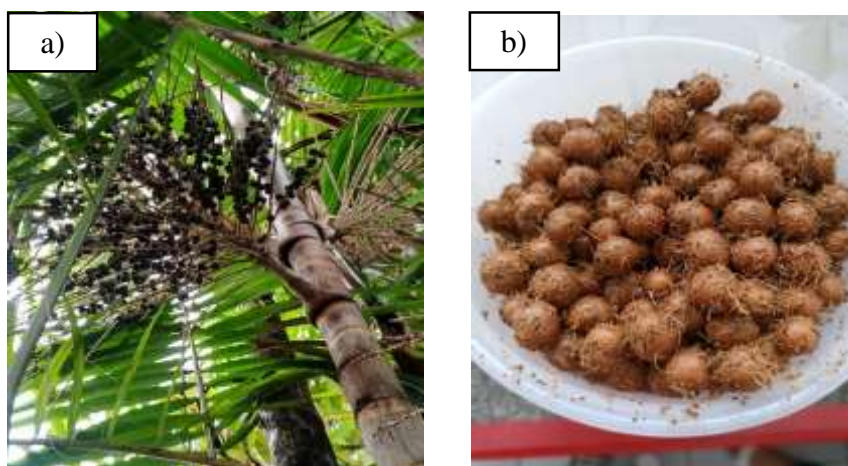
Logo, o desperdício de frutas é uma promessa biomassa lignocelulósica, cuja conversão permite a produção de açúcares redutores, bioetanol, ácidos orgânicos, compostos bioativos, e também biogás derivado de digestão (AD). Uma rota tecnológica para o destino de resíduos industriais sólidos e líquidos poderiam contribuir para a redução da pegada de carbono da indústria do açaí no Brasil (CHEAH *et al.*, 2020).

Vale ressaltar que o aproveitamento do resíduo é viável pelo baixo custo, o que tem aumentado o interesse por sua aplicação. Além disso, o seu emprego contribui para diminuir os impactos ambientais negativos causados pelo descarte, muitas vezes indiscriminados, desses resíduos no meio ambiente. E por fim e não menos importante, os resíduos da biomassa são fonte de carvão ativado eficazes na substituição ao carvão mineral de polpa de frutos amazônicos, que tem dificuldade em destinar seus resíduos (ROGEZ, 2000 ; SOUZA, 2014).

Um caminho considerado viável é usá-lo como matéria-prima para a produção de carvão ativado. Diante da possibilidade do emprego de uma vasta gama de resíduos da biomassa, a primeira etapa envolvida consiste na escolha da matéria-prima. Nesse caso, alguns fatores devem ser considerados, tais como o alto teor de carbono, baixo resíduos de impurezas e fácil disponibilidade (CRUZ, 2010).

O caroço de Açaí é um material orgânico rico em carbono, o que o torna atrativo como matéria-prima para a produção do carvão ativado. De acordo com análise elementar realizado por SANTOS, 2011, ele é constituído majoritariamente de C (46,04% em peso), H (6,77% em peso), O (38,3% em peso) e N (7,99% em peso) e tem teor de resíduos de impurezas de 1,39% em peso. Outro fator importante é a abundância da matéria-prima na região Amazônica, pois segundo o IBGE (2016), A palmeira do fruto do Açaí é conhecida como açazeiro (Figura 4a) e considerada a espécie mais importante do gênero (*Euterpe oleracea* Mart.). Dentre as dez espécies registradas no Brasil, sete estão presentes na Amazônia. Seus frutos destacam-se como a parte mais importante economicamente. Estima-se que de 5 a 15% do fruto do Açaí é utilizado na preparação de alimentos e bebidas, restando somente seus caroços, que são resíduos ainda pouco estudados quanto ao seu aproveitamento industrial (EMBRAPA, 2016).

Figura 4 - (A) Palmeira do fruto do Açaí do gênero *Euterpe oleracea* Mart. (B) Caroço de Açaí após o processo de despulpamento.



Fonte: Autora.

Obedecendo aos critérios de um resíduo rico em carbono e abundância, o caroço de Açaí é uma potencial fonte renovável e alternativa para substituir os tradicionais precursores na produção do carvão ativado, além do mais o seu reaproveitamento contribuirá para reduzir os problemas de armazenamento e descarte do grande volume de resíduos gerados da cadeia produtiva dessa palmeira.

3.3 Biodiesel

Na diminuição de recursos minerais não renováveis, como petróleo e cada vez mais poluente ambiental, o desenvolvimento de novos combustíveis verdes e renováveis tornaram-se uma questão de preocupação generalizada (THUSHARI *et al.*, 2020). O biodiesel é um dos substitutos mais promissores para o diesel tradicional de base fóssil, com características de biodegradabilidade, baixa emissão de poluentes, uma ampla gama de fontes de matérias-primas e alta número de cetano (FARROKHEH *et al.*, 2021). Quimicamente, o biodiesel é um combustível líquido composto por ésteres alquílicos de ácidos graxos (FAAEs) produzidos por esterificação ou transesterificação de óleos renováveis com álcoois de cadeia curta sob a ação de um catalisador. Seleção de um catalisador apropriado é fundamental na produção de biodiesel (KAZEMIFARD, 2019). Numerosos catalisadores, incluindo ácidos homogêneos e bases, ácidos e bases sólidos e enzimas biológicas, pode ser empregado.

Dentre os biocombustíveis se destaca o biodiesel por apresentar vantagens sobre o diesel de petróleo, por ser renovável, por reduzir as emissões dos gases poluentes, além de ser biodegradável e atóxico, uma vez que está livre de compostos sulfurados e aromáticos. Do mesmo modo, seu uso é benéfico para a sociedade, pois gera a revitalização rural, a criação de novos postos de trabalho, tanto na agricultura quanto na indústria e a redução do aquecimento global (LOURENÇO *et al.*, 2021).

Em 2005, foi aprovada a Lei 11.097 que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira estabelecendo porcentagens de biodiesel ao diesel. Em 2008, ocorreu a adição obrigatória de 2% (B2) de biodiesel ao óleo diesel. Já em 2010 essa proporção aumentou para 5% (B5) que passou para 10% em 2018 (B10) e 11% em 2019. Essa porcentagem aumentará 1% a cada ano subsequente até atingir 15% em 2023. Este último aumento pode levar a uma expansão da demanda de biodiesel para 9 bilhões de litros em 2024 (RODRIGUES *et al.*, 2021).

De acordo com a Lei supracitada, o biodiesel é classificado como um combustível proveniente de fontes renováveis e biodegradáveis, utilizado em motores a combustão interna com ignição por compressão, capaz de substituir parcial ou totalmente os combustíveis de origem fóssil (ANP, 2021). Estudos reportam que o biodiesel é considerado um combustível natural por ser constituído de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos de cadeia longa derivados de óleos vegetais ou gorduras animais. Esse biocombustível é comumente utilizado em motores de ciclo-diesel, sendo desnecessárias

modificações no motor. Ademais, o biodiesel pode ser usado puro a 100% (B100), em uma mistura com o diesel do petróleo (BX, sendo X superior a 5%) ou até mesmo como aditivo em baixa proporção de 1 a 5% (LOURENÇO *et al.*, 2021).

As rotas de esterificação e transesterificação são as mais utilizadas na síntese de biodiesel, podendo utilizar catalisadores homogêneos ou heterogêneos. Na produção convencional de biodiesel os catalisadores homogêneos são os mais utilizados, porém algumas desvantagens precisam ser superadas, a exemplo da difícil remoção do catalisador do meio reacional e da sua impossibilidade de reutilização. Para isso têm sido estudados e desenvolvidos catalisadores heterogêneos, por serem facilmente recuperados e separados do produto final, capazes de reduzir etapas de lavagens e com possibilidade de serem reutilizados (DANTAS *et al.*, 2020). Além disso, quando o catalisador sólido entra em contato com os reagentes e precursores, promove a redução da energia de barreira e o aumento da transferência de massa entre reagentes, de forma a promover maior sinergia reacional (DANTAS *et al.*, 2021).

Uma das alternativas é a utilização desse resíduo na produção de biodiesel o que diminuiria o problema de descarte, agregaria valor ao resíduo e possibilitaria a qualquer região, independentemente de seu desempenho na agricultura, se tornar produtora de biodiesel (SOUSA *et al.*, 2021; DANTAS *et al.*, 2021). Apesar de existir diferentes métodos de obtenção do biodiesel, os processos de esterificação e transesterificação, quando controlados seus parâmetros reacionais, se sobressaem aos demais métodos no que diz respeito a maior taxa de conversão em um menor tempo de reação (SOMBOON *et al.*, 2022).

4 METODOLOGIA

4.1 coleta dos caroços de Açaí

Os caroços do Açaí foram coletados nas ruas da cidade de Marituba, situada no estado do Pará. Em seguida foram secos em estufa em 48 h para remover umidade em uma temperatura de 115°C antes de serem trituradas.

Figura 5 - Caroços do Açaí descartados na rua da cidade de Marituba-PA.



Fonte: Autora.

4.2 Materiais e reagentes

No processo de sulfonação utilizou-se ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 98%, êxodo®). Para a reação de esterificação foi utilizado metanol (CH_4O , 99,8%, AC®) e ácido oleico ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$, AC®), e titulações o Hidróxido de sódio (NaOH , Vetec®).

