



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
FACULDADE DE QUÍMICA

ANA PAULA DA LUZ CORRÊA

**ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE SULFONAÇÃO DO BIOCÁRVÃO DE
CASCA DE MURUMURU (*Astrocaryum murumuru* Mart.) APLICADO NA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA ESTERIFICAÇÃO**

Belém
2018

ANA PAULA DA LUZ CORRÊA

**ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE SULFONAÇÃO DO BIOCÁRVÃO DE
CASCA DE MURUMURU (*Astrocaryum murumuru* Mart.) APLICADO NA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA ESTERIFICAÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Faculdade de Química, como requisito parcial
para obtenção do grau de Bacharel em
Química Industrial, pela Universidade Federal
do Pará.

Orientador: Prof. Dr. Leyvison Rafael Vieira
da Conceição

Belém
2018

ANA PAULA DA LUZ CORRÊA

ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE SULFONAÇÃO DO BIOCARVÃO DE CASCA DE MURUMURU (*Astrocaryum murumuru* Mart.) APLICADO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA ESTERIFICAÇÃO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Química, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial, pela Universidade Federal do Pará.

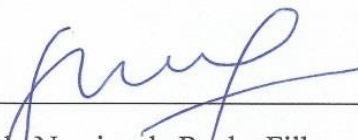
DATA DA AVALIAÇÃO: 21 / 12 / 2018

CONCEITO: EXCELENTE.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Leyvison Rafael Vieira da Conceição
(FAQUI/ ICEN/ UFPA – Orientador)



Prof. Dr. Geraldo Narciso da Rocha Filho
(FAQUI/ ICEN/ UFPA – Membro)



Dr. Rogério Pereira Lima
(TAE/ ICEN/ UFPA – Membro)

À minha Família, por todo o esforço e incentivo recebido.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, Autor da Vida. Sem Ele nada disso seria possível.

Agradeço à minha família. Em especial, agradeço à minha Avó, Maria Gregória, figura exemplar. À minha mãe, Maria Silvana, por todo o carinho e dedicação. Às minhas irmãs, Bruna e Juliana. E a todos os demais que sempre me auxiliaram com bons conselhos e incentivos.

Às amigas e companheiras da Universidade Josélia Alves, Larissa Mayara e Emelle Kelly. À amiga de longa data, Alexa Andressa. E um obrigada também a todo o pessoal da turma de Química Industrial 2015. Todos sempre foram exemplo de alunos e grandes colegas de classe.

Aos amigos do Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis (Lapac) Marcos Augusto, Mateus Assis, Matheus Arrais, Rogério Pereira, Paulo Ronaldo, Abílio Fábio, Wallace e Brivaldo, por proporcionarem um ambiente de estágio produtivo e repleto de risadas. Ao pessoal do Laboratório de Catálise e Oleoquímica (LCO)/ Pesquisa do Lapac, Willison e Érica por sempre estarem dispostos a ajudar os alunos de graduação; Victória e Nathália, pelo auxílio recebido; Brunna e Paula Melo, pelo companheirismo, e aos demais que fazem parte da pesquisa.

Um obrigadíssimo a Rafael Bastos (Rafinha), por auxiliar desde os primórdios do desenvolvimento deste trabalho. Agradeço por toda ajuda e suporte.

E claro, sou extremamente grata ao professor Rafael Vieira, um excelente orientador, por aceitar compor a orientação deste trabalho de conclusão de curso e por sempre ser tão dedicado com cada um de seus alunos. Um verdadeiro exemplo de profissional.

Aos amigos da Ufra, Marta Gorete, Andreia Bezerra, Jaime, Carlinhos, Larissa, Sillas, e todos os demais.

Aos professores Erick Castilho e Luís Fernando, por serem grandes incentivadores de minha formação profissional.

À Laura Brito e Laura Rafaela, grandes amigas da vida acadêmica e profissional. À Maria Francisca, por toda a orientação. A Fernando de Souza, por todo o apoio e carinho.

Agradeço aos membros da banca, Prof. Geraldo Narciso e Rogério Pereira, por suas sugestões na melhoria deste trabalho.

E agradeço a todos que direta ou indiretamente colaboraram para o desenvolvimento de minha formação pessoal e acadêmica, colaborando para o desenvolvimento deste trabalho.

“Sê humilde para evitar o orgulho, mas voa alto para alcançar a sabedoria”.

(Santo Agostinho)

RESUMO

A casca de murumuru foi empregada como matéria-prima para a síntese de um catalisador por meio do processo de carbonização. O biocarvão (BC) obtido foi funcionalizado com grupos sulfônicos sob diferentes condições de temperatura e tempo de sulfonação, a fim de verificar a influência destas variáveis na atividade do catalisador produzido, mediante a aplicação no processo de produção de biodiesel via esterificação metílica do ácido oleico. O estudo da variável tempo foi realizado através da avaliação dos níveis 1, 2, 4, 6 e 8 h, à temperatura de 200 °C, enquanto que o estudo da variável temperatura foi feito analisando-se os níveis 120, 140, 160, 180 e 200 °C, no tempo de 4 h. A resposta para a atividade catalítica dos biocarvões sulfonados foi dada por meio de medidas de acidez superficial (AS) e conversão de ácidos graxos livres (AGL) nas reações de esterificação. Para o estudo do tempo de sulfonação, os melhores resultados encontraram-se entre 2 – 6 h, com maior valor de acidez superficial em 4 h ($4,19 \text{ mmol H}^+ \text{ g}^{-1}$), e conversão de 98,5%. Para o estudo da temperatura verificou-se que quanto maior a temperatura, maior a funcionalização do material. O catalisador de maior acidez superficial (4 h) manteve-se altamente eficiente em seu primeiro reuso, com taxa de conversão de 95,1%. Tal catalisador foi caracterizado por meio das técnicas de Análise Termogravimétrica (TG), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva de Fluorescência de Raios-X (EDS) e por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR). Os resultados obtidos revelaram a viabilidade promissora da aplicação do rejeito agroindustrial casca de murumuru como matéria-prima para produção de um sólido catalítico ácido no processo de produção de biodiesel via esterificação.

Palavras-chave: Biodiesel. Biocarvão sulfonado. Catálise heterogênea ácida. Esterificação.

ABSTRACT

The murumuru bark was used as a raw material for the synthesis of a catalyst through the carbonization process. The obtained biochar (BC) was functionalized with sulfonic groups under different temperature and sulfonation time conditions, to verify the influence of these variables on the activity of the catalyst produced, by their use in biodiesel production process through the methyl esterification of oleic acid. The study of the sulfonation time was performed through the evaluation of levels 1, 2, 4, 6 and 8 h, at a temperature of 200 °C. While the study of the temperature was done by the investigation of the levels 120, 140, 160, 180 and 200 °C, in the time of 4 h. The response to the catalytic activity of the sulfonated biochar was given through the measurements of surface acidity (SA) analysis and free fatty acid (FFA) conversion in the esterification reactions. For the study of the sulfonation time, the best results were found between 2 – 6 h, with a higher surface acidity value in 4 h (4.19 mmol H⁺ g⁻¹), where the conversion was 98.5%. For the study of temperature, it was seen that high temperatures give high functionalization of the material. The catalyst with the highest surface acidity (4h) were highly efficient in their first reuse, with a conversion rate of 95.1%. This catalyst was characterized by Thermogravimetric Analysis (TG), Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Fluorescence Dispersive Energy Spectroscopy (EDS) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). The results showed the promising viability for the use of murumuru bark as a raw material for the production of a solid catalytic acid in the process of biodiesel production through esterification.

Keywords: Biodiesel. Sulfonated biochar. Heterogeneous acid catalysis. Esterification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 — Evolução do biodiesel no Brasil.	19
Figura 2 — Estrutura do ácido oleico.....	21
Figura 3 — Reação de transesterificação	22
Figura 4 – Reação de esterificação.....	23
Figura 5 — Palmeira de murumuru.....	27
Figura 6 — Cacho de murumuru.....	27
Figura 7 — Fruto de murumuru (polpa/casca/amêndoa).	28
Figura 8 — Forno tubular.....	31
Figura 9 — Processo de sulfonação.	31
Figura 10 — Comportamento dos parâmetros AS e conversão de AGL no estudo do tempo de Sulfonação do BC.	35
Figura 11 — Comportamento dos parâmetros AS e conversão de AGL no estudo da temperatura de Sulfonação do BC.	36
Figura 12 — Conversão de AGL nos ciclos de reuso do BCS4.....	37
Figura 13 — Curvas TG/DTG para a casca de murumuru.....	39
Figura 14 — Curvas TG/DTG para os catalisadores BCS4 e BCS4R4.	40
Figura 15 — Imagens de MEV e elucidação da composição por EDS para (a) BC e (b) BCS4.	41
Figura 16 — Espectro de FT-IR para BC e BCS4.	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 — Valores de AS e conversão no estudo do tempo de sulfonação do BC.

Tabela 2 — Valores de AS e conversão no estudo da temperatura de sulfonação do BC.

Tabela 3 — Perdas de massa da casca de murumuru na análise termogravimétrica.

Tabela 4 — Perdas de massa do BCS4 e BCS4R4 na análise termogravimétrica.

LISTA DE SIGLAS

AGL	Ácidos Graxos Livres
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AS	Acidez Superficial
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
DTG	Primeira Derivada da curva TG
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Fluorescência de Raios-X
FT-IR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MME	Ministério de Minas e Energia
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
PROBIODIESEL	Programa Brasileiro de Desenvolvimento do Biodiesel
TG	Análise Termogravimétrica

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
-SO ₃ H	Grupo sulfônico
CO ₂	Dióxido de Carbono
CO	Monóxido de Carbono
B2	Mistura de 2% de biodiesel em diesel
B100	Biodiesel puro
B10	Mistura de 10% de biodiesel em diesel
KOH	Hidróxido de potássio
NaOH	Hidróxido de sódio
m/m	Fração em massa
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
m/v	Fração em massa por unidade de volume
H	Unidade de tempo em hora
°C	Unidade de temperatura em graus Celsius
cm	Unidade de comprimento em centímetro
g	Unidade de massa em grama
P.A	Para Análise
mL	Unidade de volume em mililitro
Min	Unidade de tempo em minuto
BC	Biocarvão da casca de murumuru
pH	Potencial hidrogeniônico
BCS1	Biocarvão sulfonado em 1 h
BCS2	Biocarvão sulfonado em 2 h
BCS4	Biocarvão sulfonado em 4 h
BCS6	Biocarvão sulfonado em 6 h
BCS8	Biocarvão sulfonado em 8 h
BCS120	Biocarvão sulfonado à 120 °C
BCS140	Biocarvão sulfonado à 140 °C
BCS160	Biocarvão sulfonado à 160 °C
BCS180	Biocarvão sulfonado à 180 °C
BCS200	Biocarvão sulfonado à 200 °C

mg	Unidade de massa em miligrama
HCl	Ácido clorídrico
KBr	Brometo de potássio
mmol	Unidade de quantidade de matéria em milimol
H ⁺	Íon hidrônio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1 Energia e Biocombustíveis	17
2.2 Biodiesel	18
2.3 Matérias-primas	20
2.4 Produção do biodiesel	22
2.4.1 Transesterificação	22
2.4.2 Esterificação	23
2.4.3 Catalisadores	23
2.4.3.1 Catalisadores Heterogêneos	24
2.4.3.2 Biocarvão Sulfonado	25
2.5 Murumuru	26
3 OBJETIVOS	29
3.1 Objetivo geral	29
3.2 Objetivos específicos	29
4 MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1 Materiais	30
4.2 Síntese do catalisador	30
4.3 Caracterização do catalisador	31
4.3.1 Análise Termogravimétrica (TG)	31
4.3.2 Acidez superficial (AS)	31
4.3.3 MEV e EDS	32
4.3.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	32
4.4 Reações de esterificação	32
4.5 Determinação da conversão	33
4.6 Avaliação de reuso do catalisador	33
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1 Estudo das condições de sulfonação	34
5.2 Avaliação de reuso do catalisador	36
5.3 Caracterizações	38
5.3.1 Análise Termogravimétrica (TG)	38
5.3.2 MEV e EDS	41
5.3.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	41

6 CONCLUSÃO	43
7 PERSPECTIVAS	44
REFERÊNCIAS	45

1 INTRODUÇÃO

O uso de combustíveis fósseis tem aumentando consideravelmente nas últimas décadas. Além do eventual esgotamento das reservas de petróleo e os seus reflexos na economia, também é preciso considerar os aspectos ambientais. A utilização de combustíveis fósseis é relatada como a principal causa do aumento da concentração de gases do efeito estufa na atmosfera. O uso de combustíveis derivados de biomassa tem sido apontado como uma alternativa técnica capaz de minimizar estes problemas (RAMOS et al., 2017). Deste modo, o biodiesel tem atraído grande atenção como uma alternativa promissora nos últimos anos (MARDHIAH et al., 2017).

