

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ANA PAULA DA LUZ CORRÊA

ATIVIDADE E ESTABILIDADE DE CATALISADOR À BASE DE CARBONO SULFONADO NA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE PIRÓLISE NO PROCESSO DE FUNCIONALIZAÇÃO

> BELÉM 2021

ANA PAULA DA LUZ CORRÊA

ATIVIDADE E ESTABILIDADE DE CATALISADOR À BASE DE CARBONO SULFONADO NA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE PIRÓLISE NO PROCESSO DE FUNCIONALIZAÇÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Pará para a obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Leyvison Rafael Vieira da Conceição.

BELÉM 2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C824a

Corrêa. Ana Paula da Luz. Atividade e estabilidade de catalisador à base de carbono sulfonado na reação de esterificação: influência da temperatura de pirólise no processo de funcionalização / Ana Paula da Luz Corrêa. - 2021.

79 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Leyvison Rafael Vieira da Conceição Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará. Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Programa de Pós-Graduação em Química, Belém, 2021.

1. Esterificação. 2. Biocarvão sulfonado. 3. Temperatura de pirólise. 4. Catálise heterogênea ácida. 5. Estabilidade catalítica. I. Título.

CDD 540.724

ANA PAULA DA LUZ CORRÊA

ATIVIDADE E ESTABILIDADE DE CATALISADOR À BASE DE CARBONO SULFONADO NA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE PIRÓLISE NO PROCESSO DE FUNCIONALIZAÇÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Pará para a obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Inorgânica.

Data de apresentação: 25/08/2021

Conceito: <u>APROVADA.</u>

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Leyvison Rafael Vieira da Conceição (PPGQ/ICEN–Universidade Federal do Pará – Orientador)

man

Prof. Dr. José Roberto Zamian (PPGQ/ICEN– Universidade Federal do Pará – Membro)

Prof. Dr Juan Daniel Rivaldi Chavez (FCQ/Universidad Nacional de Asunción – Membro)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus em primeiro lugar, por me guiar, proteger e dar forças diariamente. À minha família que sempre me apoiou em meus projetos pessoais e acadêmicos. Aos amigos que acompanharam de perto a minha jornada durante esse período e contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço também a todos os integrantes do Laboratório de Catálise e Oleoquímica (LCO) e do Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis (LAPAC), pela amizade, convivência e auxílio diário e por tornarem o ambiente de trabalho um local agradável. Ao Laboratório de Óleos da Amazônia (LOA), pelo suporte estrutural. À Universidade Federal do Pará (UFPA) e ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPA pelo fomento na atividade de pesquisa. E à Universidade Federal Rural da Amazônia, pelo incentivo à qualificação de seus membros do quadro técnico-administrativo.

À empresa Beraca Ingredientes Naturais S/A pela disponibilização dos resíduos de casca da amêndoa de murumuru. Ao Laboratório de Metalografia do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará (IFPA), ao LABNANO-AMAZON (UFPA) e ao Grupo de Energia Renovável, Nanotecnologia e Catálise (GreenCat) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), pela disponibilização de análises de caracterização.

E agradeço grandemente ao Professor Dr. Rafael Vieira, pela disponibilidade, confiança e orientação dessa dissertação de mestrado. Assim como aos professores Geraldo Narciso e Patrícia da Luz, por colaborarem na melhoria deste trabalho.

Cada membro aqui citado e quem representou as Instituições aqui descritas tornaram a realização deste estudo possível.

RESUMO

No presente estudo, a influência da temperatura de pirólise na atividade e estabilidade catalítica de biocarvões sulfonados, provenientes do resíduo agroindustrial casca da amêndoa de murumuru, foi avaliada na reação de esterificação do ácido oleico com metanol. Tendo em vista a investigação de fatores relacionados à funcionalização catalítica e seu impacto nos processos de reutilização, foram sintetizados materiais carbonáceos por pirólise direta sob diferentes temperaturas de carbonização, em 450, 600 e 750 °C. O processo de funcionalização dos biocarvões foi realizado por sulfonação com ácido sulfúrico concentrado à 200 °C e 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), Análise Elementar (CNHS), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), Espectroscopia Raman, Análise termogravimétrica (TG) e Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). Também foi avaliada a influência das variáveis temperatura e tempo de reação na performance catalítica e capacidade de reuso dos catalisadores. Os dados obtidos demonstraram que a funcionalização com grupos sulfônicos se deu diretamente na cadeia carbônica dos biocarvões, evidenciando que maiores temperaturas de carbonização resultaram em catalisadores carbonáceos de natureza policondensada mais estáveis e com maior grau de ordem estrutural. O catalisador carbonizado em 750 °C alcançou conversão de ácido oleico nas reações de esterificação de 98,37% e manteve no terceiro ciclo reacional conversão de 89,30%. Tal catalisador também apresentou o maior teor de grupos sulfurados, mesmo após os processos de reutilização. O incremento de temperatura e tempo ao meio reacional foi capaz de melhorar a capacidade de reuso de catalisadores de relativa baixa estabilidade. Assim, os resultados obtidos evidenciam o impacto da temperatura de pirólise na obtenção de catalisadores com maior atividade e estabilidade catalítica nas reações de esterificação, e desta maneira fornecem subsídios de grande relevância para o desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos à base de carbono sulfonado, aplicados no processo de produção de biodiesel. Além disso, corroboram o elevado potencial de utilização da biomassa residual de casca da amêndoa de murumuru no desenvolvimento de um novo material.

Palavras-chave: esterificação; biocarvão sulfonado; temperatura de pirólise; catálise heterogênea ácida; estabilidade catalítica.

ABSTRACT

In the present study, the pyrolysis temperature on the activity and catalytic stability of sulfonated biochars, from the agroindustrial waste of murumuru kernel shell, was evaluated in the esterification reaction of oleic acid with methanol. In view of the investigation of factors related to catalytic functionalization and its impact on reuse processes, carbonaceous materials were synthesized by direct pyrolysis under different carbonization temperatures, at 450, 600 and 750 °C. The process of biochars functionalization was carried out by sulfonation with concentrated sulfuric acid at 200 °C and 4 h. The materials were characterized in terms of determining the density of sulfonic groups, Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersion X-Ray Spectroscopy (EDS), Elemental Analysis (CNHS), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT- IR), Raman Spectroscopy, Thermogravimetric Analysis (TG) and X-Ray Excited Photoelectron Spectroscopy (XPS). The influence of the variables temperature and reaction time on the catalytic performance and reuse capacity of the catalysts was also evaluated. The data obtained showed that the functionalization with sulfonic groups occurred directly in the carbon chain of the biochars, higher temperatures carbonization resulted in more stable polycondensed carbonaceous catalysts and a higher degree of structural order. The carbonized catalyst at 750 °C achieved the conversion of oleic acid in the esterification reactions of 98.37% and maintained in the third reaction cycle conversion of 89.30%. Such a catalyst also has the highest content of sulfur groups, even after reuse processes. The increase in temperature and time in the reaction medium was able to improve the reuse capacity of relatively low stability catalysts. Thus, these results show the impact of the pyrolysis temperature in obtaining catalysts with greater activity and catalytic stability in the esterification reactions, and in this way provide great support for the development of new heterogeneous sulfonated carbon-based catalysts, applied in the biodiesel production process. Furthermore, they corroborate the high potential for using the residual biomass of murumuru kernel shell in the development of a new material.

Keywords: esterification; sulfonated biochar; pyrolysis temperature; heterogeneous acid catalysis; catalytic stability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 — Reações envolvidas no processo de produção de biodiesel: (a) Esterificação e (b) Transesterificação
Figura 2 — Produção de energia e biocombustíveis a partir de biomassas residuais21
Figura 3 — Precursores utilizados na síntese de catalisadores à base de carbono22
Figura 4 — Efeito da temperatura de pirólise no biocarvão: (a) carbono amorfo, (b) carbono turbostrático e (c) carbono grafítico24
Figura 5 — Mecanismo proposto para a introdução de grupos sulfurados em materiais carbonáceos tendo o SO ₃ como espécie ativa: (a) Reação de Substituição eletrofílica e (b) Reação de adição nucleofílica
Figura 6 — Características do Murumuru (a) Palmeira e (b) Distribuição na Região Norte28
Figura 7 — Fruto de murumuru (a) Polpa/casca/amêndoa e (b) Caroço: casca e amêndoa28
Figura 8 — Fluxograma do processo de obtenção do biocarvão
Figura 9 — Fluxograma do processo de funcionalização dos biocarvões com H ₂ SO ₄ 33
Figura 10 — Fluxograma do processo de avalição da atividade e estabilidade dos catalisadores.
Figura 11 — Micrografias MEV, com ampliação de 5.00 kx, para os biocarvões em (a), (b) e (c), e seus respectivos catalisadores em (d), (e) e (f)
Figura 12 — Análise de EDS para o BC450: (a) Composição percentual, (b) e (c) Mapa elementar
Figura 13 — Análise de EDS para o BC600: (a) Composição percentual, (b) e (c) Mapa elementar
Figura 14 — Análise de EDS para o BC750: (a) Composição percentual, (b) e (c) Mapa elementar
Figura 15 — Análise de EDS para o BC450-S: (a) Composição percentual, (b) e (c) Mapa elementar
Figura 16 — Análise de EDS para o BC600-S: (a) Composição percentual, (b) e (c) Mapa elementar
Figura 17 — Análise de EDS para o BC750-S: (a) Composição percentual, (b) e (c) Mapa elementar
Figura 18 — Espectro FT-IR para os materiais (a) biocarvões e (b) catalisadores45

Figura 19 — Espectros Raman deconvoluídos para os biocarvões em (a), (b) e (c), e seus respectivos catalisadores em (d), (e) e (f)
Figura 20 — Curvas TG/DTG para os biocarvões: (a) BC450, (b) BC600 e (c) BC75049
Figura 21 — Curvas TG/DTG para os catalisadores: (a) BC450-S, (b) BC600-S e (c) BC750-S
Figura 22 — Espectros XPS de varredura completa para os catalisadores
Figura 23 — Espectros XPS de C 1s para os catalisadores: (a) BC450-S, (b) BC600-S e (c) BC750-S.
Figura 24 — Espectros XPS de O 1s para os catalisadores: (a) BC450-S, (b) BC600-S e (c) BC750-S.
Figura 25 — Espectros XPS de S 2p para os catalisadores: (a) BC450-S, (b) BC600-S e (c) BC750-S.
Figura 26 — Atividade catalítica e estabilidade dos catalisadores: (a) BC450-S, (b) BC600-S e (c) BC750-S
Figura 27 — Curvas TG/DTG para os catalisadores após reutilização: (a) BC450-S, (b) BC600- S e (c) BC750-S
Figura 28 — Análise gráfica dos efeitos das variáveis temperatura e tempo no primeiro ciclo reacional do catalisador BC450-S: (a) Porcentagem de efeitos e (b) Gráfico de probabilidade
Figura 29 — Análise gráfica dos efeitos das variáveis temperatura e tempo no segundo ciclo reacional do catalisador BC450-S: (a) Porcentagem de efeitos e (b) Gráfico de probabilidade
Figura 30 — Análise gráfica dos efeitos das variáveis temperatura e tempo no primeiro ciclo reacional do catalisador BC600-S: (a) Porcentagem de efeitos e (b) Gráfico de probabilidade
Figura 31 — Análise gráfica dos efeitos das variáveis temperatura e tempo no segundo ciclo reacional do catalisador BC600-S: (a) Porcentagem de efeitos e (b) Gráfico de probabilidade
Figura 32 — Análise gráfica dos efeitos das variáveis temperatura e tempo no primeiro ciclo reacional do catalisador BC750-S: (a) Porcentagem de efeitos e (b) Gráfico de probabilidade
Figura 33 — Análise gráfica dos efeitos das variáveis temperatura e tempo no segundo ciclo reacional do catalisador BC750-S: (a) Porcentagem de efeitos e (b) Gráfico de probabilidade

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 — Níveis experimentais das variáveis no Planejamento Fatorial
Tabela 2 — Rendimento do processo de carbonização e densidade de –SO ₃ H dos materiais. 38
Tabela 3 — Análise elementar para os biocarvões e seus respectivos catalisadores
Tabela 4 — Análise Raman para os biocarvões e catalisadores: intensidade das bandas D e G.
Tabela 5 — Análise elementar para os catalisadores após reutilização
Tabela 6 — Matriz experimental e resultados de conversão obtidos para o primeiro e segundo ciclo reacional do catalisador BC450-S
Tabela 7 — Matriz experimental e resultados de conversão obtidos para o primeiro e segundo ciclo reacional do catalisador BC600-S
Tabela 8 — Matriz experimental e resultados de conversão obtidos para o primeiro e segundo ciclo reacional do catalisador BC750-S

LISTA DE SIGLAS

AGL — Ácidos Graxos Livres

ANP — Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

AOCS — American Oil Chemistry Society

BC450 — Biocarvão de casca da amêndoa de murumuru carbonizado em 450 °C

BC450-S — Biocarvão de casca da amêndoa de murumuru carbonizado em 450 °C após sulfonação

BC600 — Biocarvão de casca da amêndoa de murumuru carbonizado em 600 °C

BC600-S — Biocarvão de casca da amêndoa de murumuru carbonizado em 600 °C após sulfonação

BC750 — Biocarvão de casca da amêndoa de murumuru carbonizado em 750 °C

BC750-S — Biocarvão de casca da amêndoa de murumuru carbonizado em 750 °C após sulfonação

CNHS — Análise Elementar em Carbono, Nitrogênio, Hidrogênio e Enxofre

DRX — Difração de Raios-X

EDS — Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia

FT-IR — Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

MEV — Microscopia Eletrônica de Varredura

MOF — Metal-Organic Framework

MSR — Metodologia de Superfície de Resposta

PNPB — Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel

RMN — Ressonância Magnética Nuclear

TG — Análise Termogravimétrica

DTG — Análise Termogravimétrica Derivada

XPS — Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X

LISTA DE SÍMBOLOS

- -SO₃H Grupos sulfônicos
- ¹³C Isótopo do carbono de massa atômica 13
- Covid-19 Doença causada por vírus da família coronavírus
- Gt Unidade de medida em Giga-toneladas
- σ^2 Representação de variância experimental
- -COOH Grupos carboxílicos
- -CO Grupos carbonila
- H/C Fração Hidrogênio-Carbono
- O/C Fração Oxigênio-Carbono

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVO	16
2.1 Objetivo geral	16
2.2 Objetivos específicos	16
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1 Energia e biocombustíveis	17
3.2 Biodiesel	17
3.2.1 Processos reacionais	18
3.2.2 Catálise na produção de biodiesel	19
3.3 Gerenciamento e utilização de biomassas residuais	20
3.4 Materiais Carbonáceos	22
3.4.1 Biocarvão	23
3.5 Catalisador à base de carbono sulfonado	24
3.5.1 Processo de funcionalização	25
3.5.2 Estabilidade e desativação	26
3.6 Murumuru	27
3.7 Planejamento de experimentos	29
3.7.1 Planejamento fatorial na seleção de variáveis	30
4 METODOLOGIA	32
4.1 Materiais e reagentes	32
4.2 Síntese dos catalisadores	32
4.3 Caracterização dos materiais	33
4.4 Reações de esterificação e avaliação da estabilidade	35
4.5 Influência das condições reacionais na reutilização do catalisador	37
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1 Influência da temperatura de carbonização na estrutura e composição	39
5.2 Investigação da atividade catalítica e estabilidade do catalisador	57
5.2.1 Caracterização dos catalisadores após reutilização	58
5.3 Influência da temperatura e tempo de reação na reutilização do catalisador	61
5.3.1 Catalisador BC450-S	61
5.3.2 Catalisador BC600-S	63

5.3.3 Catalisador BC750-S	
6 CONCLUSÃO	
REFERÊNCIAS	

1 INTRODUÇÃO

As questões globais acerca do consumo de combustíveis fósseis e seu impacto no meio ambiente ocasionaram a implementação de políticas de energia renovável em todo o mundo, com destaque para a produção de etanol e biodiesel (ACHARYA; PEREZ-PENA, 2020). O biodiesel é um combustível biodegradável, de natureza não tóxica, que pode ser produzido por reações de esterificação e transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com um álcool de baixo peso molecular na presença de catalisadores. Apresenta desempenho semelhante ao diesel derivado de petróleo (GARDY *et al.*, 2017; WEE *et al.*, 2019).

O uso de catalisadores heterogêneos ácidos tem destaque no processo de produção de biodiesel, pois além de permitir a ocorrência de reações simultâneas de esterificação-transesterificação, possui as vantagens de não-corrosividade, facilidade de separação e possibilidade de reutilização do catalisador sólido. Assim, tais materiais apresentam-se como uma alternativa para reações empregando matéria-prima de baixo custo, com elevada acidez (DECHAKHUMWAT *et al.*, 2020; DERIS *et al.*, 2020; ZHOU; NIU; LI, 2016).

Entre os diferentes tipos de catalisadores heterogêneos, os catalisadores à base de carbono têm sido testados na produção de biodiesel. Estes podem ser derivados de uma variedade de precursores, incluindo resíduos de biomassa. A utilização desses resíduos para a síntese de catalisadores heterogêneos, aliada ao uso de matérias primas com alto teor de ácidos graxos na produção de biodiesel torna o processo mais econômico e sustentável (THUSHARI; BABEL, 2018).

