



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**CATALISADOR SÓLIDO ÁCIDO OBTIDO A PARTIR
DO RESÍDUO DO CAROÇO DO AÇAÍ: ESTUDO DE
SUA ATIVIDADE NA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO.**

RAYANNE OLIVEIRA DE ARAÚJO

Manaus-AM

2018

CATALISADOR SÓLIDO ÁCIDO OBTIDO A PARTIR DO RESÍDUO DO CAROÇO DO AÇAÍ: ESTUDO DE SUA ATIVIDADE NA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO.

RAYANNE OLIVEIRA DE ARAÚJO

Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas como parte do requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Prof. Dr. Luiz Kleber Carvalho de Souza.

Orientador

Manaus-AM

2018

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

A663c Araujo, Rayanne Oliveira
Catalisador sólido ácido obtido a partir do resíduo do caroço do
Açaí: estudo de sua atividade na reação de esterificação. /
Rayanne Oliveira Araujo. 2018
69 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Luiz Kleber Carvalho de Souza
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do
Amazonas.

1. Biomassa residual. 2. Carvão ativado. 3. Catálise heterogênea.
4. Reação de esterificação. I. Souza, Luiz Kleber Carvalho de II.
Universidade Federal do Amazonas III. Título

CATALISADOR SÓLIDO ÁCIDO OBTIDO A PARTIR DO RESÍDUO DO CAROÇO DO AÇAÍ: ESTUDO DE SUA ATIVIDADE NA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

Rayanne Oliveira de Araújo

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para a obtenção do grau de mestre em Química.

Aprovado, em 24 de julho de 2018.

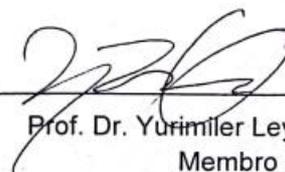
COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Dr. Luiz Kleber Carvalho de Oliveira
Universidade Federal do Amazonas
Orientador



Prof. Dr. Renato Henriques de Souza
Membro UFAM



Prof. Dr. Yurimiler Leyet Ruiz
Membro Externo

Universidade Federal do Amazonas

Manaus, 24 de julho de 2018.

Dedico esse trabalho à minha mãe Rosilda Oliveira por todo amor, dedicação e confiança creditados a mim durante toda a minha vida. Minha eterna gratidão a você.

AGRADECIMENTOS

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

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luiz Kleber Carvalho de Souza, pelos ensinamentos e acompanhamento constante, que tornaram possível a conclusão desta dissertação.

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

Ao professor Dr. Jamal Chaar e todo o corpo técnico do Laboratório de pesquisa e ensaios de combustíveis – LAPEC pela infraestrutura cedida para desenvolvimento dos experimentos.

A todos os alunos de iniciação científica do grupo de pesquisa do professor Luiz, destacando, Daiara, Victoria, Jardson e Renato pelos momentos de descontração, apoio e contribuição na realização dos meus experimentos.

Aos meus amigos do curso de Química, em especial Wanison, Caroline, Jéssica, Jucilene, Joice, Ingridy, César, Rennyer e Ronald por compreenderem meu sumiço, mas que sempre tiveram por perto dispostos a me ajudar, ouvindo minhas angústias e dividindo momentos alegres.

À Universidade Federal do Amazonas e a todos os professores do curso de pós-graduação em Química, que foram tão importantes na minha vida acadêmica e no desenvolvimento deste trabalho.

Ao prof. Dr. Emmerson da Costa, ao mestrando Leandro Queiroz, ambos do Laboratório de Óleos da Amazônia da Universidade Federal do Pará e ao Prof. Dr. Richard Landers do Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas pela parceria e contribuição nas análises de caracterização dos catalisadores.

Ao programa de apoio a jovens professores doutores pelo subsídio concedido para custear os gastos com o projeto. Sem esta contribuição seria muito difícil o desenvolvimento da pesquisa.

À CAPES pela bolsa concedida.

RESUMO

Ácidos inorgânicos são amplamente utilizados como catalisadores homogêneos em reações de esterificação. Embora sejam altamente ativos e não onerosos, é necessário um processo especial de separação e purificação do produto final, o que resulta no grande volume de resíduos tóxicos e corrosivos, além das desvantagens como a corrosão de equipamentos e dificuldade no reciclo do catalisador. Desse modo, a catálise heterogênea surge com a proposta de desenvolver processos mais limpos, mais seguros e economicamente viáveis para produzir ésteres. Dentro desse contexto, também é incentivado à produção de catalisadores heterogêneos de baixo custo e alta atividade catalítica. Já é comum o reaproveitamento de resíduos da biomassa como matéria-prima para produção de carbonos microporosos. Neste trabalho, o caroço de Açaí (*Euterpe oleracea Mart.*), um resíduo da biomassa Amazônica proveniente do processamento de frutos do Açaí, um fruto nativo da Amazônia brasileira, foi sulfonado e aplicado como catalisador heterogêneo na reação modelo de esterificação. Foram sintetizados catalisadores em diferentes temperaturas de carbonização. Após esta etapa o material foi submetido ao processo de sulfonação. A eficiência catalítica do material foi comprovada sob as condições de reação: razão molar ácido oleico/metanol 1:12, carregamento de catalisador 5%, temperatura de 100°C por 1h. Obteve-se uma conversão em ésteres metílicos de 93% com o uso do catalisador, enquanto que a reação sem catalisador apresentou apenas 12% de conversão. Esse estudo mostra resultados promissores para a obtenção de catalisadores heterogêneos sulfonados a partir da biomassa residual do caroço do Açaí e vem com a principal novidade de preparar um catalisador a partir da funcionalização com ácido sulfúrico à temperatura ambiente.

Palavras-chaves: catálise heterogênea, sulfonação, resíduo da biomassa.

ABSTRACT

Liquid inorganic acids are widely used as homogeneous catalysts in esterification reactions. Although highly active and low cost, it is imperative a tedious process for separation and purification of the final product. Besides the large volume of toxic and corrosive waste produced, there is also the drawback such as corrosion of equipment and difficulty for recycling the catalyst. Thereby, heterogeneous catalysis is a pathway to cleaner, safer and economically viable processes to produce chemicals for industry. Therefore, it is encouraged the production of heterogeneous catalysts must be at low cost and highly catalytic activity. Moreover, it is worldwide the use of biomass waste as raw materials for the production of heterogeneous catalysts. Herein, the acai stone (*Euterpe oleracea Mart.*), an amazon biomass waste from the processing of Acai fruits, was sulfonated and applied as a heterogeneous catalyst. By using esterification as model reaction we could check its catalytic active. The catalysts were synthesized at different carbonization temperatures, following the sulfonation by sulfuric acid at room temperature. The catalytic activity was tested in the reaction of oleic acid with methanol. For this reaction the experimental set was molar ratio of 1:12, 5% of catalyst, and reaction temperature of 100°C for 1h. The carbon material catalysts yielded 93% of methyl ester, while the reaction without catalyst showed 12% of methyl ester. In summary, this study shows promising results for obtaining carbon-based catalysts from the acai biomass waste and comes with the main novelty of preparing a sulfonic functionalized catalyst room temperature.