O biodiesel é derivado principalmente de óleos vegetais, gorduras animais ou resíduos de óleos alimentícios, e possui as vantagens de não toxicidade e biodegradabilidade, etc. (MARDHIAH et al., 2017). Em relação ao diesel derivado de petróleo, possui propriedades físico-químicas semelhantes e apresenta um perfil favorável de emissão de combustão (BORGES; DÍAZ, 2012). Além disso, pode ser utilizado diretamente ou misturado ao diesel de petróleo (NING; NIU, 2017).

Atualmente, o principal impasse para a produção de biodiesel é o alto custo da matéria-prima, que normalmente representa 70% do investimento total na produção comercial (ZHANG; WONG; YUNG, 2014). Assim, óleos ácidos, como óleos vegetais não comestíveis, óleos de cozinha usados e demais óleos residuais com alto teor de ácidos graxos livres, apresentam-se como uma matéria-prima promissora por serem de menor custo (BORA et al., 2018). O uso de resíduos para produção de biodiesel tem três grandes vantagens: os resíduos não competem com o mercado de alimentos; o processo recicla resíduo e reduz os custos de produção, aumentando a competitividade econômica do biodiesel (DIAS et al., 2008).

O biodiesel pode ser produzido utilizando-se processos de transesterificação ou esterificação. A transesterificação em meio alcalino homogêneo é o processo mais utilizado na indústria. Entretanto, a reação de transesterificação de óleos com elevados teores de ácidos graxos livres, frente ao uso de catalisadores básicos, resulta em reações de saponificação (WANG; LIU; GONG, 2017), o que reduz a eficiência do processo de produção. Portanto, é necessário uma etapa de pré-tratamento para converter os ácidos graxos livres em ésteres metílicos de ácidos graxos (MARCHETTI; ERRAZU, 2008).

Comparados aos catalisadores básicos, os catalisadores ácidos não são afetados pela presença dos ácidos graxos livres nas matérias-primas (ANDRADE-TACCA et al., 2014;

BERRIOS et al., 2007). No entanto, os catalisadores ácidos homogêneos tradicionais possuem algumas desvantagens, como reações secundárias indesejáveis, corrosão de equipamentos e uma grande quantidade de água residual para purificação, o que pode contribuir para a poluição ambiental. Deste modo, catalisadores ácidos heterogêneos apresentam-se como uma melhor alternativa para reações empregando matéria-prima de elevada acidez, possuem as vantagens de não-corrosividade e podem ser facilmente recuperados e reutilizados (ZHOU; NIU; LI, 2016).

Diversos tipos de catalisadores ácidos heterogêneos foram investigados, como zeólitas (YAGIZ; KAZAN; AKIN, 2007), óxido de zircônio (KIM et al., 2011) e resina de troca aniônica (MA et al., 2015). No entanto, a maioria estão sujeitos a problemas de baixa estabilidade, baixa densidade ácida e condições rigorosas de reação. Por outro lado, os catalisadores à base de carbono apresentam vantagens como baixo custo de preparação, alto desempenho catalítico (NING; NIU, 2017), são relativamente baratos, amplamente disponíveis e facilmente funcionalizados com grupos sulfônicos ($-SO_3H$), o que os tornam catalisadores promissores na reação de esterificação para a produção de biodiesel (ZHOU; NIU; LI, 2016). Materiais como torta de sementes oleaginosas, amido, bagaço e outras biomassas, têm sido usados como precursores de carbono para preparação de catalisadores ácidos heterogêneos (NIU et al., 2018).

O murumuru (*Astrocaryum murumuru* Mart.) é uma planta de origem amazônica, o seu fruto é coberto por uma polpa amarelada comestível e o caroço contém uma casca lenhosa. A amêndoa é bastante utilizada pela indústria de processamento de óleos vegetais, e a casca torna-se um resíduo agroindustrial pouco explorado (AMAZONOIL, 2018). Dados fornecidos pela empresa de beneficiamento de óleos vegetais Beraca Ingredientes Naturais S/A, situada em Ananindeua (PA), revelam que a mesma gera em média 330 toneladas/ano do resíduo da casca. Os estudos acerca do reaproveitamento desse rejeito agroindustrial são escassos na literatura. Desta forma, o presente trabalho, tem por objetivo estudar as condições de sulfonação do biocarvão obtido a partir da casca de murumuru e aplicar na reação de esterificação para a produção de biodiesel.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Energia e Biocombustíveis

Grande parte da energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural, no entanto, essas fontes não são renováveis. Os combustíveis fósseis ainda são responsáveis pelo fornecimento de três quartos da energia consumida no mundo e ainda respondem por boa parte dos negócios e principalmente das políticas internacionais das grandes potências econômicas (SOLUTIONS, 2015). Problemas ambientais relacionados ao consumo de combustíveis fósseis como poluição ambiental, aquecimento global e alterações climáticas, o preço crescente do petróleo, além desse ser um recurso não renovável e a dependência energética são fatores que aumentam a busca por fontes alternativas de energia (BAUTISTA et al., 2016). Na década de 1970, com o advento da crise econômica e geopolítica e a crise do petróleo em 1973, os países dependentes da importação de combustível – incluindo o Brasil, buscaram por novas alternativas energéticas. Com o preço do petróleo aumentando, a busca por fontes de energias alternativas passou não apenas a ser viável e necessária, mas uma questão de garantir o fornecimento energético (SOLUTIONS, 2015).

É neste contexto que ganham importância os biocombustíveis, não só como alternativa à matriz energética mundial, mas também do ponto de vista econômico e social. O termo biocombustível remete à ideia do uso de produtos energéticos sustentáveis, podendo significar a transição de um modelo baseado, fundamentalmente no petróleo, para um modelo baseado no uso de produtos de origem animal e vegetal renováveis e sustentáveis (LIMA, 2018).

Segundo a ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), biocombustíveis são derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia. (ANP, 2014).

Apesar dos biocombustíveis serem combustíveis de base renovável, estes poluem. No entanto, são considerados como combustíveis com emissões neutras em carbono, pois grande parte do CO₂ libertado pela sua combustão é fixado pelas espécies vegetais plantadas para a produção de matérias-primas usadas na produção do combustível, integrando-se assim de forma ecológica e positiva no ciclo biológico de carbono. A utilização de biocombustíveis em misturas com combustíveis derivados do petróleo também pode resultar em queimas mais limpas e com menores quantidades de CO e de partículas (HAMMOND; SETH, 2013). Os

dois principais biocombustíveis líquidos usados no Brasil são o etanol, obtido principalmente a partir de cana-de-açúcar, e o biodiesel, que pode ser produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais (ANP, 2018).

Uma das principais limitações que possuem os biocombustíveis produzidos pelos processos atualmente implementados é o fato de não ser possível a substituição total da gasolina e do gasóleo, pois a sua produção em grande escala necessitaria de grandes extensões de terra, implicando uma redução da área agrícola, podendo levar ao desmatamento e à competição direta com a produção de alimentos, causando um impacto negativo no custo dos alimentos. Para reduzir esta dependência, apostou-se no desenvolvimento de processos de produção de biodiesel (SILVA, 2014).

2.2 Biodiesel

De acordo com a Resolução ANP n° 45/2014, 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 setor de biodiesel se desenvolveu como resultado do mercado mundial de óleos vegetais. O uso de óleos vegetais como combustível para motores de combustão interna foi proposto por Rudolf Diesel no final do século XIX (CHALKLEY, 2014). Porém, a alta viscosidade dos óleos vegetais, que pode resultar em problemas operacionais e de durabilidade, e a formação de resíduos durante a combustão fizeram do óleo diesel fóssil a opção de escolha para motores pesados alternativos. No entanto, as crises petrolíferas na década de 1970 incentivaram o desenvolvimento de energias baseadas em recursos renováveis, incluindo processos que transformam óleos e gorduras em biodiesel e, conseqüentemente, reduzem a viscosidade e preservam o valor calorífico (SARAVANAN et al., 2010). Ao apresentar propriedades físico-químicas semelhantes ao diesel, o biodiesel pode ser misturado com diesel fóssil (SILITONGA et al., 2013) ou usado como combustível puro sem alterar o *design* dos motores (SOUZA; SEABRA; NOGUEIRA, 2017). A mistura de 2% em volume de biodiesel ao diesel de petróleo é chamada de B2 e assim sucessivamente, até o biodiesel puro, denominado B100 (GAMBA, 2009).

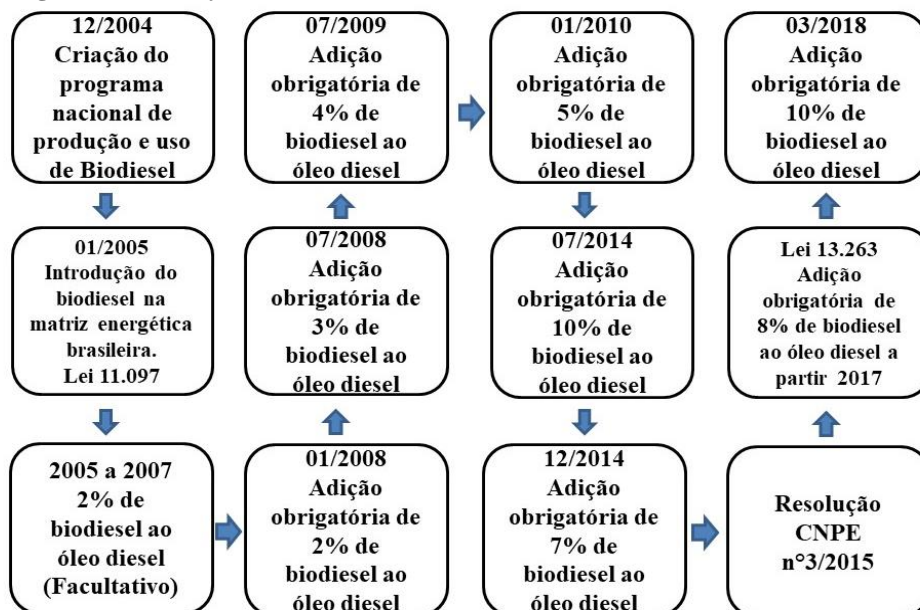
Em 2002, foi criado o Programa Brasileiro de Desenvolvimento do Biodiesel (PROBIODIESEL), que mais tarde foi renomeado para Programa Nacional de Produção e

Uso do Biodiesel (PNPB) (SOLUTIONS, 2015). Desde o seu ano de implantação em 2005, até dezembro de 2017, já foram produzidos mais de 29 bilhões de litros deste combustível. Com esses números, o Brasil mantém-se como o segundo maior produtor e consumidor de biodiesel no ranking internacional, antecedido pelos EUA, e sucedido pela Alemanha e Argentina (EPE, 2017).