O principal processo de síntese dos catalisadores carbonáceos consiste na pirólise da biomassa, seguida de funcionalização com grupos que lhe conferem atividade catalítica. A superfície do biocarvão possui grupos funcionais abundantes que podem ser modificados com vários outros grupos após a funcionalização (CHELLAPPAN *et al.*, 2019; MARDHIAH *et al.*, 2017). Entre eles, o biocarvão sulfonado com grupos sulfônicos (–SO₃H) é o mais empregado (DHAWANE; KUMAR; HALDER, 2018).

As reações químicas e mudanças físicas durante a pirólise da biomassa dependem de vários fatores como o tipo de reator, taxa de aquecimento, temperatura e composição da biomassa. A temperatura de pirólise influencia fortemente a estrutura molecular e as propriedades físico-químicas dos materiais de biocarvão. Entretanto, são necessários estudos mais detalhados sobre a influência da temperatura do processo de pirólise nas características e aplicabilidade do biocarvão, a fim de aprimorar ideias e conclusões preliminares (GHODAKE *et al.*, 2021).

Diversos estudos reportam a síntese de catalisadores de biocarvão sulfonado aplicados em reações de esterificação, os quais apresentam alta atividade catalítica, entretanto encontram dificuldades no processo de reuso do catalisador (NIU *et al.*, 2018; ZHOU; NIU; LI, 2016). Lathiya, Bhatt e Maheria (2018) produziram catalisador de carvão sulfonado proveniente de resíduos de casca de laranja e obtiveram 91,70% de conversão na reação de esterificação de óleo de milho com elevada acidez, em que no terceiro ciclo reacional a conversão decaiu para 38%. Os estudos de Ibrahim *et al.* (2020), acerca da síntese de catalisador de carvão sulfonado de espiga de milho, relatam queda na conversão de ácidos graxos livres na reação de esterificação do estudo de 92% para aproximadamente 20% no primeiro reuso. Recentemente, Cao *et al.* (2021), produziram catalisador de carbono sulfonado a partir de determinada espécie de alga, em que nos estudos de reuso o catalisador apresentou decréscimo na conversão de 96,40% para 68,70% no terceiro ciclo de esterificação do ácido oleico.

Poucos trabalhos presentes na literatura foram desenvolvidos na tentativa de elucidar questões relacionadas à atividade e estabilidade catalítica dos biocarvões sulfonados (CHEN *et al.*, 2019; SCHOLZ; KRÖCHER; VOGEL, 2018). Anderson *et al.* (2014) utilizaram a espectroscopia de RMN de ¹³C no estado sólido para caracterizar a estrutura de materiais carbonáceos de carboidratos produzidos por diferentes métodos de síntese. Os materiais demonstraram possuir diferentes estruturas, porém todos apresentaram alta lixiviação dos grupos sulfurados após tratamentos hidrotérmicos em 160 °C. Zhang *et al.* (2021) investigaram a atividade catalítica e desativação do catalisador de carvão sulfonado, obtido a partir da biomassa de bambu e sintetizado em única etapa (método "one-step") aplicado na esterificação do ácido oleico, porém teve como foco a desativação do catalisador sintetizado em uma condição específica de tempo e temperatura, sem estabelecer comparações entre a estabilidade dos materiais e suas variáveis de síntese. Deste modo, ainda há muito a se explorar quanto à estrutura de diferentes tipos de biocarvões, a influência das condições de síntese na atividade e estabilidade catalítica, assim como condições reacionais que proporcionem melhor aproveitamento de catalisadores com diferentes estabilidades.

As principais variáveis experimentais que afetam o rendimento de biodiesel nas reações de esterificação e transesterificação são a quantidade de catalisador, a razão molar entre o álcool e a matéria-prima, o tempo de reação e a temperatura. A temperatura reacional geralmente é o fator de maior influência (BASTOS *et al.*, 2020; HASNI *et al.*, 2017; MARES *et al.*, 2021). O planejamento fatorial é uma ferramenta de grande relevância para investigar a influência das variáveis reacionais no processo de produção de biodiesel, uma vez que permite identificar o fator de maior importância, avaliar as interações entre as variáveis, prever respostas para

condições que não foram testadas na prática e minimizar a geração de resíduos com experimentos desnecessários (PEREIRA FILHO, 2018).

O Murumuru (*Astrocaryum murumuru*) é uma palmeira de altura média, encontrada em todo estuário do rio Amazonas e afluentes. O caroço do fruto possui uma casca lenhosa, contendo uma amêndoa que é matéria-prima para a extração de manteiga, de alto valor agregado em formulações cosméticas. A casca da amêndoa representa um resíduo agroindustrial com potencial de reaproveitamento pouco explorado (PESCE, 2009; SOUSA *et al.*, 2004). Estudos já foram desenvolvidos 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, o presente trabalho busca investigar a influência da temperatura de pirólise na síntese do biocarvão sulfonado da casca da amêndoa de murumuru quanto à atividade e estabilidade catalítica na reação de esterificação do ácido oleico com metanol, assim como avaliar a influência das condições reacionais para catalisadores com diferentes estabilidades.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

Avaliar a influência da temperatura de pirólise na síntese do biocarvão sulfonado de casca da amêndoa de murumuru quanto à estabilidade nos processos de reutilização catalítica na reação de esterificação do ácido oleico com metanol.

2.2 Objetivos específicos

- Obter biocarvões a partir do resíduo de casca da amêndoa de murumuru, sintetizados nas temperaturas de carbonização de 450, 600 e 750 °C;
- Funcionalizar os biocarvões obtidos de diferentes temperaturas, com grupos –SO₃H, por meio do processo de sulfonação com ácido sulfúrico concentrado;
- Avaliar os materiais quanto à densidade de grupos sulfônicos, morfologia, composição elementar e estado de ligação dos grupos funcionais;
- Avaliar a atividade catalítica e estabilidade dos catalisadores na reação de esterificação do ácido oleico com metanol;
- Investigar a influência do tempo e temperatura de reação na capacidade de reuso dos diferentes catalisadores obtidos.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Energia e biocombustíveis

A pandemia de Covid-19 provocou mais problemas ao setor de energia do que qualquer outro acontecimento na história recente, deixando impactos que serão sentidos nos próximos anos. Os impactos variam de acordo com o combustível. As quedas estimadas de 8% na demanda por petróleo e 7% na utilização de carvão contrastam com um ligeiro aumento da contribuição das energias renováveis. As emissões globais devem se restabelecer mais lentamente que após a crise financeira de 2008-2009, mas o mundo ainda está longe de uma recuperação sustentável. As emissões de CO₂ superam os níveis de 2019 rumo a 36 Gt em 2030 (IEA, 2020).

As ferramentas mais eficazes para implementar as políticas de biocombustíveis incluem programas de mistura de biocombustível e combustível fóssil, subsídios fiscais e programas de veículos com combustível flexível (ARAÚJO *et al.*, 2017; ACHARYA; PEREZ-PENA, 2020). Embora uma ampla gama de matérias-primas seja usada para a produção de biocombustíveis de primeira geração, o milho nos EUA e a cana-de-açúcar no Brasil são as principais fontes para a produção de etanol, enquanto as sementes oleaginosas, como soja, óleo de palma, colza, mamona e jatropha, são amplamente usadas para a produção de biodiesel (ACHARYA; PEREZ-PENA, 2020).

A necessidade de segurança energética, impulsionada pela crise do petrolífera em 1973, buscando reduzir a forte dependência do petróleo importado e o aumento do desenvolvimento econômico foram as principais motivações para a implementação de várias políticas de biocombustíveis no Brasil (KLEIN *et al.*, 2019). Em suas Contribuições Nacionalmente Determinadas, o país compromete-se a reduzir as emissões de gases de efeito estufa em 43% até o ano de 2030. Uma das estratégias para alcançar tal objetivo foi inserir o biodiesel como combustível alternativo na matriz energética (MCTIC, 2018).

3.2 Biodiesel

De acordo com a Resolução nº 45/2014 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), define-se como biodiesel o combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal. O biodiesel pode ser usado puro ou misturado com diesel de petróleo devido à sua completa miscibilidade. As misturas de biodiesel são conhecidas como Bxx, onde xx indica a quantidade de mistura. Assim,

B100 corresponde ao biodiesel puro, e uma mistura B80 é 80% biodiesel e 20% diesel de petróleo em volume (RAMOS *et al.*, 2019).

No Brasil, o biodiesel puro é adicionado obrigatoriamente ao diesel de petróleo em proporções de acordo com a legislação em vigor. Segundo a ANP (2019), a produção de biodiesel cresceu 24,7% em 2018, principalmente em decorrência do aumento do teor de mistura no óleo diesel de 8% (B8) para 10% (B10).

Apesar do recente avanço em sua utilização, a produção brasileira de biodiesel possui grande dependência de uma única matéria-prima, a soja, contrapondo-se ao objetivo inicial do Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel (PNPB) de sustentar sua cadeia de produção na diversidade de matérias-primas existentes nas diferentes regiões do País (MCTIC, 2018). A utilização de óleos comestíveis como matéria-prima do biodiesel torna-se um grande problema porque afeta diretamente a indústria de alimentos. Além disso, a principal restrição à comercialização do biodiesel é o custo elevado da matéria-prima, que corresponde à 70-95% do custo total de produção, encarecendo o biocombustível em relação ao diesel de petróleo. Assim, é mais atrativo e economicamente viável a utilização de óleos não-comestíveis de baixo custo com alto teor de ácidos graxos livres (RAMOS *et al.*, 2019; SINGH et al., 2020). Nesse contexto, é necessário a busca por matérias-primas alternativas e novas tecnologias que tornem a produção de biodiesel economicamente viável (MCTIC, 2018).

3.2.1 Processos reacionais

Os ésteres monoalquílicos de ácidos graxos que constituem o biodiesel são produzidos comercialmente por duas principais rotas: a esterificação de ácidos graxos livres (Figura 1a) e a transesterificação de triacilgliceróis (Figura 1b), as quais ocorrem na presença de um álcool de cadeia curta e um catalisador (CLOHESSY; KWAPINSKI, 2020).

A transesterificação de triacilgliceróis para ésteres alquílicos é um processo com três etapas consecutivas. Primeiramente, os triacilgliceróis dão origem aos diacilgliceróis que, em seguida, formam os monoacilgliceróis para então formar os ésteres. O glicerol é produzido como subproduto da reação. Com isso, a reação global irá produzir três mols de ésteres alquílicos e um mol de glicerol para cada mol de triacilglicerol (CLOHESSY; KWAPINSKI, 2020). A reação de esterificação é empregada quando a matéria-prima para a produção de biodiesel é constituída majoritariamente por ácidos graxos livres, na qual o ácido graxo irá reagir com um álcool formando o éster alquílico e água como subproduto (MA *et al.*, 2021).

Figura 1 — Reações envolvidas no processo de produção de biodiesel: (a) Esterificação e (b) Transesterificação.

a) Reação de esterificação:

 $\begin{array}{cccc} R_1 \text{COOH} & + & \text{R'-OH} & \xleftarrow{\text{Catalisador}} & R_1 \text{COOR'} & + & H_2 \text{O} \\ \text{\acute{Acido graxo}} & & \text{\acute{Alcool}} & & \text{\acute{Ester}} & \text{\acute{Agua}} \end{array}$

b) Reação de transesterificação:

$CH_2 - OCOR_1$			R'COOR ₁	$CH_2 - OH$
CH – OCOR ₂	+ 3R'—OH	← Catalisador	+ R'COOR ₂	+ CH-OH
 CH ₂ —OCOR ₃	Álcool		+ R'COOR ₃	 СН ₂ —ОН
Triacilglicerol			Ésteres	Glicerol

Fonte: Autora.

Diferentes tipos de álcoois podem ser usados na produção de biodiesel, como metanol, etanol, propanol ou butanol. O metanol é o álcool mais utilizado por possibilitar a ocorrência de reações em condições mais brandas, com tempo de reação relativamente rápido e fácil separação de fases, além de sua alta disponibilidade industrial e baixo custo no mercado (RAMOS *et al.*, 2019).

3.2.2 Catálise na produção de biodiesel

Os catalisadores utilizados na produção de biodiesel podem ser classificados em três categorias, de acordo com suas propriedades naturais: alcalinos (básicos), ácidos e enzimáticos. Os de natureza alcalina e ácida podem ser subdivididos em catalisadores homogêneos e catalisadores heterogêneos. Os catalisadores homogêneos alcalinos comumente utilizados na indústria são o NaOH e KOH, enquanto os catalisadores homogêneos ácidos mais comuns envolvem o H₂SO₄, HCl e H₃PO₄ (GULDHE *et al.*, 2017; MA *et al.*, 2021).

A tecnologia largamente utilizada na indústria de biodiesel é a transesterificação alcalina, a qual exige matérias-primas de alta qualidade, com baixíssimos teores de ácidos graxos livres e água, uma vez que pode resultar em reações secundárias indesejáveis como hidrólise ou saponificação. Tal fato torna o processo caro e limita o potencial de produção (MCTIC, 2018). Em contrapartida, os catalisadores ácidos homogêneos não são afetados pelo teor de ácidos graxos livres, pois possibilitam a ocorrência de reações simultâneas de esterificação-transesterificação sem a necessidade de pré-tratamento da matéria-prima (DERIS *et al.*, 2020). No entanto, os catalisadores ácidos homogêneos possuem algumas desvantagens, como corrosão de equipamentos metálicos. Além disso, os catalisadores homogêneos tanto de natureza ácida quanto básica não podem ser reutilizados e, deste modo, o processo de purificação do meio reacional gera grande quantidade de água residual (XIE; YANG; FAN, 2015).

Para solucionar os problemas envolvendo a catálise homogênea, uma ampla gama de catalisadores heterogêneos tem sido desenvolvida a partir de diferentes materiais. Óxidos de metais alcalinos (MgO, CaO, SrO), hidrotalcita, sólidos básicos suportados, líquidos iônicos básicos e resinas de troca aniônica básicas são exemplos de catalisadores heterogêneos básicos (ZHAO *et al.*, 2018a). Como exemplos de catalisadores ácidos tem-se os heteropoliácidos, resinas de troca aniônica ácidas, líquidos iônicos ácidos, materiais de carvão sulfonado e óxidos de sulfatos metálicos (FU *et al.*, 2016). Devido a sua insolubilidade em álcoois, as enzimas também são consideradas catalisadores heterogêneos, no qual as lipases são as mais usadas em reações de esterificação e transesterificação (LIU *et al.*, 2017). Nos processos de produção de biodiesel, catalisadores ácidos heterogêneos apresentam-se como uma melhor alternativa para reações empregando matérias-primas residuais de elevada acidez (ZHOU; NIU; LI, 2016).

A performance catalítica de um catalisador heterogêneo está relacionada à dispersão e disponibilidade dos sítios ativos na superfície do catalisador, assim como à sua estabilidade no meio reacional. Deste modo, o aperfeiçoamento de novos catalisadores possui como foco os fatores relacionados à ancoragem e distribuição uniforme dos sítios ativos (MA *et al.*, 2021).

3.3 Gerenciamento e utilização de biomassas residuais

Uma gestão ineficiente de biomassas residuais resulta em perdas econômicas e ambientais substanciais. O destino da maior parte destes resíduos é a incineração ou o despejo em aterros sanitários (CHEN *et al.*, 2017). Todavia, a incineração da biomassa resulta em poluição do ar e aumenta a possibilidade de dispersão de poluentes no meio ambiente, enquanto a construção de aterros requer uma grande área, a qual gera a contaminação de águas subterrâneas com uma ampla gama de poluentes, como compostos orgânicos voláteis, metais pesados, nitratos, dentre outros. Portanto, é necessário que se busquem alternativas viáveis para o gerenciamento desses resíduos sólidos (GHODAKE *et al.*, 2021).

Nos últimos anos, o potencial dos materiais residuais tem sido amplamente explorado com o objetivo de identificar estratégias para converter resíduos de baixo valor em novos materiais (XU *et al.*, 2019). Os resíduos agroindustriais ganham destaque por serem gerados em larga escala e possuírem um grande potencial para a produção de biocombustíveis (LEE *et*

al., 2020). A Figura 2 expõe diferentes técnicas utilizadas na produção de energia e biocombustíveis a partir de biomassas residuais.





Grande parte dos resíduos agrícolas são de biomassa lignocelulósica, constituídos por celulose, hemicelulose e lignina (LEE *et al.*, 2020). Atualmente, vários tipos de processos bioquímicos e agroquímicos estão sendo aperfeiçoados para explorar a conversão de resíduos lignocelulósicos em produtos de alto valor agregado, como deslignificação microbiana combinada com pré-tratamentos e hidrólise (TSEGAYE; BALOMAJUMDER; ROY, 2019) para a produção de biocombustíveis como etanol (ZABED *et al.*, 2016), metanol (EICHLER *et al.*, 2015), butanol (LI *et al.*, 2019) e produção de hidrogênio (ZHANG *et al.*, 2018). Porém, conversões de biomassas lignocelulósicas por microrganismos envolvem o controle de uma série de vias metabólicas complexas, como acidogênese, metanogênese, acetogênese e hidrólise (PUTRO *et al.*, 2016). A maioria desses processos são extremamente interessantes, mas, ao mesmo tempo, difíceis de serem operados em larga escala seguindo os princípios de química verde, uma vez que consomem muito tempo e energia (SCHIEVANO; PANT; PUIG, 2019).