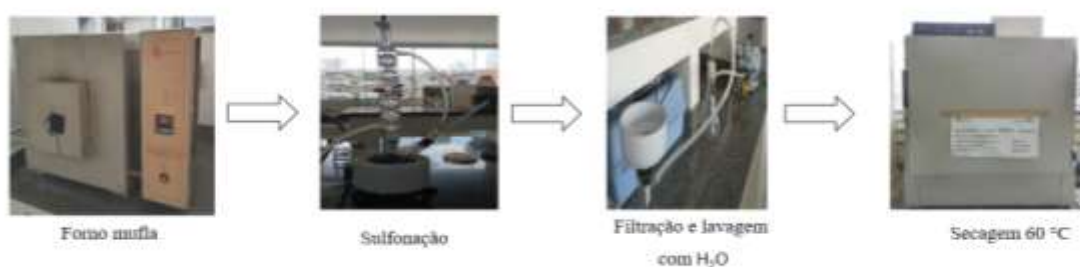
4.3 Preparação do catalisador

O material resultante da trituração dos caroços de Açaí pelo moinho de facas foi colocado em cadinhos de porcelanas para tratamento térmico nas temperaturas 600 °C, 700 °C e 800 °C por 1 h em um forno mufla. Os biocarvões obtidos das diferentes temperaturas de carbonização foram denominados de BC600, BC700 e BC800, respectivamente. Após a carbonização, os materiais foram macerados em almofariz para obtenção de pó finamente dividido.

Em seguida, os biocarvões foram funcionalizados por meio de processo de sulfonação com ácido sulfúrico concentrado usando razão sólido-ácido 1:10 (1g de biocarvão para cada 10 mL de (H_2SO_4), em balão de fundo chato e chapa aquecedora sob agitação constante à temperatura de 200°C e tempo de 4 h, em sistema de refluxo. Após a etapa de sulfonação, a

mistura reacional foi resfriada a temperatura ambiente e o sólido foi filtrado à vácuo, lavado com água destilada até o pH próximo de 7 e seco em estufa à temperatura 60 °C por 24 h, obtendo-se catalisadores de biocarvão sulfonados denominados de CA600, CA700 e CA800, em que a numeração se refere à temperatura de carbonização.

Figura 6 - Síntese do biocarvão sulfonado.



Fonte: Autora.

4.4 Caracterização do catalisador

4.4.1 Determinação dos grupos ácidos por Titulação Boehm

A densidade de grupos sulfônicos foi determinada por titulação ácido-base, de acordo com o método proposto por Ning e Niu (2017), com pequenas adaptações. A massa de 0,05 g do material foi adicionada em 15 mL de solução padrão de NaCl 2,0 mol L⁻¹, mantida em banho ultrassônico por 30 min. Após, a suspensão foi filtrada para separação do sólido e o filtrado foi titulado com solução padrão de NaOH 0,02 mol L⁻¹, utilizando-se fenolftaleína como indicador. O cálculo da densidade de grupos sulfônicos se deu de acordo com a equação

$$(1) \ C(-SO_3H) \frac{COH^- \cdot \Delta V}{m}$$

Onde: $C(-SO_3H)$ é a densidade de grupos sulfônicos em mmol g⁻¹; COH^- é a concentração da solução padrão de NaOH em mol L⁻¹; ΔV é o volume de NaOH gasto na titulação em mL; e m é a massa da amostra em g.

4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise morfológica dos biocarvões e dos catalisadores foi realizada pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando um microscópio de alta resolução modelo LEO Model 1450 VP, operado com tensão de aceleração de 20 kV. A caracterização quanto à composição química se deu por Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia

(EDS), em equipamento de Sistema de micro-análise, modelo AZTec Energy X-Act, com resolução de 129 eV, da marca Oxford.

4.4.3 Adsorção-desorção de Nitrogênio

A área superficial, volume e distribuição de poros foram avaliados pelas isotermas de adsorção-desorção de Nitrogênio à temperatura de -196°C , em um analisador volumétrico modelo ASAP 2020 fabricado pela Micromeritics, Inc. Todas as amostras foram tratadas termicamente a 200°C por 2 h antes das medições de adsorção. A área superficial específica foi determinada pelo método Brunauer-Emmet-Teller (BET) (BRUNAUER *et al.*, 1938), com base nos dados de adsorção de Nitrogênio no intervalo de pressão relativa de 0,05-0,15. O volume total de poros foi estimado a partir da quantidade de Nitrogênio adsorvido na pressão relativa $p/p_0=0,98$ (KRUK *et al.*, 2001).

4.4.4 Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X foram obtidos por um difratômetro modelo D8 ADVANCE, marca: Bruker, tubos de raios-X cerâmico de anodo de Cu ($K\alpha_1=1,540598 \text{ \AA}$), Difratômetro com geometria Bragg-Brentano e detector LynxEye 1x1, no modo scanning, com voltage de 40 kV, corrente de 40 mA, faixa de varredura de 5° a 110° e tamanho do passo de $0,02^{\circ}$ em 2θ , tempo/passo de 0,1 s.

4.5 Teste catalítico de esterificação

O catalisador foi seco a 105°C durante uma noite e utilizado na reação modelo esterificação com metanol em um Sistema de Reatores Múltiplos modelo 5000 da marca parr inst. Figura 7. Nas condições reacionais: Razão molar ácido oleico/metanol de 1:20, concentração de catalisador de 5% (m/m), temperatura reacional de 120°C e 1,5 h, respectivamente.

Figura 7- Sistema de Reatores Múltiplos modelo 5000 da marca parr inst.



Fonte: Autora.

Os testes também foram feitos nos biocarvões (branco) no sistema reacional (mistura ácido oleico e metanol), nas mesmas condições para uso do catalisador, para fins de estudo de estabilidade e comparação do desenvolvimento da esterificação.

No termino das reações, as misturas passaram pela filtração a vácuo e recuperou-se os catalisadores. Em seguida, os produtos reacionais foram transferidos para um funil de decantação e lavados com porções de água destilada aquecida à 90 °C, para remoção de água e álcool residual. Após, os procedimentos descritos acima, foram secos em estufa à 65 °C por 24 h e análise de conversão.

A conversão da reação de esterificação foi determinada pelo índice de acidez entre os biodieseis produzidos e o ácido oleico. O índice de acidez foi determinado por método titulométrico de acordo com a norma AOCS Cd 3D-63, e a conversão de ácidos graxos livres (AGL) foi determinada usando-se a equação 1.

$$\text{Conversão AGL (\%)} = \left(1 - \frac{AV_f}{AV_i}\right) \times 100\%$$

Onde: AV_i é o índice inicial (ácido oleico) e AV_f é o índice de acidez do produto obtido, dados em mg NaOH g⁻¹.

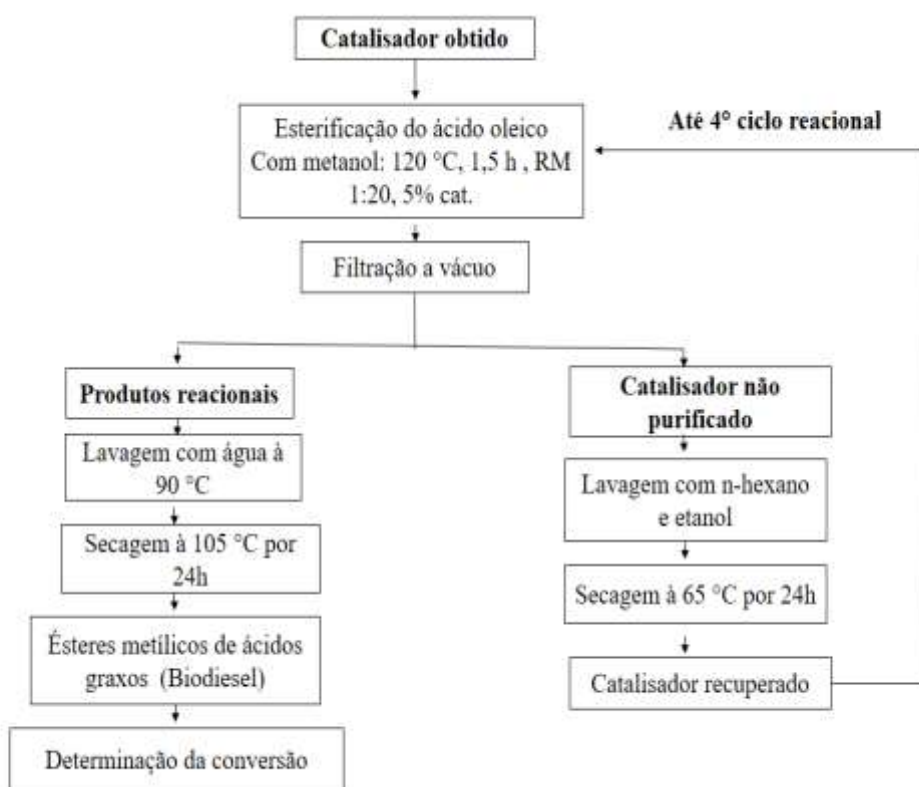
As principais etapas descritas para avaliação da atividade e estabilidade dos catalisadores são ilustradas na Figura 11.

4.6 Reciclo do catalisador

O teste de reciclo do catalisador foi estabelecido nas melhores condições reacionais para o catalisador sintetizado a 700 °C, razão molar ácido oleico/metanol 1:20, tempo de 1,5 h

temperatura de 120 °C e concentração de catalisador 5%. Ao final de cada reação, o catalisador foi separado por filtração a vácuo, lavado com n-hexano e etanol PA para remoção dos resíduos durante a reação e seco à 65°C por 24h. O material foi reutilizado em quatro ciclos reacionais consecutivos.

Figura 8 – Fluxograma do processo de avaliação da atividade e estabilidade dos catalisadores.



Fonte: autora.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para a conversão do processo de carbonização em diferentes temperaturas, assim como os valores de densidade de grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ mensurados para o biocarvão e seus catalisadores, estão expostos na Tabela 1.

Tabela 1 – Conversão do processo de carbonização e densidade de $-\text{SO}_3\text{H}$ dos materiais.

Temperatura de Carbonização ($^{\circ}\text{C}$)	Conversão (%)		Densidade $-\text{SO}_3\text{H}$ (mmol g^{-1})	
	Catalisador	Biocarvão	Biocarvão	Catalisador
600	98	3,06	----	0,808
700	98	5,3	----	1,24
800	97	3,7	----	0,277

Fonte: autora.