Atualmente, o biodiesel é produzido a partir de culturas bem estabelecidas tradicionalmente utilizadas na indústria de alimentos. No entanto, existem muitos outros candidatos relevantes para a produção de biodiesel capazes de agregar valor promovendo o mercado de coprodutos, com mais uma contribuição para a diversificação do setor (SOUZA; SEABRA; NOGUEIRA, 2017).

No Brasil, o biodiesel puro é adicionado obrigatoriamente ao diesel de petróleo em proporções de acordo com a legislação em vigor. A Lei nº 13.263/2016 determinou um cronograma de aumento do teor de biodiesel a partir de 2017 (ANP, 2018), no entanto, em março de 2018 o governo federal antecipou o aumento dos atuais 8% para 10% de biodiesel no óleo diesel. A possibilidade de elevação da mistura em até 15% é prevista na mesma lei, após a realização de testes específicos. Tal como ficou estabelecido na Portaria MME nº 80, os prazos para sua finalização e validação foram definidos em: B10, fevereiro de 2018, e B15, janeiro de 2019, com relatório final a ser publicado, respectivamente, em abril de 2018 e março de 2019 (EPE, 2017). A Figura 1 apresenta a sequência cronológica da evolução do biodiesel no Brasil.

Figura 1— Evolução do biodiesel no Brasil.



Fonte: Lima (2017).

Em 2015, o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) autorizou a comercialização e o uso voluntário de misturas com biodiesel, em quantidade superior ao percentual de sua adição obrigatória ao óleo diesel, levando-se em consideração os limites máximos de vinte por cento em frotas cativas ou consumidores rodoviários e trinta por cento no transporte ferroviário em uso agrícola e industrial (LIMA, 2017).

A comercialização do biodiesel é feita através de leilões pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). No sistema de leilões, o produtor de biodiesel vende para a Petrobras, que vende para os distribuidores, os quais depois diluem o biodiesel e levam até os postos de combustível (ALVIM, 2011).

2.3 Matérias-primas

Diversas são as matérias-primas que podem ser usadas na produção de biodiesel, como: óleos vegetais, gordura animal, óleos e gorduras residuais. Óleos vegetais e gorduras são basicamente compostos de triglicerídeos, ésteres de glicerol e ácidos graxos. Os óleos vegetais são produtos naturais constituídos por uma mistura de ésteres derivados do glicerol (triacilgliceróis ou triglicerídeos), cujos ácidos graxos contêm cadeias de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação que podem ser utilizados para a preparação de biodiesel. Os ácidos graxos, que compõem os triglicerídeos, variam em seu comprimento de cadeia de carbono e do número de ligações duplas. Diferentes tipos de óleos vegetais têm diferentes tipos de ácidos graxos. A escolha da matéria-prima irá influenciar a composição e as propriedades do biodiesel obtido. (LIMA, 2017).

Tradicionalmente, matérias-primas para biodiesel são classificadas em três grandes grupos: óleos comestíveis e não comestíveis, gorduras e materiais residuais ou de descarte. Globalmente destaca-se o emprego dos óleos de colza/canola, soja, palma (dendê) e girassol, de acordo com a disponibilidade regional e os arranjos produtivos locais (RAMOS et al., 2017).

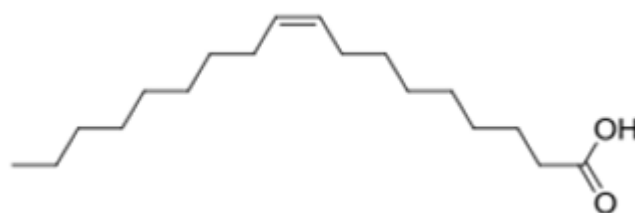
O Brasil, por ser detentor de uma grande extensão territorial, apresenta uma ampla diversidade de matérias-primas para a produção de biodiesel, como a soja, o girassol, a mamona, o milho, o pinhão manso, o caroço de algodão, a canola, o babaçu, o buriti, o dendê, a macaúba e o amendoim, além das de origem animal como o sebo bovino e as gorduras de frango e de suínos (RAMOS et al., 2017).

A quantidade de óleo possível de ser extraída é o fator determinante para a viabilidade da matéria-prima. Oleaginosas que armazenam maiores quantidades de óleo são preferidas na indústria do biodiesel, uma vez que o seu emprego pode reduzir o custo de produção. Neste sentido, a soja entra na contramão dessa viabilidade, uma vez que sua capacidade de armazenamento de óleo é baixa quando comparada a outras culturas. No entanto, sua disponibilidade e cultivo em larga escala a classifica como a principal fonte de óleo para a produção de biodiesel, com participação, em 2017, de 70,1% na escala de produção, seguida pelo sebo bovino, com 13,7% (EPE, 2017).

A utilização de resíduos de óleos vegetais e gorduras animais, bem como de óleo de fritura, reduz a geração de resíduos orgânicos, uma vez que, normalmente, estas não são reaproveitadas após o uso. No entanto, os grandes desafios, especialmente para o fluxo de matéria-prima de resíduos, como óleo de cozinha usado e gordura, são a infraestrutura de coleta e logística. Por exemplo, o sistema de recolhimento para o óleo de cozinha usado pode ser um obstáculo, pois as fontes são geralmente dispersas e sem qualquer controle de qualidade (JANAUN; ELLIS, 2010).

Outro exemplo de uso de matérias-primas de baixo custo é o uso de ácidos graxos destilados obtidos no processo de refino de óleos vegetais. Estes são subprodutos com baixo valor comercial em comparação aos óleos refinados. Como exemplo, pode-se citar os ácidos oleico, palmítico, esteárico e láurico (REIS et al., 2015). O ácido oleico é o ácido graxo majoritário existente na maioria dos óleos vegetais e gorduras animais. Os lipídios contendo ácido oleico são encontrados no azeite de oliva, nos óleos de canola, amendoim, nozes, amêndoas, castanhas e abacate, principalmente. É um ácido graxo monoinsaturado de configuração cis, (18 carbonos e uma dupla ligação, 18:1 cis, ou ácido cis-9-octadecenoico), estável e pode ser aquecido. A Figura 2 apresenta a estrutura do ácido oleico. (CARDOSO, 2011).

Figura 2 — Estrutura do ácido oleico.



Fonte: Lima (2018).

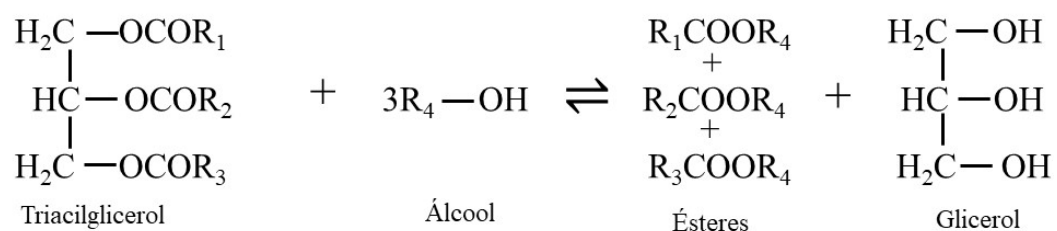
2.4 Produção do biodiesel

O processo para produção de biodiesel consiste na seleção do método adequado, que varia de acordo com a matéria-prima selecionada e a rota catalítica a ser utilizada. De modo geral, as reações se processam por transesterificação para os triglicerídeos e esterificação para os ácidos graxos. O processo mais comum de produção de biodiesel é transesterificação, utilizando catalisadores básicos homogêneos. Entretanto, para matérias primas com altos valores de ácidos graxos livres (superior a 2% em massa), a reação de transesterificação básica não se torna uma opção viável, uma vez que leva a reação conhecida como saponificação, diminuindo o rendimento da reação, além de dificultar a separação do catalisador do meio reacional e a purificação do produto. Já o emprego de catalisadores ácidos homogêneos trás o problema da corrosão dos reatores e lentidão da reação. Assim, reações catalisadas por catalisadores ácidos heterogêneos respondem bem a essas dificuldades (LIMA, 2018).

2.4.1 Transesterificação

Na reação de transesterificação, um óleo vegetal (ou gordura animal) reage com um álcool de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol, na presença de um catalisador, obtendo o biodiesel como produto principal e a glicerina como subproduto (TUBINO; JUNIOR; BAUERFELDT, 2016). É uma sequência de três reações reversíveis, em que a molécula de triacilglicerol é convertida em diacilglicéol, monoacilglicerol e glicerol. Vários são os fatores que interferem no rendimento da reação como: razão molar óleo:álcool, tempo e temperatura de reação, tipo e concentração de catalisador, entre outros. Normalmente, utiliza-se álcool em excesso a fim de deslocar o equilíbrio da reação para formação dos produtos. A glicerina e o biodiesel são separados por decantação e/ou por centrifugação. O biodiesel produzido deve ser lavado e, posteriormente, seco, visando a remoção de resíduos de catalisador, glicerol e álcool que possam ainda estarem presentes no produto (ENCARNAÇÃO, 2007).

Figura 3 — Reação de transesterificação.

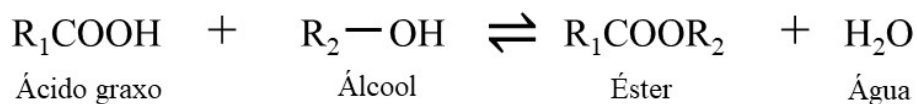


Fonte: a autora.

2.4.2 Esterificação

A esterificação vem sendo considerada uma rota promissora para obtenção de biodiesel. Para a formação do biodiesel, um ácido graxo reage com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador ácido, obtendo o biodiesel como produto principal e a água como subproduto (CASTANHEIRO et al., 2006). Nesta reação não ocorre contaminação do biodiesel por resíduos de glicerina, e se obtém um biodiesel de elevada pureza, tornando a etapa de lavagem desnecessária, e conseqüentemente, diminuindo a geração de efluentes. Por se tratar de uma reação reversível, o ácido catalisa tanto a reação direta (esterificação) quanto a reação inversa (hidrólise do éster). Assim, para deslocar o equilíbrio para a formação dos produtos é necessário utilizar álcool em excesso (MACHADO, 2013). Diferente da transesterificação, a matéria-prima utilizada na esterificação são ácidos graxos ao invés de triacilgliceróis, o que a torna mais vantajosa devido à possibilidade do uso de matérias-primas de baixo valor agregado, tais como resíduos e borras ácidas (ENCARNAÇÃO, 2007).

Figura 4 – Reação de esterificação.



Fonte: a autora.

O metanol é comumente utilizado em esterificação e transesterificação devido ao baixo preço, à curta cadeia carbônica e forte polaridade. A escolha da rota (metflica ou etflica) depende da realidade de cada país, dos preços de cada um dos produtos e da disponibilidade (LIMA, 2018).