A conversão sistemática de resíduos de biomassa em outros compostos como o biocarvão, biogás ou bio-óleo por meio de técnicas de pirólise são uma alternativa promissora para minimizar a poluição ambiental e garantir o estabelecimento da bioeconomia (GHODAKE *et al.*, 2021). O alto teor de lignina presente em resíduos de biomassa lignocelulósica é geralmente favorável para a produção de biocarvão com alto rendimento e alto teor de carbono fixo. Dentre os resíduos que contêm alto teor de lignina estão as biomassas lenhosas e biomassas

Fonte: Adaptado de Bhatia, Joo e Yang (2018).

de endocarpo, como caroços de frutas e casca de coco por exemplo, as quais variam em 20– 50% de lignina (LEE *et al.*, 2020).

3.4 Materiais Carbonáceos

Os materiais baseados em carbono podem possuir natureza cristalina ou amorfa, os quais são categorizados em diferentes alótropos, dependendo do arranjo atômico e do estado de hibridização do carbono. Os principais alótropos do elemento carbono são o diamante (sp^3), o grafite (sp^2), fulerenos e nanotubos ($quasi sp^2$), compostos de carbono amorfo (maioria $sp^2 +$ fração sp^3) e os carbinos (sp) (DHAWANE; KUMAR; HALDER, 2018). Baseado no tamanho de poros, os materiais de carbono podem ser microporosos (<2 nm), mesoporosos (2–50 nm) e macroporosos (>50 nm). Materiais porosos trimodais possuem os três tipos de poros (LAM; LUONG, 2014).

O baixo custo e a disponibilidade abundante dos precursores carbonáceos estimulam sua aplicação em diversos processos industriais como catálise, eletroquímica, células combustíveis, aparelhos biomédicos, armazenamentos de energia, dentre outros (DHAWANE; KUMAR; HALDER, 2018). A Figura 3 ilustra os diferentes precursores comumente utilizados na síntese de catalisadores baseados em carbono.



Figura 3 — Precursores utilizados na síntese de catalisadores à base de carbono.

Fonte: Adaptado de Chen et al. (2021) e Valero-Romero et al. (2021).

Os processos de preparação dos materiais carbonáceos dependem das propriedades de interesse e da aplicação do material. As técnicas mais comuns são a carbonização direta (pirólise), carbonização hidrotérmica e processos de síntese de nanoestruturas de carbono que incluem carbono mesoporoso ordenado, nanotubos de carbono e estruturas de metal-carbono (MOF). As técnicas de pirólise e carbonização hidrotérmica são comumente empregadas para produzir material carbonáceo derivado de biomassa (ABDULLAH *et al.*, 2017).

Em geral, as propriedades mais importantes dos materiais baseados em carbono incluem resistência mecânica, distribuição de poros, estabilidade química e térmica. Quando são utilizados como precursores catalíticos, podem cooperar com a fase ativa do catalisador para promover reações simultâneas e mutuamente benéficas (LAM; LUONG, 2014).

3.4.1 Biocarvão

O biocarvão é definido como um material carbonáceo sólido estável resultante da transformação termoquímica da matéria-prima de biomassa na ausência de oxigênio (POURHASHEM *et al.*, 2018). O carvão ativado e o carvão ou *charcoal* possuem definições semelhantes, entretanto o carvão ativado pode ser obtido a partir de uma variedade de matérias-primas fósseis ou renováveis e apresenta modificações físico-químicas específicas, enquanto o carvão ou *charcoal* pode ser obtido a partir de transformações geológicas do ambiente (BURHENNE *et al.*, 2013).

Os principais elementos que compõem o biocarvão são o Carbono (C), Hidrogênio (H) e Oxigênio (O), também pode conter traços de Nitrogênio (N) e enxofre (S). A composição elementar varia de acordo com a matéria-prima de biomassa a partir da qual o biocarvão foi produzido, assim como as características do processo de carbonização (CHA *et al.*, 2016).

Para as biomassas lignocelulósicas, o processo de pirólise na obtenção do biocarvão possui três estágios principais: o primeiro estágio (até 200 °C) é atribuído à evaporação da umidade e compostos voláteis fracamente ligados, no qual a evaporação da umidade causa a quebra de ligações e formação de hidroperóxidos, grupos –COOH e –CO; o segundo estágio (200–500 °C) corresponde à decomposição da hemicelulose e celulose; o último estágio (acima de 500 °C) refere-se à degradação da lignina e outros componentes orgânicos fortemente ligados (AGUIAR *et al.*, 2017; DING *et al.*, 2014).

Vários fatores e condições de síntese, como o tipo de carbonização, temperatura, tempo e composição da matéria-prima podem influenciar as características do biocarvão (ŠTEFANKO; LESZCZYNSKA, 2020). A temperatura de pirólise influencia grandemente a estrutura molecular e as propriedades físico-químicas, como área superficial e porosidade, grupos funcionais, e composição elementar (SINGH; CHAKRABORTY; MONDAL, 2020; TAG *et al.*, 2016). Em geral, elevadas temperaturas de pirólise resultam em um acréscimo de área superficial, pH e carbono fixo e decréscimo de grupos funcionais na superfície (TOMCZYK; SOKOłOWSKA; BOGUTA, 2020). O efeito da temperatura na estrutura do biocarvão é ilustrado na Figura 4.

Figura 4 — Efeito da temperatura de pirólise no biocarvão: (a) carbono amorfo, (b) carbono turbostrático e (c) carbono grafítico.



Fonte: Tomczyk, Sokołowska e Boguta (2020).

Biocarvões produzidos em altas temperaturas (600–700 °C) exibem natureza altamente hidrofóbica com camadas carbono bem organizadas. Por outro lado, biocarvões produzidos em baixas temperaturas (300–400 °C) apresentam caráter orgânico mais diversificado e amorfo devido à presença de estruturas alifáticas (TOMCZYK; SOKOłOWSKA; BOGUTA, 2020).

Apesar de algumas características dos biocarvões já serem conhecidas, a literatura ainda necessita de informações detalhadas que complementem os estudos acerca da superfície e grupos presentes nos materiais de biocarvão, e principalmente sua relação com a temperatura de pirólise destes materiais (GHODAKE *et al.*, 2021).

3.5 Catalisador à base de carbono sulfonado

Os materiais de carbono funcionalizados com grupos sulfônicos (–SO₃H), também chamados de carvões ou carbonos sulfonados, são considerados relativamente novos no grupo de catalisadores ácidos sólidos, caracterizados por seu baixo custo de produção e alta acidez de Brönsted. Tais materiais são recomendados como substitutos para o H₂SO₄ líquido em

aplicações que incluem catálise, eletrocatálise, tratamento de água, captura de CO_2 e armazenamento de energia (CHOI *et al.*, 2011; SHEN; CHEN; 2015; SUN *et al.*, 2017). Na catálise, os carbonos sulfonados demonstraram superar os catalisadores de ácidos sólidos minerais, como zeólitas, resinas de troca iônica, óxidos de metal sulfatado, dentre outros (KONWAR; MÄKI-ARVELA; MIKKOLA, 2019).

Em geral, os catalisadores à base de carbono sulfonado são obtidos por meio da inserção de grupos sulfônicos em compostos de carbono amorfo. Dependendo das propriedades da superfície do precursor de carbono, é possível obter uma ampla gama de materiais com diferentes propriedades e graus de funcionalização do –SO₃H (KONWAR; MÄKI-ARVELA; MIKKOLA, 2019).

Os carbonos sulfonados têm sido amplamente empregados como catalisadores de ácidos sólidos alternativos de baixo custo para reações orgânicas industrialmente importantes, como esterificação (NIU *et al.*, 2018), transesterificação (CHELLAPPAN *et al.*, 2019) hidrólise e desidratação (GROMOV *et al.*, 2020).

3.5.1 Processo de funcionalização

O processo de funcionalização com ácido sulfúrico concentrado é comumente aplicado para a síntese de catalisadores de biocarvão sulfonado, devido principalmente ao alto poder oxidante do H₂SO₄ e elevada capacidade de introduzir grupos sulfônicos na superfície de carbono (GARG *et al.*, 2014). O mecanismo reportado na literatura para a inserção de grupos sulfônicos na estrutura de materiais carbonáceos está exposto na Figura 5. O enxofre pode ser introduzido por uma substituição aromática eletrofílica (Figura 5a) ou por uma adição nucleofílica (Figura 5b). Em ambos os casos, a espécie ativa é o trióxido de enxofre (SO₃). A reação de substituição insere a espécie ativa nos grupamentos benzênicos da cadeia carbônica, formando grupos sulfônicos, enquanto a reação de adição introduz nos grupos hidroxilas, dando origem aos grupos organo-sulfatos (LANDWEHR; STELDINGER; ETZOLD, 2018).

Figura 5 — Mecanismo proposto para a introdução de grupos sulfurados em materiais carbonáceos tendo o SO_3 como espécie ativa: (a) Reação de Substituição eletrofílica e (b) Reação de adição nucleofílica.



Fonte: Adaptado de Landwehr, Steldinger e Etzold (2018).

3.5.2 Estabilidade e desativação

Uma vasta gama de pesquisas foi feita na última década para explorar novas aplicações catalíticas dos materiais de carbonos ácidos funcionalizados com grupos –SO₃H. Por outro lado, apenas alguns estudos foram conduzidos no sentido de compreender a desativação e estabilidade de carbonos sulfonados, particularmente em ambientes hidrotérmicos e de reação alcoólica (KONWAR; MÄKI-ARVELA; MIKKOLA, 2019).

Mesmo que os materiais de carbono sulfonado apresentem uma alta estabilidade térmica (próxima a 250 °C), a estabilidade real do material e particularmente a estabilidade dos sítios ativos (–SO₃H) é afetada pelas condições operacionais ou de processo. Parâmetros de reação como temperatura, pressão, natureza dos reagentes, pH, presença de solventes e água têm impacto direto na estabilidade de tais catalisadores. A estabilidade dos grupos –SO₃H também é influenciada pelo método de sulfonação e pela estrutura do material carbonizado (CHEN *et al.*, 2019; FRAILE *et al.*, 2015; SCHOLZ; KRÖCHER; VOGEL, 2018).

De acordo com dados relatados na literatura por Zhang *et al.* (2021), durante a reação de esterificação, o mecanismo de desativação catalítica do catalisador à base de carbono

compreende principalmente três aspectos. O primeiro é a redução da massa do catalisador. Se a resistência mecânica do catalisador sólido não for alta o suficiente, durante a reação catalítica, irá resultar em partículas relativamente pequenas, o que facilmente causará uma redução na atividade do catalisador. A segunda é a lixiviação dos sítios ativos. A adição de álcool em excesso irá acelerar a remoção de grupos polares, como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e ácidos sulfônicos da superfície do catalisador. Segundo Van Pelt *et al.* (2014), a exposição do catalisador a líquidos em elevada temperatura também causará a lixiviação da maioria dos grupos ácidos. O terceiro é uma diminuição no número de sítios ativos disponíveis na superfície do catalisador. González *et al.* (2017) reforçam que os ésteres metílicos de ácidos graxos produzidos pela esterificação podem bloquear os poros na superfície do catalisador, o que eventualmente leva a uma diminuição na eficiência catalítica. Além disso, Fraile, García-Bordejé e Roldán (2012) acrescentam que os álcoois podem reagir com grupos ácidos na superfície do catalisador para formar ésteres, o que, por sua vez, reduzirá consideravelmente o número de sítios ativos do mesmo.

Os mecanismos exatos de ativação e desativação de tais materiais de carbono sólido ácidos ainda não são bem compreendidos. Outros estudos experimentais por técnicas espectroscópicas, cinética de reação e técnicas de modelagem molecular podem fornecer *insights* úteis sobre a ativação, desativação e estabilidade de sítios ativos sob diferentes condições de processos reacionais (KONWAR; MÄKI-ARVELA; MIKKOLA, 2019).

3.6 Murumuru

O Murumuru (*Astrocaryum murumuru* Mart.) é uma palmeira de altura média, tronco pouco desenvolvido, folhas compridas e frutos que formam cachos pouco volumosos. Estas palmeiras crescem de preferência em solos de várzea, alagados pelas marés, especialmente nas ilhas e terrenos baixos nas margens dos rios, em todo o estuário do Amazonas e afluentes. (PESCE, 2009). O murumuru tem características marcantes como, por exemplo, seu caule que apresenta bainhas persistentes que formam placas recobertas de longos espinhos pretos de até 12 cm de comprimento e a disposição dos frutos nos cachos voltados para cima (SOUSA *et al.*, 2004). A Figura 6 ilustra a palmeira de murumuru e sua distribuição na Região Norte (Acre, Amazonas, Amapá, Pará, Rondônia).



Figura 6 — Características do Murumuru (a) Palmeira e (b) Distribuição na Região Norte.

Fonte: Adaptado de Flora do Brasil (2019) e Lima (2019).

Os frutos do murumuru, ilustrados na Figura 7a, possuem tamanhos, formatos e coloração diversos. O comprimento do fruto pode variar de 3 - 8,5 cm, pode compreender diâmetros de 1,2 - 4,5 cm e o peso médio de 8 g (SOUSA *et al.*, 2004). O caroço do fruto, ilustrado na Figura 7b, é constituído por uma casca lenhosa, cinzenta, dura, pouco espessa e recoberta de filamentos do endocarpo, acabando em ponta aguda. Este caroço contém uma amêndoa de forma um pouco cônica, constituída de uma massa branca e dura. A amêndoa, na superfície externa é cinzenta (PESCE, 2009).



Figura 7 — Fruto de murumuru (a) Polpa/casca/amêndoa e (b) Caroço: casca e amêndoa.

Fonte: Adaptado de Queiroz, Bezerra e Mochiutti (2008).

Cada palmeira de murumuru produz de dois a seis cachos por ano. O peso médio dos cachos é de cerca de 12 kg, podendo alcançar em torno de 15 kg. Cada cacho produz de 200 a

400 frutos. Assim, uma palmeira pode produzir aproximadamente 1.200 frutos por ano (ASA, 2018).

O óleo extraído das amêndoas do murumuru transforma-se em uma gordura semissólida, denominada manteiga de murumuru. Essa gordura é utilizada na indústria de cosméticos para fabricação de sabonetes, cremes e xampus e na indústria de tintas como secativo, também pode ser utilizada na industrialização da margarina. A manteiga de murumuru é muito significativa nos estados do Pará e Amapá que chegaram a exportar aproximadamente 25.000 t de cocos de murumuru (SOUSA *et al.*, 2004). O murumuru também tem sido explorado notoriamente no estado do Acre, por meio da Cooperativa de Produtores de Agricultura Familiar e Economia Solidária de Nova Cintra (Coopercintra), que envolve mais de 250 famílias ao longo do rio Juruá, nos municípios de Porto Walter, Cruzeiro do Sul e Rodrigues Alves, chegando ao município de Guajará e Ipixuna, no Estado do Amazonas (ASA, 2018).

No ano de 2016, a quantidade de cocos de murumuru coletados no estado do Acre alcançou cerca de 300 t (ASA, 2018). Sabendo-se que o peso médio de cada coco de murumuru é composto por aproximadamente 55% de casca lenhosa e 45% de amêndoa (PESCE, 2009), o valor estimado de 300 t de cocos coletados representa 165 t de resíduos de casca gerados. Tal valor de geração residual configura enorme quantidade de resíduo sólido agroindustrial que necessita de correto gerenciamento na cadeia de processos produtivos.

3.7 Planejamento de experimentos

O planejamento experimental e a metodologia de superfície de resposta são ferramentas muito úteis para investigar, desenvolver e otimizar uma ampla gama de processos industriais. O termo planejamento experimental ou *design* de experimentos envolve o planejamento e a execução de um conjunto de experimentos para determinar o efeito das variáveis de processo ou variáveis experimentais no sistema. Os experimentos são realizados de modo a maximizar as informações que podem ser extraídas de um número limitado de experimentos (MÄKELÄ, 2017).

No método tradicional de otimização de variáveis, fixam-se os fatores que estão sendo estudados em um certo nível, menos um deles. Este último é então variado até que se encontre a melhor resposta, passando então esta condição a ser fixada e um novo fator sofre variação. Assim, assume-se que as variáveis não possuem interação, o que, na maioria das situações é uma abordagem equivocada. Os métodos utilizando planejamento experimental permitem a variação conjunta das variáveis do processo, dentro de níveis preestabelecidos, o que possibilita analisar a interação entre essas variáveis e assim determinar o melhor rendimento do processo (JAMIL *et al.*, 2020; MÄKELÄ, 2017). O tipo de planejamento selecionado possuirá uma abordagem específica na descrição das variáveis do sistema: Planejamentos fatoriais podem ser usados para quantificar efeitos lineares e de interação, enquanto planejamentos de otimização permitem descrever e prever comportamentos do sistema (MÄKELÄ, 2017).

3.7.1 Planejamento fatorial na seleção de variáveis

O planejamento fatorial completo é realizado quando se deseja identificar, dentre as variáveis experimentais, qual o fator de maior importância ou efeito sobre a resposta em questão (LA GUARDIA, 1999). Nessa etapa de identificação de variáveis, deve-se, com o auxílio de referências bibliográficas adequadas, identificar quais variáveis serão testadas e quais os níveis mais indicados e experimentalmente viáveis para cada uma delas (ORTIZ, 2007; PEREIRA FILHO, 2018).