Indicando características de estrutura promissoras como catalisador para a biomassa conversão, a atividade catalítica depende da temperatura e do tempo de sulfonação, pois estes influenciam fortemente na força com que o grupo SO_3H será fixado na superfície do material de carbono. A Tabela 1 correlaciona concentração de grupos sulfônicos e a conversão do ácido oleico na reação de esterificação. A temperatura de sulfonação de carvão derivado da biomassa do caroço de açaí influencia no ancoramento de grupos sulfônicos, obtém-se cerca de $0,808 \text{ mmol g}^{-1}$, $1,24 \text{ mmol g}^{-1}$ e $0,2 \text{ mmol g}^{-1}$ de densidade de grupos sulfônicos para as amostras CA600, CA700, C800, respectivamente. Exibindo quase duas vezes mais sítios catalíticos ativos acessíveis para a amostra CA600.

As densidades ácidas de catalisadores ácidos sólidos foram determinadas por titulação ácido-base geralmente, o método de titulação ácido-base pode calcular a densidade total do ácido, no entanto, não pode distinguir sítios ácidos fracos e fortes. Devido a diminuição de S elementar em carbono poroso na figura 11a, a densidade $-\text{SO}_3\text{H}$ foi aproximadamente estimado através do conteúdo total de S do carbono poroso sulfonado com base na suposição que todos os S estão na forma de $-\text{SO}_3\text{H}$ modificação de $-\text{SO}_3\text{H}$. Por outro lado, a densidade de $-\text{SO}_3\text{H}$ também está relacionado com a estrutura dos poros e esqueleto de o carbono poroso, o carbono poroso produzido em alta temperatura pode formar muitos locais de defeito e carbono bordas da folha, que podem fornecer a posição ideal para o introdução de grupos ácidos fortes $-\text{SO}_3\text{H}$.

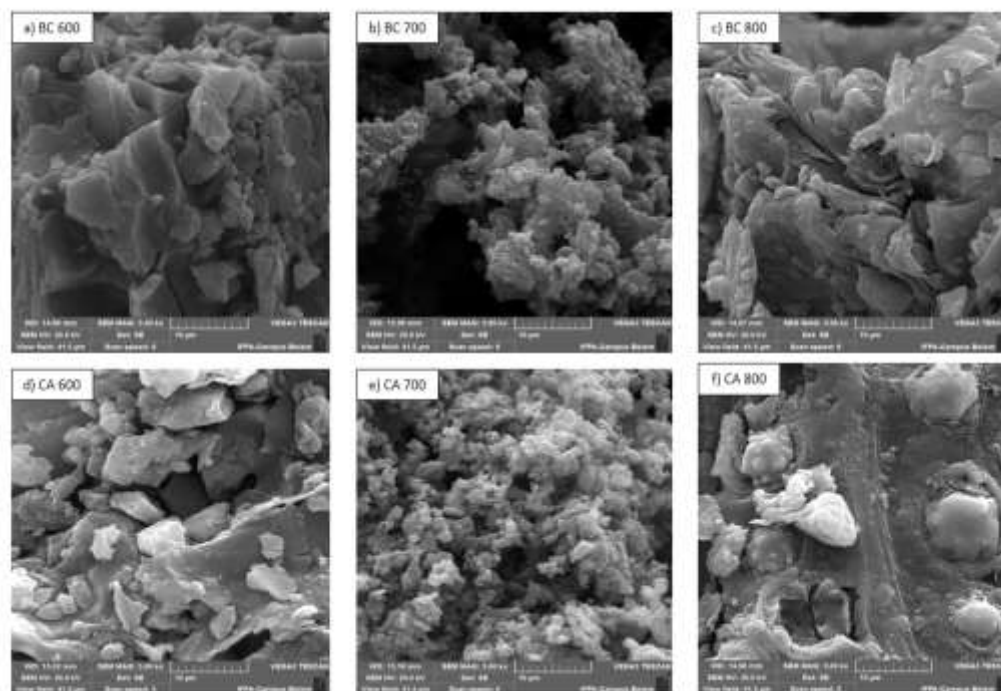
O menor área de superfície específica do CA700 diminuirá os locais de sulfonação ocorrendo, o que leva à queda da intensidade de SO_3H . Assim, a introdução de $-\text{SO}_3\text{H}$ é amplamente controlado pela propriedade química de superfície e física estrutura do suporte do catalisador.

Contudo, não houve grande influência na conversão da reação, isto é, para as amostras CA600 e CA800 exibiram conversões de 98% em oleato de metila, respectivamente. Em relação ao tempo de sulfonação a densidade de grupos sulfônicos não foi drasticamente alterada mostrando em torno de $0,808, \text{mmol g}^{-1}$ para a amostra CA600 e $0,1 \text{mmol g}^{-1}$ para a amostra CA700.

5.1 Influência da temperatura de carbonização na estrutura e composição

As micrografias MEV mostradas nas figuras 9a, 9b e 9c, referentes aos biocarvões BC600, BC 700 e BC800, respectivamente, apenas a BC700 evidenciou uma mudança morfológica dos biocarvões obtidos a partir da variação da temperatura de carbonização. Analisando as micrografias MEV dos catalisadores, percebe-se que não houve mudança aparente morfológica entre o biocarvão BC600 e o catalisador CA600 nas figuras 9a e 9d. Entretanto, o processo de sulfonação provocou alterações na morfologia dos catalisadores BC700 na Figura 9b e principalmente o CA700 na Figura 9e, os quais apresentaram aparentemente incremento de poros em suas estruturas. Segundo Konwar; Maki-arvela e Mikkola, (2019) a funcionalização transforma a estrutura do sólido de lisa em uma superfície mais rugosa, com a presença de aglomerados e algumas rachaduras, o que até certo ponto são considerados poros de baixo volume distribuídos de forma não uniforme na Figura 7b. Mesmo assim, esses poros podem facilitar a difusão da fase ativa promovendo um melhor ancoramento dos grupos ácidos (KONWAR *et al.*, 2014).

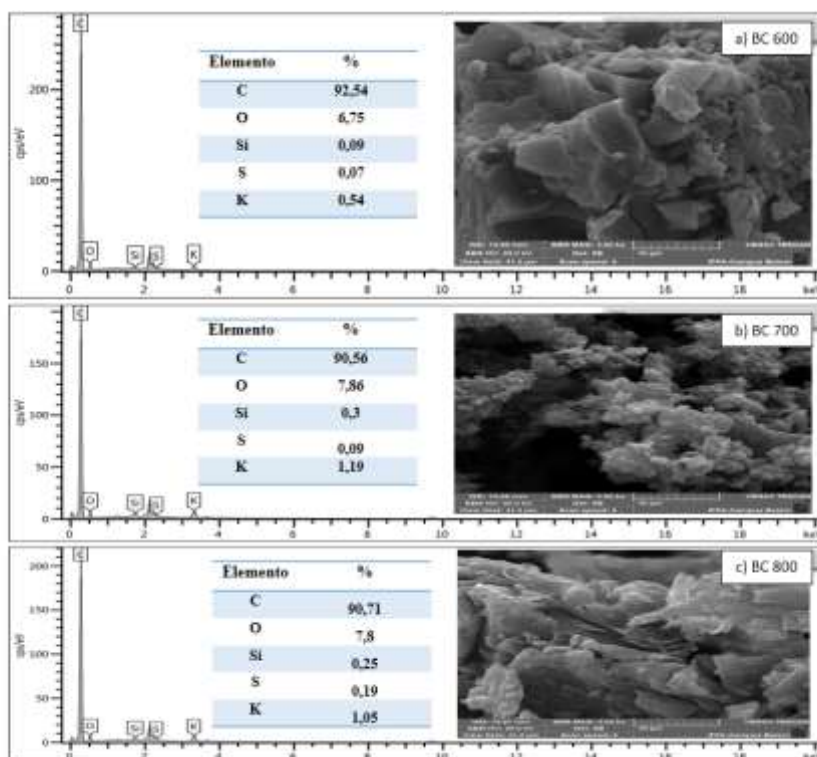
Figura 9 - Micrografias MEV, com ampliação de 5.00 kv, para os biocarvões em (a), (b) e (c), e seus respectivos catalisadores em (d), (e) e (f).



Fonte: Autora.

As análises de EDS para os biocarvões, presente na Figura 10, mostra que todos estes possuem o elemento carbono como componente principal, característica comum resultante do processo de carbonização e observa-se que o percentual da quantidade de carbono se manteve constante. Assim, aconteceu com o elemento oxigênio, não houve variações significativa. Entretanto, a presença de silício no catalisador pode servir como material de suporte dando ao catalisador a porosidade e estabilidade necessárias. Logo, pode-se presumir que principalmente devido à grande quantidade de esclereídes e fibrotraqueídes constituídos de numerosos apêndices presentes nas paredes das fibras celulósicas (feixes vasculares) da fibra do caroço de açaí.

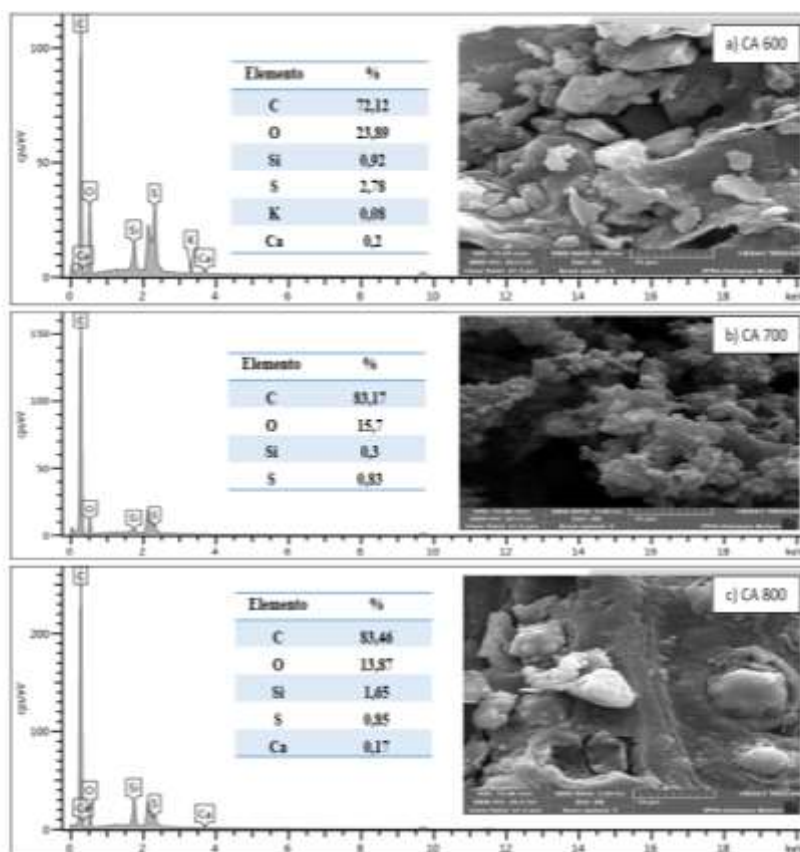
Figura 10- - Análise de EDS para os biocarvões: (a) BC600, (b) BC700 e (c) BC750.