Tendo em vista as dificuldades da reação de transesterificação e as vantagens da reação de esterificação, vários pesquisadores vêm estudando o emprego da esterificação na produção de biodiesel, obtendo bons resultados. Esforços também vêm sendo realizados para viabilizar a produção de biodiesel por meio de reações simultâneas de esterificação e transesterificação, mediante a utilização de catalisadores heterogêneos (RAMOS et al., 2011).

2.4.3 Catalisadores

Existem diversos tipos de catalisadores utilizados no processo de produção de biodiesel, seja via reações de esterificação ou transesterificação, os quais podem ser classificados como homogêneos e heterogêneos, ácidos, básicos e enzimáticos.

A catálise homogênea ocorre quando o catalisador e os reagentes formam uma mistura homogênea. Nos sistemas catalíticos heterogêneos o catalisador se encontra em uma fase diferente dos reagentes. Normalmente o catalisador é sólido e os reagentes e produtos são líquidos ou gasosos (CARDOSO, 2011).

Para a produção do biodiesel, os catalisadores alcalinos (homogêneos) mais utilizados são o hidróxido de potássio (KOH) e o hidróxido de sódio (NaOH). São eficientes, menos corrosivos do que o processo ácido homogêneo, são materiais de baixo custo e obtêm um elevado rendimento. No entanto, a presença de umidade no processo e valores de ácidos graxos livres maiores que 2% m/m favorecem a reação de saponificação, formando emulsão e diminuição do rendimento do processo de formação do biodiesel. O catalisador ácido (homogêneo) mais utilizado é o ácido sulfúrico (H_2SO_4). Apresenta problemas ocasionados pela corrosão causando contaminação e onerando a produção, além da reação ser lenta, chegando a ser 4000 vezes mais lenta do que a reação catalisada por base. No entanto, são menos sensíveis a presença dos ácidos graxos livres (ANDRIJANTO; DAWSON; BROWN, 2012). O grande obstáculo ao uso de catalisadores homogêneos é o fato de não ser reutilizado. Somado a isso, para purificação e lavagem do biodiesel, há necessidade de uma grande quantidade de água ocasionando geração de resíduos (MARINKOVIĆ et al., 2016).

Os catalisadores enzimáticos apresentam elevada seletividade, formando pouco ou nenhum subproduto em condições reacionais brandas, entretanto, o alto custo de produção e tempos de reação muito longos são fatores negativos. Além disso, algumas enzimas apresentam sensibilidade ao metanol, podendo causar a desativação das mesmas (LIMA, 2017).

2.4.3.1 Catalisadores Heterogêneos

Diversos sólidos têm sido propostos como catalisadores em potencial para a síntese do biodiesel. O desempenho destes materiais como catalisadores está naturalmente relacionado com a natureza dos sítios ácidos ou básicos encontrados nestes materiais (CORDEIRO et al., 2011; VIEIRA, 2011).

Os catalisadores heterogêneos convertem ácidos graxos em ésteres alquílicos com cinética mais lenta em relação à catálise homogênea, entretanto, oferecem várias vantagens sobre catalisadores homogêneos, como menor contaminação dos produtos, maior facilidade de separação do catalisador do meio reacional, diminuição de problemas de corrosão e

principalmente possibilidade de regeneração e reutilização do catalisador. Vale a pena ressaltar que a catálise heterogênea também promove uma fração de glicerina mais pura não exigindo grandes esforços e investimento financeiro para se atingir os padrões de mercado (ALVES, 2014).

Estes catalisadores podem ser empregados puros ou suportados sobre uma matriz, podendo esta, ter ou não atividade catalítica. Na literatura são encontrados diversos exemplos de catalisadores sólidos, como zeólitas (YAGIZ; KAZAN; AKIN, 2007), óxido de zircônio (KIM et al., 2011), resina de troca aniônica (MA et al., 2015) e biocarvão sulfonado (BORA et al., 2018). Apesar das inúmeras vantagens do uso da catálise heterogênea, esta requer condições mais severas de reações. Geralmente, propriedades texturais pobres, como área superficial e porosidade baixas são as principais preocupações para a catálise heterogênea. Estas características limitam a acessibilidade das partículas de reagente à maioria dos sítios ativos porque existe um contato muito baixo entre os sítios ativos do catalisador e o reagente, resultando em um tempo de reação muito prolongado (LIMA, 2018). Neste contexto, é importante o desenvolvimento de pesquisas na área da catálise heterogênea, a fim de minimizar as dificuldades do processo e desenvolver catalisadores promissores para a produção de biodiesel.

2.4.3.2 Biocarvão Sulfonado

Atualmente, muitos pesquisadores estão trabalhando nos chamados “catalisadores verdes” que são baratos e reutilizáveis. Estes materiais são preparados a partir de biomassa e resíduos sólidos. O biocarvão é a matéria orgânica resultante do processo de carbonização incompleta de produtos naturais, possui um conteúdo abundante de oxigênio (27 – 34% em massa), principalmente na forma de grupos ácidos fenólicos e carboxílicos (LIU et al., 2011; SANI; DAUD; AZIZ, 2014). Depois de facilmente funcionalizado com grupos $-SO_3H$, através do processo conhecido como sulfonação, o biocarvão tem sido relatado na literatura como catalisador de alto desempenho para a produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos (ZHOU; NIU; LI, 2016).

Um fenômeno interessante foi encontrado quando comparados os resultados experimentais de diferentes catalisadores de biocarvão sulfonado aplicados na síntese catalítica de biodiesel, a partir da reação de esterificação ou transesterificação: diferentes materiais carbonizados possuem diferentes habilidades na combinação de grupos ácidos $-SO_3H$; mesmo que os materiais carbonizados sejam derivados da mesma fonte de carbono.

Embora as fontes sejam carbonizadas em diferentes temperaturas, ainda existem diferenças significativas na capacidade de combinação do grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ com materiais de carbono. Além disso, a capacidade de manter a estabilidade dos sítios ácidos de Bronsted também não foi semelhante quando diferentes biocarvões sulfonados foram colocados em meio reacional com uma grande quantidade de água. Todas essas diferenças podem ser atribuídas à atividade catalítica e estabilidade do biocarvão sulfonado que é significativamente influenciada por sua estrutura de camada de carbono (SHU et al., 2018).

Lathiya, Bhatt e Maheria (2018) estudaram a preparação de catalisador de carvão sulfonado oriundo de resíduos de casca de laranja, nas condições de sulfonação de 1:20 m/v de biocarvão para H_2SO_4 e 24 h de reação à 200 °C, obtendo 91,68% de conversão na reação de esterificação de óleo ácido de milho. Já Zhou, Niu e Li (2016), produziram catalisador de biocarvão derivado de bambu, com sulfonação à 105 °C e 2 h de duração, cuja resposta catalítica foi 98,4% de conversão na esterificação etanólica do ácido oleico. Enquanto que Bora et al. (2018) sintetizaram catalisador de carvão ativado sulfonado proveniente de casca de resíduos, sob condição de sulfonação de 1:8 m/v de carvão para H_2SO_4 , à 120 °C por 10 h; em que a conversão máxima para o óleo estudado foi de 95,57%.

Dado o exposto, é de grande importância o estudo das condições de sulfonação do biocarvão para obtenção de maior atividade catalítica, estabilidade do catalisador e viabilidade econômica do processo.

2.5 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, chegando até a fronteira com a Bolívia e o Peru. O tronco, as folhas e o cacho são recobertos de espinhos de cor preta, duros, resistentes, que no tronco chegam a ter um comprimento de mais de 20 cm (PESCE, 2009).

Figura 5 — Palmeira de murumuru.

Fonte: <http://www.cosmeticsonline.com.br/materias/materia/1>

Figura 6 — Cacho de murumuru.

Fonte: <https://www.oestadonet.com.br/noticia/6534/pesquisa-produz-gel-ginecologico-a-partir-da-manteiga-do-murumuru/>

Os frutos do murumuru possuem tamanhos, formatos e coloração diversos. O comprimento do fruto pode variar de 3 – 8,5 cm, o maior diâmetro pode alcançar 1,2 – 4,5 cm e o peso médio de 8 g. Os frutos maduros podem apresentar forma oblonga a ovoide e cocos com formatos longilíneos a arredondados. A cor pode variar de marrom-clara a amarelo-ouro (SOUSA et al., 2004).

O caroço do fruto 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. Quando a semente ainda está fresca não é possível separar a amêndoa da casca, onde se adere fortemente, porém, estando seca e reduzida de volume pode ser separada completamente da casca. Os caroços livres do pericarpo têm uma umidade média de 25% e, quando secos, um peso que varia de 5 – 30 g. A sua colheita começa em janeiro e prolonga-se até junho, com produção em quase todos os municípios do Amazonas e do Pará (PESCE, 2009).

Figura 7 — Fruto de murumuru (polpa/casca/amêndoa).



Fonte: Queiroz (2007).

O óleo extraído das amêndoas do murumuru transforma-se em uma gordura semissólida, denominada manteiga de murumuru, muito significativa nos estados do Pará e Amapá que chegaram a exportar aproximadamente 25 mil toneladas de cocos de murumuru. Essa gordura é utilizada na indústria de cosméticos para fabricação de sabonetes, cremes e xampus e na indústria de tintas como secativo. A gordura também pode ser utilizada na industrialização da margarina (SOUSA et al., 2004).

Dado o grande uso da amêndoa de murumuru pela indústria de processamento de óleos vegetais, a casca do fruto gera enorme quantidade de rejeito agroindustrial, o qual necessita de estudos para destino final e reaproveitamento desse resíduo.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

- Avaliação das condições de sulfonação do biocarvão proveniente de casca de murumuru, visando sua aplicação na reação de esterificação para a produção de biodiesel.

3.2 Objetivos específicos

- Produção e avaliação da atividade catalítica de biocarvões sulfonados sob diferentes condições das variáveis tempo e temperatura de sulfonação;
- Caracterização do biocarvão sulfonado de melhor desempenho catalítico pelas técnicas de Análise Termogravimétrica (TG), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva de Fluorescência de Raios-X (EDS) e por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR);
- Verificação da influência das condições de sulfonação dos biocarvões produzidos na reação de esterificação do ácido oleico;
- Investigação da viabilidade de reuso do catalisador.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

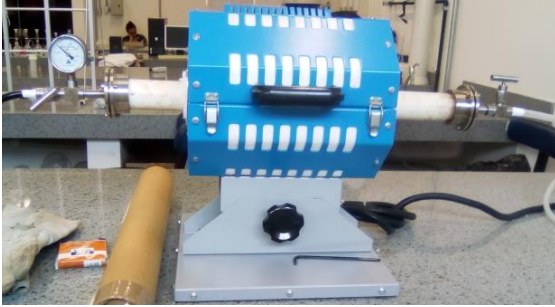
A casca de murumuru (*Astrocaryum murumuru* Mart.) foi obtida da empresa de beneficiamento de óleos vegetais Beraca Ingredientes Naturais S/A situada em Ananindeua (PA). No processo de sulfonação utilizou-se ácido sulfúrico 98% P.A (Êxodo[®]). Para as reações de esterificação foi utilizado metanol 99,8% P.A (Nuclear[®]) e ácido oleico P.A (Impex[®]). Utilizou-se etanol 99,8% P.A (Êxodo[®]) no processo de recuperação (lavagem) do catalisador.