Com o uso do planejamento fatorial é possível: observar as interações sinérgicas ou antagônicas entre as variáveis; prever a resposta do sistema em estudo em uma condição que não foi testada na prática; conhecer antecipadamente quantos experimentos deverão ser realizados para alcançar determinado objetivo e possibilitar a diminuição da geração de resíduos químicos com experimentos desnecessários (BEACH; CUI; ANASTAS, 2009; ORTIZ, 2007; TOBISZEWSKI *et al.*, 2013). Na utilização de planejamento fatorial completo, deve-se selecionar entre 2 e 4 variáveis a serem testadas em dois níveis. Em um planejamento de duas variáveis e dois níveis, são realizados $2^2 = 4$ experimentos. Assim, o número de experimentos aumenta exponencialmente com o aumento do número de variáveis (PEREIRA FILHO, 2018).

Após a realização dos experimentos, o passo subsequente é identificar quais as variáveis realmente importantes e que requerem maior atenção. O efeito que uma variável exerce sobre a resposta pode ser calculado como sendo igual à média (Y+) da resposta quando essa variável está no nível alto (1) menos a média (Y-) da resposta quando essa variável está no nível baixo. No cálculo dos efeitos de segunda ordem, os níveis alto e baixo são identificados quando as duas variáveis estão no mesmo nível (-1 e -1 ou 1 e 1) e em níveis diferentes (-1 e 1 ou 1 e -1), respectivamente (PEREIRA FILHO, 2018). A equação geral do cálculo dos efeitos será, de acordo com a Equação (1):

$$Efeito = (Y +) - (Y -) \tag{1}$$

Uma alternativa é verificar qual a porcentagem que cada quadrado dos efeitos exerce sobre a soma do quadrado dos mesmos. Neste caso, deve-se elevar ao quadrado cada efeito, calcular a soma e, finalmente, calcular a contribuição que cada quadrado exerce sobre a soma (ZAVISKA, 2011), de acordo com o evidenciado pela Equação (2):

$$Porcentagem(Pi) = \left(\frac{Efeito_i^2}{\sum Efeito_i^2}\right) x \ 100$$
(2)

Essa alternativa possibilita verificar graficamente qual é a contribuição de cada um dos efeitos na resposta que está sendo avaliada (PEREIRA FILHO, 2018).

Outro tipo de gráfico que pode ser utilizado na análise de experimentos é o de probabilidade normal. Esses gráficos são utilizados em situações nas quais é importante obter uma estimativa independente do erro experimental para julgar a importância dos efeitos principais e de interação (DEVOR; CHANG; SUTHERLAND, 1992). O uso dos gráficos de probabilidade normal é baseado no fato de que os efeitos principais ou de interação que são desprezíveis se distribuem segundo uma distribuição normal centrada em zero e com variância σ^2 . No entanto, se os pontos que representam os efeitos desviam-se da linha imaginária traçada pela reta normal no gráfico, os efeitos são considerados como significativos e devem ser analisados com mais detalhes (LEVINE; BERENSON; STEPHAN, 1998).

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais e reagentes

O resíduo agroindustrial de casca da amêndoa de murumuru foi obtido junto à empresa de beneficiamento de óleos vegetais Beraca Ingredientes Naturais S/A situada em Ananindeua (PA). No processo de sulfonação utilizou-se ácido sulfúrico 98% (Êxodo[®]). Para as reações de esterificação foi utilizado metanol 99,8% (Nuclear[®]) e ácido oleico (Impex[®]). Utilizou-se etanol 99,8% (Êxodo[®]) e n-hexano 95% (Vetec[®]) no processo de recuperação (lavagem) do catalisador. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

4.2 Síntese dos catalisadores

A casca da amêndoa de murumuru foi iniciamente triturada em uma forrageira do tipo DPM-4, seguida de classificação granulométrica. Os grãos da casca com tamanho de partícula $\geq 340 \ \mu\text{m}$, foram carbonizados em forno tubular nas temperaturas de 450 °C, 600 °C e 750 °C por 1 h, com taxa de aquecimento de 15 °C min⁻¹ e fluxo de nitrogênio de 80 mL min⁻¹. As condições empregadas no processo de pirólise foram adaptadas a partir do estudo reportado por Corrêa *et al.* (2020). Os biocarvões obtidos das diferentes temperaturas de carbonização foram denominados de BC450, BC600 e BC750, respectivamente. Após carbonização, os materiais foram macerados em gral e pistilo para a obtenção de pó finamente dividido. Então, calculouse o rendimento em massa da carbonização do resíduo de casca da amêndoa de murumuru nas diferentes temperaturas empregadas. A Figura 8 ilustra o fluxograma geral para o processo de obtenção do biocarvão.



Figura 8 — Fluxograma do processo de obtenção do biocarvão.

Fonte: autora.

Em seguida, os biocarvões foram funcionalizados por meio do processo de sulfonação com ácido sulfúrico concentrado, nas condições descritas por Corrêa *et al.* (2020), utilizando razão sólido-ácido 1:10 (1,0 g de biocarvão para cada 10 mL de H₂SO₄), 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 à temperatura ambiente e o sólido foi filtrado à vácuo, lavado com água deionizada até pH neutro e seco em estufa à 60 °C por 24 h, obtendo-se catalisadores de biocarvão sulfonados denominados de BC450-S, BC600-S e BC750-S, em que a numeração se refere à temperatura de carbonização. O processo de funcionalização dos biocarvões é resumido na Figura 9.



Figura 9 — Fluxograma do processo de funcionalização dos biocarvões com H₂SO₄.

Fonte: autora.

4.3 Caracterização dos materiais

A densidade de grupos sulfônicos foi determinada por titulação ácido-base, de acordo com o método proposto por de 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 agitação por 24 h. Após, a suspenção foi filtrada para a 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 (3).

$$C(-SO_3H) = \frac{COH^- x \,\Delta V}{m} \tag{3}$$

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.

A análise morfológica dos biocarvões e dos catalisadores foi realizada pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando um microscópio de alta resolução da marca TESCAN, modelo VEGA 3 LMU. 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.

A análise elementar (CNHS) dos materiais foi determinada em um equipamento do tipo Element Analyzer, marca Thermo Scientific, modelo Fisons EA1108 CHNS-O, que possibilitou a determinação das porcentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre. O teor de oxigênio foi determinado por diferença na soma das porcentagens de C, H, N e S. Ao final calcularam-se as razões atômicas H/C e O/C.

Os grupos funcionais presentes nos biocarvões e nos catalisadores foram determinados por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) usando um espectrômetro da marca Bruker, modelo VERTEX 70V. Os espectros foram coletados na região de 4000 a 400 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹.

Os espectros Raman dos biocarvões e dos catalisadores foram obtidos utilizando um Espectrômetro do tipo LabRaM HR, marca Horiba, equipado com um monocromador Czerny-Turner, um detector CCD e um microscópio confocal Olympus, operando com laser de 532 nm e objetiva de 50X.

A análise termogravimétrica (TG) dos biocarvões e seus respectivos catalisadores foi realizada em equipamento da marca Shimadzu, modelo DTG-60H, na faixa de temperatura de 25 °C a 1000 °C a uma taxa de aquecimento de 15 °C min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL min⁻¹, utilizando-se um cadinho de alumina.

A investigação do estado de ligação dos grupos funcionais presentes na superfície dos catalisadores se deu por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). Os espectros XPS foram obtidos utilizando um espectrômetro da marca Scienta Omicron, modelo ESCA+, equipado com um analisador hemisférico EA125, um monocromador XM 1000 e uma fonte de raios-X de *Al* K α (1486,7 eV).
4.4 Reações de esterificação e avaliação da estabilidade

Foram realizadas reações de esterificação do ácido oleico com metanol até o quarto ciclo reacional para cada catalisador obtido das diferentes temperaturas de carbonização, a fim de avaliar a atividade e estabilidade catalítica dos mesmos. Os catalisadores foram reutilizados passando apenas por lavagem com etanol (99,8%) e n-hexano (95%), filtração e secagem em estufa à 100 °C por 2 h antes de cada ciclo de reuso.

Os experimentos foram conduzidos em um Sistema de Reatores Múltiplos modelo 5000 da marca Parr. Utilizou-se a mesma condição reacional no estudo da estabilidade para todos os processos de esterificação, a qual compreende razão molar de metanol para ácido oleico 20:1, concentração de catalisador de 5% (m/m), temperatura e tempo reacional de 90 °C e 1,5 h, respectivamente. As condições reacionais foram determinadas a partir de levantamento de dados da literatura e testes preliminares (CORRÊA *et al.*, 2020; LATHIYA; BHATT; MAHERIA, 2018; SANGAR *et al.*, 2019).

Também foram realizadas reações de esterificação utilizando somente os biocarvões e o sistema reacional (mistura ácido oleico e metanol) sem a presença do catalisador (branco), nas mesmas condições reacionais descritas para o estudo da estabilidade, a fim de evidenciar a performance catalítica dos catalisadores.

Após os experimentos, as misturas reacionais foram centrifugadas e recuperou-se os catalisadores. Em seguida, os produtos reacionais foram transferidos para um funil de decantação e lavados com porções de água destilada aquecidas à 90 °C, para remoção de água e álcool residual. Após, os produtos foram secos em estufa à 80 °C por 24 h e armazenados em frascos para análises posteriores.

A conversão, frente às reações de esterificação, foi determinada pela avaliação dos índices 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 (4):

Conversão AGL (%) =
$$\left(1 - \frac{AV_f}{AV_i}\right) \times 100\%$$
 (4)

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

As principais etapas descritas para avaliação da atividade e estabilidade dos catalisadores são ilustradas na Figura 10.



Figura 10 — Fluxograma do processo de avalição da atividade e estabilidade dos catalisadores.

Fonte: autora.

4.5 Influência das condições reacionais na reutilização do catalisador

Foram avaliadas a influência das variáveis temperatura e tempo de reação na esterificação do ácido oleico com metanol, quanto à performance catalítica e capacidade de reuso dos catalisadores. Deste modo, para cada catalisador foi efetuado um Planejamento Fatorial completo de dois níveis e duas variáveis, mais 3 reações de ponto central para estimar o erro experimental do processo. Para cada condição reacional do planejamento, foi feito o uso e reuso do catalisador, totalizando 2 reações e por conseguinte 2 respostas em cada ponto.

Assim como no estudo da estabilidade, a resposta para a atividade catalítica foi dada em termos de conversão de ácidos graxos livres nas reações de esterificação. As variáveis independentes (temperatura e tempo) e os níveis foram selecionados por meio de testes preliminares. A Tabela 1 expõe a codificação das variáveis e dos níveis adotados nos experimentos.

Tabela 1 — Níveis experimentais das variáveis no Planejamento Fatorial.

Variávois Indonandantos	Níveis				
variavers independences	-1 (inferior)	0 (central)	+1 (superior)		
V1 – Temperatura (°C)	70	95	120		
V2 – Tempo (h)	0,5	1,75	3		

- Reações conduzidas em Razão Molar 20:1 e 5% de catalisador. Fonte: autora.

As respostas obtidas dos experimentos foram analisadas por meio do cálculo de efeitos e porcentagem de efeitos para cada variável e sua interação, tendo em vista a verificação das variáveis investigadas de maior relevância para os processos de esterificação. Os cálculos foram efetuados com o auxílio do Programa GNU Octave versão 4.2.1 (John W. Eaton e colaboradores[©], 2017).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para o rendimento do processo de carbonização em diferentes temperaturas, assim como os valores de densidade de grupos –SO₃H mensurados para o biocarvão e seus catalisadores, estão expostos na Tabela 2.

Temperatura de carbonização (°C)	Dondimente (0/)	Densidade –SO₃H (mmol g ⁻¹)		
	Kendimento (%) —	Biocarvão	Catalisador	
450	34,30	0,090	1,20	
600	32,05	0,085	1,70	
750	24,30	0,080	1,50	

Tabela 2 — Rendimento do processo de carbonização e densidade de -SO₃H dos materiais.

Fonte: autora.

Observa-se que o rendimento da carbonização da casca da amêndoa de murumuru apresentou queda gradual com o incremento da temperatura, estando na faixa de 24–34%. De acordo com Cheng e Li (2018), quanto maior a temperatura de pirólise, mais componentes voláteis são liberados da superfície do material, resultando em menor rendimento do material carbonizado.

Para os valores de densidade de $-SO_3H$, antes do processo de sulfonação, todos os biocarvões apresentaram resultados muito baixos, em torno de 0,08 mmol g⁻¹. No entanto, após sulfonação, a densidade de grupos sulfônicos aumentou consideravelmente, evidenciando a eficácia do processo de sulfonação, a qual resultou em valores semelhantes aos comumente encontrados na literatura para esse tipo de material, por volta de 1,0 mmol g⁻¹ (CAO *et al.*, 2021; LATHIYA; BHATT; MAHERIA, 2018; ZHANG *et al.*, 2021). Os catalisadores de maiores temperaturas de carbonização apresentaram maiores densidade de $-SO_3H$, no qual o máximo valor observado foi para o catalisador resultante de carbonização em 600 °C (1,70 mmol g⁻¹). A ligeira redução observada para o catalisador carbonização em 750 °C pode estar atrelada ao fato de que temperaturas de carbonização com magnitudes muito elevadas reduzem a quantidade de grupos $-SO_3H$ que se unem às bordas das estruturas de carbono, uma vez que são formadas estruturas de carbono aromáticas policondensadas em maior grau (CLOHESSY; KWAPINSKI, 2020).

5.1 Influência da temperatura de carbonização na estrutura e composição

A Figura 11 expõe as micrografias MEV dos biocarvões e dos catalisadores. Em geral, observa-se a predominância da morfologia típica de biocarvões de biomassas lignocelulósicas, com superfícies rugosas sem estruturas ordenadas (SCHOLZ; KRÖCHER; VOGEL, 2018).

Figura 11 — Micrografias MEV, com ampliação de 5.00 kx, para os biocarvões em (a), (b) e (c), e seus respectivos catalisadores em (d), (e) e (f).



Fonte: autora.

As micrografias MEV mostradas nas Figuras 11a, 11b e 11c, referentes aos biocarvões BC450, BC600 e BC750, respectivamente, não evidenciam uma mudança na morfologia dos biocarvões obtidos a partir da variação da temperatura de carbonização. Analisando-se as micrografias MEV dos catalisadores, percebe-se que não houve mudança aparente de morfologia entre o biocarvão BC450 e o catalisador BC450-S (Figura 11d). Entretanto, o processo de sulfonação provocou alterações na morfologia dos catalisadores BC600-S (Figura 11e) e principalmente do BC750-S (Figura 11f), os quais apresentaram aparente incremento de poros em suas estruturas. Segundo Konwar; Mäki-arvela e Mikkola (2019), o processo de funcionalização do biocarvão é acompanhado por muitas reações paralelas que alteram significativamente a estrutura do material. O aumento do número de poros na superfície do

catalisador é extremamente benéfico, uma vez que favorece o contato entre os reagentes e os sítios ativos no processo catalítico (ZHANG *et al.*, 2021).

A análise de EDS para os biocarvões, presente nas Figuras 12, 13 e 14, mostra que todos esses possuem o elemento carbono como componente principal, característica comum resultante do processo de carbonização. Observa-se também uma diminuição percentual da quantidade de oxigênio com o aumento da temperatura de carbonização diminuindo de aproximadamente 20% no BC450 para cerca de 8% no BC750. Com isso, há um aumento relativo da quantidade de carbono com o aumento da temperatura de carbonização, de cerca 77,5% (Figura 12a) para aproximadamente de 87,5% (Figura 13a), alcançando cerca de 90% (Figura 14a), nas temperaturas de 450, 600 e 750 °C, respectivamente. Tais variações podem ser explicadas pela liberação de componentes voláteis oxigenados do material no processo de carbonização. Deste modo, o aumento da temperatura de carbonização tem uma correlação positiva com a quantidade de carbono fixo e uma correlação negativa com o número de espécies oxigenadas (ZHAO *et al.*, 2018b).



Figura 12 — Análise de EDS para o BC450: (a) Composição percentual, (b) e (c) Mapa elementar.

Fonte: autora.

O mapa elementar proveniente da análise de EDS apresenta regiões com colorações distintas para cada elemento químico. Nas Figuras 12b, 13b e 14b, observa-se que há maior predominância da coloração vermelha (do elemento carbono) com o aumento da temperatura

de carbonização, corroborando o aumento de carbono fixo. As Figuras 12c, 13c e 14c evidenciam que o carbono e oxigênio estão distribuídos de forma homogênea na superfície dos biocarvões, com pequenas partículas de silício dispersas nos mesmos.



Figura 13 — Análise de EDS para o BC600: (a) Composição percentual, (b) e (c) Mapa elementar.

Fonte: autora.

Figura 14 — Análise de EDS para o BC750: (a) Composição percentual, (b) e (c) Mapa elementar.



Fonte: autora.

As análises de EDS para os catalisadores, presentes nas Figura 15, 16 e 17, constatam o elemento carbono como componente majoritário nos materiais carbonizados após sulfonação. Porém, nota-se o acréscimo percentual de oxigênio em todos os materiais, sugerindo que o processo de sulfonação favorece a formação de grupos oxigenados, haja vista que o ácido sulfúrico concentrado usado na funcionalização é um poderoso agente oxidante. A presença do elemento enxofre evidencia que o processo de inserção de grupos sulfurados foi eficiente, com um teor menor (2,6%) para o BC450-S (Figura 15a), e maior teor para os de maiores temperaturas de carbonização, de cerca de 8% tanto para o BC600-S (Figura 16a) quanto para o BC750-S (Figura 17a).