Fonte: autora.

Verificou-se que os principais elementos contidos nos carvões sulfonados foram os elementos carbono e oxigênio são característicos de materiais orgânicos. Observou-se também a presença do Si na Figura 11c com (1,65 %), apresenta-se como o segundo elemento mais abundante na crosta terrestre, presente nas rochas, argilas e granito. A presença de Si na matriz lignocelulósicas do adsorvente pode estar relacionada à elevada resistência mecânica do material.

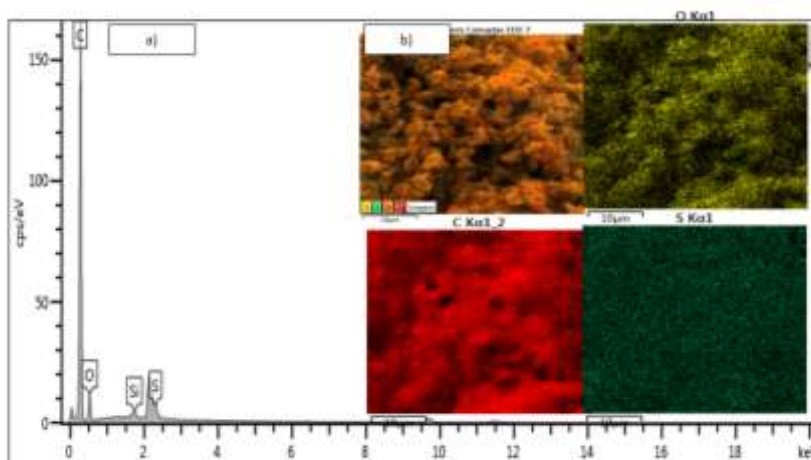
Figura 11 - Análise de EDS para os catalisadores: (a) CA600, (b) CA700 e (c) CA800.



Fonte: autora.

O espectro EDS na Figura 12 para a amostra CA600 exibiu picos predominantes correspondentes aos elementos carbono, oxigênio e enxofre. Em seu mapa elemental na Figura 9b foram observadas as concentrações dos elementos Carbono, Oxigênio e enxofre mostrados em diferentes temperatura o processo de funcionalização foi eficiente como provado pela concentração de 2,47% em peso de S na amostra CA600. Ocorrendo uma ordem de facilidade de funcionalização comprovada pelos espectros de EDS das amostras S e CA600, os quais mostram que a concentração de S diminuiu em comparação a amostra CA700 e CA800, sendo 0,83% e 0,85% em peso para as amostras carbonizadas 700°C, e 800 °C respectivamente.

Figura 12 - Imagens do a) espectro de EDS do CA600 e elementar AC600.



Fonte: Autora.

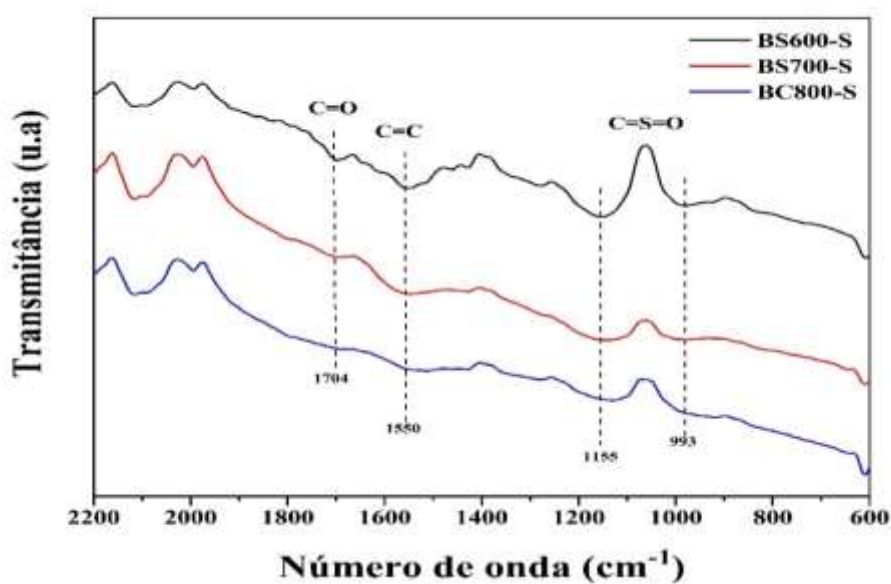
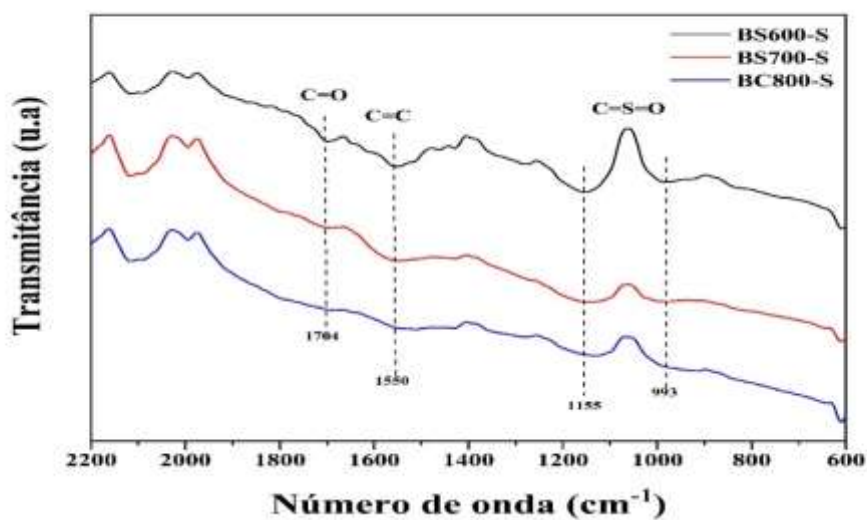
5.2 Estudo comparativo de catalisadores heterogêneos derivados da biomassa para produção de biodiesel

A Tabela 2 mostra uma comparação do desempenho do catalisador CA700 sintetizado neste estudo com os de outros catalisadores de ácidos sólidos à base de resíduos de biomassa na síntese de biodiesel relatados na literatura. Observa-se que a biomassa como fruto do murumuru de Araújo *et al.*, (2020), Pedúnculo musa acuminata de Balajii *et al.*, (2019) e casca de banana Betiku *et al.*, (2016) foram carbonizados a 700 °C na síntese do catalisador, condições semelhantes foram estudadas neste trabalho e demonstraram altas atividades catalíticas na reação de esterificação. Diretamente, sem qualquer tratamento químico, obtiveram teores de ésteres variados de 93 a 100 %. Identificando-se que todos os trabalhos relatados diretamente, sem qualquer tratamento químico, obtiveram teores de ésteres variados, assim os resultados do presente estudo seguem uma tendência semelhante à literatura, confirmando a eficácia do uso da biomassa do caroço de açaí como um catalisador heterogêneo ácido na produção de biodiesel.

5.3 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros FT-IR dos biocarvões e dos sulfonados são ilustrados na figura 13. Observa-se que tanto nos espectros referentes aos biocarvões (Figura 13a) quanto nos espectros registrados para os catalisadores (Figura 13b), bandas características de componentes gerados na carbonização de biomassa lignocelulósica são identificadas, tais como em 1550 cm^{-1} referente ao estiramento C=C de anéis aromáticos, e em 1704 cm^{-1} atribuída ao estiramento C=O de grupos carboxílicos (Zhang *et al.*, 2021). Entretanto, na Figura 13b, a banda de absorção do C=O se manteve imperceptível para os catalisadores BC600-S, BC700-S e BC800-S, sugerindo o BC600-S como mais abundante em grupos carboxílicos.

Figura 13 - Espectro FT-IR para os materiais (a) biocarvões e (b) sulfonados



Fonte: autora.

Para os biocarvões (Figura 13a), observa-se a presença de banda em 740 cm^{-1} atribuída à curvatura fora do plano das ligações =C-H de anéis aromáticos e heteroaromáticos (LEE; KIM; KWON, 2017). A diminuição de intensidade da banda de C=C no BC600, BC700 e BC800, também observada nos seus respectivos catalisadores, BC600-S, BC700-S e BC800-S (Figura 13b), sugere maior grau de grafitação para estes materiais, como relatado por Scholz, Kröcher e Vogel (2018), os quais explicam que materiais carbonizados em altas temperaturas

são constituídos por largas e extensas camadas poliaromáticas de carbono, na qual a vibração C=C no FT-IR não é ativa.

A presença de bandas em 993 cm^{-1} e 1155 cm^{-1} , típicas dos estiramentos simétricos e assimétricos, atribuídas ao O=S=O dos grupos sulfônicos (SCHOLZ; KRÖCHER; VOGEL, 2018; Zhang *et al.*, 2021) é evidente também nos biocarvões. Para o BC800-S a banda praticamente não é observada, apesar do baixo teor de enxofre mostrado pela análise de EDS. Isso ocorreu de forma similar para Scholz, Kröcher e Vogel (2018), nos estudos acerca de biocarvões sulfonados provenientes de altas temperaturas de carbonização, os quais relataram que este fato se deve à forte absorção do infravermelho das estruturas de carbono com alto grau de grafitação.