Keywords: heterogeneous catalysis, sulfonation, biomass waste.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC - Caroço do Açaí

BaCl₂ – Cloreto de bário

BET - Brunnauer-Emmet-Teller

-COOH – Grupo carboxílico

DRX - Difração de raios-X

DTG – Termogravimetria derivada

EDS – Sistema de energia dispersiva

FT-IR - Infravermelho com transformada de Fourier

H₂SO₄ – Ácido sulfúrico

H₃PO₄ – Ácido fosfórico

HCl – Ácido clorídrico

HF – Ácido fluorídrico

KBr – Brometo de potássio

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

MEV-EDS - Microscopia eletrônica de varredura acoplada ao sistema EDS

Na₂CO₃ – Carbonato de sódio

NaHCO₃ – Bicarbonato de sódio

NaOH – Hidróxido de sódio

-OH – Grupo hidróxido

SAC100* - Catalisador do caroço de Açaí carbonizado a 400 °C e sulfonado a 100 °C por 15 min

SAC100** - Catalisador do caroço de Açaí carbonizado a 400 °C e sulfonado a 100 °C por 2 h

SAC25* - Catalisador do caroço de Açaí carbonizado a 400 °C e sulfonado a 25 °C por 15 min

SAC25** - Catalisador do caroço de Açaí carbonizado a 400 °C e sulfonado a 25 °C por 2 h

SAC25**5 - Catalisador do caroço de Açaí carbonizado a 500 °C e sulfonado a 25 °C por 2 h

SAC25**6 - Catalisador do caroço de Açaí carbonizado a 600 °C e sulfonado a 25 °C por 2 h

SAC25**R – Reciclo do catalisador do caroço de Açaí carbonizado a 400 °C e sulfonado a 25 °C por 2 h

-SO₃H – Grupo sulfônico

TG - Termogravimetria

XPS - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática da estrutura do carvão ativado. Fonte: RODRÍGUEZ-REINOSO, 1998 (Imagem usada sem modificação).....	22
Figura 2. Representação esquemática dos grupos superficiais oxigenados que podem estar presentes na superfície dos carvões ativados. Fonte: RODRÍGUEZ-REINOSO <i>et al.</i> , 2006 (Imagem usada sem modificação).	23
Figura 3. Esquema da formação da estrutura do carvão ativado funcionalizado com H ₂ SO ₄ . Fonte: NAKAJIMA e HARA, 2012 (Imagem usada sem modificação).....	25
Figura 4. (A) Palmeira do fruto do Açaí do gênero <i>Euterpe oleracea Mart.</i> (B) Carócio do Açaí após o processo de despulpamento. Fonte: Autor, 2017.....	28
Figura 5. Caróços do Açaí descartados na rua da cidade de Belém-PA. Fonte: Autor, 2017..	32
Figura 6. Síntese do catalisador de carbono sulfonado. Fonte: Autor.	33
Figura 7. Reator de alta pressão da <i>Parr Instrument Company</i> , modelo 5500 Compact mini bench top. Fonte: Autor, 2017.	36
Figura 8. Difratogramas das amostras de carvão sulfonado a diferentes temperaturas de carbonização.	38
Figura 9. Imagens do MEV de (A) AC, (B-D) SAC25**.....	39
Figura 10. Imagens do (A) espectro de EDS do SAC25** e (B) mapa elementar SAC25**..	40
Figura 11. Curvas do TG-DTG para as amostras de carvão AC e SAC25**.....	41
Figura 12. Curvas do TG e DTG do SAC25**5.	42
Figura 13. Curvas do TG e DTG do SAC25**6.	42
Figura 14. Espectro na região do FT-IR para as amostras SAC25** e SAC25**6.	44
Figura 15. Espectro de XPS da amostra SAC25** (A) C 1s, (B) O 1s, (C) S 2p.	46
Figura 16. Efeito da temperatura de carbonização na reação de esterificação. Condições reacionais: Temperatura: 100°C; tempo: 1h; ácido oleico/metanol (1:12) e carregamento do catalisador de 5%.....	48
Figura 17. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ do AC e dos catalisadores carbonizado em diferentes temperaturas.....	51
Figura 18. Influência dos parâmetros reacionais na esterificação (A) carregamento do SAC25**, (B) razão molar metanol/ácido oleico, (C) tempo da reação e (D) temperatura da reação.....	55

Figura 19. Efeito do tamanho da cadeia do álcool na reação de esterificação. Condições reacionais: Temperatura: 100°C; tempo: 1h; ácido oleico/álcool (1:12) e 5% de carregamento de catalisador SAC25**.	57
Figura 20. Reciclo do SAC425** na reação de esterificação. Condições reacionais: Temperatura: 100°C; tempo: 1h; ácido oleico/metanol (1:12) e carregamento de catalisador de 5%.	58
Figura 21. Espectro de FT-IR para SAC25**R após o quarto ciclo de reação.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Perda de massa dos catalisadores carbonizados a diferentes temperaturas.	43
Tabela 2. Tabela de ligações entre os átomos, de acordo com análise de XPS para o catalisador SAC25**.....	47
Tabela 3. Propriedades dos catalisadores de carbono sulfonado em diferentes temperatura e tempo.	50

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Rendimento de ésteres metílicos.	35
Equação 2: Determinação de grupos ácidos presentes na superfície do catalisador.	36

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS.....	19
2.1 Geral.....	19
2.2 Específicos	19
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
3.1 Emprego de catalisadores sólidos ácidos em reações de fase líquida.....	20
3.1.1 Carvão ativado	22
3.1.2 Fonte de obtenção do carvão ativado	26
3.2 Emprego do carvão ativado como catalisador.....	28
3.2.1 Reações catalisadas por ácidos sólidos	30
4. EXPERIMENTAL	32
4.1 Coleta dos caroços de Açaí	32
4.2 Preparação do catalisador.....	32
4.3 Caracterização do catalisador.....	33
4.3.1 Difração de raios-X	33
4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura	33
4.3.3 Estudo da Termodecomposição	33
4.3.4 Espectroscopia na região do infravermelho	34
4.3.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X.....	34
4.3.6 Adsorção-dessorção de Nitrogênio	34
4.3.7 Determinação dos grupos ácidos por Titulação Boehm.....	34
4.4 Teste catalítico de esterificação	35
4.4.1 Reciclo do catalisador	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1 Caracterização dos catalisadores	37
5.1.1 Difração de raios-X	37
5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura	38

5.1.3 Termogravimetria.....	40
5.1.4 Espectroscopia na região do infravermelho	43
5.1.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X	45
5.2 Estudo catalítico	47
5.2.1 Efeito da temperatura de carbonização	47
5.2.2 Efeito da temperatura e do tempo de sulfonação.	49
5.2.3 Efeito do carregamento do catalisador e da razão molar ácido oleico/metanol	52
5.2.4 Efeito do tempo e da temperatura da reação	53
5.2.5 Catalisador aplicado a esterificação do óleo de baixa qualidade	55
5.2.6 Efeito do tipo álcool na reação de esterificação	56
5.2.7 Reciclo do catalisador	57
6. CONCLUSÃO	60
7. REFERÊNCIAS	61

1. INTRODUÇÃO

Ácidos líquidos são amplamente utilizados como catalisadores homogêneos em reações de interesse industrial por oferecerem alta atividade catalítica e baixo custo. É marcante nos processos de catálise homogênea a obrigatoriedade de técnicas sofisticadas de separação e purificação do produto alvo, o qual é bastante oneroso por causa do grande volume de resíduos tóxicos e corrosivos produzidos. Além das desvantagens citadas acima, também há enorme dificuldade no reciclo do catalisador. Desse modo, a catálise heterogênea surge com a proposta de desenvolver processos mais limpos, mais seguros e economicamente viáveis para produzir substâncias de alto interesse industrial (LIU *et al.*, 2018; ZHAO *et al.*, 2017; NAKAJIMA e HARA, 2012; FU *et al.*, 2012; MAR e SOMSOOK, 2012).