O mapa elementar para os catalisadores mostra que os elementos carbono, oxigênio e enxofre estão distribuídos por toda a superfície dos mesmos (Figuras 15c, 16c e 17c), porém para o catalisador BC450-S (Figura 15 b), há maior densidade da coloração verde (do elemento enxofre) nas bordas do grão. Fato este que pode estar relacionado a maior ligação de grupos sulfurados nas bordas das estruturas de carbono, conforme o preconizado por Clohessy e Kwapinski (2020).



Figura 15 — Análise de EDS para o BC450-S: (a) Composição percentual, (b) e (c) Mapa elementar.

Fonte: autora.



Figura 16 — Análise de EDS para o BC600-S: (a) Composição percentual, (b) e (c) Mapa elementar.

Figura 17 — Análise de EDS para o BC750-S: (a) Composição percentual, (b) e (c) Mapa elementar.



Fonte: autora.

A análise elementar para os biocarvões e seus respectivos catalisadores foi empregada para quantificar com melhor exatidão as composições em termos de C, H, N e S e O. Os resultados estão expostos na Tabela 3.

Amostra -	Composição elementar (%)					Razão elementar	
	С	Н	Ν	S	0*	H/C	O/C
BC450	76,91	3,11	1,67	0	18,31	0,040	0,24
BC600	88,38	2,49	2,97	0	6,16	0,028	0,070
BC750	85,54	1,54	0	0	12,92	0,018	0,15
BC450-S	54,15	3,24	3,57	3,34	35,70	0,059	0,66
BC600-S	66,75	2,18	2,16	4,52	24,39	0,033	0,37
BC750-S	65,50	1,98	2,62	6,82	23,08	0,030	0,35

Tabela 3 — Análise elementar para os biocarvões e seus respectivos catalisadores.

* Determinado por diferença.

Fonte: autora.

Assim como na análise de EDS, a análise elementar releva um teor majoritário de carbono em todos os materiais, seguindo a mesma tendência de aumento na quantidade de carbono com o aumento da temperatura de carbonização, apesar das diferenças entre os biocarvões (e seus derivados) carbonizados em 600 °C e 750 °C serem pouco significativas (2–3%) para o elemento carbono. Também de acordo com a análise de EDS, ocorre um acréscimo de oxigênio para os catalisadores sulfonados em relação aos biocarvões, além da presença de enxofre, que reforça a eficácia do processo de sulfonação em todos os materiais carbonizados. A quantidade de enxofre aumentou com o aumento da temperatura de carbonização dos catalisadores, partindo de cerca de 3,34% no BC450-S para aproximadamente 6,82% no BC750-S.

De acordo com Sangar *et al.* (2019), o conteúdo de enxofre e oxigênio aumenta devido a introdução do grupo –SO₃H e formação de grupos –COOH após o processo de sulfonação. Com isso, verifica-se que o aumento na temperatura de carbonização favoreceu a funcionalização do material com grupos sulfurados.

Observa-se também que a razão H/C diminui com o aumento da temperatura de carbonização para todos os materiais. A variação da razão O/C é melhor observada para os biocarvões antes e após sulfonação, na qual há aumento da razão O/C dos catalisadores em relação aos seus precursores carbonáceos. Uma menor relação H/C representa diminuição da

natureza alifática, enquanto uma elevada razão O/C reforça o aumento de grupos oxigenados (OASMAA *et al.*, 2010). Deste modo, com o aumento da temperatura de carbonização há a diminuição da natureza alifática do biocarvão, o que corrobora a ideia do material carbonizado em 750 °C possuir natureza mais policondensada. Além disso, a análise individual da razão O/C evidencia o material carbonizado em 450 °C como o mais oxigenado, tanto antes quanto após sulfonação.

Os espectros FT-IR dos biocarvões e dos catalisadores são ilustrados na Figura 18.



Figura 18 — Espectro FT-IR para os materiais (a) biocarvões e (b) catalisadores.

Fonte: autora.

Observa-se que tanto nos espectros referentes aos biocarvões (Figura 18a) quanto nos espectros registrados para os catalisadores (Figura 18b), bandas características de componentes gerados na carbonização de biomassa lignocelulósica são identificadas, tais como em 1593 cm⁻¹ referente ao modo normal de vibração (MNV) do estiramento associado à ligação C=C de anéis aromáticos, e em 1704 cm⁻¹ atribuída ao MNV do estiramento referente à ligação C=O de grupos carboxílicos (ZHANG *et al.*, 2021). Entretanto, na Figura 18b, a banda de absorção relativa ao C=O é pouco perceptível para os catalisadores BC600-S e BC750-S, sugerindo o BC450-S como mais abundante em grupos carboxílicos.

Para os biocarvões (Figura 18a), observa-se a presença de banda em 740 cm⁻¹ atribuída ao MNV da deformação fora do plano das ligações =C–H de anéis aromáticos e heteroaromáticos (LEE; KIM; KWON, 2017). A diminuição de intensidade da banda associada ao MNV da ligação C=C no BC600 e BC750, também observada nos seus respectivos catalisadores, BC600-S e BC750-S (Figura 18b), sugere maior grau de grafitização 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 1040 cm⁻¹ e 1168 cm⁻¹, típicas dos modos normais de vibração associados aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações O=S=O dos grupos sulfônicos (SCHOLZ; KRÖCHER; VOGEL, 2018; ZHANG *et al.*, 2021) é evidente para os catalisadores BC450-S e BC600-S, sendo o último de maior intensidade. Todavia, para o BC750-S a banda praticamente não é observada, apesar do alto teor de enxofre mostrado pela análise elementar. 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 grafitização.

A fim de complementar as investigações acerca da estrutura carbonácea dos materiais, a Figura 19 ilustra os espectros Raman dos biocarvões e dos catalisadores. Todos os materiais apresentam bandas características de material de carbono, localizadas acerca de 1350 cm⁻¹ (banda D – *Defect*) e em torno de 1590 cm⁻¹ (banda G – *Graphite*). Para os biocarvões, independentemente do grau de grafitização, a banda D pode ser atribuída às estruturas mais ativas, enquanto a banda G pode ser referente às estruturas mais estáveis (SCHOLZ; KRÖCHER; VOGEL, 2018; XU *et al.*, 2018).



Figura 19 — Espectros Raman deconvoluídos para os biocarvões em (a), (b) e (c), e seus respectivos catalisadores em (d), (e) e (f).

Fonte: autora.

As propriedades relativas à intensidade das bandas podem ser avaliadas de acordo com Xu *et al.* (2020a), a partir da deconvolução do espectro Raman em uma curva gaussiana para a banda D e uma curva Lorentziana para a banda G. Os valores de intensidade das bandas D (I_D) e G (I_G) estão descritos na tabela 4.

Amostra	I _D (u. a.)	I _G (u. a.)	I _D /I _G
BC450	260,04	491,67	0,53
BC600	167,62	291,41	0,57
BC750	50,69	69,87	0,73
BC450-S	127,16	207,97	0,61
BC600-S	9,39	15,62	0,60
BC750-S	39,44	51,17	0,77

Tabela 4 — Análise Raman para os biocarvões e catalisadores: intensidade das bandas D e G.

Fonte: autora.

Para os biocarvões, observa-se que houve um decréscimo considerável de intensidade das bandas com o aumento da temperatura de carbonização: de aproximadamente 260,04 u.a. (BC450) para cerca de 50,69 u.a. (BC750) referente à banda D, enquanto em relação à banda G foi de aproximadamente 491,67 u.a. (BC450) para em torno de 69,87 u.a. (BC750). Tais resultados representam uma diminuição de magnitude de cerca de 5 vezes do BC450 para o BC750. Xu *et al.* (2018) relatam que para materiais carbonizados, com o aumento do grau de ordem estrutural, a quantidade de componentes alifáticos como C–H, C–O e C=O, e substituintes alquílicos dos anéis aromáticos torna-se cada vez menor, resultando no desaparecimento de bandas menores e nitidez das bandas D e G.

Relacionando-se a intensidade da banda D com a intensidade da banda G de cada material, por meio da razão I_D/I_G, obtém-se informações primordiais para confirmar as mudanças dos parâmetros espectrais Raman e as informações de estrutura representadas por eles (XU *et al.*, 2020b). A razão I_D/I_G, apresentou aumento de 0,53 no BC450 para 0,73 no BC750. Após sulfonação, o BC450-S apresentou um valor de 0,61 (semelhante ao BC600-S), enquanto que o BC750-S apresentou 0,77. A mesma tendência de acréscimo da razão I_D/I_G foi encontrada nos estudos de Xu *et al.* (2020b), os quais relatam que tal valor aumenta com o incremento do grau de ordem estrutural do material, pois a diminuição de anéis aromáticos pequenos e grupos substituintes são limitados, e o crescimento de anéis aromáticos policondensados ocorre significativamente, resultando no aumento da razão I_D/I_G. Deste modo, pode-se inferir que o biocarvão obtido em 750 °C no presente estudo é o que possui estrutura carbonácea mais ordenada, apesar da elevada intensidade da banda D em relação a G.

A análise termogravimétrica foi empregada para analisar o perfil de decomposição térmica e fornecer dados sobre a composição dos materiais. O cálculo da primeira derivada

(DTG) evidencia os picos de perda de massa. As curvas TG/DTG para os biocarvões estão expostas nas Figuras 20.





Fonte: autora.

O primeiro evento principal de perda de massa em todos biocarvões, próximo a 100 °C, pode ser atribuído à evaporação da água adsorvida da umidade do ambiente (LATHIYA; BHATT; MAHERIA, 2018). Os eventos de perdas próximos a 170 °C ocorrem devido à provável decomposição de resíduos de matéria orgânica de componentes de cadeias curtas e baixos pesos moleculares (LIU; LIU, 2020). O BC600 (Figura 20b) e o BC750 (Figura 20c) apresentam perfil de decomposição térmica semelhante, em que as demais perdas ocorrem possivelmente devido aos resíduos de matéria orgânica de compostos de cadeia maior e grupos mais fortemente ligados, pois de acordo com Liu e Liu (2020), com o aumento da temperatura de carbonização, a diferença nos padrões de eventos de perda de massa dos biocarvões distingue-se majoritariamente pela relação com a degradação de componentes orgânicos.

Analisando-se o BC450 (Figura 20a), é observada uma perda expressiva de 41% no quarto evento principal, situado entre 468–707 °C, que compreende a faixa de decomposição dos grupos funcionais oxigenados (RECHNIA-GORACY; MALAIKA; KOZIOWSKI, 2018). Assim, tal como o evidenciado pela análise elementar, o biocarvão BC450 possui maior quantidade de matéria orgânica oxigenada na superfície em relação aos demais, o que já era previamente esperado, devido ser o de menor temperatura de carbonização.

As curvas TG/DTG para os catalisadores são ilustradas na Figuras 21. O primeiro evento de perda de massa, assim como para os biocarvões, é relacionado à água adsorvida na superfície. No entanto, os catalisadores apresentaram perda de massa muito maior do que os biocarvões, alcançando cerca de 19,22% no BC450-S (Figura 21a), em relação a 3,79% no BC450 (Figura 21a), fato que pode estar associado à alta densidade de grupos funcionais polares e a alta hidrofilicidade dos grupos sulfônicos presentes nos catalisadores em relação aos seus precursores carbonáceos (FARABI *et al.*, 2019; ROCHA; OLIVEIRA; FRANCA, 2019).



Figura 21 — Curvas TG/DTG para os catalisadores: (a) BC450-S, (b) BC600-S e (c) BC750-S.

Fonte: autora.

Assim como para os seus precursores carbonáceos, o perfil de decomposição térmica do BC600-S (Figura 21b) e do BC750-S (Figura 21c) são bem semelhantes. Os eventos de perda de massa situados entre 220–290 °C são interpretados como resultado da decomposição de grupos sulfônicos (CHELLAPPAN *et al.*, 2018; CORRÊA *et al.*, 2020). Deste modo, a perda de massa do BC750-S (19,95%) foi ligeiramente maior do que a do BC600-S (17,17%), sugerindo maior quantidade de grupos sulfônicos no mesmo. O terceiro evento de perda de massa situado em 500–730 °C corresponde à decomposição de grupos funcionais oxigenados que podem ter sido introduzidos como resultado do processo de sulfonação (RECHNIA-GORACY; MALAIKA; KOZIOWSKI, 2018). Com isso, a perda de massa para o BC600-S (20,91%) foi maior do que para o BC750-S (16,41%), apontando o maior teor de grupos oxigenados no BC600-S. Este evento se justifica pelo pressuposto de que o incremento na temperatura de carbonização aumenta a liberação de compostos voláteis na superfície do material, como já discutido para o rendimento dos biocarvões, o que consequentemente irá conduzir ao menor teor de grupos oxigenados no material carbonizado em 750 °C mesmo após sulfonação.

O catalisador BC450-S (Figura 21a) não apresentou os picos de perda de massa característicos dos grupos sulfônicos e grupos oxigenados bem definidos, apesar da análise de EDS e análise elementar terem evidenciado a presença do elemento enxofre no material. Houve um evento de perda de massa significante, de 43,56%, situado entre 300–700 °C, no qual se pode supor ser o responsável pela saída de grupos sulfurados atrelados a grupos oxigenados, tendo em vista as faixas características já citadas e a elevada quantidade de componentes oxigenados no seu precursor carbonáceo.

O último evento de perda de massa em todos os catalisadores refere-se à decomposição dos demais componentes, restando somente o resíduo fixo de carbono. Logo, a partir da análise termogravimétrica dos materiais, observa-se que todos os catalisadores se mantêm estáveis nas condições reacionais de testes catalíticos empregados (95 °C). As análises de TG/DTG também reforçam que o aumento da temperatura de carbonização favorece a funcionalização com grupos sulfurados, além de corroborar a ideia apontada pelas análises de EDS e elementar quanto à correlação negativa do incremento de temperatura de carbonização com a quantidade de grupos funcionais oxigenados.

A fim de complementar a investigação acerca do processo de funcionalização dos catalisadores, efetuou-se a análise de XPS para tais materiais. A Figura 22 ilustra os espectros XPS de varredura completa, no qual é possível observar com nitidez as bandas características

desse tipo de catalisador, correspondentes ao Oxigênio 1s, Carbono 1s e Enxofre 2p (ESTEVEZ *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2021).



Figura 22 — Espectros XPS de varredura completa para os catalisadores.

Fonte: autora.

Os picos de carbono (C 1s), oxigênio (O 1s) e enxofre (S 2p) evidenciados na Figura 22 foram deconvoluídos em curvas gaussianas, semelhante ao desenvolvido por Yu *et al.* (2021), para explorar os grupos funcionais relacionados aos diferentes estados de oxidação desses elementos.

A Figura 23 apresenta os espectros para o C 1s dos catalisadores BC450-S (Figura 23a), BC600-S (Figura 23b) e BC750-S (Figura 23c). Os picos em aproximadamente 284,69 eV, atribuídos à ligação C–C, indicam que as estruturas carbonáceas de todos os catalisadores são constituídas em grande parte por ligações simples entre os átomos de carbono. Os picos em torno de 288,35 e 285,08 eV, das ligações C=O/ O–C=O e C–N/ C–O–C, respectivamente, são mais evidentes para o BC450-S, os quais estão consistentes com a análise de FT-IR e EDS que apontam este catalisador como o mais abundante em grupos carboxílicos e de superfície mais oxigenada. O pico referente à ligação C–S, próximo de 284 eV, é considerável em todos os catalisadores e está relacionado à introdução de grupos –SO₃H nos materiais, reafirmando a eficácia do processo de sulfonação (LIANG *et al.*, 2018; MIA; DIJKSTRA; SINGH, 2017; ZHONG *et al.*, 2019). Deste modo, observa-se que quanto maior a temperatura de carbonização do catalisador, mais destaque a curva da banda C–S ganha em relação às demais, sinalizando que mais grupos sulfônicos estão sendo introduzidos diretamente na estrutura carbonácea dos materiais. Este fato corrobora o evidenciado pela análise de TG/DTG sobre o aumento da temperatura de carbonização favorecer a funcionalização com grupos sulfurados.



Figura 23 — Espectros XPS de C 1s para os catalisadores: (a) BC450-S, (b) BC600-S e (c) BC750-S.

Fonte: autora.

A Figura 24 ilustra os espectros para o O 1s dos catalisadores BC450-S (Figura 24a), BC600-S (Figura 24b) e BC750-S (Figura 24c). A deconvolução dos espectros nos picos localizados em torno de 531,16 eV, 532,5 eV, 533 eV e 533,68 eV evidencia as ligações associadas aos grupos O–H, C=O, C–O e O=C–O, respectivamente (YANG *et al.*, 2016; YU *et al.*, 2021). O pico atribuído ao grupo O–H se destaca nos espectros de todos os catalisadores, principalmente do BC450-S e BC750-S, provavelmente por conta do BC450-S ser o material de superfície mais oxigenada (visto nas análises de EDS e FT-IR) e o BC750-S ser mais resistente ao processo oxidativo da sulfonação em relação ao BC600-S.



Figura 24 — Espectros XPS de O 1s para os catalisadores: (a) BC450-S, (b) BC600-S e (c) BC750-S.

Fonte: autora.