4.2 Síntese do catalisador

A casca de murumuru foi utilizada como matéria-prima na preparação do biocarvão e para isso foi submetida inicialmente a um processo de classificação, para remoção da casca de pedaços da amêndoa e sujeiras. Em seguida foi submetida a um processo de trituração utilizando forrageira (DPM-4), seguida de classificação granulométrica utilizando peneiras de 35 e 120 mesh. Os grãos da casca, referentes à fração com maior retenção (> de 35 mesh), foram carbonizados em forno tubular a 600 °C por 1 h, com fluxo de nitrogênio de 80 mL/min.

O biocarvão obtido (BC) foi sulfonado utilizando a proporção de 1,0 g de BC para 10 mL de ácido sulfúrico concentrado (razão 1:10), em balão de fundo chato conectado a um condensador e chapa aquecedora sob agitação constante, em diferentes condições de tempo e temperatura para que se procedesse o estudo da influência dos mesmos no processo de sulfonação. O estudo da variável tempo foi realizado através da avaliação dos níveis 1, 2, 4, 6 e 8 h, à temperatura de 200 °C, enquanto que o estudo da variável temperatura foi feito analisando-se os níveis 120, 140, 160, 180 e 200 °C, no tempo de sulfonação de 4 h.

Após a etapa de sulfonação, os sólidos foram filtrados à vácuo, lavados com aproximadamente 500 mL de água deionizada (até pH neutro) e seco em estufa à 60 °C por 24h para obtenção dos biocarvões sulfonados. Os catalisadores foram denominados de BCS1, BCS2, BCS4, BCS6 e BCS8, para os catalisadores resultantes do estudo do tempo de sulfonação, e de BCS120, BCS140, BCS160, BCS180 e BCS200, para os catalisadores resultantes do estudo da temperatura de sulfonação, respectivamente.

Figura 8 — Forno tubular.

Fonte: a autora.

Figura 9 — Processo de sulfonação.

Fonte: a autora.

4.3 Caracterização do catalisador

4.3.1 Análise Termogravimétrica (TG)

Inicialmente realizou-se a análise termogravimétrica da casca de murumuru para avaliar a melhor faixa de carbonização do material. Em seguida, obteve-se curvas termogravimétricas para o biocarvão de melhor atividade catalítica, bem como do catalisador resultante de seu reuso, afim de avaliar a estabilidade térmica de tais materiais. As análises foram feitas sob as mesmas condições, em equipamento da marca Shimadzu, modelo DTG-60H, aquecendo-se aproximadamente 6 mg da amostra, em um cadinho de platina, na faixa de temperatura de 25 °C a 1000 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL min⁻¹.

4.3.2 Acidez superficial (AS)

Mediu-se a Acidez Superficial dos biocarvões antes e após o processo de sulfonação, por retro titulação ácido-base utilizando soluções de NaOH e HCl à 0,1 M, pelo método adaptado de Boehm (1994): 0,1g do material foi adicionado em 20 mL de solução de NaOH, sob agitação constante, por 1 h, passando em seguida por processo de centrifugação, do qual o sobrenadante foi retirado e titulado com solução de HCl, utilizando-se fenolftaleína como indicador. O cálculo da acidez superficial foi feito de acordo com a equação (1).

$$AS = \left\{ \left[\left(\frac{C_b \times V_b}{C_a} \right) - V_{tit} \right] \div m \right\} \times C_a \quad (1)$$

Onde:

C_b = Concentração da solução de NaOH (mol L⁻¹);

V_b = Volume da solução de NaOH medido (mL);

C_a = Concentração da solução de HCl (mol L^{-1});

V_{tit} = Volume de HCl gasto na titulação (mL);

m = massa da amostra (g).

4.3.3 MEV e EDS

O biocavão não sulfonado e o sulfonado de melhor atividade catalítica foram caracterizados quanto à morfologia estrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), em microscópio da marca Tescan, modelo VEGA 3 LMU, resultando em uma imagem de alta qualidade e resolução. A caracterização quanto à composição química se deu por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Fluorescência de Raios-X (EDS), em equipamento de Sistema de micro-análise, modelo AZTec Energy X-Act, com resolução de 129 eV, da marca Oxford.

4.3.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A presença de grupos químicos funcionais de interesse no biocarvão não sulfonado e sulfonado de melhor atividade catalítica foi verificada através da Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) na região de 4000 a 400 cm^{-1} utilizando pastilhamento com KBr, em espectrômetro da marca Shimadzu, modelo Prestige-21.

4.4 Reações de esterificação

Foram realizados testes catalíticos por meio de reações de esterificação do ácido oleico com metanol utilizando os biocarvões sulfonados obtidos das diferentes condições de sulfonação. Também foram realizadas as reações de esterificações somente na presença do biocarvão não sulfonado, e do sistema reacional (mistura ácido oleico e metanol) sem a presença do catalisador (branco). Os experimentos foram conduzidos em Sistema de Reator Múltiplo modelo 5000 da marca Parr. Utilizou-se a mesma condição reacional para todos os processos de esterificação, a qual compreende a massa de 10 g de ácido oleico, razão molar ácido oleico:metanol 1:20, concentração de catalisador de 5% (m/m), temperatura e tempo reacional de $90 \text{ }^\circ\text{C}$ e 2 h, respectivamente. As condições reacionais foram determinadas a partir de levantamento de dados da literatura e testes preliminares.

Os produtos de reação foram centrifugados para recuperação do catalisador, transferidos para um funil de decantação e lavados com porções de água destilada aquecidas à

90 °C, para remoção de água e álcool residual, em seguida foram secos em estufa à 80 °C por 24 h. Após estes procedimentos, os produtos foram armazenados em frascos e reservados para análises posteriores.

4.5 Determinação da conversão

A conversão, frente as reações de esterificações, 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 foi determinada usando-se a equação (2):

$$\text{Conversão AGL (\%)} = \left(1 - \frac{AV_f}{AV_i}\right) \times 100\% \quad (2)$$

Onde:

AV_i = Índice de acidez inicial - acidez do ácido oleico (mg KOH/g);

AV_f = Índice de acidez final - acidez do produto obtido (mg KOH/g).

4.6 Avaliação de reuso do catalisador

Foram realizados 4 ciclos de reuso do catalisador de melhor desempenho, utilizando-se as mesmas condições da primeira reação de esterificação. Para isso, após a reação e processo de centrifugação, o catalisador foi separado dos produtos, lavado com etanol P.A (99,8%), filtrado, seco à 60 °C por 24 h, e acondicionado para uso posterior.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Estudo das condições de sulfonação

Os resultados obtidos para a influência da variável tempo de sulfonação na síntese dos catalisadores estão expostos na Tabela 1 e Figura 10, onde tem-se como resposta para a atividade catalítica os valores de acidez superficial (AS) e a conversão de ácidos graxos livres nas reações de esterificação.

Tabela 1 — Valores de AS e conversão no estudo do tempo de sulfonação do BC.

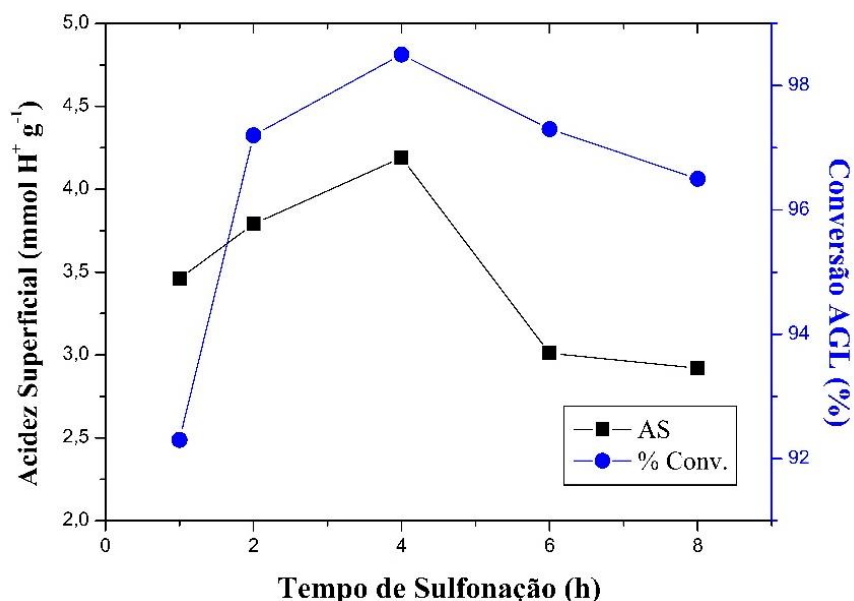
Catalisadores	AS (mmol H ⁺ g ⁻¹)	Conversão (%)
BC	0,15	7,3
BCS1	3,46	92,3
BCS2	3,79	97,2
BCS4	4,19	98,5
BCS6	3,01	97,3
BCS8	2,92	96,5

Fonte: a autora.

A partir da análise dos dados na Tabela 1, verifica-se que a funcionalização do biocarvão com grupos sulfônicos é parcialmente dependente do tempo de sulfonação. Isto pode ser melhor compreendido analisando os valores de AS dos catalisadores, pois os sítios ácidos certamente são devidos a presença dos grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ oriundos da sulfonação do biocarvão, apresentando um aumento dos valores de AS até o tempo de sulfonação de 4 h (4,19 mmol H⁺ g⁻¹), seguida de queda gradativa após este intervalo de tempo, alcançando 2,92 mmol H⁺ g⁻¹ em tempo de sulfonação de 8 h (BCS8); sugerindo uma possível saturação no processo de funcionalização e consequente degradação do material pirolisado após 4 h de sulfonação.

Entretanto, observa-se que todos os catalisadores sulfonados apresentaram boa atividade catalítica nas reações de esterificação. Os melhores resultados de conversão apresentam-se na faixa de 2 – 6 h de tempo de sulfonação, com leve acentuação em 4 h (98,5%, maior valor de AS). Isto sugere uma possível saturação na catálise da reação nas condições estudadas, pois mesmo frente a variação da acidez superficial, os resultados de conversão não são influenciados notoriamente no processo.

Figura 10 — Comportamento dos parâmetros AS e conversão de AGL no estudo do tempo de Sulfonação do BC.



Fonte: a autora.

Os resultados obtidos na avaliação da influência da temperatura no processo de sulfonação do biocarvão são mostrados na Tabela 2 e Figura 11. A atividade catalítica, assim como no estudo da variável tempo, é dada em termos de acidez superficial e conversão de ácidos graxos livres nas reações de esterificação.

Tabela 2 — Valores de AS e conversão no estudo da temperatura de sulfonação do BC.

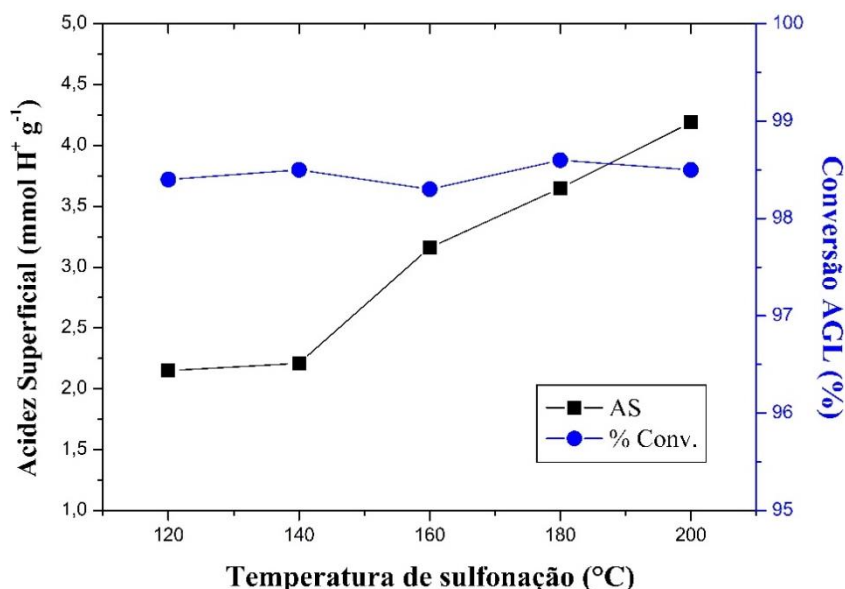
Catalisadores	AS (mmol H ⁺ g ⁻¹)	Conversão (%)
BC	0,15	7,3
BCS120	2,15	98,4
BCS140	2,21	98,5
BCS160	3,16	98,3
BCS180	3,65	98,6
BCS200	4,19	98,5

Fonte: a autora.