Tabela 2 - Aplicação de catalisadores heterogêneos derivados de biomassa para produção de biodiesel.

Precursor de biomassa	Condições de preparação do		Condições reacionais				Conversão(%)	Referência
	Catalisador							
	Carbonização							
	Temperatura (°C)	tempo (h)	T (°C)	RM	Catalisador (%mm)	t(h)		
Fruto do murumuru	750	1	90	1:20	5	1,5 h	98,37%	Corrêa <i>et al.</i> , 2020
Caroço do açaí	400	1	100	1:12	5	1	93	Araújo <i>et al.</i> , 2018
Casca de noz	800	2	60	1:12	5	0,16	98	Miladinović <i>et al.</i> , 2020
Semente de cupuaçu	800	4	80	1:10	10	8	98,36	Mendonça <i>et al.</i> , 2019
Casca de alho	350	1,5	60	1:10	8	2	96,3	Weiwei <i>et al.</i> , 2022
Abacaxi	600/900	2	60	1:40	4	0,5	98	Barros <i>et al.</i> , 2020
Pedúnculo musa acuminata	700	4	65	1:46.11	2.68	1.76	98.73	Balajii <i>et al.</i> , 2019
Casca da banana	700	4	65	1:6.7	2.75	1.15	98.5	Betiku <i>et al.</i> , 2016
Caroço do açaí	700	1	120	1:20	5	1,5	98	Presente estudo

Fonte: CONCEIÇÃO *et al.*, 2021 (com modificação).

5.3 Otimização do processo de produção de biodiesel

A reação de esterificação envolve um sistema líquido-líquido-sólido, tendo como componentes o ácido oleico, o metanol e o catalisado ácido sólido baseado em biomassa residual da Amazônia. No decorrer da reação ocorre a transferência de massa entre os reagentes e os sítios ativos acessíveis presentes na superfície do catalisador (ARAÚJO, 2018).

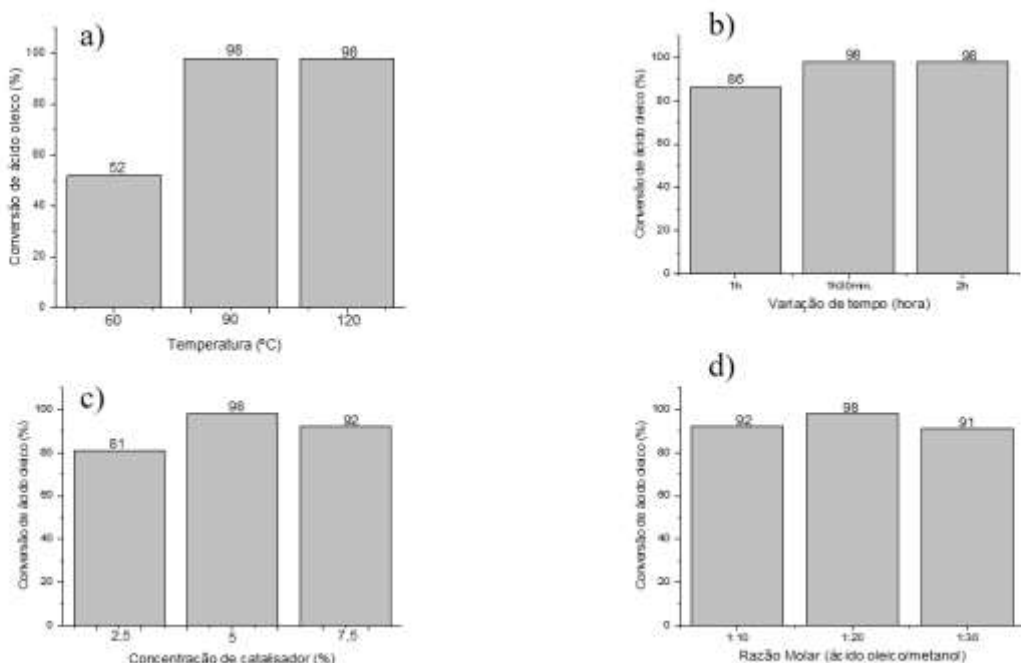
O estudo foi conduzido fixando a razão molar 1:20, concentração de 5% de catalisador CA700 e tempo de 1,5 h de reação. Conforme mostrado na (figura 13a), a conversão aumentou ao passo que a temperatura é elevada e atinge o equilíbrio com conversão de 98% a 120°C. A temperatura ideal para este estudo foi de 120°C para obtenção do reciclo do catalisador, maior quando comparada a outros trabalhos que utilizam catalisadores similares aplicado na esterificação em temperaturas menores 90 e 100°C (CORREA *et al.*, 2020, ARAÚJO *et al.*, 2018).

O tempo de duração desse processo influencia fortemente no consumo dos reagentes e na formação dos produtos. Como observado na (figura 13b) a conversão do ácido oleico na presença da amostra CA700 aumentou à medida que a reação progrediu no tempo de 1 h às 2 h, atingindo máxima conversão de até 98% em oleato de metila. Nota-se que a partir de 1,5 h de reação não há mais variação de conversão ao longo da reação, visto que a concentração dos reagentes diminui e já não há possibilidade de formar produtos devido à dificuldade dos reagentes encontrarem os sítios catalíticos acessíveis, sendo assim o limite do equilíbrio foi atingido em apenas 2h a 90°C. Temperatura foi variada de 60 a 120°C na reação de esterificação.

A amostra CA700 foi utilizada nas quantidades 2,5, 5 e 7,5% em massa de concentração de catalisador nas condições reacionais de razão molar metanol/ácido oleico 1:20, temperatura de 90°C e tempo de 1,5 h. A (figura 13c) ilustra a influência da quantidade de catalisador na reação de esterificação. A adição da amostra CA700 induz fortemente a conversão do ácido oleico, até atingir o equilíbrio da reação para condições usadas que alcança a conversão máxima de 92% com apenas 2,5% em massa de catalisador. Observa-se também que é possível utilizar até a concentração de 7,5% sem perdas drásticas na conversão em oleato de metila, representando a robustez do catalisador. Por conseguinte, 5% de catalisador foi determinado como a melhor concentração para a esterificação nas condições citadas.

O efeito da razão ácido oleico/metanol sobre a conversão da reação de esterificação foi estudado aplicando diferentes proporções molares são elas 1:10, 1:20 e 1:30 nas condições de 90°C por 1,5 h concentração de catalisador de 5% da amostra CA700. Conforme observado na (figura 13c), as conversões das reação se mantiveram na faixa de 90%. À medida que a razão molar ultrapassa 10 mol, não se observa mudança significativa na conversão do ácido oleico, o que pode ser atribuído ao equilíbrio entre as fases da reação. Assim, a razão molar de 1:20 foi determinada como ideal para a reação de esterificação.

Figura 14 - Otimização do processo de produção de biodiesel

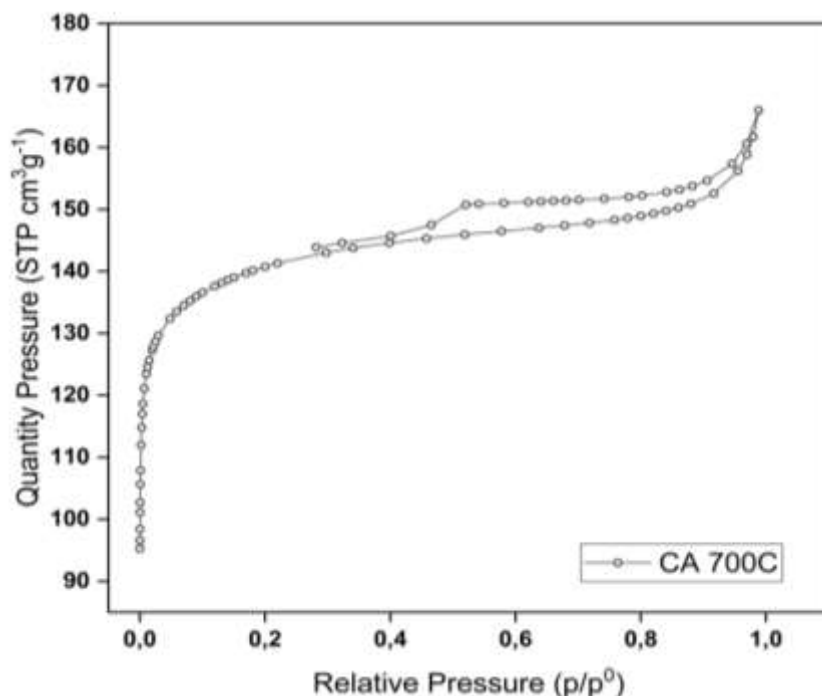


Fonte: autora.

5.4 Isotermas Adsorção-dessorção de Nitrogênio

A partir da isoterma de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K na (figura 12), observou-se uma expressiva área superficial de 490.1676 m²/g, seu elevado volume total de poros de 0,256768 cm³/g, e diâmetro médio de poros de 21,8 Å. As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para espécie apresentou elevada adsorção de N₂ em baixas pressões relativas, indicando assim que a natureza do carvão é predominantemente microporosa, Figura 14.

Figura 15- Isotermas de adsorção/desorção de N₂ do catalisador carbonizado em 700°C.



Fonte: autora.