Os espectros na região do S 2p para os catalisadores BC450-S, BC600-S e BC750-S estão expostos nas Figuras 25a, 25b e 25c, respectivamente. Em geral, quanto maior o estado de oxidação do átomo de enxofre, maior a energia de ligação dos elétrons nos orbitais 2p (LANDWEHR; STELDINGER; ETZOLD, 2018). Os grupos podem ser observados pela deconvolução do espectro em três picos, situados próximos a 169,07 eV, 168,44 eV e 167,76 eV, correspondentes ao S=O, S–O e S–C, respectivamente (YU *et al.*, 2021). A atribuição na Figura 16 de diferentes grupos de enxofre a uma energia de ligação específica refere-se ao sinal 2p_{3/2} dominante (LANDWEHR; STELDINGER; ETZOLD, 2018). Os picos de S=O, S–O e S–C bem evidentes nos três catalisadores confirmam que os grupos –SO₃H foram incorporados à estrutura carbonácea destes materiais (YU *et al.*, 2021). Deste modo, de acordo com Landwehr, Steldinger e Etzold (2018), pode-se supor que a funcionalização com grupos sulfônicos se deu majoritariamente seguindo um mecanismo de substituição eletrofílica (sulfonação) diretamente na cadeia carbônica dos biocarvões.



Figura 25 — Espectros XPS de S 2p para os catalisadores: (a) BC450-S, (b) BC600-S e (c) BC750-S.

Fonte: autora.

Segundo o relatado por Konwar, Mäki-Arvela e Mikkola (2019), a ligação do grupo sulfônico pode se dar nas estruturas alifáticas ou aromáticas da cadeia carbônica. Com isso, o ligeiro deslocamento para maior energia de ligação nos espectros dos catalisadores BC600-S e BC750-S, o qual implica em acréscimo de representação da banda S=O, pode estar relacionado à ligação predominante dos grupos sulfônicos aos anéis aromáticos, uma vez que seus precursores carbonáceos tratam-se de biocarvões com estruturas mais policondensadas e grafitizadas em relação ao BC450-S. Assim, devido à natureza mais heterogênea do catalisador BC450-S e relacionando-se à análise de TG para este material, na qual não houve evento de perda de massa bem definido para grupos sulfônicos e oxigenados, pode-se supor que os grupos -SO₃H provavelmente estão distribuídos na superfície deste catalisador em grande quantidade nas estruturas alifáticas da cadeia carbônica. Logo, a partir das análises de XPS, observa-se que independentemente do grau de grafitização dos biocarvões, os grupos sulfônicos foram incorporados com eficiência às estruturas carbonáceas, que podem estar distribuídos nas estruturas alifáticas ou aromáticas a depender da estrutura policondensada do biocarvão.

5.2 Investigação da atividade catalítica e estabilidade do catalisador

A reação de esterificação do ácido oleico com metanol sem a presença de catalisador mostrou conversão de 6,50%, enquanto a reação de esterificação na presença dos biocarvões não sulfonados apresentou conversão de 8,50% para o BC450, 7,40% para o BC600 e 6,90% para o BC750. Tais resultados reforçam a eficácia do processo de sulfonação, uma vez que o emprego dos biocarvões sem funcionalização não é eficiente na promoção de elevadas conversões de graxos livres em biodiesel.

Os resultados da investigação da atividade e estabilidade catalítica dos catalisadores, tendo como base o processo de reuso em quatro ciclos reacionais sucessivos de esterificação do ácido oleico com metanol, são ilustrados na Figura 26.



Figura 26 — Atividade catalítica e estabilidade dos catalisadores: (a) BC450-S, (b) BC600-S e (c) BC750-S.

Fonte: autora.

O catalisador BC450-S (Figura 26a) apresentou variação de conversão de ácidos graxos de 96,25% em seu primeiro ciclo reacional para 45% no segundo ciclo, o que representa um

grande decréscimo de atividade catalítica logo no primeiro processo de reutilização. Os valores de conversão seguiram decaindo até cerca de 31% no quarto ciclo de reação. Em contrapartida, o catalisador BC600-S (Figura 26b) apresentou melhor desempenho catalítico comparado ao BC450-S. A conversão na primeira reação alcançou 98,10%, decaiu para 72,20% no segundo ciclo reacional, porém continuou decaindo até apresentar conversão de 30,35% no quarto processo de reação. Entretanto, é possível observar que o catalisador BC750-S (Figura 26c) manteve elevada performance catalítica (próxima a 90%) até o terceiro ciclo de reação, com decréscimo para 56,70% na quarta reação de esterificação. Com isso, o BC750-S é caracterizado como catalisador de melhor atividade e estabilidade catalítica nos testes empregados.

Infere-se, então, que o aumento da temperatura de carbonização resulta no aumento da estabilidade do catalisador de carbono sulfonado. McBeath, Wurster e Bird (2015) relatam que uma temperatura elevada de carbonização pode promover a formação de carbono aromático policíclico estável e, portanto, aumentar a estabilidade do biocarvão.

5.2.1 Caracterização dos catalisadores após reutilização

A lixiviação dos grupos sulfônicos é relatada como uma das principais causas de redução da eficiência catalítica de biocarvões sulfonados (ZANG *et al.*, 2021). Tendo como base principal para funcionalização a magnitude do teor de enxofre, a Tabela 5 apresenta a análise elementar para os catalisadores resultantes do reuso após o quarto ciclo reacional.

A	Composição elementar (%)					Razão elementar	
Amostra -	С	Н	Ν	S	0*	H/C	O/C
BC450-S	60,07	2,82	2,28	2,05	32,78	0,047	0,55
BC600-S	70,15	2,34	2,17	4,39	20,95	0,033	0,29
BC750-S	72,14	2,25	0	6,12	19,49	0,031	0,27

Tabela 5 — Análise elementar para os catalisadores após reutilização.

* Determinado por diferença.

Fonte: autora.

Verifica-se que o catalisador BC450-S possui maior lixiviação do elemento enxofre após os processos de reuso, com queda de 3,34% antes dos ciclos reacionais para 2,05% após reutilização, o que consequentemente levará à maior redução de sua atividade catalítica quando

comparado aos demais. O catalisador BC600-S não perdeu grande quantidade de enxofre, pois apresentou queda de 4,52% antes de sua utilização para 4,39% após os ciclos de reuso, porém o BC750-S possui maior quantidade de grupos sulfurados após reuso, o qual apresentou decréscimo de 6,82% antes dos processos de reação para 6,12% após reutilização, o que justifica sua melhor performance catalítica ainda que outros fatores como a perda de massa entre os ciclos reacionais, ou o bloqueio de sítios ativos do catalisador por resíduos dos produtos tenham colaborado para a desativação dos catalisadores. Com isso, quando submetidos às mesmas condições reacionais, o catalisador BC750-S é o que apresenta maior teor de grupos sulfurados, haja vista ser o material de maior funcionalização.

A Figura 27 ilustra as curvas TG/DTG para os catalisadores após o quarto ciclo reacional. Verifica-se que após os processos reacionais todos os catalisadores apresentaram um pequeno evento de perda de massa de cerca de 2–3% nas proximidades de 300 e 400 °C, designados como evento 3, que podem estar relacionados à deposição impurezas e de produtos reacionais na superfície do catalisador, uma vez que tais eventos não são visualizados antes do catalisador ser utilizado.

O catalisador BC450-S (Figura 27a) passou a apresentar o pico associado à decomposição de grupos sulfônicos, situado entre 220–290 °C, com perda pouco significativa de cerca de 4,56%. Entretanto, seguiu com perda expressiva situada entre 350–700 °C, de aproximadamente 37,69%. Tal fato sinaliza que apesar da lixiviação do enxofre reportada na análise elementar e da tendência de decréscimo dos grupos oxigenados com sucessivos ciclos reacionais (CORRÊA *et al.*, 2020; SONG *et al.*, 2012), o catalisador ainda possui grande variedade de grupos funcionais, principalmente oxigenados, atrelados à estrutura carbonácea, mesmo após o quarto ciclo de reação.

O perfil de decomposição térmica para os catalisadores BC600-S (Figura 27b) e BC750-S (Figura 27c) seguiram semelhantes entre si, com tendências próximas à dos catalisadores antes dos ciclos de reação. O evento associado à decomposição de grupos sulfônicos, descrito como evento 2, apresentou ligeiro decréscimo em ambos os catalisadores, de cerca de 17,17% para aproximadamente 10,47% no BC600-S e de cerca de 19,95% para aproximadamente 16,96% no BC750-S, corroborando a pequena lixiviação apontada pela análise elementar e confirmando que após os processos reacionais o catalisador BC750-S mantém em maior grau os grupos sulfurados.



Figura 27 — Curvas TG/DTG para os catalisadores após reutilização: (a) BC450-S, (b) BC600-S e (c) BC750-S.

Fonte: autora.

5.3 Influência da temperatura e tempo de reação na reutilização do catalisador

5.3.1 Catalisador BC450-S

Os resultados obtidos para uso e reuso do catalisador BC450-S (primeiro e segundo ciclo reacional) provenientes do Planejamento Fatorial estão expostos na Tabela 6.

	Varia	áveis	Respostas (Conversão – %)		
Experimentos	$\begin{tabular}{c} \hline Temperatura & Tempo (h) - \\ (^{\circ}C) - V1 & V2 \end{tabular}$		1° Ciclo – (R1)	2° Ciclo – (R2)	
1	70 (-1)	0,5 (-1)	48,30	24,80	
2	120 (+1)	0,5 (-1)	97,30	58,85	
3	70 (-1)	3 (+1)	84,20	48,30	
4	120 (+1)	3 (+1)	97,80	93,30	
5	95 (0)	1,75 (0)	97,60	58,20	
6	95 (0)	1,75 (0)	97,10	56,80	
7	95 (0)	1,75 (0)	96,80	53,60	

Tabela 6 — Matriz experimental e resultados de conversão obtidos para o primeiro e segundo ciclo reacional do catalisador BC450-S.

Fonte: autora.

Em geral, observa-se que no primeiro ciclo reacional quase todos os experimentos apresentaram elevadas conversões (>80%), exceto o experimento 1, quando as duas variáveis (temperatura e tempo) estão em níveis baixos. Entretanto, no segundo ciclo de reação somente o experimento 4, quando as duas variáveis estão em nível alto, apresentou elevada conversão (~90%). De acordo com a investigação da atividade e estabilidade catalítica discutida anteriormente, o catalisador BC450-S apresentou grande decréscimo de taxas de conversão logo no primeiro processo de reutilização. Com isso, a partir do experimento 4, é possível observar que o incremento da temperatura e tempo na reação foram capazes de manter elevadas conversões nos dois ciclos consecutivos, influenciando diretamente a capacidade de reuso deste catalisador.

Para uma verificação mais exata da relevância das variáveis nos processos de esterificação, a Figura 28 apresenta o gráfico da Porcentagem de efeitos (Figura 28a) e gráfico da probabilidade normal (Figura 28b) para o primeiro ciclo reacional.

Os pontos 1, 2 e 3 representam os efeitos da temperatura, tempo e interação linear tempo-temperatura, respectivamente. Tais pontos estão distribuídos em relação as suas

porcentagens de efeitos sobre as respostas em questão e seus valores absolutos no gráfico de probabilidade normal.

Figura 28 — Análise gráfica dos efeitos das variáveis temperatura e tempo no primeiro ciclo reacional do catalisador BC450-S: (a) Porcentagem de efeitos e (b) Gráfico de probabilidade.



Fonte: autora.

No primeiro ciclo reacional, a temperatura foi identificada como a variável de maior influência na conversão de ácidos graxos em biodiesel (Figura 28a). Tal variável apresenta um valor de efeito positivo (Figura 28b), logo, o acréscimo de temperatura no intervalo investigado irá proporcionar maiores conversões. De modo geral, a temperatura influencia consideravelmente as taxas de conversão de ácidos graxos livres, uma vez que o acréscimo de temperatura no meio reacional está intimamente relacionado a fatores como transferência de massa entre o catalisador e reagentes e aos efeitos adversos de vaporização do metanol (KEFAS *et al.*, 2018; ONG *et al.*, 2014).

A variável tempo e a interação linear entre tempo e temperatura apresentaram influências semelhantes (Figura 28a), no qual o tempo apresenta um valor de efeito positivo e a interação entre tempo e temperatura possui valor de efeito negativo (Figura 28b). Assim, para o primeiro ciclo reacional do catalisador BC450-S o acréscimo de tempo favoreceu maiores conversões, porém relacionado à temperatura é mais benéfico estar em nível oposto para o referido ciclo de reação. De acordo com Ning e Niu (2017), a reação de esterificação necessita de tempo suficiente para garantir a transferência de massa entre o sistema e quando o estado de equilíbrio é alcançado, o tempo em excesso se torna desnecessário.

Os resultados de efeito obtidos para as variáveis temperatura e tempo no segundo ciclo reacional estão expostos na Figura 29.

Figura 29 — Análise gráfica dos efeitos das variáveis temperatura e tempo no segundo ciclo reacional do catalisador BC450-S: (a) Porcentagem de efeitos e (b) Gráfico de probabilidade.



Fonte: autora.

Assim como para o primeiro ciclo de reação, a influência da variável temperatura é notória e responde por cerca de 60% dos efeitos nas taxas de conversão. O efeito da variável tempo passa a ter maior influência no segundo ciclo em relação ao primeiro (de cerca de 20% para aproximadamente 35%), com um valor de efeito positivo, no qual um tempo maior resulta em maiores conversões, enquanto que a interação linear entre tempo e temperatura passa a ser considerada como insignificativa.

Uma vez que no segundo ciclo reacional há menor disponibilidade dos sítios ativos do catalisador em relação ao primeiro ciclo reacional, os efeitos das variáveis de reação ganham maior destaque nas conversões de ácidos graxos. Assim, para o catalisador BC450-S, considerado como menos estável em relação aos demais (BC600-S e BC750-S), seu processo de reutilização pode ser adaptado variando-se as condições reacionais por meio do incremento de tempo e temperatura, a fim de manter sua elevada eficiência catalítica, sem descartar a possibilidade de reuso do catalisador em questão.

5.3.2 Catalisador BC600-S

Os resultados provenientes do Planejamento Fatorial para uso e reuso (primeiro e segundo ciclo reacional) do catalisador BC600-S estão detalhados na Tabela 7.

Experimentos	Varia	áveis	Respostas (Conversão – %)		
	Temperatura (°C) – V1	Tempo (h) – V2	1° Ciclo – (R1)	2° Ciclo – (R2)	
8	70 (-1)	0,5 (-1)	64,60	25,80	
9	120 (+1)	0,5 (-1)	98,30	86,30	
10	70 (-1)	3 (+1)	98,05	48,60	
11	120 (+1)	3 (+1)	98,10	97,60	
12	95 (0)	1,75 (0)	98,30	69,00	
13	95 (0)	1,75 (0)	98,30	66,20	
14	95 (0)	1,75 (0)	98,20	70,20	

Tabela 7 — Matriz experimental e resultados de conversão obtidos para o primeiro e segundo ciclo reacional do catalisador BC600-S.

Fonte: autora.

Assim como o observado para o catalisador BC450-S, no primeiro ciclo reacional quase todos os experimentos apresentaram altas conversões (>90%), exceto quando as variáveis temperatura e tempo estão ambas em níveis baixos. No segundo ciclo reacional, os experimentos 9 e 11 obtiveram conversões próximas a 90%, reforçando a maior capacidade de reuso do catalisador BC600-S em relação ao BC450-S, no qual no segundo ciclo de reação somente o experimento 4 (ambas as variáveis em nível alto) apresentou conversão em torno de 90%.

As representações gráficas dos efeitos das variáveis temperatura e tempo no primeiro ciclo de reação são ilustradas na Figura 30.





Fonte: autora.

No primeiro ciclo da reação de esterificação do catalisador BC600-S, os efeitos da temperatura e tempo, assim como sua interação linear, foram semelhantes entre si, respondendo cada um por aproximadamente 33% (Figura 30a) das taxas de conversão de ácidos graxos. Fato este que pode ser atribuído aos valores estritamente semelhantes (~98%) das conversões nos processos reacionais.

Assim como para o catalisador BC450-S, a variável temperatura apresentou um valor de efeito positivo, a variável tempo um valor de efeito positivo e a interação linear temperaturatempo um valor de efeito negativo, conforme o observado na Figura 30b.

A Figura 31 apresenta os resultados de efeitos para as variáveis temperatura e tempo no segundo ciclo de reação do catalisador BC600-S.





Fonte: autora.

Para o segundo ciclo reacional do catalisador BC600-S, o efeito individual da variável temperatura passou a ser significativamente maior em relação aos demais (Figura 31a). O efeito da variável tempo nas taxas de conversão passou a ser pouco significativo nos intervalos analisados, enquanto que a interação linear entre tempo e temperatura pode ser considerada como insignificativa, de acordo com o observado na Figura 31b. Assim, quando a disponibilidade de sítios ativos no catalisador BC600-S fica reduzida, elevadas taxas de conversão podem ser obtidas principalmente a partir do incremento da temperatura de reação.

5.3.3 Catalisador BC750-S

A Tabela 8 expõe os resultados de conversão nas reações de esterificação do catalisador BC750-S, obtidos a partir do Planejamento Fatorial realizado para o primeiro e segundo ciclo reacional.

Experimentos	Varia	áveis	Respostas (Conversão – %)		
	Temperatura (°C) – V1	Tempo (h) – V2	1° Ciclo – (R1)	2° Ciclo – (R2)	
15	70 (-1)	0,5 (-1)	58,00	17,30	
16	120 (+1)	0,5 (-1)	97,80	80,10	
17	70 (-1)	3 (+1)	97,80	27,10	
18	120 (+1)	3 (+1)	98,10	97,30	
19	95 (0)	1,75 (0)	98,20	85,60	
20	95 (0)	1,75 (0)	97,80	92,80	
21	95 (0)	1,75 (0)	98,00	91,05	

Tabela 8 — Matriz experimental e resultados de conversão obtidos para o primeiro e segundo ciclo reacional do catalisador BC750-S.