Os catalisadores sólidos ácidos mais usados são os óxidos inorgânicos, resinas Amberlyst-15 e Nafion e materiais de carbono. Os óxidos inorgânicos têm a desvantagem da baixa densidade dos sítios ácidos impedindo o alcance de uma elevada atividade catalítica em vários ciclos reacionais; já as resinas ácidas, apesar de possuírem abundantes grupos funcionais, são mais caras e têm baixa estabilidade térmica. O uso de ambos se torna limitado em reações catalíticas em razão da fácil desativação dos sítios ativos e limitações no processo de difusão de reagentes e produtos (FU *et al.*, 2012; SANTOS *et al.*, 2015; KONWAR *et al.*, 2016).

NGAOSUWAN *et al.*, 2016 estabeleceram que um catalisador ideal para uso em reações de esterificação deve ter superfície hidrofóbica para promover alta seletividade de produtos alvos, estrutura de poros ajustáveis para atenuar problemas de difusão entre catalisador-reagente-produto e alta concentração de sítios ácidos fortes. Sendo assim, é promissor o uso de catalisadores de carbono funcionalizado como substituto viável aos sólidos ácidos convencionais. Isso se deve ao fato de a superfície ser hidrofóbica e hidrofílica direcionando para uma maior seletividade do produto alvo no decorrer da reação, além de impedir a interação com moléculas subprodutos da reação, que por sua vez atuam na desativação do catalisador.

Nos dias atuais é notório o uso de materiais de carbono sulfonado em catálise heterogênea, no entanto, é indispensável sua funcionalização que se dá a partir do tratamento térmico seguido de ancoramento de grupos ácidos. Em geral, a principal fonte de carbono é a biomassa residual. O caroço do Açaí é a principal biomassa residual da Amazônia e pode ser uma potencial matéria-prima para a preparação de materiais carbonosos com estruturas de

poros bem desenvolvidos e ajustáveis para fins de aplicação em catálise (LIU *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2014).

Os resíduos gerados com o beneficiamento do fruto do Açáí chegam a cerca de 80% do total do fruto processado (RAFI *et al.*, 2014). Esse rejeito é tido como lixo e por isso é despejado diretamente nas ruas. Isso causa risco à saúde da população devido ao processo de degradação do resíduo e corrói o orçamento do governo por causa do aumento com gastos na limpeza das calçadas, ruas e margens dos rios das cidades. Uma alternativa econômica e ambientalmente favorável para o destino correto deste material é usá-lo como precursor para a produção de carvão ativado, se considerar que a principal fonte para produzir é o carvão mineral. O uso de biomassa residual tem ainda um caráter renovável, de baixo custo, de fácil disponibilidade, e permite obter materiais com ideais propriedades físico-químicas para aplicações diversas (RECH, 2014).

ABDULLAH *et al.*, 2017 avaliaram o desempenho do catalisador derivado do processamento do bagaço da cana-de-açúcar na reação de esterificação, e alcançaram um rendimento de 94% depois de 4h de reação, usando 10% em massa de catalisador. Não obstante, o processo de produção é bastante oneroso devido à carbonização da biomassa a 600°C e posterior sulfonação a 200°C por 10h para garantir o ancoramento dos grupos funcionais. Em outro estudo, desenvolvido por BABADI *et al.*, 2016 foi reconhecido o potencial do carvão da polpa da beterraba como catalisador sólido ácido na reação de esterificação. O sólido foi preparado por carbonização a 400°C seguido de sulfonação a 300°C por 6h, obtendo rendimento de 92% depois de 6h, com carregamento de 14,4% de catalisador. Já MARDHIAH *et al.*, 2017 prepararam um catalisador heterogêneo a partir do rejeito da extração do óleo de *Jaropha curcas*, o carbonizou a 630°C e o sulfonou a 90°C por 5h, obtendo excelente rendimento cerca de 99% em 1h de reação, com 7,5% em massa de catalisador. Todos os catalisadores citados anteriormente tiveram rendimentos semelhantes ou superiores quando comparados aos catalisadores mais tradicionais — tais como ácido nióbbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), Amberlyst-15 e Nafion NR50. Mesmo com intensa pesquisa nesta área ainda não foi reportada a funcionalização de biomassa em condições brandas.

Diante do cenário promissor da aplicação de catalisadores heterogêneos derivados de biomassa residual para eliminar problemas encontrados na catálise homogênea, este trabalho estudou a utilização de catalisadores ácidos de carbono sulfonado em condições brandas e os testou na reação modelo de esterificação. Com isso espera-se obter materiais de baixo custo com alto desempenho em catálise e contribuir para o destino adequado do resíduo de biomassa da Amazônia. Assim, o trabalho vem com a novidade de preparar um catalisador a

partir da carbonização parcial do caroço do Açaí e funcionalizá-lo com ácido sulfúrico à temperatura ambiente. A ausência do aquecimento durante a funcionalização não modificou a atividade, estabilidade e reutilização do material, ao contrário, ele se mostrou eficiente em substituir catalisadores ácidos sólidos sulfonados em elevadas temperaturas e ácidos homogêneos em reações de interesse industrial que envolva reações que necessite de um catalisador ácido.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Sintetizar catalisadores ácidos heterogêneos a partir do resíduo do caroço de Açaí e avaliar sua atividade catalítica na reação modelo de esterificação.

2.2 Específicos

- Obter carvão ativado a partir do caroço de Açaí em diferentes temperaturas de carbonização e avaliar a influência do método de tratamento no desenvolvimento da porosidade do material;
- Funcionalizar os materiais de carbono com grupos ácidos;
- Otimizar os parâmetros de temperatura e tempo de funcionalização e concentração de ácidos usado;
- Caracterizar os materiais por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura acoplada ao sistema EDS, mapa elementar, termogravimetria, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, Adsorção-dessorção de N₂, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X e densidade dos grupos ácidos na superfície do catalisador;
- Avaliar o desempenho dos catalisadores de carbono sulfonado na reação modelo de esterificação do ácido oleico e metanol;
- Aperfeiçoar as condições de reação, tais como temperatura e tempo reacional, carregamento do catalisador e razão molar ácido oleico/metanol;
- Avaliar o desempenho dos catalisadores na reação de esterificação variando a cadeia do álcool: metanol, etanol, propanol, butanol, hexanol;
- Avaliar a estabilidade catalítica dos materiais de carbono sulfonado nos ciclos reacionais.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Emprego de catalisadores sólidos ácidos em reações de fase líquida

Os processos químicos consistem na transformação de matérias-primas em produtos por meio de reações químicas. Reações de interesse industrial têm que ser rápidas, o que se consegue frequentemente à custa de um catalisador. Estes aceleram as reações por ordens de grandeza, permitindo que sejam realizadas em condições termodinamicamente mais favoráveis: tempo, temperaturas e pressões menores. Tais fatores contribuem para reduzir os custos de investimento e operação dos processos químicos (GUPTA *et al.*, 2012).