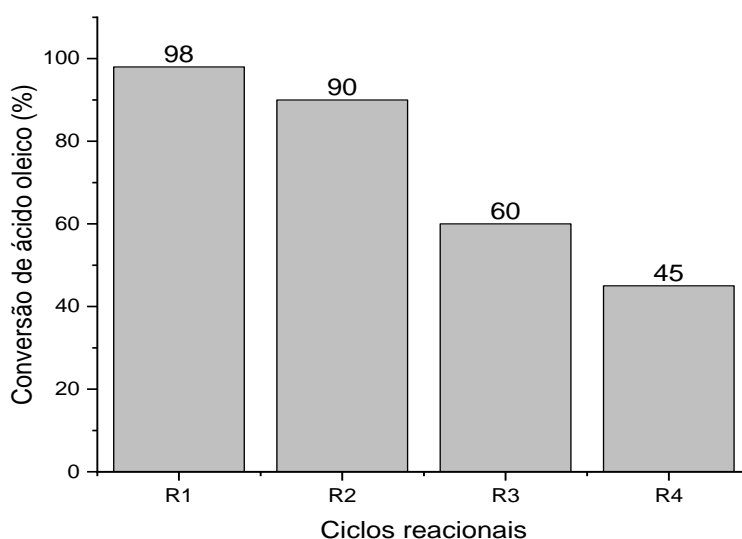
Em um catalisador, é desejável uma elevada área superficial, visto que o processo de adsorção ocorre na superfície dos materiais. Conforme a figura 14, o catalisador apresenta formato de isoterma Tipo I, segundo a classificação IUPAC, característico de materiais microporos, tendo um aumento expressivo do volume adsorvido em pressões relativas menores que 0,1. Contudo, o volume adsorvido apresenta contínuo aumento, revelando a presença de mesoporos e uma ampla distribuição de tamanho de poros. Apresentando elevada adsorção de N₂ em baixas pressões relativas, indicando assim que a natureza do carvão é predominantemente microporosa. Os carvões ativados microporosos proporcionam alta capacidade de adsorção de moléculas de dimensões pequenas, como exemplo, gases e diversos tipos de catalisadores. (NOBRE *et al.*, 2015).

Segundo Peer (2014) sabe-se que a presença de microporos favorece altas áreas superficiais enquanto que a presença de mesoporo aprimora a transferência de massa dificultada pela natureza microporosa dos materiais de carbono em reações catalíticas. Entretanto, o seu uso em catálise depende da funcionalização com grupos ácidos, isto é, sua atividade catalítica decorre da densidade dos sítios ácidos de Brønsted (MIAO *et al.*, 2017).

5.5 Reciclo do catalisador

A capacidade de reutilização do catalisador foi testada, aplicando-as em quatro ciclos sequenciais. Os resultados encontrados estão apresentados na figura 15 e mostram uma diminuição na atividade do catalisador ao longo do ciclo.

Figura 16 - Reciclo do CA700 na reação de esterificação. Condições reacionais: Temperatura: 120°C; tempo: 1,5 h; ácido oleico/metanol (1:20) e concentração de catalisador de 5%.



Fonte: autora.

O primeiro reuso do catalisador comprovou que a catálise foi heterogênea, pois os sítios ativos do catalisador não foram lixiviados na primeira reação, evidenciando mais uma vez a eficácia do processo de sulfonação para o biocarvão do caroço de açaí. Os resultados da figura 16 evidenciam que a queda de desempenho dos catalisadores à medida que foram reciclados pode estar relacionada a inacessibilidade e consequente desativação dos grupos ativos na estrutura por bloqueio pelos reagentes e produtos da reação, a perda de grupos sulfônicos da superfície do catalisador por lixiviação ou até mesmo uma combinação desses mecanismos de desativação constatado pela diminuição da densidade de grupos sulfônicos de 1,24 mmol g⁻¹ para 0,1 mmol g⁻¹. Devido à possível lixívia dos grupos ácidos, o que é comum a partir do ciclo de reuso em questão, como o relatado por Lathiya, Bhatt e Maheria (2018) em seus estudos com carvão sulfonado a partir de casca de laranja, onde a acidez inicial do catalisador apresentou um decréscimo de 1,5 mmol. g⁻¹ para 0,25 mmol. g⁻¹, após o quarto ciclo reacional.

É importante mencionar a temperatura como o fator termodinâmico mais influenciável nas reações catalíticas. Uma vez que a esterificação é uma reação reversível, elevar a temperatura direciona a reação para a formação de produtos, devido ao aumento da energia cinética das moléculas, que facilita a transferência de massa entre os reagentes e a superfície do catalisador (MALINS, K. *et al.*, 2015). Como tal, o máximo cuidado deve ser tomado para otimização da temperatura de reação pois ela também pode causar a desativação permanente do catalisador por lixiviação dos grupos $\text{—SO}_3\text{H}$.

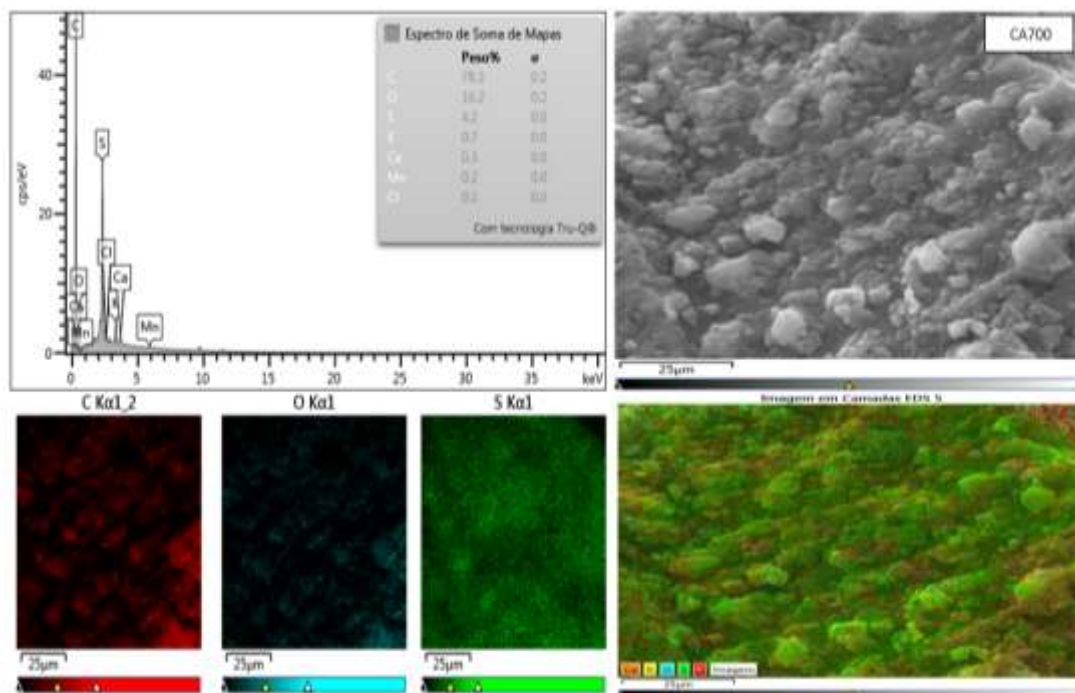
Controlar o tempo de processo influencia na conversão da reação, porque o contato prolongado do catalisador-produto sem nenhuma conversão adicional, causa a desativação do catalisador, impedindo sua reutilização em outros ciclos de reação. A desativação do catalisador é causada pelo acúmulo de água, subproduto da reação, na superfície do catalisador, que ao longo do tempo provoca a lixiviação dos grupos $\text{—SO}_3\text{H}$ (ARAÚJO *et al.*, 2019).

González e colaboradores (2017) encontrou uma tendência de redução semelhante para seus catalisadores sulfonados e indicaram que a perda de atividade catalítica se deve principalmente ao bloqueio dos locais funcionais durante a esterificação. A desativação do catalisador também pode ser causada pela lixiviação de sítios ácidos durante a reação, como relatado nos trabalhos (Corrêa *et al.*, 2020) Em muitos casos os catalisadores reciclados são submetidos à etapa de regeneração da fase ativa, anterior à sua reutilização, González e colaboradores (2017) através de tratamentos com ácidos ou lavagens com solventes mais adequados, para minimizar a perda de eficiência. Neste trabalho, experimentos sucessivos foram realizados sem nenhuma etapa de regeneração anterior, o que pode ter contribuído para a queda do desempenho catalítico.

5.6 Caracterização do catalisador após o reciclo

As morfologias das duas amostras sulfonado antes e após o reciclo podem ser observadas nas micrografias apresentadas nas figuras 16 e 17. Na superfície da amostra sulfonada com ácido sulfúrico concentrado, na figura 16 é possível observar um material com morfologia irregular do tipo plaquetas agregado em blocos, promovido provavelmente pelo ataque do agente sulfonante. Na micrografia do material do reciclo, figura 17, verifica-se o aparecimento de cavidades provenientes da reação e regiões bem desgastadas pelo ataque do ácido sulfúrico fumegante à superfície do, indicando um processo erosivo da estrutura bem mais pronunciado. Segundo Aud (2022) É importante ressaltar que na catálise heterogênea o aumento da área superficial é desejável para um melhor desempenho do catalisador.

Figura 17- Micrografias MEV, com ampliação de 5.00 kv e análise de EDS.



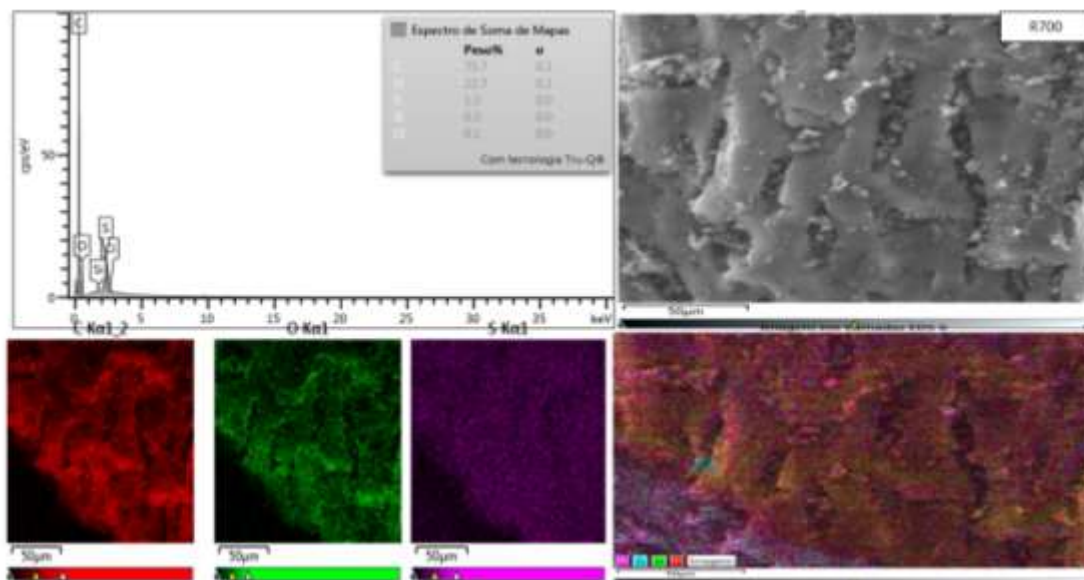
Fonte: autora.