Fonte: autora.

Seguindo a mesma tendência dos demais catalisadores aplicados neste estudo (BC450-S e BC600-S) para o primeiro ciclo de reação, o catalisador BC750-S apresentou elevada performance catalítica em praticamente todos os processos de esterificação, com exceção de quando as variáveis temperatura e tempo estão ambas em níveis baixos. No segundo ciclo de reação, a maioria das reações apresentaram elevadas conversões (> 80%), no qual o decréscimo nas taxas de conversão ocorreu somente quando a variável temperatura está em nível baixo.

Os efeitos das variáveis temperatura e tempo no primeiro ciclo reacional do catalisador BC750-S são ilustrados na Figura 32. Figura 32 — Análise gráfica dos efeitos das variáveis temperatura e tempo no primeiro ciclo reacional do catalisador BC750-S: (a) Porcentagem de efeitos e (b) Gráfico de probabilidade.



Fonte: autora.

O primeiro ciclo reacional do catalisador BC750-S apresentou resultados semelhantes ao observado para o catalisador BC600-S, no qual os efeitos das variáveis e sua interação linear foram semelhantes entre si e respondem cada um por cerca de 33% (Figura 32a) da influência nas reações de esterificação.

Também de modo análogo aos catalisadores BC450-S e BC600-S, as variáveis temperatura e tempo apresentaram efeito positivo, enquanto que a interação linear entre as variáveis teve valor de efeito negativo (Figura 32b). Os resultados de efeito para as variáveis temperatura e tempo do segundo ciclo de reação estão expostos na Figura 33.



Figura 33 — Análise gráfica dos efeitos das variáveis temperatura e tempo no segundo ciclo reacional do catalisador BC750-S: (a) Porcentagem de efeitos e (b) Gráfico de probabilidade.

Fonte: autora.

No segundo ciclo de reação do catalisador BC750-S, a temperatura destacou-se significativamente como o fator de maior influência nos ciclos de reação (Figura 33a), semelhante ao observado para o BC600-S. O efeito da variável tempo e da interação linear entre tempo e temperatura podem ser considerados como insignificativos nos limites investigados, uma vez que se encontram na área de rejeição dada pelo erro experimental do efeito (Figura 33b).

A partir da investigação da influência da temperatura e tempo de reação para os catalisadores, tanto de menor estabilidade (BC450-S), quanto estabilidade intermediária (BC600-S) e maior estabilidade (BC750-S), verificou-se que é possível ajustar as variáveis reacionais para melhorar as taxas de conversão nos processos de reuso catalítico, a fim de utilizar a capacidade máxima de reuso de cada catalisador dentro dos limites de parâmetros reacionais viáveis. Conforme o preconizado pela literatura, a temperatura é um fator que influencia consideravelmente a reação de esterificação (CORRÊA *et al.*, 2020; KEFAS *et al.*, 2018; OLIVEIRA *et al.*, 2021), uma vez que, dependendo das demais variáveis de reação, o processo requer uma certa temperatura para fornecer a energia de ativação necessária para protonar os grupos carbonila do ácido graxo, a fim de alcançar máximas taxas de conversão (LOKMAN *et al.*, 2015).

6 CONCLUSÃO

As propriedades do catalisador de carbono sulfonado, como estrutura, atividade e estabilidade catalítica, são grandemente influenciadas pela temperatura de carbonização da biomassa. O processo de sulfonação com ácido sulfúrico concentrado foi eficiente para funcionalizar todos os biocarvões com diferentes graus de aromaticidade. Entretanto, o catalisador oriundo da carbonização em 750 °C apresentou o melhor desempenho catalítico e a maior estabilidade, com conversão de ácidos graxos livres de 98,37% no primeiro ciclo reacional e manutenção desta conversão em 89,30% no terceiro ciclo de reação. Deste modo, para processos de pirólises direta, elevadas temperaturas de carbonização tendem a promover biocarvões mais policondensados com maior estabilidade catalítica, e consequentemente, menor lixiviação de grupos sulfurados. O incremento da variável tempo e principalmente a temperatura de reação são capazes de promover processos de reuso com elevadas taxas de conversão, a fim de se aproveitar ao máximo a capacidade de cada catalisador com diferentes estabilidades. Deste modo, o presente estudo colabora grandemente para a síntese de novos catalisadores heterogêneos ácidos baseados em carbono aplicados no processo de produção de biodiesel, uma vez que evidencia o impacto da temperatura de carbonização na inserção de grupos sulfônicos e sua correlação direta com a obtenção de catalisadores mais ativos e estáveis aplicados na reação de esterificação. Além disso, reintegra um resíduo gerado em grande quantidade pela agroindústria na cadeia de processos produtivos.

REFERÊNCIAS

ABDULLAH, S. H.; HANAPI, N. H. M.; AZID, A.; UMAR, R.; JUAHIR, H.; KHATOON, H.; ENDUT, A. A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, p. 1040-1051, 2017.

ACHARYA, R. N.; PEREZ-PENA, R. Role of Comparative Advantage in Biofuel Policy Adoption in Latin America. **Sustainability**, v. 12, n. 4, p. 1411-1424, 2020.

AGUIAR, E.; GASCÓ, G.; PAZ-FERREIRO, J.; MÉNDEZ, A. The effect of biochar and compost from urban organic waste on plant biomass and properties of an artificially copper polluted soil. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 124, p. 223-232, 2017.

ANDERSON, J. M.; JOHNSON, R. L.; SCHMIDT-ROHR, K.; SHANKS, B. H. Solid state NMR study of chemical structure and hydrothermal deactivation of moderate-temperature carbon materials with acidic –SO₃H sites. **Carbon**, v. 74, p. 333-345, 2014.

ANP – Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis: 2019, 2019. Disponível em: http://www.anp.gov.br/arquivos/central-conteudos/anuario-estatistico/2019/2019-anuario-versao-impressao.pdf. Acesso em: 15 jun. 2020.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução N° 45/2014**. Disponível em: http://www.anp.gov.br/?pg=73292&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&1434979856299. Acesso em: 16 Fev. 2021.

ARAÚJO, K.; MAHAJAN, D.; KERR, R.; SILVA, M. Global Biofuels at the Crossroads: an overview of technical, policy, and investment complexities in the sustainability of biofuel development. **Agriculture**, v. 7, n. 4, p. 32, 2017.

ASA – Associação SOS Amazônia. **Boas práticas para coleta e beneficiamento do Murmuru**. Rio Branco, 2018. Disponível em: http://www.fundoamazonia.gov.br/export/sites/ default/pt/.galleries/documentos/acervo-projetos-cartilhas-outros/SOS-Amazonia-Boaspraticas-manejo-murmuru-cartilha.pdf. Acesso em: 09 abr. 2021.

BASTOS, R. R. C.; CORRÊA, A. P. L.; LUZ, P. T. S.; ROCHA FILHO, G. N.; ZAMIAN, J. R.; CONCEIÇÃO, L. R. V. Optimization of biodiesel production using sulfonated carbonbased catalyst from an amazon agro-industrial waste. **Energy Conversion and Management**, v. 205, p. 112457, 2020.

BEACH, E. S.; CUI, Z.; ANASTAS, P. T. Green Chemistry: a design framework for sustainability. **Energy & Environmental Science**, v. 2, n. 10, p. 1038, 2009.

BHATIA, S. K.; JOO, H.; YANG, Y. Biowaste-to-bioenergy using biological methods – A mini-review. **Energy Conversion and Management**, v. 177, p. 640-660, 2018.

BURHENNE, L.; MESSMER, J.; AICHER, T.; LABORIE, M. The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 101, p. 177-184, 2013.
CAO, M.; PENG, L.; XIE, Q.; XING, K.; LU, M.; JI, J. Sulfonated *Sargassum horneri* carbon as solid acid catalyst to produce biodiesel via esterification. **Bioresource Technology**, v. 324, p. 124614, 2021.

CHA, J. S.; PARK, S. H.; JUNG, S.; RYU, C.; JEON, J.; SHIN, M.; PARK, Y. Production and utilization of biochar: a review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 40, p. 1-15, 2016.

CHELLAPPAN, S.; APARNA, K.; CHINGAKHAM, C.; SAJITH, V.; NAIR, V. Microwave assisted biodiesel production using a novel brønsted acid catalyst based on nanomagnetic biocomposite. **Fuel**, v. 246, p. 268, 2019.

CHELLAPPAN, S.; NAIR, V.; V, S.; K, A. Experimental validation of biochar based green bronsted acid catalysts for simultaneous esterification and transesterification in biodiesel production. **Bioresource Technology Reports**, v. 2, p. 38-44, 2018.

CHEN, G.; WANG, X.; JIANG, Y.; MU, X.; LIU, H. Insights into deactivation mechanism of sulfonated carbonaceous solid acids probed by cellulose hydrolysis. **Catalysis Today**, v. 319, p. 25-30, 2019.

CHEN, J.; LI, C.; RISTOVSKI, Z.; MILIC, A.; GU, Y.; ISLAM, M. S.; WANG, S.; HAO, J.; ZHANG, H.; HE, C. A review of biomass burning: emissions and impacts on air quality, health and climate in china. **Science of the Total Environment**, v. 579, p. 1000-1034, 2017.

CHEN, Y.; WEI, J.; DUYAR, M. S.; ORDOMSKY, V. V.; KHODAKOV, A. Y.; LIU, J. Carbon-based catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. **Chemical Society Reviews**, v. 50, n. 4, p. 2337-2366, 2021.

CHENG, F.; LI, X. Preparation and Application of Biochar-Based Catalysts for Biofuel Production. **Catalysts**, v. 8, n. 9, p. 346, 2018.

CHOI, Y.; KIM, Y.; KANG, K. Y.; LEE, J. S. A composite electrolyte membrane containing high-content sulfonated carbon spheres for proton exchange membrane fuel cells. **Carbon**, v. 49, n. 4, p. 1367-1373, 2011.

CLOHESSY, J.; KWAPINSKI, W. Carbon-based catalysts for biodiesel production — A review. **Applied Sciences**, v. 10, n. 3, p. 918, 2020.

CORRÊA, A. P. L.; BASTOS, R. R. C.; ROCHA FILHO, G. N.; ZAMIAN, J. R.; CONCEIÇÃO, L. R. V. 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.

DECHAKHUMWAT, S.; HONGMANOROM, P.; THUNYARATCHATANON, C.; SMITH, S. M.; BOONYUEN, S.; LUENGNARUEMITCHAI, A. Catalytic activity of heterogeneous acid catalysts derived from corncob in the esterification of oleic acid with methanol. **Renewable Energy**, v. 148, p. 897-906, 2020.

DERIS, N. H.; RASHID, U.; SOLTANI, S.; CHOONG, T. S. Y.; NEHDI, I. A. Study the effect of various sulfonation methods on catalytic activity of carbohydrate-derived catalysts for ester production. **Catalysts**, v. 10, n. 6, p. 638, 2020.

DEVOR, R. E.; CHANG, T.; SUTHERLAND, J. W. Statistical quality design and control: contemporany concepts and methods. New Jersey: Hall Inc., 1992.

DHAWANE, S. H.; KUMAR, T.; HALDER, G. Recent advancement and prospective of heterogeneous carbonaceous catalysts in chemical and enzymatic transformation of biodiesel. **Energy Conversion and Management**, v. 167, p.176-202, 2018.

DING, W.; DONG, X.; IME, I. M.; GAO, B.; MA, L. Q. Pyrolytic temperatures impact lead sorption mechanisms by bagasse biochars. **Chemosphere**, v. 105, p. 68-74, 2014.

EICHLER, P.; SANTOS, F.; TOLEDO, M.; ZERBIN, P.; SCHMITZ, G.; ALVES, C.; RIES, L.; GOMES, F. Biomethanol production via gasification of lignocellulosic biomass. **Química Nova**, p. 38-38, 2015.

ESTEVEZ, R.; AGUADO-DEBLAS, L.; MONTES, V.; CABALLERO, A.; BAUTISTA, F.M. Sulfonated carbons from olive stones as catalysts in the microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol. **Molecular Catalysis**, v. 488, p. 110921, 2020.

FARABI, M.S. A.; IBRAHIM, M. L.; RASHID, U.; TAUFIQ-YAP, Y. H. Esterification of palm fatty acid distillate using sulfonated carbon-based catalyst derived from palm kernel shell and bamboo. **Energy Conversion and Management**, v. 181, p. 562-570, 2019.

FLORA DO BRASIL. *Astrocaryum murumuru* Mart. var. *murumuru*. Disponível em: http://floradobrasil.jbrj.gov.br/reflora/floradobrasil/FB121790. Acesso em: 09 abr. 2021.

FRAILE, J. M.; GARCÍA-BORDEJÉ, E.; PIRES, E.; ROLDÁN, L. Catalytic performance and deactivation of sulfonated hydrothermal carbon in the esterification of fatty acids: comparison with sulfonic solids of different nature. **Journal of Catalysis**, v. 324, p. 107-118, 2015.

FRAILE, J. M.; GARCÍA-BORDEJÉ, E.; ROLDÁN, L. Deactivation of sulfonated hydrothermal carbons in the presence of alcohols: evidences for sulfonic esters formation. **Journal of Catalysis**, v. 289, p. 73-79, 2012.

FU, J.; LI, Z.; XING, S.; WANG, Z.; MIAO, C.; LV, P.; YUAN, Z. Cation exchange resin catalysed biodiesel production from used cooking oil (UCO): investigation of impurities effect. **Fuel**, v. 181, p. 1058-1065, 2016.

GARDY, J.; HASSANPOUR, A.; LAI, X.; AHMED, M. H.; REHAN, M. Biodiesel production from used cooking oil using a novel surface functionalised TiO₂ nano-catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 207, p. 297-310, 2017.

GARG, B.; BISHT, T.; LING, Y. Graphene-based nanomaterials as heterogeneous acid catalysts: a comprehensive perspective. **Molecules**, v. 19, n. 9, p. 14582-14614, 2014.

GHODAKE, G. S.; SHINDE, S. K.; KADAM, A. A.; SARATALE, R. G.; SARATALE, G. D.; KUMAR, M.; PALEM, R. R.; AL-SHWAIMAN, H. A.; ELGORBAN, A. M.; SYED, A.

Review on biomass feedstocks, pyrolysis mechanism and physicochemical properties of biochar: state-of-the-art framework to speed up vision of circular bioeconomy. **Journal of Cleaner Production**, v. 297, p. 126645, 2021.

GONZÁLEZ, M.E.; CEA, M.; REYES, D.; ROMERO-HERMOSO, L.; HIDALGO, P.; MEIER, S.; BENITO, N.; NAVIA, R. Functionalization of biochar derived from lignocellulosic biomass using microwave technology for catalytic application in biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, v. 137, p. 165-173, 2017.

GROMOV, N. V.; TARAN, O. P.; AYMONIER, C.; PARMON, V. N. Kinetic modeling of the multistep hydrolysis-dehydration of cellulose to platform molecules over a solid carbon acid catalyst in pure water. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 130, n. 2, p. 669-684, 2020.

GULDHE, A.; SINGH, P.; ANSARI, F. A.; SINGH, B.; BUX, F. Biodiesel synthesis from microalgal lipids using tungstated zirconia as a heterogeneous acid catalyst and its comparison with homogeneous acid and enzyme catalysts. **Fuel**, v. 187, p. 180-188, 2017.

HASNI, K.; ILHAM, Z.; DHARMA, S.; VARMAN, M. Optimization of biodiesel production from Brucea javanica seeds oil as novel non-edible feedstock using response surface methodology. **Energy Conversion and Management**, v. 149, p. 392-400, 2017.

IBRAHIM, S. F.; ASIKIN-MIJAN, N.; IBRAHIM, M. L.; ABDULKAREEM-ALSULTAN, G.; IZHAM, S. M.; TAUFIQ-YAP, Y. 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.

IEA – International Energy Agency. **World Energy Outlook (WEO)**, IEA Publications, 2020. Disponível em: https://webstore.iea.org/download/summary/4153?fileName=1.English-Summary-WEO2020.pdf. Acesso em: 24 Fev. 2021.

KEFAS, H. M.; YUNUS, R.; RASHID, U.; TAUFIQ-YAP, Y. H. Modified sulfonation method for converting carbonized glucose into solid acid catalyst for the esterification of palm fatty acid distillate. **Fuel**, v. 229, p. 68-78, 2018.

KLEIN, B. C.; CHAGAS, M. F.; WATANABE, M. D. B.; BONOMI, A.; MACIEL FILHO, R. Low carbon biofuels and the new brazilian national biofuel policy (RenovaBio): a case study for sugarcane mills and integrated sugarcane-microalgae biorefineries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 115, p. 109365, 2019.

KONWAR, L. J.; MÄKI-ARVELA, P.; MIKKOLA, J. SO₃H—Containing Functional Carbon Materials: synthesis, structure, and acid catalysis. **Chemical Reviews**, v. 119, n. 22, p. 11576-11630, 2019.

LA GUARDIA, M. An integrated approach of analytical chemistry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 10, n. 6, p. 429-437, 1999.

LAM, E.; LUONG, J. H. T. Carbon materials as catalyst supports and catalysts in the transformation of biomass to fuels and chemicals. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 10, p. 3393-3410, 2014.

LANDWEHR, J.; STELDINGER, H.; ETZOLD, B. J. M. Introducing sulphur surface groups in microporous carbons: a mechanistic study on carbide derived carbons. **Catalysis Today**, v. 301, p. 191-195, 2018.