A catálise ácida é muito empregada por indústrias em todos os setores da fabricação de produtos químicos e de biocombustíveis. Uma grande variedade de reações industriais em fase líquida depende da utilização de ácidos inorgânicos de Brønsted-Lowry - tais como H_2SO_4 , HF, H_3PO_4 e HCl. Estima-se que mais de 15 milhões de toneladas de H_2SO_4 são consumidas como catalisador não reciclável por ano nessas reações (NAKAJIMA *et al.*, 2012). Embora os ácidos homogêneos, como o ácido sulfúrico, sejam catalisadores baratos, seletivos e altamente ativos, não são ambientalmente benignos e requer um processo especial de neutralização do produto final, o que resulta no grande volume de resíduos tóxicos e corrosivos (FU *et al.*, 2012).

Nesse contexto, nos últimos anos, a necessidade de reduzir os custos de produção e minimizar os problemas de poluição ambiental, levaram as indústrias e a academia a revisar processos antigos de síntese de catalisadores utilizados na química fina e indústria farmacêutica. Um dos grandes desafios é a busca de um catalisador que reúna todas as vantagens dos catalisadores homogêneos e heterogêneos (PISCOPO, 2015).

A catálise heterogênea é sem dúvida uma ferramenta poderosa para melhorar a sustentabilidade dos processos químicos, e apresenta uma série de vantagens em relação à catálise homogênea. Entre elas a facilidade de separação do produto da reação, a obtenção de produtos com alto grau de pureza, a facilidade de regeneração e a possibilidade de reutilização do sólido em outros ciclos reacionais. Além disso, não são corrosivos e não exigem uma etapa de lavagem do produto, é tolerante à água e estável a temperaturas elevadas, o que os caracteriza como materiais ambientalmente corretos e economicamente viáveis, capazes de desenvolver processos mais limpos e seguros (ZHANG *et al.*, 2010, PISCOPO, 2015).

A substituição de catalisadores ácidos homogêneos por catalisadores ácidos heterogêneos se dá preferencialmente pela aplicação de óxidos inorgânicos, resinas Amberlyst-15, Nafion e sólidos ácidos derivados da biomassa (MAR *et al.*, 2012).

Nos últimos anos diversas fontes de biomassas vêm sendo empregada como material de partida na síntese de catalisadores ácidos sólidos. Esta aplicabilidade se deve às vantagens do material não ser corrosivos, ser sintetizados por matérias-primas renováveis, de baixo custo e fácil disponibilidade, ser facilmente separado do produto final por decantação ou filtração e reutilizado sem neutralização em outras reações, minimizando o consumo de energia e os resíduos durante o processo (LIU *et al.*, 2018).

Comparando os catalisadores de biomassa com alguns catalisadores óxidos inorgânicos — tais como zeólitas e heteropoliácidos — eles têm elevada densidade de sítios ácidos efetivos e conseguem alcançar boa atividade catalítica em muitas reações catalisadas por ácidos. No entanto seus sítios ativos são facilmente lixiviados no decorrer dos ciclos reacionais. Já as resinas de troca iônica, tal como Amberlyst-15 e Nafion, apesar da presença abundante de grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) como sítios ácidos fortes, são mais caras, têm baixa estabilidade térmica e não são sintetizadas a partir de recursos renováveis (FU *et al.*, 2012).

Dessa forma, o uso de catalisadores à base de carbono sulfonado surge com a proposta de substituir os catalisadores ácidos tradicionais. Além dos fatores mencionados anteriormente, esses materiais são mais seletivos, pois possuem superfície hidrofílica e hidrofóbica. A parte polar facilita a interação com reagentes hidrofílicos, ao mesmo tempo em que a parte apolar impede a adsorção de moléculas hidrofílicas indesejadas na superfície do catalisador, como por exemplo, a água, que causa a desativação dos sítios ácidos e reduz o rendimento da reação (LIU *et al.*, 2013).

O carvão ativado é a matriz do catalisador ácido sólido. Ele é obtido a partir da carbonização incompleta de fontes de carbono renováveis, como biomassas. O tratamento térmico do material desenvolve a sua área superficial contendo grupos funcionais, mas o carvão ativado só é aplicado como catalisador sólido ácido após ser submetido ao processo de funcionalização com ácidos inorgânicos. Nesta última etapa são ancorados à estrutura grupos ácidos fortes capazes de catalisar diversas reações de síntese de produtos químicos e combustíveis.

3.1.1 Carvão ativado

O carvão ativado tem estrutura amorfa de segmentos de folhas de grafeno de tamanhos diferentes ligadas de inúmeras maneiras e desordenadamente (HARRIS *et al.*, 2008). Segundo KONWAR *et al.*, 2014, a estrutura está relacionada à do fulereno, que consiste em fragmentos curvos de anéis pentagonais e hexagonais e é bem diferente do grafite, pois não apresenta forma tridimensional. Sua estrutura assemelha-se a esquematizada na Figura 1, a qual mostra os átomos de carbonos organizados não linearmente em forma de anéis, exibindo uma ampla faixa de tamanho de poros e fendas de dimensões moleculares, onde é possível acomodar uma série de elementos como hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre. A existência dos poros e demais imperfeições existentes na estrutura é gerada quando a biomassa é submetida ao tratamento térmico para formar a estrutura do carvão, nesta etapa do processo ocorre à clivagem dos anéis pentagonais e hexagonais, e como consequência desse desarranjo, a formação de dobras e defeitos na superfície (RODRÍGUEZ-REINOSO *et al.*, 2006).

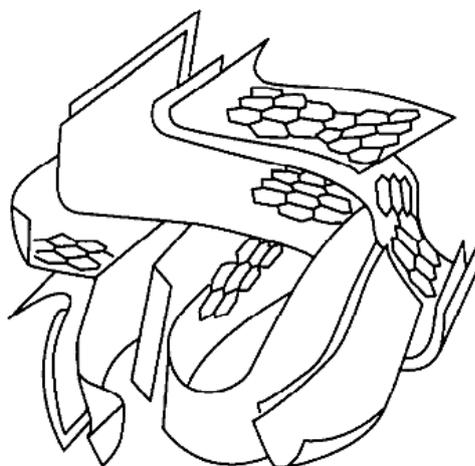


Figura 1. Representação esquemática da estrutura do carvão ativado. Fonte: RODRÍGUEZ-REINOSO, 1998 (Imagem usada sem modificação).

Materiais a base de carbono amorfo são mais robustos, o que torna difícil a formação de superfícies regulares com sítios ativos bem definidos, únicos e distribuídos homogeneamente. Se for levada em conta a dinâmica de superfície desses catalisadores na presença dos reagentes, a não homogeneidade da superfície torna a determinação da estrutura dos sítios ativos uma tarefa difícil (SERP *et al.*, 2009). No entanto, esses materiais têm elevada condutividade elétrica, excelente estabilidade térmica e química, resistência a ataques ácidos e básicos, presença de grupos orgânicos acessíveis na superfície, não são tóxicos e nem

corrosivos e são sintetizados a partir de matérias-primas renováveis e de baixo custo. Tais características o fazem um dos materiais de carbono mais estudados na área de ciências de materiais, bem como o torna uma alternativa tecnológica relevante e promissora para aplicação como suportes ou catalisadores em reações em fase líquida (LIU *et al.*, 2013, CLARK, 2002).