Assim como o encontrado por Zhang et al. (2015) em seus estudos de sulfonação, quanto maior a temperatura, maior a funcionalização do material, fato evidenciado pelo aumento nos valores de acidez superficial com o aumento da temperatura de sulfonação. Porém, tal qual no estudo da variável tempo, todos os biocarvões sulfonados apresentaram alta atividade catalítica para as reações de esterificação, comprovando que o aumento de sítios

ativos a partir de um ponto não acarretará em mudanças na conversão durante o primeiro uso do catalisador.

Figura 11 — Comportamento dos parâmetros AS e conversão de AGL no estudo da temperatura de Sulfonação do BC.



Fonte: a autora.

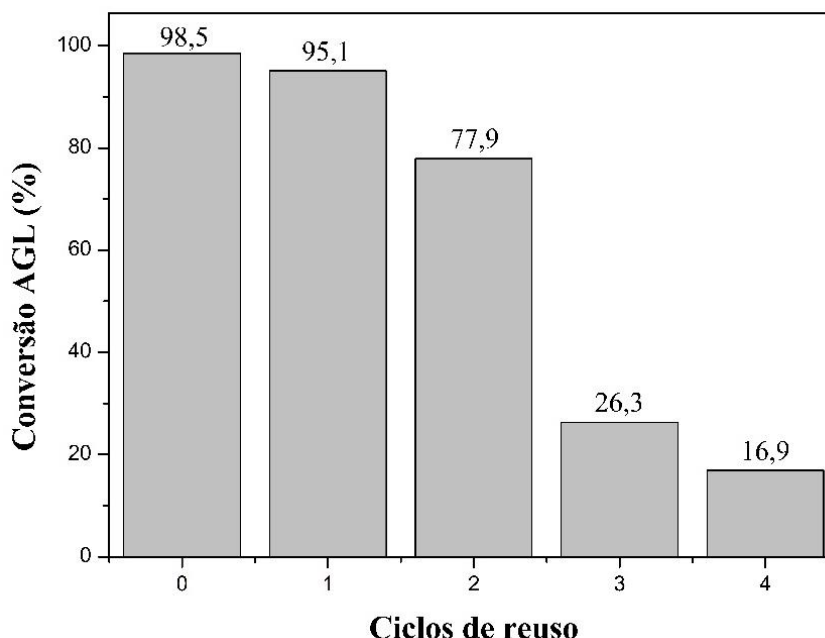
A reação entre o metanol e o ácido oleico sem o catalisador (branco) apresentou conversão de 6,8%, enquanto a reação utilizando-se apenas o BC como catalisador apresentou conversão de 7,3%. Tal fato mostra que somente o biocarvão não é suficiente para catalisar a reação de esterificação, evidenciando a eficácia do processo de sulfonação, o qual torna o biocarvão altamente ativo.

5.2 Avaliação de reuso do catalisador

O catalisador de maior acidez superficial resultante do estudo do tempo de sulfonação (BCS4) e o catalisador de maior eficiência e desempenho do estudo da temperatura (BCS120) foram analisados quanto a sua capacidade de reuso, utilizando-se as mesmas condições da primeira reação de esterificação. Observou-se que o catalisador BCS120 no primeiro reuso apresentava um grande decréscimo em sua capacidade de conversão, variando de 98,4% da reação inicial para 69,6% (1º reuso), o que representa um decréscimo aproximado de 30% na atividade catalítica. Enquanto que o catalisador BCS4 manteve-se altamente eficiente em seu primeiro reuso, com variação da taxa de conversão de 98,5% da reação inicial para a conversão de 95,1% (1º reuso), o que representa um decréscimo de apenas ~3,5% na atividade catalítica. Deste modo, foram avaliados mais 3 ciclos de reuso deste catalisador,

totalizando 4 ciclos reacionais. A Figura 12 expõe os valores de conversão de ácidos graxos apresentados na reação inicial e nos ciclos de reuso.

Figura 12 — Conversão de AGL nos ciclos de reuso do BCS4.



Fonte: a autora.

O primeiro reuso do catalisador BCS4 comprovou que a catálise foi heterogênea, pois os sítios ativos do catalisador não foram lixiviados na primeira reação, evidenciando mais uma vez a eficácia do processo de sulfonação para o biocarvão da casca de murumuru. As diferenças encontradas nos valores de conversão para o primeiro reuso dos catalisadores BCS4 e BC120 confirmaram a relação entre estabilidade do catalisador e condições de sulfonação, sugerindo o catalisador BCS4 como o mais estável, pois manteve seu alto desempenho catalítico.

Os demais reusos do BCS4 apresentaram queda, devido possivelmente ao bloqueio dos sítios ativos por lavagem ineficiente, lixívia dos grupos sulfônicos, ou devido as perdas de massa entre os ciclos reacionais, a qual foi de 0,65 g, 0,51 g, 0,46 g, 0,42 g, nos ciclos de reuso, respectivamente, o que dificultaram a reprodução exata das condições reacionais iniciais. Vale ressaltar que o catalisador ainda pode passar por um processo de regeneração, ou seja, ser sulfonado novamente, recuperando suas características iniciais, como foi feito por Liu et al. (2017), em que no quarto ciclo de reuso a conversão de seu catalisador caiu de 97,6% para 50,7%, e após o processo de regeneração a conversão alcançada foi de 97,9%.

A medida da acidez superficial do catalisador resultante após o quarto ciclo de reuso (BCS4R4) mostrou queda de $4,19 \text{ mmol H}^+ \text{ g}^{-1}$ para $1,71 \text{ mmol H}^+ \text{ g}^{-1}$, devido à possível lixívia dos grupos ácidos, o que é comum a partir do ciclo de reuso em questão, como o relatado por Lathiya, Bhatt e Maheria (2018) em seus estudos com carvão sulfonado a partir de casca de laranja, onde a acidez inicial do catalisador apresentou um decréscimo de $1,5 \text{ mmol H}^+ \text{ g}^{-1}$ para $0,25 \text{ mmol H}^+ \text{ g}^{-1}$, após o quarto ciclo reacional.

5.3 Caracterizações

5.3.1 Análise Termogravimétrica (TG)

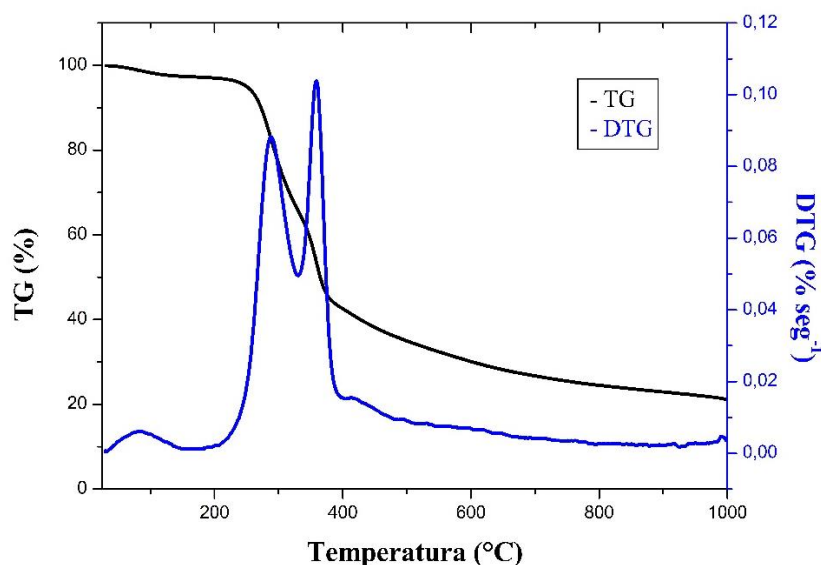
Os resultados obtidos através de análise termogravimétrica da biomassa são úteis para a determinação das temperaturas utilizadas no processo de carbonização. A volatilização da biomassa e consequente degradação térmica estão, intimamente, relacionadas à sua composição química, principalmente, aos teores de celulose e lignina (VEIGA, 2016). A Tabela 3 e a Figura 13 ilustram a variação em massa da casca de murumuru quando submetida ao aquecimento. O cálculo da primeira derivada da curva (DTG) fornece os picos de perda de massa.

Tabela 3 — Perdas de massa da casca de murumuru na análise termogravimétrica

Evento	Perda de massa (%)	Intervalo de temperatura (°C)
1	2,65	30 – 120
2	31,71	168 – 307
3	44,4	330 – 390

Fonte: a autora.

No primeiro evento, entre 30 – 120 °C, ocorre uma etapa de perda de massa, cerca de 2,65%, devido provavelmente à evaporação de água adsorvida na casca de murumuru. A perda de massa do segundo evento, que ocorre entre 168 – 307 °C refere-se à degradação das hemiceluloses e parte da celulose. Enquanto que o terceiro evento, na região entre 330 – 390 °C, é atribuído à degradação da celulose e da lignina, como relatado por Veiga (2016). A partir de 390 °C a casca de murumuru apresentou estabilização na perda de massa, sendo esta a temperatura mínima para o processo de carbonização dessa matéria-prima, de acordo com Boligon (2015).

Figura 13 — Curvas TG/DTG para a casca de murumuru.

Fonte: a autora.

Na avaliação da estabilidade do catalisador BCS4 e de seu reuso resultante do quarto ciclo, observou-se a ocorrência de 4 eventos de perdas de massas significativas, como mostrado na Tabela 4. As curvas TG/DTG para esses eventos são ilustradas na Figura 14.

Tabela 4 — Perdas de massa do BCS4 e BCS4R4 na análise termogravimétrica.

Evento	Perda de massa (%)		Intervalo de temperatura (°C)	
	BCS4	BCS4R4	BCS4	BCS4R4
1	6,64	5,98	43 – 111	45 – 88
2	9,55	8,32	230 – 284	213 – 288
3	36,25	19,73	505 – 730	506 – 715
4	6,47	5,72	938 – 998	905 – 999

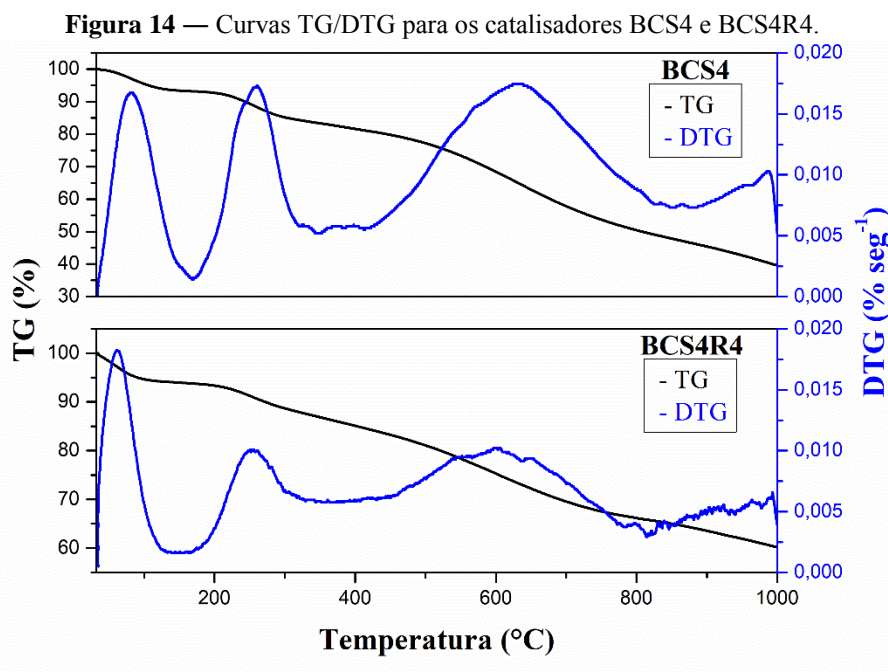
Fonte: a autora.