LATHIYA, 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.

LEE, J.; KIM, K.; KWON, E. E. Biochar as a catalyst. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 77, p. 70-79, 2017.

LEE, M.; LIN, Y.; CHIUEH, P.; DEN, W. Environmental and energy assessment of biomass residues to biochar as fuel: a brief review with recommendations for future bioenergy systems. **Journal of Cleaner Production**, v. 251, p. 119714, 2020.

LEVINE, D. M.; BERENSON, M. L.; STEPHAN, D. **Estatística: teoria e aplicações**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos (LTC), 1998. Cap. 7–12, p. 329–620. Traduções por Teresa Cristina Padilha de Souza e Sergio da Costa Cortes.

LI, J.; DU, Y.; BAO, T.; DONG, J.; LIN, M.; SHIM, H.; YANG, S. N-Butanol production from lignocellulosic biomass hydrolysates without detoxification by Clostridium tyrobutyricum Δ ack-adhE2 in a fibrous-bed bioreactor. **Bioresource Technology**, v. 289, p. 121749, 2019.

LIANG, Q.; LUO, H.; GENG, J.; CHEN, J. Facile one-pot preparation of nitrogen-doped ultralight graphene oxide aerogel and its prominent adsorption performance of Cr (VI). **Chemical Engineering Journal**, v. 338, p. 62-71, 2018.

LIMA, L. C. C. **3.0 Relatório analítico sobre o cenário/panorama da cadeia de valor da oleaginosa murmuru no estado do Acre no âmbito da Secretaria de Estado de Meio Ambiente (SEMA) e do Programa de Desenvolvimento Sustentável do Estado do Acre (PDSA II). Rio Branco, 2019. Disponível em: http://sema.acre.gov.br/wp-content/uploads/sites/20/2020/04/Relatorio-Analitico-CdV-Murmuru.pdf. Acesso em: 09 abr. 2021.**

LIU, L.; SHIH, Y.; LIU, W.; LIN, C.; HUANG, H. Enzyme Immobilized on Nanoporous Carbon Derived from Metal-Organic Framework: a new support for biodiesel synthesis. **Chemsuschem**, v. 10, n. 7, p. 1364-1369, 2017.

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.

LOKMAN, I. M.; RASHID, U.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; YUNUS, R. Methyl ester production from palm fatty acid distillate using sulfonated glucose-derived acid catalyst. **Renewable Energy**, v. 81, p. 347-354, 2015.

MA, X.; LIU, F.; HELIAN, Y.; LI, C.; WU, Z.; LI, H.; CHU, H.; WANG, Y.; WANG, Y.; LU, W. Current application of MOFs based heterogeneous catalysts in catalyzing

transesterification/esterification for biodiesel production: a review. **Energy Conversion and Management**, v. 229, p. 113760, 2021.

MÄKELÄ, M. Experimental design and response surface methodology in energy applications: a tutorial review. **Energy Conversion and Management**, v. 151, p. 630-640, 2017.

MARDHIAH, H. H.; ONG, H. C.; MASJUKI, H. H.; LIM, S.; PANG, Y. L. Investigation of carbon-based solid acid catalyst from Jatropha curcas biomass in biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, v. 144, p. 10-17, 2017.

MARES, E. K. L.; GONÇALVES, M. A.; LUZ, P. T. S.; ROCHA FILHO, G. N.; ZAMIAN, J. R.; CONCEIÇÃO, L. R. V. Acai seed ash as a novel basic heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis: optimization of the biodiesel production process. **Fuel**, v. 299, p. 120887, 2021.

MCBEATH, A. V.; WURSTER, C. M.; BIRD, M. I. Influence of feedstock properties and pyrolysis conditions on biochar carbon stability as determined by hydrogen pyrolysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 73, p. 155-173, 2015.

MCTIC – Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações. **Plano de Ciência, Tecnologia e Inovação em Energias Renováveis e Biocombustíveis 2018-2022**. Brasília, 2018. Disponível em: https://www.oeco.org.br/wp-content/uploads/2018/10/Plano-de-CTIem-energias-renovaveis-e-biocombust%C3%ADveis-vers%C3%A3o-consultap%C3%BAblica.pdf. Acesso em: 16 fev. 2020.

MIA, S.; DIJKSTRA, F. A.; SINGH, B. Aging induced changes in biochar's functionality and adsorption behavior for phosphate and ammonium. **Environmental Science & Technology**, v. 51, n. 15, p. 8359-8367, 2017.

NING, Y.; NIU, S. Preparation and catalytic performance in esterification of a bamboo-based heterogeneous acid catalyst with microwave assistance. **Energy Conversion and Management**, v. 153, p. 446-454, 2017.

NIU, S.; NING, Y.; LU, C.; HAN, K.; YU, H.; ZHOU, Y. Esterification of oleic acid to produce biodiesel catalyzed by sulfonated activated carbon from bamboo. **Energy Conversion and Management**, v. 163, p. 59-65, 2018.

OASMAA, A.; SOLANTAUSTA, Y.; ARPIAINEN, V.; KUOPPALA, E.; SIPILÄ, K. Fast pyrolysis bio-oils from wood and agricultural residues. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 2, p. 1380-1388, 2010.

OLIVEIRA, A. N.; FERREIRA, I. M.; JIMENEZ, D. E. Q.; NEVES, F. B.; SILVA, L. S.; COSTA, A. A. F.; LIMA, E. T. L.; PIRES, L. H. O.; COSTA, C. E. F.; ROCHA FILHO, G. N. An efficient catalyst prepared from residual kaolin for the esterification of distillate from the deodorization of palm oil. **Catalysts**, v. 11, n. 5, p. 604, 2021.

ONG, H. R.; KHAN, M. R.; CHOWDHURY, M.N.K.; YOUSUF, A.; CHENG, C. K. Synthesis and characterization of CuO/C catalyst for the esterification of free fatty acid in rubber seed oil. **Fuel**, v. 120, p. 195-201, 2014.

ORTIZ, M. C. Teaching chemometrics. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 388, n. 8, p. 1557-1560, 2007.

PEREIRA FILHO, E. R. **Planejamento fatorial em química: maximizando a obtenção de resultados**. São Carlos: Edufscar, 2018. 88 p. (Série Apontamentos).

PESCE, C. **Oleaginosas da Amazônia.** 2. ed. Belém: Museu Paraense Emílio Goeldi, Núcleo de Estudos Agrários e Desenvolvimento Rural, 2009. Atualizações por Antônio Elielson Rocha; Geraldo Narciso da Rocha Filho; Maria das Graças Bichara Zoghbi.

POURHASHEM, G.; HUNG, S. Y.; MEDLOCK, K. B.; MASIELLO, C. A. Policy support for biochar: review and recommendations. **GCB Bioenergy**, v. 11, n. 2, p. 364-380, 2018.

PUTRO, J. N.; SOETAREDJO, F. E.; LIN, S.; JU, Y.; ISMADJI, S. Pretreatment and conversion of lignocellulose biomass into valuable chemicals. **RSC Advances**, v. 6, n. 52, p. 46834-46852, 2016.

QUEIROZ, J. A. L.; BEZERRA, V. S.; MOCHIUTTI, S. A palmeira murumuru (*Astrocaryum murumuru* Mart.) no estuário do rio Amazonas no Estado do Amapá. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 5., CLÍNICA TECNOLÓGICA EM BIODIESEL, 2., 2008, Lavras. **Biodiesel: tecnologia limpa:** anais completos. Lavras: UFLA, 2008.

RAMOS, M.; DIAS, A. P. S.; PUNA, J. F.; GOMES, J.; BORDADO, J. C. Biodiesel production processes and sustainable raw materials. **Energies**, v. 12, n. 23, p. 4408, 2019.

RECHNIA-GORACY, P.; MALAIKA, A.; KOZłOWSKI, M. Acidic activated carbons as catalysts of biodiesel formation. **Diamond and Related Materials**, v. 87, p. 124-133, 2018.

ROCHA, P. D.; OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S. Sulfonated activated carbon from corn cobs as heterogeneous catalysts for biodiesel production using microwave-assisted transesterification. **Renewable Energy**, v. 143, p. 1710-1716, 2019.

SANGAR, S. K.; LAN, C. S.; RAZALI, S. M.; FARABI, M. A.; TAUFIQ-YAP, Y. H. Methyl ester production from palm fatty acid distillate (PFAD) using sulfonated cow dung-derived carbon-based solid acid catalyst. **Energy Conversion and Management**, v. 196, p. 1306-1315, 2019.

SCHIEVANO, A.; PANT, D.; PUIG, S. Editorial: microbial synthesis, gas-fermentation and bioelectroconversion of co2 and other gaseous streams. **Frontiers in Energy Research**, v. 7, p. 110, 2019.

SCHOLZ, D.; KRÖCHER, O.; VOGEL, F. Deactivation and regeneration of sulfonated carbon catalysts in hydrothermal reaction environments. **Chemsuschem**, v. 11, n. 13, p. 2189-2201, 2018.

SHEN, Y.; CHEN, B. Sulfonated graphene nanosheets as a superb adsorbent for various environmental pollutants in water. **Environmental Science & Technology**, v. 49, n. 12, p. 7364-7372, 2015.

SINGH, D.; SHARMA, D.; SONI, S. L.; SHARMA, S.; SHARMA, P. K.; JHALANI, A. A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel. **Fuel**, v. 262, p. 116553, 2020.

SINGH, S.; CHAKRABORTY, J. P.; MONDAL, M. K. Pyrolysis of torrefied biomass: optimization of process parameters using response surface methodology, characterization, and comparison of properties of pyrolysis oil from raw biomass. **Journal of Cleaner Production**, v. 272, p. 122517, 2020.

SONG, X.; FU, X.; ZHANG, C.; HUANG, W.; ZHU, Y.; YANG, J.; ZHANG, Y. Preparation of a novel carbon-based solid acid catalyst for biodiesel production via a sustainable route. **Catalysis Letters**, v. 142, n. 7, p. 869-874, 2012.

SOUSA, J. A.; RAPOSO, A.; SOUSA, M. M. M.; MIRANDA, E. M.; SILVA, J. M. M.; MAGALHÃES, V. B. **Manejo de murmuru** (*Astrocaryum spp.*) para produção de frutos. Rio Branco, AC: Secretaria de Extrativismo e Produção Familiar, 30 p., 2004.

ŠTEFANKO, A. U.; LESZCZYNSKA, D. Impact of Biomass Source and Pyrolysis Parameters on Physicochemical Properties of biochar manufactured for innovative applications. **Frontiers in Energy Research**, v. 8, p. 11, 2020.

SUN, Y.; ZHAO, J.; WANG, J.; TANG, N.; ZHAO, R.; ZHANG, D.; GUAN, T.; LI, K. Sulfurdoped millimeter-sized microporous activated carbon spheres derived from sulfonated poly(styrene–divinylbenzene) for CO₂ capture. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 18, p. 10000-10009, 2017.

TAG, A. T.; DUMAN, G.; UCAR, S.; YANIK, J. Effects of feedstock type and pyrolysis temperature on potential applications of biochar. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 120, p. 200-206, 2016.

THUSHARI, I.; BABEL, S. Preparation of solid acid catalysts from waste biomass and their application for microwave-assisted biodiesel production from waste palm oil. **Waste Management & Research**, v. 36, n. 8, p. 719-728, 2018.

TOBISZEWSKI, M.; TSAKOVSKI, S.; SIMEONOV, V.; NAMIEŚNIK, J. Application of multivariate statistics in assessment of green analytical chemistry parameters of analytical methodologies. **Green Chemistry**, v. 15, n. 6, p. 1615, 2013.

TOMCZYK, A.; SOKOłOWSKA, Z.; BOGUTA, P. Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 19, n. 1, p. 191-215, 2020.

TSEGAYE, B.; BALOMAJUMDER, C.; ROY, P. Microbial delignification and hydrolysis of lignocellulosic biomass to enhance biofuel production: an overview and future prospect. **Bulletin of the National Research Centre**, v. 43, n. 1, p. 51, 2019.

VALERO-ROMERO, M. J.; RODRÍGUEZ-CANO, M.; PALOMO, J.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; CORDERO, T. Carbon-based materials as catalyst supports for Fischer– Tropsch synthesis: a review. **Frontiers in Materials**, v. 7, p. 617432, 2021. VAN PELT, A. H.; SIMAKOVA, O. A.; SCHIMMING, S. M.; EWBANK, J. L.; FOO, G. S.; PIDKO, E. A.; HENSEN, E. J. M.; SIEVERS, C. Stability of functionalized activated carbon in hot liquid water. **Carbon**, v. 77, p. 143-154, 2014.

WEE, S. C.; MAULIANDA, B.; HAROLANUAR, N. H.; LEE, D.; MOHSHIM, D. F.; ZAID, H. F. M.; LIEW, M. S.; AYOUB, M. A.; ELRAIES, K. A.; BARATI, R. Numerical modelling of free energy for methanol and water mixtures for biodiesel production. **Fuel**, v. 255, p. 115781, 2019.

XIE, W.; YANG, X.; FAN, M. Novel solid base catalyst for biodiesel production: mesoporous sba-15 silica immobilized with 1,3-dicyclohexyl-2-octylguanidine. **Renewable Energy**, v. 80, p. 230-237, 2015.

XU, C.; NASROLLAHZADEH, M.; SELVA, M.; ISSAABADI, Z.; LUQUE, R. Waste-towealth: biowaste valorization into valuable bio(nano)materials. **Chemical Society Reviews**, v. 48, n. 18, p. 4791-4822, 2019.

XU, J.; LIU, J.; LING, P.; ZHANG, X.; XU, K.; HE, L.; WANG, Y.; SU, S.; HU, S.; XIANG, J. Raman spectroscopy of biochar from the pyrolysis of three typical Chinese biomasses: a novel method for rapidly evaluating the biochar property. **Energy**, v. 202, p. 117644, 2020a.

XU, J.; LIU, J.; ZHANG, X.; LING, P.; XU, K.; HE, L.; SU, S.; WANG, Y.; HU, S.; XIANG, J. Chemical imaging of coal in micro-scale with Raman mapping technology. **Fuel**, v. 264, p. 116826, 2020b.

XU, J.; TANG, H.; SU, S.; LIU, J.; XU, K.; QIAN, K.; WANG, Y.; ZHOU, Y.; HU, S.; ZHANG, A. A study of the relationships between coal structures and combustion characteristics: the insights from micro-raman spectroscopy based on 32 kinds of chinese coals. **Applied Energy**, v. 212, p. 46-56, 2018.

YANG, W.; TANG, Q.; WEI, J.; RAN, Y.; CHAI, L.; WANG, H. Enhanced removal of Cd (II) and Pb (II) by composites of mesoporous carbon stabilized alumina. **Applied Surface Science**, v. 369, p. 215-223, 2016.

YU, W.; HU, J.; YU, Y.; MA, D.; GONG, W.; QIU, H.; HU, Z.; GAO, H. Facile preparation of sulfonated biochar for highly efficient removal of toxic Pb (II) and Cd (II) from wastewater. **Science of the Total Environment**, v. 750, p. 141545, 2021.

ZABED, H.; SAHU, J. N.; BOYCE, A. N.; FARUQ, G. Fuel ethanol production from lignocellulosic biomass: an overview on feedstocks and technological approaches. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 66, p. 751-774, 2016.

ZAVISKA, F.; DROGUI, P.; BLAIS, J.; MERCIER, G.; LAFRANCE, P. Experimental design methodology applied to electrochemical oxidation of the herbicide atrazine using Ti/IrO₂ and Ti/SnO₂ circular anode electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 2-3, p. 1499-1507, 2011.

ZHANG, B.; GAO, M.; GENG, J.; CHENG, Y.; WANG, X.; WU, C.; WANG, Q.; LIU, S.; CHEUNG, S. M. Catalytic performance and deactivation mechanism of a one-step sulfonated

carbon-based solid-acid catalyst in an esterification reaction. **Renewable Energy**, v. 164, p. 824-832, 2021.

ZHANG, P.; GUO, Y.; CHEN, J.; ZHAO, Y.; CHANG, J.; JUNGE, H.; BELLER, M.; LI, Y. Streamlined hydrogen production from biomass. **Nature Catalysis**, v. 1, n. 5, p. 332-338, 2018.

ZHAO, B.; O'CONNOR, D.; ZHANG, J.; PENG, T.; SHEN, Z.; TSANG, D. C. W.; HOU, D. Effect of pyrolysis temperature, heating rate, and residence time on rapeseed stem derived biochar. **Journal of Cleaner Production**, v. 174, p. 977-987, 2018b.

ZHAO, C.; LV, P.; YANG, L.; XING, S.; LUO, W.; WANG, Z. Biodiesel synthesis over biochar-based catalyst from biomass waste pomelo peel. **Energy Conversion and Management**, v. 160, p. 477-485, 2018a.

ZHONG, Y.; ZHANG, P.; ZHU, X.; LI, H.; DENG, Q.; WANG, J.; ZENG, Z.; ZOU, J.; DENG, S. Highly efficient alkylation using hydrophobic sulfonic acid-functionalized biochar as a catalyst for synthesis of high-density biofuels. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 17, p. 14973-14981, 2019.

ZHOU, Y.; NIU, S.; LI, J. Activity of the carbon–based heterogeneous acid catalyst derived from bamboo in esterification of oleic acid with ethanol. **Energy Conversion and Management**, v. 114, p.188–196, 2016.