As imagens fornecidas pela técnica EDS atuam como uma ferramenta complementar às micrografias do MEV, para confirmação da presença de enxofre na superfície do biocarvão sulfonado modificado quimicamente. A partir dessas imagens torna-se possível identificar os elementos presentes nas amostras, bem como determinar a porcentagem e distribuição desses elementos sobre a superfície do polímero. Vale ressaltar que a análise se dá apenas em pontos da superfície, por esse motivo é considerada uma análise semiquantitativa e pontual do material. As figuras 16 e 17 mostram as análises em EDS dos biocarvões sulfonados antes e após o reciclo, respectivamente.

As análises de EDS, realizadas a partir do MEV, indicam os pontos selecionados na imagem para obtenção dos espectros durante o processo de varredura. De maneira geral, os resultados por essa análise semiquantitativa mostraram que: a amostra do biocarvão sulfonado a 700 °C exibiu picos predominantes correspondentes aos elementos carbono, oxigênio e enxofre. Apresenta o elemento C presente em maior percentual de massa, o que é realmente esperado devido a estrutura orgânica característica do material; o elemento O identificado na superfície dos materiais é consequência da presença dos grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$); o elemento S foi detectado bem como a permanência de grupos funcionais gerados a partir da termo decomposição parcial da biomassa, são exemplos de grupos facilitadores da funcionalização com

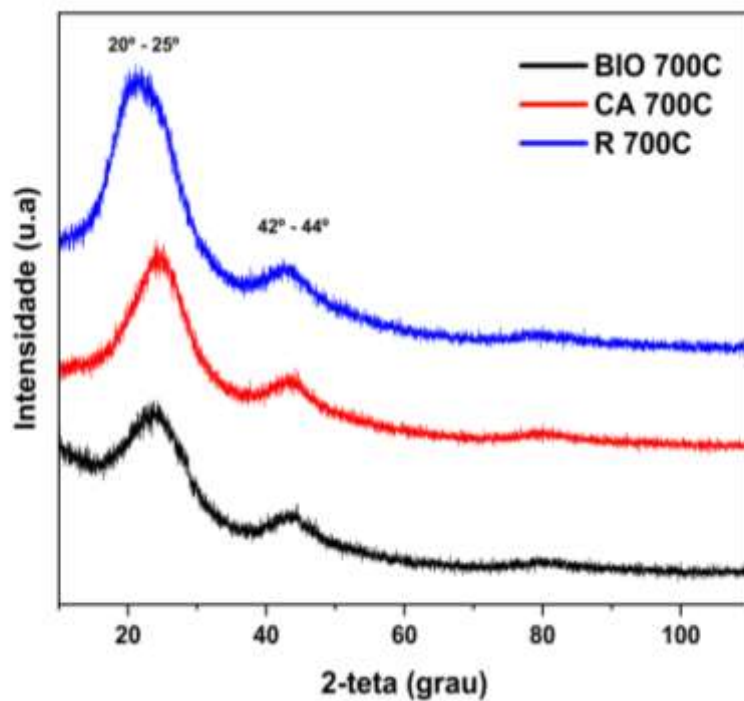
grupos sulfônicos —COOH e —OH (CRUZ JR., 2010). A ordem de facilidade de funcionalização foi comprovada pelos espectros de EDS da amostra R700 na figura 17, o qual mostra que a concentração de S diminui em comparação a amostra CA700 na figura 16, sendo de 4,2% e 1,3% em peso para as amostras antes e após o reciclo.

Figura 18 Micrografias MEV, com ampliação de 5.00 kv e análise de EDS do reciclo.



À medida que a o reciclo há a uma aceleração da decomposição desses grupos facilitadores da funcionalização e consequente diminuição da eficiência do ancoramento.

Figura 19- Difratomogramas das amostras biocarvão, sulfonado e o reciclo.



Fonte: autora.

6 CONCLUSÃO

O catalisador ácido heterogêneo derivado da biomassa residual amazônica foi preparado a partir da carbonização do caroço de Açaí, seguida de funcionalização com ácido sulfúrico concentrado a temperatura 200 °C. De acordo com a caracterização de EDS e MEV o catalisador apresenta superfície rugosa. A análise da densidade dos sítios ácidos, confirma que a força com que os grupos sulfônicos são ancorados à estrutura é governada pela temperatura de carbonização da biomassa, determinada como ideal a 700 °C.

O catalisador CA 700 °C apresentou melhor atividade na reação de esterificação do ácido oleico e metanol chegando a conversão máxima de 98% a 120 °C por 1,5 h, em razão molar 1:20, concentração de catalisador de 5% (m/m) de catalisador. Já na condição reação de temperatura 90°C, apresentou maior lixiviação de sítios ativos quando empregado em ciclos consecutivos de reações de esterificação. Em contrapartida, o catalisador oriundo da carbonização de 700°C apresentou o melhor desempenho catalítico e a maior estabilidade, com conversão de ácidos graxos livres de 98% no primeiro ciclo reacional e manutenção desta conversão em 90% no segundo ciclo de reação na temperatura de 120°C.

Os testes catalíticos comprovaram que a temperatura de sulfonação não interferiu o desempenho e estabilidade do catalisador, ao contrário, ele se mostrou eficiente em substituir catalisadores ácidos sólidos sulfonados em elevadas temperaturas em reações de produção de ésteres, produto de grande interesse para a indústria farmacêutica, alimentícia e produção de combustível.

Portanto, ficou comprovado que a biomassa residual do caroço de Açaí é eficaz na síntese de catalisadores sólidos ácidos de baixo custo e também pode oferecer uma grande oportunidade de destinação dessa biomassa para a comunidade da Amazônia. Além disso, o mérito do catalisador inclui o uso de matéria - prima renovável, de baixo custo, de fácil disponibilidade.

REFERÊNCIAS

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP n° 11.097/2005. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br> >. Acesso em 06 de novembro de 2021.

ARAÚJO, R.O. Catalisador sólido ácido obtido a partir do resíduo do caroço do açaí: estudo de sua atividade na reação de esterificação. Orientador: Dr. Luiz kleber Carvalho de Souza. 2022. Dissertação(mestrado) - Química: UFAM, Instituto de Ciências exatas, UFAM, Manaus, 2018. Disponível em: <https://tede.ufam.edu.br/handle/tede/9118>, Acesso em: 26 de dez. de 2022.

ARAÚJO, R.O. et al. Low temperature sulfonation of acai stone biomass derived carbons as acid catalysts for esterification reactions. *Energy Conversion and Management*, v. 196, p. 821–830, 2019.

ATHIYA, D. R.; BHATT, D. V.; MAHERIA, K. C. Synthesis of sulfonated carbon catalyst from waste orange peel for cost effective biodiesel production. *Bioresource Technology Reports*, v. 2, p.69–76, 2018.

AUD. Bárbara N. MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO POLIPROPILENO ATRAVÉS DA INTRODUÇÃO DE GRUPOS SULFÔNICOS PARA APLICAÇÃO COMO CATALISADOR EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO. *Quim. Nova*, Vol. 44, No. 4, 415-424, 2021. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170690>. Acesso em: 18 d dez. 2022.

CHEAH W, Sankaran R, Show P, Tg Ibrahim T, Chew K, Culaba A et al., Pretreatment methods for lignocellulosic biofuels production: current advances, challenges, and future prospects. *Biofuel Res J* 7(1):1115–1127 (2020).

CONCEIÇÃO et al., Acai seed ash as a novel basic heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis: Optimization of the biodiesel production process. n. 299, april, 2021. DOI:doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120887. Acesso em: 18 de dez. de 2022.

CORRÊA, Ana Paula da Luz; BASTOS, Rafael Roberto Cardoso; ROCHA FILHO, Geraldo Narciso da; ZAMIAN, José Roberto; CONCEIÇÃO, Leyvison Rafael Vieira da. Preparation of sulfonated carbon-based catalysts from murumuru kernel shell and their performance in the esterification reaction. *RSC Advances*, v. 10, n. 34, p. 20245-20256, 2020.

CORRÊA, Douglas. ANP aprova aumento do percentual de adição de biodiesel ao óleo diesel. [s. l.], 2019. Disponível em: <https://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2019-08/anp-aprova-aumento-do-percentual-de-adicao-de-biodiesel-ao-oleo-diesel>. Acesso em: 8 dez. 2020.

CRUZ JR., O. F. Produção de carvão ativado a partir de produtos residuais de espécies nativas da região Amazônica. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

DANTAS, J.; LEAL, E.; CORNEJO, D. R.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Biodiesel production evaluating the use and reuse of magnetic nanocatalysts Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ synthesized in pilot-scale. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 13, n. 1, p. 3026-3042, 2020.

DANTAS, J.; LEAL, E.; MAPOSSA, A. B.; PONTES, J. R. M.; FREITAS, N. L.; FERNANDES, P. C. R.; COSTA, A. C. F. M. Biodiesel production on bench scale from different sources of waste oils by using NiZn magnetic heterogeneous nanocatalyst. *International Journal of Energy Research*, v. 45, ed. 7, p. 10924-10945, 2021. <https://doi.org/10.1002/er.6577>.

DIRECTIVE (EU) 2018/2001 of the European Parliament and of the Council of 11 December 2018 on the promotion of the use of energy from renewable sources (recast): RED II L 328 (2018).