As características físico-químicas do carvão ativado são afetadas pela estrutura química da sua superfície. Independente da origem da biomassa, a presença de elementos ligados à superfície, por exemplo, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e outros, geralmente remanescentes do material de partida, funcionam como ligantes para o ancoramento de grupos funcionais inorgânicos, quando o carvão ativado é submetido a processos de funcionalização, como, por exemplo, na oxidação da estrutura com ácido sulfúrico para ancorar grupos $\text{—SO}_3\text{H}$ a superfície do sólido.

Como dito anteriormente, a presença de elementos na estrutura do carvão ativado pode ser proveniente do material de origem, bem como originada a partir de processos de ativação e/ou carbonização. A ativação envolve o tratamento da biomassa com ácidos, bases ou sais. Neste processo as etapas de carbonização e ativação são realizadas simultaneamente, logo, o precursor é misturado aos agentes ativadores, tais como ácido fosfórico, cloreto de zinco, carbonato de potássio, hidróxido de sódio ou potássio, que atuam como agentes de oxidação e desidratação, em seguida o material é submetido à carbonização. No processo de carbonização ocorre a decomposição da matéria em atmosfera inerte e geralmente em temperaturas entre 400 e 850°C, mas que pode alcançar 1000°C. Neste tratamento ocorre a remoção da umidade e de matérias voláteis (monóxido e dióxido de carbono, hidrogênio e metano) (RODRÍGUEZ-REINOSO *et al.*, 2006, SOUZA, 2014, RAMOS, 2014). A Figura 2 ilustra os grupos funcionais oxigenados que podem ser encontrados mais comumente na superfície do carvão, dentre esses grupos destacam-se os ácidos carboxílicos, lactonas, fenóis e éteres.

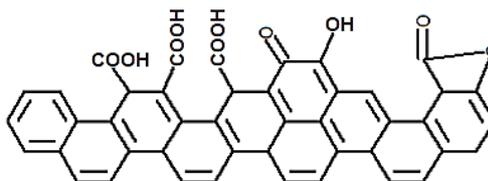


Figura 2. Representação esquemática dos grupos superficiais oxigenados que podem estar presentes na superfície dos carvões ativados. Fonte: RODRÍGUEZ-REINOSO *et al.*, 2006 (Imagem usada sem modificação).

Os agentes ativadores, durante o processo de ativação controlam as propriedades superficiais, tais como a área superficial específica e a porosidade. Esse método apresenta as vantagens de ser conduzido em uma única etapa e empregar temperaturas mais baixas e tempos de ativação mais curtos, além de conduzir a um elevado rendimento. Entretanto, ele envolve um complexo processo de recuperação e reciclagem do agente de ativação e gera descarte dos líquidos, comumente descartado no meio ambiente, gerando a necessidade de tratamento dos efluentes. Quando a biomassa é submetida apenas ao processo de carbonização, a superfície dos materiais sólidos apresenta baixa área superficial específica, uma vez que sua estrutura de poros não é desenvolvida, isto é, alta área superficial e porosidade (GUO *et al.*, 2009, YANG *et al.*, 2010).

Portanto para elevar a reatividade da superfície do carvão ativado, após o processo de carbonização e conseqüentemente torna-lo atrativo como catalisador ácido sólido, este é funcionalizado com ácidos de Brønsted-Lowry. Nesta etapa ocorre o tratamento oxidativo dos anéis aromáticos e a formação de grupos $\text{—SO}_3\text{H}$ na superfície do catalisador (SUGANUMA *et al.*, 2011, SUN *et al.*, 2017). O processo de oxidação aumenta a fração de poros, facilitando a difusão do reagente durante a reação em fase líquida, enquanto que o desenvolvimento da área superficial permite o carregamento e a acessibilidade aos sítios ativos durante a reação. Portanto, as condições de oxidação devem ser cuidadosamente escolhidas para evitar corrosão excessiva e degradação estrutural do esqueleto de carbono (STEIN *et al.*, 2009).

NAKAJIMA *et al.*, 2012, relataram em seu trabalho a influência da temperatura de carbonização quando o grupo $\text{—SO}_3\text{H}$ é ancorado à superfície do catalisador. Este grupo liga-se mais facilmente as estruturas carbonizadas a baixa temperatura, porque em temperaturas maiores as folhas de grafeno sofrem clivagem e, portanto, há dificuldade de acesso do grupo ácido aos elementos presente na superfície do material, como consequência a densidade de sítios $\text{—SO}_3\text{H}$ é menor.

A Figura 3 ilustra a possível superfície do material de carbono após o processo de carbonização, seguido da oxidação com H_2SO_4 , os principais grupos presentes na superfície são os grupos: hidróxido (—OH), carboxílico (—COOH) e sulfônico ($\text{—SO}_3\text{H}$). Esses grupos são divididos em dois subgrupos: o primeiro, composto por —OH e —COOH é considerado fraco; e o segundo composto pelo grupo $\text{—SO}_3\text{H}$ é chamado de forte. Este último sítio catalítico tem grande influência nas reações em fase líquida catalisadas por ácidos, devido à disponibilidade do próton suscetível ao ataque catalítico (LOU *et al.*, 2008, KONWAR *et al.*, 2014).

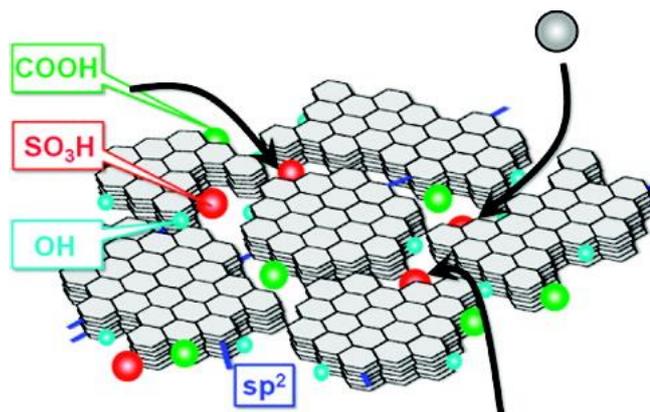


Figura 3. Esquema da formação da estrutura do carvão ativado funcionalizado com H_2SO_4 .
 Fonte: NAKAJIMA e HARA, 2012 (Imagem usada sem modificação).

Os materiais de carvão ativado sulfonado exibem um desempenho catalítico notável em diversas reações de catálise — esterificação, transesterificação e hidrólise — incluindo transformações orgânicas e processos eletroquímicos e fotoquímicos em fase líquida (WANG *et al.*, 2008, JOO *et al.*, 2001). Na catálise heterogênea as reações ocorrem através de um mecanismo de várias etapas sucessivas, normalmente nas interfaces indefinidas entre a superfície do catalisador sólido e os reagentes líquidos. Essas etapas são:

- a) difusão do reagente no meio reacional até a interface próxima a superfície do catalisador;
- b) adsorção do reagente na superfície do catalisador, no chamado sítio ativo;
- c) conversão química do reagente em produto no sítio ativo;
- d) dessorção do produto gerado pelo sítio ativo;
- e) difusão do produto gerado na interface do catalisador para o meio reacional.