A perda de massa referente ao evento 1, entre 40 – 100 °C, está relacionada à evaporação da água presente nos materiais. Neste primeiro evento, a perda de massa referente aos catalisadores BCS4 e BCS4R4 (catalisador após o 4º reuso) compreende valores de aproximadamente 6,3%. No evento 2, com intervalo entre 210 – 290 °C, a massa perdida é interpretada como resultado da decomposição dos grupos sulfônicos da superfície dos catalisadores (GOMES et al., 2011). Assim, analisando a amostra BCS4, verifica-se que a perda de massa referente a 9,55% é relativamente maior que a perda de massa do catalisador BCS4R4 que foi de 8,32%, isto possivelmente deve-se ao fato do catalisador BCS4 apresentar maior número de grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ em sua superfície. Entretanto, o valor de 8,32% de perda de

massa para a amostra BCS4R4 sugere que os grupos sulfônicos se mantiveram em grande parte na superfície do catalisador mesmo após o quarto ciclo de reuso.

De acordo com Rechnia-gorący, Malaika e Kozłowski (2018), a perda de massa associada ao evento 3, na faixa de temperatura entre 500 – 730 °C, corresponde à decomposição de grupos funcionais oxigenados (fenólico ou lactona) que podem ter sido introduzidos como resultado do processo de sulfonação. Deste modo, verifica-se que a perda de massa para o BCS4, sendo de 36,25%, foi maior do que para o BCS4R4, que apresentou 19,73% de perda, sugerindo a presença em maior quantidade de grupos oxigenados no BCS4. Uma possível explicação, de acordo com Geng et al. (2011) e Song et al. (2012), seria que os grupos –COOH e fenólico –OH apresentam forte afinidade entre as partes hidrofílicas dos reagentes e estes grupos quase neutros ligados a superfície de carbono, o que favorece a interação com o metanol da reação. Com isso, tais grupos também participam da atividade catalítica do catalisador. Consequentemente, pode-se inferir que após o quarto ciclo de reuso, caso do catalisador BCS4R4, parte desses componentes provavelmente são lixiviados ou degradados devido aos processos reacionais ao qual são submetidos.

O evento 4 refere-se à perda dos demais componentes, restando somente o resíduo fixo de carbono.



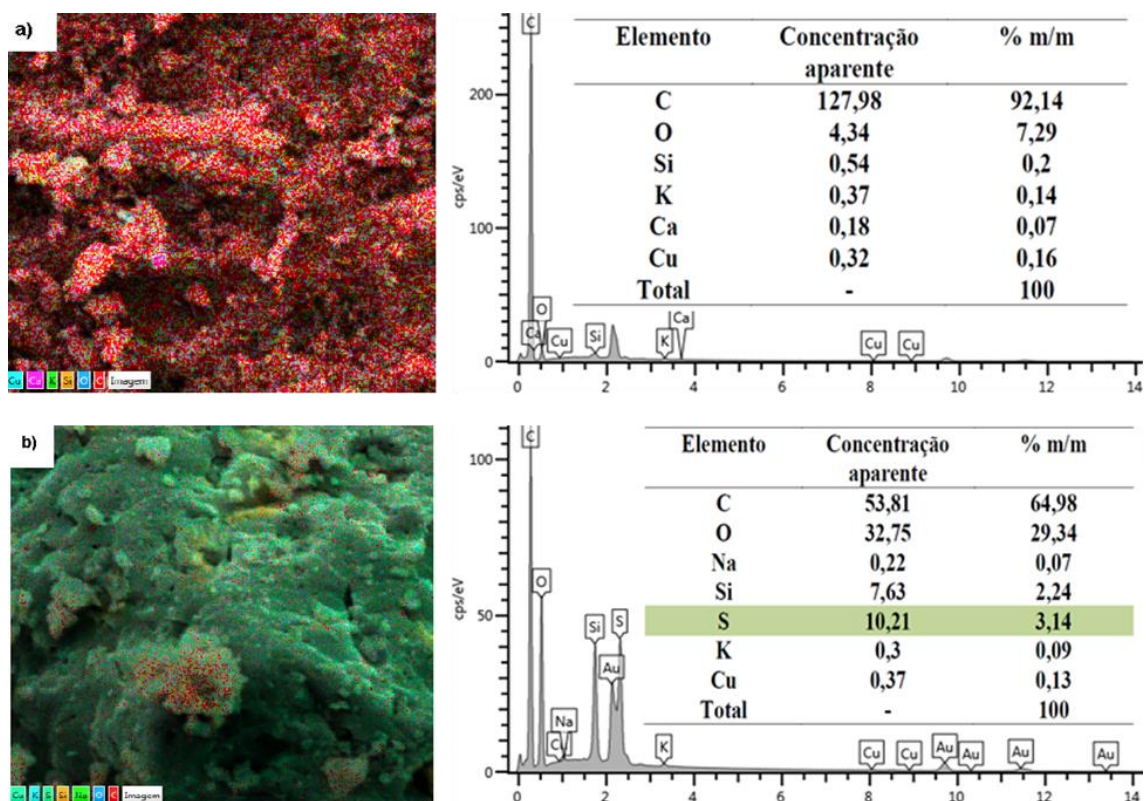
Fonte: a autora.

Como o observado a partir da análise termogravimétrica, os catalisadores BCS4 e BCS4R4 se mantêm estáveis nas condições da reação de esterificação empregadas (90 °C).

5.3.2 MEV e EDS

Na Figura 15 são expostas as micrografias MEV e de composição por EDS do BC (a) e BCS4 (b). Observa-se um material com porosidade acentuada característico de resíduos orgânicos carbonizados no caso do BC. Já para o BCS4 a porosidade diminui acentuadamente devido ao processo de funcionalização com o forte agente sulfonante (ENDUT et al., 2017). Os valores determinados pela análise de EDS revelam um teor majoritário do elemento carbono em ambos materiais, BC e BCS4, fato que se deve ao processo de pirólise. Porém, diferentemente da amostra de BC, a amostra de BCS4 apresenta um teor de 3,14% do elemento enxofre, evidenciando a eficácia do processo de sulfonação.

Figura 15 — Imagens de MEV e elucidação da composição por EDS para (a) BC e (b) BCS4.



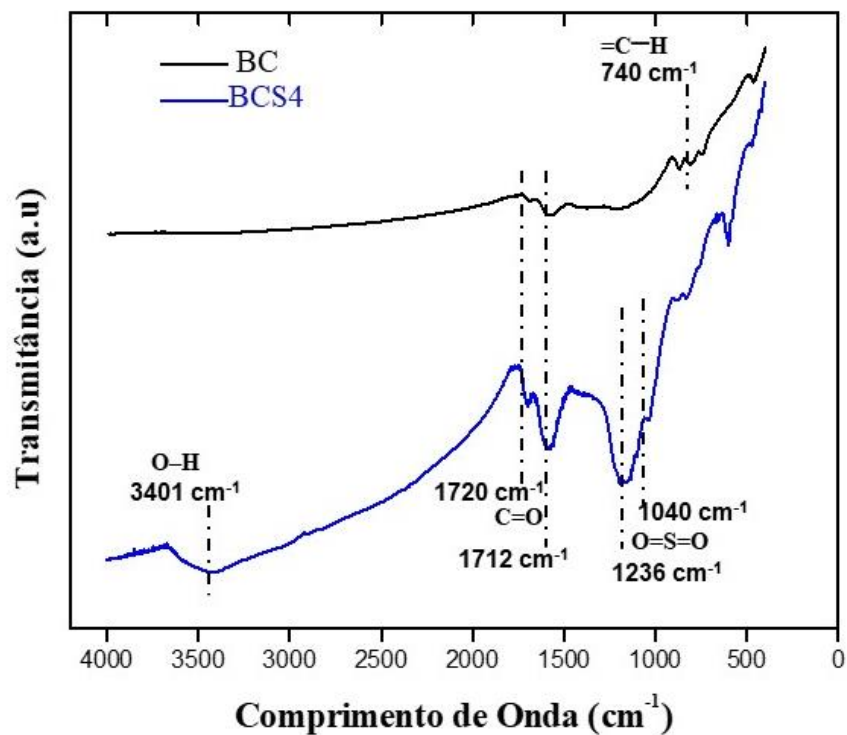
Fonte: a autora.

5.3.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Na Figura 15 encontra-se os espectros de FT-IR para BC e BCS4. Para o biocarvão (BC), observam-se bandas características de material carbonizado, como =C–H, com

estiramento em 740 cm^{-1} (XIAO et al., 2010), e $\text{C}=\text{O}$, com estiramentos em 1712 e 1720 cm^{-1} . O BCS4 apresenta as bandas de estiramento características para um biocarvão sulfonado (ZHANG et. al, 2015): presença das bandas em 1040 e 1236 cm^{-1} típicas de estiramento $\text{O}=\text{S}=\text{O}$, além do aumento da intensidade de estiramentos tipo $\text{C}=\text{O}$ em 1712 e 1720 cm^{-1} demonstrando que o processo de sulfonação favorece a formação de grupos carboxílicos na superfície do material. Os picos fortes a 3401 cm^{-1} , atribuídos às bandas de estiramento $\text{O}-\text{H}$, evidenciam que o processo de sulfonação também favorece a formação de grupos fenólicos (SONG et al., 2012), reafirmando a eficácia do processo de sulfonação realizado.

Figura 16 — Espectro de FT-IR para BC e BCS4.



Fonte: a autora.

6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos do estudo das condições de sulfonação mostraram a influência da variável tempo no processo, porém, nem sempre um maior tempo irá resultar em melhores funcionalizações. Deste modo, o melhor tempo de sulfonação do material empregado está num intervalo intermediário das condições estudadas (4 h de processo). Para a variável temperatura, na faixa estudada, maiores valores resultaram em melhores funcionalizações do biocarvão, aumentando também a estabilidade do catalisador. Assim, é possível propor para a síntese do catalisador proveniente da sulfonação da casca de murumuru carbonizado, que as melhores condições de tempo e temperatura de sulfonação são de 4 h e 200 °C.

Os valores de conversão nas reações de esterificação revelaram uma viabilidade promissora da aplicação do rejeito empregado como uma alternativa para a síntese de um catalisador heterogêneo ácido, permitindo a utilização de matérias-primas de baixo custo, com alto teor de ácidos graxos livres, na produção de biodiesel. Sendo possível, deste modo, reintegrar o rejeito agroindustrial em questão na cadeia de processos produtivos.