EDUARDO Pereira, Carlos. Catálise heterogênea para produção de biodiesel utilizando óleo refinado e de fritura. In: 20° CBCat Congresso Brasileiro de catálise.

ELSERVIER, 2022, volume 154, 112593, p. (página inicial e final do artigo), 15 January 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643821017461>. Acesso em: 18 de dez. de 2022.

EMBRAPA. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 115. Teor de Lipídeos em Caroços de Euterpe oleracea Mart. [Online]. (2017). Available: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/1062268/1/BOLETIMPD115Ainfo.pdf> [in Portuguese]. Accessed in September 9th 2020.

FARROKHEH, A., Tahvildari, K., Nozari, M.: Comparison of Bio- diesel Production Using the Oil of Chlorella Vulgaris Micro-algae by Electrolysis and Reflux Methods Using CaO/KOH-Fe₃O₄ and KF/KOH-Fe₃O₄ as Magnetic Nano catalysts. Waste Biomass Valor 12, 3315–3329 (2021).

FERNANDES GW, Vale MM, Overbeck GE, Bustamante MMC, Grelle CEV, Bergallo HG et al., Dismantling Brazil's Science threatens global biodiversity heritage. Perspect Ecol Conser 15(3):239–243 (2017). Fuel 299, 120887 (2021).

FRAGA, A.D.C. et al. Biomass derived solid acids as effective hydrolysis catalysts. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 422, p. 248-257, 2016.

GIRALDO, L., MORENO-PIRAJÁN, J.C. Study of adsorption of phenol on activated carbons obtained from eggshells. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, no 106, 41–47, 2014.

GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. Química Nova no 29, 1226–1232, 2006.

ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J., SING, K. Adsorption by Powders & Porous Solids, Academic Press, San Diego, 1999. SCHENEIDER. E. L. Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado. Dissertação (mestrado). Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2008.

GONZÁLEZ, M. E.; Cea, M.; Reyes, D.; Romero-Hermoso, L.; Hidalgo, P.; Meier, S.; Navia, R.; Energy Convers. Manage. 2017, 137, 165.

https://tede.ufam.edu.br/bitstream/tede/6717/5/Disserta%C3%A7%C3%A3o_RayanneOliveira_PPGQ.pdf. Acesso em: 10 jan. 2022.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Produção da extração vegetal e da silvicultura 2019, <https://sidra.ibge.gov.br/pesquisa/pevs/quadros/brasil/> 2019; 2019 [accessed 12 April 2020].

IBGE. Produção agrícola municipal. [Online]. (2020). Available: <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/5457> [in Portuguese]. Accessed in September 9th 2020.

IBGE. Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura. [Online]. (2020). Available: <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/289> [in Portuguese].

IBRAHIM, S.F. et al. Sulfonated functionalization of carbon derived corncob residue via hydrothermal synthesis route for esterification of palm fatty acid distillate. *Energy Conversion and Management*, v. 210, p.112698, 2020. J. Pullen, K. Saeed, Factors affecting biodiesel engine performance and exhaust emissions - part I, *Rev. Energy* 72 (2014) 1–16, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.04.015>.

KAZEMIFARD, S., Nayebzadeh, H., Saghatoleslami, N., Safakish, E.: Application of magnetic alumina-ferric oxide nanocatalyst supported by KOH for in-situ transesterification of microalgae cultivated in wastewater medium. *Biomass. Bioener* 129, 105338 (2019).

KITANO M, Arai K, Kodama A, Kousaka T, Nakajima K, Hayashi S, et al. Preparation of a Sulfonated Porous Carbon Catalyst with High Specific Surface Area. *Catal Letters* 2009;131:242–9. <https://doi.org/10.1007/s10562-009-0062-4>.

KONWAR LJ, Boro J, Deka D. Review on latest developments in biodiesel production using carbon-based catalysts. *Renew Sustain Energy Rev* 2014;29:546–64. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.09.003>.

KONWAR LJ, Wärnå J, Mäki-Arvela P, Kumar N, Mikkola JP. Reaction kinetics with catalyst deactivation in simultaneous esterification and transesterification of acid oils to

biodiesel (FAME) over a mesoporous sulphonated carbon catalyst. *Fuel* 2016;166:1–11. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.102>.

LIU, Z.; LIU, Z. Comparison of hydrochar and pyrochar based solid acid catalysts from cornstalk: Physiochemical properties, catalytic activity and deactivation behavior. *Bioresource Technology*, v. 297, p. 122477, 2020.

LOURENÇO, V. A.; NADALETI, W. C.; VIEIRA, B. M.; LI, H. Investigation of ethyl biodiesel via transesterification of rice bran oil: bioenergy from residual biomass in Pelotas, Rio Grande do Sul-Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 144, p. 111016, 2021.

MALINS, K. et al. Synthesis of activated carbon based heterogenous acid catalyst for biodiesel preparation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 176–177, p. 553–558, 2015.

MARES, Erika Karine Loureço; GONÇALVES, Matheus Arrais; DA LUZ, patricia Tereza Souza; ROCHA FILHO, Graldo Naciso da Rocha; ZAMIAN, José Roberto; Acai seed ash as a novel basic heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis: Optimization of the biodiesel production process.

MIAO, L. et al. Design of carbon materials with ultramicro-, supermicro-and mesopores using solvent-and self-template strategy for supercapacitors. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 253, p. 1-9, 2017.

NOBRE, João Rodrigo Coimbra 2015, Produção de carvão ativado de resíduo madeireiro da região Amazônica. In: *Scientia Forestalis*. Piracicaba, v. 43, n.108, p. 895-906, dez, 2015. DOI: [dx.doi.org/10.18671/scfor.v43n108.14](https://doi.org/10.18671/scfor.v43n108.14). Acesso em: 18 de dez. de 2022.

OKAMURA M, Takagaki A, Toda M, Kondo JN, Domen K, Tatsumi T, et al. Acid-catalyzed reactions on flexible polycyclic aromatic carbon in amorphous carbon. *Chem Mater* 2006; 18: 3039–45. <https://doi.org/10.1021/cm0605623>.

PEER, M. et al. Synthesis of carbon with bimodal porosity by simultaneous polymerization of furfuryl alcohol and phloroglucinol. *Microporous and mesoporous materials*, v. 196, p. 235-242, 2014.

RENOVABIO. Lei N° 13.576 de 26 de Dezembro de 2017. [Online]. (2017). Available: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2017/lei/L13576.htm [in Portuguese]. Accessed in September 9th 2020.

RODRIGUES Freitas, C. Desenvolvimento de um catalisador nanoestruturado de dióxido de titânio (TiO₂) suportado em biochar para aplicação na produção de biodiesel. *Cleaner Engineering and Technology*, v. 4, p. 100197, 2021.

SANTOS, E. M.; TEIXEIRA, A. P. D. C.; DA SILVA, F.G.; CIBAKA, T.E.; ARAÚJO, M.H.; OLIVEIRA, W.X.C.; MEDEIROS, F.; BRASIL, A.N.; DE OLIVEIRA, L.S.; LAGO, 67 R.M.; New heterogeneous catalyst for the esterification of fatty acid produced by surfasse aromatization/sulfonation of oilseed cake. *Fuel*, v. 150, p. 408-414, 2015.

SCHUBERT T, Production routes of advanced renewable C1 to C4 alcohols as biofuel components – a review. *Biofuels Bioprod Biorefin* 14(4):845–878 (2020).

Sharghi H, Shiri P, Aberi M. An overview on recent advances in the synthesis of 53 sulfonated organic materials, sulfonated silica materials, and sulfonated carbon materials and their catalytic applications in. *Beilstein J Org Chem* 2018:2745–70. <https://doi.org/10.3762/bjoc.14.253>.

SOMBOOM, Titikan. A simple and green method for determination of ethanol in liquors by the conductivity measurement of the uncatalyzed esterification reaction SOUZA, R. P. C.; VERCÍLIO, O. E.; SOUZA, B. M. P.; ANJOS, L. E. F.; SÁ, P. E. Técnicas de reciclagem de óleo residual de fritura: ressignificando a produção de sabão e vela. *Brazilian Journal of Development*, v. 7, n. 6, p. 64187-64197, 2021.

SU F, Guo Y. Advancements in solid acid catalysts for biodiesel production. *Green Chem* 2014;16:2934–57. <https://doi.org/10.1039/c3gc42333f>.

TAKAGAKI A, Toda M, Okamura M, Kondo JN, Hayashi S, Domen K, et al.

Esterification of higher fatty acids by a novel strong solid acid. *Catal Today* 2006;116:157–61. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.01.037>.

THUSHARI I, Babel S, Samart C. Biodiesel production in an autoclave reactor using waste palm oil and coconut coir husk derived catalyst. *Renew Energy* 2019;134: 125–34.

THUSHARI, I., Babel, S.: Biodiesel Production from Waste Palm Cooking Oil Using Solid Acid Catalyst Derived from Coconut Meal Residue. *Waste Biomass Valori* 11, 4941–4956 (2020).

TAKAGAKI A, Okamura M, Kondo JN, Hayashi S, Domen K, et al. Biodiesel made with sugar catalyst. *Nature* 2005; 438: 177–8. <https://doi.org/10.1038/438177a>.

Y.C. Sharma, B. Singh, S.N. Upadhyay, Advancements in development and characterization of biodiesel: a review, *Fuel* 87 (2008) 2355–2373, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.01.014>.

ZAFALON, Mauro. Biodiesel gerou R\$ 30,8 bilhões ao PIB nacional em 2021. Folha de São Paulo, 2022. Disponível em: <https://www1.folha.uol.com.br/colunas/vaivem/2022/03/biodiesel-gerou-r-308-bilhoes-ao-pib-nacional-em-2021.shtml>. Acesso em 24 de março de 2022.

ZHANG, Q.; YANG, X.; GUAN, J. Applications of magnetic nanomaterials in heterogeneous catalysis. *ACS Applied Nano Materials*, v. 2, p. 4681–4697, 2019.