O sucesso dessas etapas dependerá da natureza, concentração e acessibilidade dos sítios ativos (SERP *et al.*, 2009). De acordo com a natureza dos sítios ácidos, a presença de defeitos na superfície do material deixa-o mais reativo, em comparação aos planos basais. Os locais ativos estão concentrados nas bordas das camadas de grafeno, onde estão os sítios ácidos de Bronsted-Lowry, provavelmente o grupo $-\text{SO}_3\text{H}$, que tem um próton para doar. Já a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos está relacionada ao tamanho da área superficial do material poroso. Dessa forma microporos são facilmente bloqueados durante o fenômeno de difusão dos reagentes e produtos, dificultando o acesso total aos sítios internos. Como

consequência, estes materiais apresentam baixo desempenho em situações nas quais são necessários poros com tamanho acima de 2 nm (SERP *et al.*, 2009). A classificação do tamanho dos poros, segundo a IUPAC (SING, 1982) é: microporo (tamanho menor que 2 nm), mesoporo (tamanho variando de 2 nm a 50 nm) e macroporo (tamanho maior que 50 nm).

Vale ressaltar que as propriedades e a densidades dos sítios ácidos dos materiais de carbono sulfonado estão correlacionados a matéria-prima utilizada na sua síntese e as condições reacionais na etapa de funcionalização (MALINS *et al.*, 2016).

3.1.2 Fonte de obtenção do carvão ativado

O carvão ativado pode ser obtido partir de diversos tipos de materiais, tanto de origem vegetal quanto polimérica. Entretanto, nos últimos anos, um grande número de resíduos de biomassa, tais como a casca de coco, caroços e sementes vem sendo estudados como materiais de partida para sua preparação. Vale ressaltar que o aproveitamento do resíduo é viável pelo baixo custo, o que tem aumentado o interesse por sua aplicação. Além disso, o seu emprego contribui para diminuir os impactos ambientais negativos causados pelo descarte, muitas vezes indiscriminados, desses resíduos no meio ambiente. E por fim e não menos importante, os resíduos da biomassa são fonte de carvão ativado eficazes na substituição ao carvão mineral (RAMOS, 2014).

A região Amazônica tem grande potencial para o desenvolvimento de processo de beneficiamento da biomassa, que por sua vez poderá inclusive promover o avanço socioeconômico da região. Nesse contexto, destacam-se as biomassas de culturas florestais e agrícolas, provenientes de frutos amazônicos que são usados tradicionalmente como alimentos ou subsídio industrial. Apesar dos esforços do governo, os resíduos gerados são, na maioria das vezes, descartados em locais inadequados. Isso gera um enorme inconveniente para a sociedade e o Estado, que ainda permanecem ausentes e sem perspectivas de oferecer uma solução viável para este problema (SOUZA, 2014).

Os resíduos gerados com o beneficiamento dos frutos amazônicos (caroço de açaí, casca de cupuaçu e ouriço da castanha) são descartados de forma inapropriada, causando prejuízos ambientais e econômicos para as cidades da região. Danos ambientais devido ao seu acúmulo em avenidas e sistemas de esgotos e despesas para o governo com a limpeza das cidades. Também não há uma política de destinação do resíduo para as grandes empresas produtoras

de polpa de frutos amazônicos, que tem dificuldade em destinar seus resíduos (ROGEZ, 2000 e SOUZA, 2014).

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

O caroço de Açaí é um material orgânico rico em carbono, o que o torna atrativo como matéria-prima para a produção do carvão ativado. De acordo com análise elementar realizado por SANTOS, 2011, ele é constituído majoritariamente de C (46,04% em peso), H (6,77% em peso), O (38,3% em peso) e N (7,99% em peso) e tem teor de resíduos de impurezas de 1,39% em peso. Outro fator importante é a abundância da matéria-prima na região Amazônica, pois segundo o IBGE (2016), a região Norte é a maior produtora do fruto do Açaí (1,1 milhão de toneladas/ano), além de também ser a maior consumidora. Em primeiro lugar, destaca-se o Estado do Pará que é responsável por 98,3% da produção. Em segundo lugar, segue o Estado do Amazonas com 1,7% da produção.

A palmeira do fruto do Açaí é conhecida como açazeiro (Figura 4A) e considerada a espécie mais importante do gênero *Euterpe oleracea Mart.* Dentre as dez espécies registradas no Brasil, sete estão presentes na Amazônia. Seus frutos destacam-se como a parte mais importante economicamente. Estima-se que de 5 a 15% do fruto do Açaí é utilizado na preparação de alimentos e bebidas, restando somente seus caroços, que são resíduos ainda pouco estudados quanto ao seu aproveitamento industrial (EMBRAPA, 2016).

O caroço (Figura 4B) constitui 80% do fruto e é formado por um pequeno endosperma sólido envolvido por um invólucro que é rico em celulose, hemicelulose e lignina. A celulose está presente em maior concentração e funciona como um andaime para manter a estabilidade estrutural do caroço e é responsável de 20 a 40% em peso do caroço do Açaí, já a hemicelulose atua como uma corda que liga as fibras de celulose e corresponde de 40 a 60% em peso. A lignina é responsável pela estrutura rígida do caroço e está presente de 10 a 25% em peso desta biomassa (BARREIRA, 2009, ZHAO *et al.*, 2015).



Figura 4. (A) Palmeira do fruto do Açaí do gênero *Euterpe oleracea* Mart. (B) Caroço do Açaí após o processo de despulpamento. Fonte: Autor, 2017

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

3.2 Emprego do carvão ativado como catalisador

O carvão ativado sintetizado a partir de resíduos da biomassa vem sendo largamente empregado em reações importantes para a indústria química, alimentícia e farmacêutica nas últimas décadas. Embora o carvão ativado tenha sido o primeiro adsorvente industrialmente conhecido para o tratamento de água residual e suas propriedades físico-químicas já consolidadas, esse material ainda continua sendo extensivamente investigado (GUO *et al.*, 2009).

Dentre as demais aplicações do carvão ativado estão o controle de poluentes, incluindo sistemas de filtros de ar e gás, remoção de compostos tóxicos, como poluentes orgânicos, metais pesados e corantes orgânicos, aplicação como materiais de eletrodo e dispositivos químicos e por fim, catalisadores ou suportes catalíticos (ABDULLAH *et al.*, 2017).

A área superficial do carvão ativado é centrada na região de microporos, tendo como consequência direta desse baixo volume, limitações no processo de difusão e acessibilidade aos sítios ativos. Na catálise, o uso deste como catalisador em reações de fase líquida, que utilize como reagentes moléculas volumosas, como por exemplo, na reação de esterificação,

no qual o principal reagente é a molécula de ácido oleico, pode causar a desativação do catalisador devido ao bloqueio dos microporos (ZHAO *et al.*, 2015). No entanto, a modificação da estrutura a partir do ancoramento de grupos ácidos a superfície pode desenvolver estruturas de poros maiores e mais irregulares, levando a reação a apresentar alto desempenho catalítico (WANG *et al.*, 2015).

Desse modo, diversos catalisadores ácidos sintetizados a partir da biomassa residual foram aplicados em reação de esterificação. A escolha desta reação como modelo se deve principalmente ao fato de ser catalisada por ácidos, a praticidade e disponibilidade dos reagentes, além de ser uma reação orgânica que produz uma diversidade de materiais de alto valor, como por exemplo, ésteres — produto muito empregado na área de cosméticos, lubrificantes, plastificantes, farmacêutica e alimentícia e produção de combustível renovável, (SHAGUFTA *et. al.*, 2017).