7 PERSPECTIVAS

Faz-se necessário a investigação de outras variáveis como a razão de biocarvão/ H_2SO_4 no processo de sulfonação, e estudo por meio de análise multivariada, para verificar a influência das variações conjuntas entre as variáveis nos parâmetros reacionais.

É interessante a abordagem do reuso de todos os biocarvões sulfonados aqui sintetizados, afim de testar a estabilidade de cada um. Outro ponto seria uma caracterização mais completa dos catalisadores e seus reusos, para melhor compreensão de suas características físico-químicas.

Também seria interessante utilizar o biocarvão em reação de esterificação de resíduos de ácidos graxos destilados obtidos no processo de refino de óleos vegetais, para comprovar a aplicação prática do estudo em questão.

REFERÊNCIAS

ALVES, A. A.; **Síntese do biodiesel a partir de óleo residual através da esterificação homogênea dos ácidos graxos livres e transesterificação alcalina**. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2014.

ALVIM, A. M.; SALLET, C. L. Biocombustíveis: uma análise da evolução do biodiesel no Brasil. **Economia & Tecnologia**, v. 25, p. 1–14, 2011.

AMAZONOIL. **Murumuru (*Astrocaryum muru-muru*)**. Disponível em: <<https://www.amazonoil.com.br/murumuru/>>. Acesso em: 29/10/2018, 21:08.

ANDRADE-TACCA, C. A. et al. Reduction of FFA in jatropha curcas oil via sequential direct-ultrasonic irradiation and dosage of methanol/sulfuric acid catalyst mixture on esterification process. **Energy Conversion and Management**, v. 88, p.1078–1085, 2014.

ANDRIJANTO, E.; DAWSON, E. A.; BROWN, D. R. Hypercrosslinked polystyrene sulphonic acid catalysts for the esterification of free fatty acids in biodiesel synthesis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 115 p. 261–268, 2012.

ANP – **Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Brasil, 2018. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis>>. Acesso em: 25/10/2018, 18:00.

ANP – **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Brasil, 2014. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=73292&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&1434979856299>>. Acesso em: 30/09/2018, 11:47.

BAUTISTA, S. et al. Biodiesel-TBL+: A new hierarchical sustainability assessment framework of PC&I for biodiesel production – Part I. **Ecological Indicators**, v. 60, p. 84–107, 2016.

BERRIOS, M. et al. A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil. **Fuel**, v. 86, n. 15, p.2383–2388, 2007.

BOEHM, H.p.. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**, v. 32, n. 5, p.759–769, 1994.

BOLIGON, Jaqueline. **Produção e caracterização de carvão ativado a partir da borra de café solúvel**. 79 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2015.

BORA, A. P. et al. Biodiesel synthesis from Mesua ferrea oil using waste shell derived carbon catalyst. **Renewable Energy**, v. 121, p.195–204, 2018.

BORGES, M. E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p.2839–2849, 2012.

CARDOSO, A. L. **Catalisadores heterogeneos a base de heteropoliácidos e estanho para produção de biodiesel**. 123 f. Tese (Doutorado em Agroquímica), Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2011.

CASTANHEIRO, J. E. et al. Esterification of acetic acid by isoamylic alcohol over catalytic membranes of poly(vinyl alcohol) containing sulfonic acid groups. **Applied Catalysis A: General**, v. 311, p. 17–23, 2006.

CHALKLEY, A. P. **Diesel engines for land and marine work**. 2. ed. London: Maritimepress, 2014.

CORDEIRO, C. S.; et al. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, p. 477–486, 2011.

COSMETICSONLINE. **Murumuru**. Disponível em:
<<http://www.cosmeticsonline.com.br/materias/materia/1>>. Acesso em: 19/11/2018, 15:30.

DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C.; ALMEIDA, M. F. Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality. **Fuel**, v. 87, n. 17–18, p.3572–3578, 2008.

ENCARNAÇÃO, A. P. G. **Geração de Biodiesel Pelos Processos de Transesterificação e Hidroesterificação, Uma Avaliação Econômica**. 144 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

ENDUT, A. et al. Optimization of biodiesel production by solid acid catalyst derived from coconut shell via response surface methodology. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 124, p.250–257, 2017.

EPE – Empresa de Pesquisa Energética. **Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis**. Ministério de Minas e Energia, 2017.

GAMBA, Muriell. **Produção de biodiesel através de catálise enzimática em líquido iônico**. 2009. 52 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

GENG, Liang et al. Efficient carbon-based solid acid catalysts for the esterification of oleic acid. **Catalysis Communications**, v. 13, n. 1, p.26–30, 2011.

GOMES, H. et al. The role of activated carbons functionalized with thiol and sulfonic acid groups in catalytic wet peroxide oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106, n. 3–4, p.390–397, ago. 2011.

HAMMOND, G.P; SETH, S. M. Carbon and environmental footprinting of global biofuel production. **Applied Energy**, pp. 547–559, 2013.

JANAUN, J.; ELLIS, N. Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 4, p. 1312–1320, 2010.

KIM, M. et al. Performance of heterogeneous ZrO₂ supported metaloxide catalysts for brown grease esterification and sulfur removal. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p.2380–2386, 2011.

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.

LEÃO, L. S. **Estudo empírico e cinético da esterificação de ácidos graxos saturados sobre o ácido nióico**. 97 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

LIMA, A. L. **Síntese, caracterização e avaliação de catalisadores básicos heterogêneos nanoestruturados para produção de biodiesel**. 163 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

LIMA, A. P. **Desenvolvimento, caracterização e aplicação de novos catalisadores poliméricos heterogêneos baseados em poliestireno sulfonado e polissulfona para**

produção de biodiesel metílico a partir do ácido oleico. 2018. 107 f. Tese (Doutorado em Biocombustível), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

LIU, W. et al. Preparation of high adsorption capacity bio-chars from waste biomass. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 17, p.8247–8252, 2011.

LIU, X. et al. One-step preparation of sulfonated carbon-based solid acid from distillers' grain for esterification. **Research on Chemical Intermediates**, v. 43, n. 10, p.5917–5932, 12 maio 2017.

MA, L. et al. Optimization of acidified oil esterification catalyzed by sulfonated cation exchange resin using response surface methodology. **Energy Conversion And Management**, v. 98, p.46–53, 2015.

MACHADO, S. A. **Estudo da produção de biodiesel a partir do óleo de macaúba (*Acrocomia acuelata*) pela rota etílica.** 135 f. Dissertação (Mestrado em Processos Catalíticos e Biocatalíticos), Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

MARCHETTI, J.M.; ERRAZU, A.F. Comparison of different heterogeneous catalysts and different alcohols for the esterification reaction of oleic acid. **Fuel**, v. 87, n. 15–16, p.3477–3480, nov. 2008.

MARDHIAH, H.H. et al. Investigation of carbon-based solid acid catalyst from *Jatropha curcas* biomass in biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, v. 144, p. 10–17, 2017.

MARINKOVIĆ, D. M. et al. Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 56, p. 1387–1408, 2016.

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. et al. Esterification of oleic acid to produce biodiesel catalyzed by sulfonated activated carbon from bamboo. **Energy Conversion and Management**, v. 163, p.59–65, 2018.

OESTADONET. **Pesquisa produz gel ginecológico a partir da manteiga do murumuru.** Disponível em: <<https://www.oestadonet.com.br/noticia/6534/pesquisa-produz-gel-ginecologico-a-partir-da-manteiga-do-murumuru/>>. Acesso em: 19/11/2018, 15:40.

PESCE, Celestino. **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.

PORTARIA N°80, **Diário Oficial da União**, 2017, 02/03/2017.

QUEIROZ, J. A. L. et al. Estrutura e dinâmica de floresta de várzea no estuário amazônico no Estado do Amapá. **Floresta**, Curitiba, v. 37, n. 3, p. 339–352, 2007.

RAMOS, L. P. et al. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p.317–369, 2017.

RAMOS, L. P. et al. Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 385–405, 2011.

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

REIS, M. C. et al. Produção de biodiesel a partir de ácidos graxos provenientes do refino de óleos vegetais via catálise ácida heterogênea e micro-ondas. **Química Nova**,v. 38, n. 10, p. 1307–1312, 2015.

RESOLUÇÃO N°45, **Diário Oficial da União**, 2014, 25/08/2014.

SANI, Y. M.; DAUD, W. M. A. W.; AZIZ, A.R. A. Activity of solid acid catalysts for biodiesel production: A critical review. **Applied Catalysis A: General**, v. 470, p.140–161, 2014.

SARAVANAN, N. et al. An experimental comparison of transesterification process with different alcohols using acid catalysts. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, n. 7, p.999–1005, 2010.

SHU, Q. et al. Preparation, characterization and application of a novel solid Brønsted acid catalyst $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}^{3+}/\text{C}$ for biodiesel production via esterification of oleic acid and methanol. **Renewable Energy**, v. 119, p.253–261, 2018.

SILITONGA, A.S. et al. Overview properties of biodiesel diesel blends from edible and non-edible feedstock. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 22, p.346–360, 2013.

SILVA, Luís Carlos Matos. **Processo de Produção de Biodiesel e Análise de Parâmetros de Qualidade**. 67 f. Dissertação (Mestrado em Energias Renováveis e Eficiência Energética), Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, 2014.

SOLUTIONS, P. Biodiesel: A (r)evolução nas mãos do Brasil. **APROBIO**. p. 43, 2015.

SONG, Xue-li et al. 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. et al. **Manejo de murmuru (*Astrocaryum spp.*) para produção de frutos**. Rio Branco, AC: Secretaria de Extrativismo e Produção Familiar, 30 p., 2004.

SOUZA, S. P.; SEABRA, J. E. A.; NOGUEIRA, L. A. H. Feedstocks for biodiesel production: Brazilian and global perspectives. **Biofuels**, v. 9, n. 4, p.455–478, 2017.

TUBINO, M.; JUNIOR, J. G. R.; BAUERFELDT, G. F. Biodiesel synthesis: A study of the triglyceride methanolysis reaction with alkaline catalysts. **Catalysis Communications**, v. 75, p. 6–12, 2016.

VEIGA, Tais Regina Lima Abreu. **Síntese e caracterização de biocarvões de biomassa de casca de café e de madeira de eucalipto**. 115f. Dissertação (mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira), Universidade Federal de Lavras, Lavras 2016.

VIEIRA, S. S. **Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos**. 118 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica), Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

WANG, H.; LIU, L.; GONG, S. Esterification of oleic acid to biodiesel over a 12-phosphotungstic acid-based solid catalyst. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 45, n. 3, p.303–310, 2017.

XIAO, Huiquan et al. One-step synthesis of a novel carbon-based strong acid catalyst through hydrothermal carbonization. **Monatshefte Für Chemie – Chemical Monthly**, v. 141, n. 8, p.929–932, 2010.

YAGIZ, F.; KAZAN, D.; AKIN, A. N. Biodiesel production from waste oils by using lipase immobilized on hydrotalcite and zeolites. **Chemical Engineering Journal**, v. 134, n. 1–3, p.262–267, 2007.

ZHANG, M. et al. Catalytic Performance of Biomass Carbon-Based Solid Acid Catalyst for Esterification of Free Fatty Acids in Waste Cooking Oil. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 19, n. 2, p.61–67, 2015.

ZHANG, Y.; WONG, W.T.; YUNG, K.F. Biodiesel production via esterification of oleic acid catalyzed by chlorosulfonic acid modified zirconia. **Applied Energy**, v. 116, p. 191–198, 2014.

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.