Dentre os ésteres de ácido oleico mais produzidos industrialmente estão:

- a) oleato de metila: conhecido como biodiesel, combustível biodegradável substituto ao diesel de petróleo;
- b) oleato de isopropila: possui excelentes propriedades de solvência. São úteis para obtenção de tintas de impressão e lubrificantes;
- c) oleato de butila: também possui uma boa solvência e é utilizado na indústria de cosméticos (batons, pulverizadores para o cabelo, solubilizante para cremes e loções, lubrificante antiestático, antiespumante e plastificante natural); de têxtil (lubrificação); de couro; como fonte de carbono nos caldos de cultura de antibióticos e como inibidores de oxidação;
- d) oleato de hexila: compõe os lubrificantes ou pode ser utilizado isoladamente na produção de PVC;
- e) oleato de octila: é também um agente lubrificante.

A reação de esterificação consiste de um ácido carboxílico de cadeia longa reagindo com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador ácido (homogêneo ou heterogêneo), produzindo ésteres e água (MALINS *et. al.*, 2016). O mecanismo parte primeiramente da adsorção da molécula de ácido oleico na superfície do catalisador, neste momento acontece uma reação ácido-base. O grupo ácido $\text{—SO}_3\text{H}$ doa um próton para o oxigênio carbonílico do ácido oleico. Como resultado há um aumento na densidade de carga positiva no carbono carbonílico, favorecendo o ataque nucleofílico do par de elétrons da

hidroxila alcoólica e a formação de um intermediário tetraédrico. Posteriormente, este intermediário sofre um rearranjo, seguido da perda de uma molécula de água e formação de uma molécula de éster, a qual permanece adsorvida na superfície do catalisador. Com a dessorção do monoéster, a superfície fica livre para participar dos próximos ciclos catalíticos. O rendimento da reação é calculado com base na conversão da molécula de ácido oleico a ésteres (WANG *et al.*, 2015, SHAGUFTA *et al.*, 2017, GUPTA *et al.*, 2014).

Como observado durante a descrição do mecanismo da reação de esterificação, as principais vantagens dos catalisadores de carbono sulfonado são: a seletividade e a regeneração. A seletividade está relacionada à superfície hidrofóbica e hidrofílica, pois ao mesmo tempo em que a parte hidrofílica, constituída dos sítios ácidos de Brønsted-Lowry, interage com os reagentes polares, a cadeia longa de carbono apolar impede a solvatação desses sítios, que poderia ser provocada pela presença da molécula de água, um subproduto da reação. Ao final da reação o catalisador é regenerado para então ser utilizado em outros ciclos reacionais (GENG *et al.*, 2012, LOKMAN *et al.*, 2014).

Catalisadores de carbono sulfonado também são empregados em outras reações de interesse para a indústria farmacêutica e alimentícia, como por exemplo, a síntese de moléculas orgânicas, com destaque para os derivados do furano, dentre eles o Furfural e 5-hidroxi metilfurfural (HMF). Estas moléculas são úteis para preparar pequenos intermediários comerciais, tais como — ácido furóico, álcool furfurílico, 2-furonitrila, 2,5-furanodicarboxílico (FDCA), 2,5-diformilfurano (DFF), ácido 5-hidroxi metil-2-furanocarboxílico (HMFCA) e ácido levulínico — empregados na fabricação de materiais poliméricos e compostos bioativos (CARDONA, *et al.*, 2010, DE, *et al.*, 2015).

3.2.1 Reações catalisadas por ácidos sólidos

A seguir será exposta uma abordagem geral dos últimos trabalhos desenvolvimento com o emprego de catalisadores de carbono sulfonado, aplicados à reação de esterificação do ácido e metanol. Observa-se o emprego de uma variedade de biomassas residuais capazes de gerar catalisadores com excelentes propriedades físico-químicas e elevado desempenho catalítico

De acordo com o trabalho de NAKAJIMA *et al.*, 2012, o rendimento da reação de esterificação foi de 99% de oleato de metila, permanecendo com esse valor após a terceiro ciclo de reação. As condições reacionais foram: Temperatura de 95°C, tempo de 2h, carregamento de catalisador 17,5% e razão molar ácido oleico/metanol 1:34. O catalisador foi

preparado por carbonização parcial da celulose microcristalina a 400°C por 5h, seguido de aquecimento em H₂SO₄ concentrado. O processo de sulfonação foi realizado a 200°C e na ausência de aquecimento. Os resultados mostraram, que a funcionalização com aquecimento obteve atividade catalítica duas vezes maior em comparação ao material sulfonado em temperatura branda, com rendimento de 49%. Este catalisador também exibiu ótimos resultados quando comparado aos catalisadores convencionais (Amberlyst-15 e Nafion NR50).

MAR *et al.*, 2012 descreveram a aplicação do catalisador sintetizado a partir da carbonização do vermiceli de feijão a 200°C por 6h, seguido de funcionalização com H₂SO₄ concentrado a 200°C por 10h. O rendimento da reação foi de 80%, nas condições reacionais: Temperatura de 80°C, tempo de 6h, carregamento de catalisador 2% e razão molar ácido oleico/metanol 1:10.

A síntese de catalisadores ácido sólido também foi descrito no trabalho de ZENG *et al.*, 2016. O resíduo da casca de arroz foi carbonizado a 450°C por 15h e sulfonado a 150°C por 8h. O rendimento da reação foi de 90%, nas condições reacionais: Temperatura 80°C, tempo de 9 h, carregamento de 20% de catalisador e razão molar ácido oleico/metanol 1:20.

PANG *et al.*, 2010 sintetizaram um catalisador a partir da sacarose como fonte de carbono e funcionalizaram com H₂SO₄ a 250°C, a reação apresentou rendimento de 74,5% de glicose e conversão de 94,4% em celulose.

HARA, 2010 também relatou a eficiência do catalisador de carbono sulfonado na hidrólise do eucalipto seco. O catalisador foi sintetizado pela sulfonação da celulose microcristalina a 100°C, tendo como rendimento 68% de glicose, desempenho ótimo quando compara ao catalisador homogêneo H₂SO₄.

Diante do exposto, o uso de catalisadores heterogêneos derivado de biomassa residual apresenta ótimos rendimentos em reações de esterificação e hidrólise. O uso de resíduos como material de partida para a síntese do carvão ativado é promissor, devido às vantagens apresentadas anteriormente. No entanto, torna-se necessário explorar outras biomassas, principalmente as da região amazônica, que ainda são pouco investigadas quanto ao seu potencial para a síntese de catalisadores ácidos sólidos. Além disso, é importante aperfeiçoar os parâmetros de funcionalização desses materiais com o objetivo de prepará-los em tempos curtos e temperaturas baixas.

4. EXPERIMENTAL

4.1 Coleta dos caroços de Açaí

Os caroços de Açaí foram coletados nas ruas da cidade de Belém, situada no estado do Pará (Figura 5). Em seguida foram secos em estufa por 72 h para remover umidade antes de serem triturados.



Figura 5. Caroços do Açaí descartados na rua da cidade de Belém-PA. Fonte: Autor, 2017.

4.2 Preparação do catalisador

O pó resultante da trituração dos caroços de Açaí foi colocado em um cadinho de alumina para tratamento térmico nas temperaturas de 400, 500 e 600°C por 1h em um forno tubular sob atmosfera de gás nitrogênio, com taxa de aquecimento de 10°C/min. Após o processo de tratamento térmico foi realizada a funcionalização, colocou-se 1 g de amostra para 10 mL de ácido sulfúrico concentrado em um frasco plástico, sob diferentes temperaturas (25°C e 100°C) e agitação magnética por 15 e 120 min. Depois a mistura foi filtrada e lavada várias vezes com água destilada para eliminar os íons sulfato, detectados gotejando uma solução de BaCl₂. O procedimento de preparo do catalisador está ilustrado na Figura 6.

As amostras foram nomeadas como SACT*T, onde t é a temperatura de sulfonação, * refere-se ao tempo de sulfonação de 15 min e ** ao tempo de 120 min e T= 5 ou 6 é a temperatura de carbonização da biomassa a 500 ou 600°C, respectivamente, todas sem T são referentes a temperatura de carbonização a 400°C. AC é a nomenclatura para a amostra de carvão ativado produzido a 400°C.

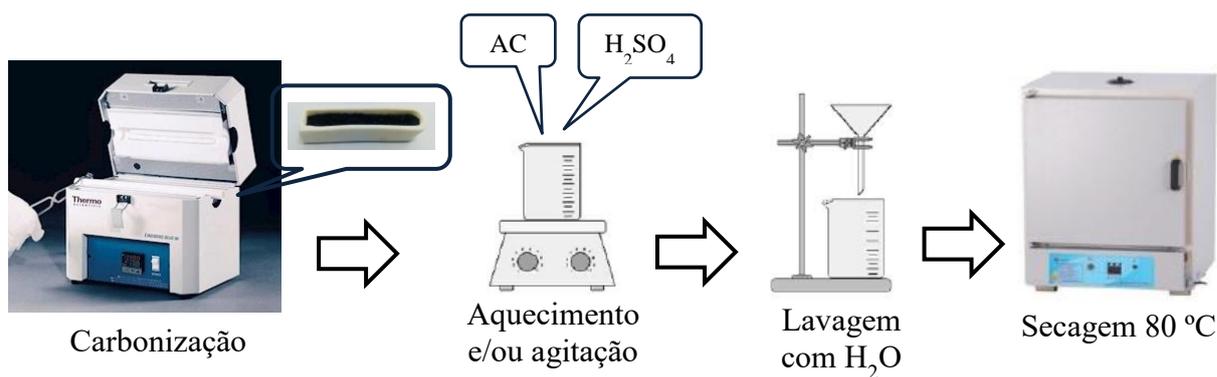


Figura 6. Síntese do catalisador de carbono sulfonado. Fonte: Autor.

4.3 Caracterização do catalisador

4.3.1 Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X foram obtidos por um difratômetro modelo Empyrean da PANalytical, tubos de raios-X cerâmico de anodo de Cu ($K\alpha_1=1,789010 \text{ \AA}$), detector PIXCEL3D-Medpix3 1x1, no modo scanning, com voltage de 40 kV, corrente de 35 mA, faixa de varredura de 5° a 80° e tamanho do passo de $0,0263^\circ$ em 2θ , tempo/passos de 59,9 s.

4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia dos materiais foi investigada por um microscópio eletrônico de varredura Tescar, modelo Vegas3, operando a 20 kV. Uma quantidade de amostra em pó foi depositada sobre um porta amostra com o auxílio de fita adesiva de carbono. Estas amostras foram metalizadas com Au/Pd para permitir condutividade elétrica necessária no processo de formação das imagens. O equipamento é acoplado ao sistema EDS (Sistema de Energia Dispersiva), o qual determinou o perfil e mapa químico da composição do catalisador.

4.3.3 Estudo da Termodecomposição

O perfil térmico de decomposição das amostras foi investigado por um analisador termogravimétrico TG/DTG da Shimadzu, modelo DTG-60H. As amostras foram submetidas a aquecimento numa faixa de 25 a 900°C , sob fluxo de gás nitrogênio de 50 mL/min e taxa de aquecimento $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

4.3.4 Espectroscopia na região do infravermelho

Os grupos funcionais presentes na estrutura do catalisador foram verificados por espectroscopia na região do infravermelho, em um espectrofotômetro da Thermo Electron, modelo Nicoletti S10, com 32 varreduras na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . Cada amostra foi misturada com KBr na proporção 1:100 e prensada em disco na pressão 80 KN por 1 min.

4.3.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

As análises de XPS foram realizadas em um espectrômetro de fotoelétrons de raios-X VSW HA-100, usando radiação AlK α ($h\nu=1486,6$ eV). As amostras foram prensadas em discos e fixadas ao suporte de amostras de aço inoxidável com fita adesiva. O ajuste das curvas foi executado usando formas de linha Gaussianas e a pressão durante as medições foi sempre menor que 6×10^{-8} mbar.

4.3.6 Adsorção-dessorção de Nitrogênio

A área superficial, volume e distribuição de poros foram avaliados pelas isotermas de adsorção-dessorção de Nitrogênio à temperatura de -196°C , em um analisador volumétrico modelo ASAP 2020 fabricado pela Micromeritics, Inc. Todas as amostras foram tratadas termicamente a 200°C por 2h antes das medições de adsorção.

A área superficial específica foi determinada pelo método *Brunnauer-Emmet-Teller* (BET) (BRUNAUER *et al.*, 1938), com base nos dados de adsorção de Nitrogênio no intervalo de pressão relativa de 0,05-0,15. O volume total de poros foi estimado a partir da quantidade de Nitrogênio adsorvido na pressão relativa $p/p_0=0,98$ (KRUK *et al.*, 2001).

4.3.7 Determinação dos grupos ácidos por Titulação Boehm

O método de titulação ácido-base Boehm determina a densidade dos grupos carboxílicos, fenólicos e lactônicos presentes na superfície do catalisador, assumindo que NaOH neutraliza grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos, Na_2CO_3 neutraliza grupos carboxílicos e lactônicos e NaHCO_3 neutraliza somente grupos carboxílicos (BOEHM, 2002). 0,5 g do catalisador foi adicionado a (a) 17 mL da solução de NaHCO_3 0,05 M; (b) 17 mL da

solução de Na_2CO_3 0,05 M; (c) 17 mL da solução de NaOH 0,05 M e (d) 20 mL da solução de Na_2SO_4 1,0 M. As amostras foram agitadas por 24h e filtradas para remover o sólido. Uma alíquota de 5 mL das soluções a-c foi extraída e acidificada com HCl 0,05 M. Os grupos ácidos contendo (carboxílico, fenóis, lactonas e sulfônicos) foram determinados pela titulação com NaOH 0,05 M, usando fenolftaleína como indicador. O branco da titulação foi executado sem adição da amostra. A quantidade de grupos ácidos (G.A) em mmol/g foi determinado a partir da diferença entre volume de NaOH gasto na amostra e o branco, conforme a Equação 1:

$$GA = \frac{V_t \times M_b \times (V_a - V_b)/V_{al}}{m}$$

Equação 1: Rendimento de ésteres metílicos.

Onde, V_t , M_b , V_a , V_b , V_{al} e m são: volume inicial da base (mL), concentração de NaOH (mol/L), volume de NaOH gasto na titulação (mL), volume do branco (mL), volume da alíquota do filtrado (mL) e massa do catalisador (g), respectivamente.

4.4 Teste catalítico de esterificação

O catalisador foi seco a 80°C durante uma noite e utilizado na reação modelo de esterificação do ácido oleico com metanol, em um reator de alta pressão da *Parr Instrument Company*, modelo 5500 Compact mini bench top (Figura 7). 0,67 g de catalisador foram adicionados a 13,3 g de ácido oleico e 1,2 g de metanol (a razão molar metanol/ácido oleico foi 12:1). Ao término da reação o catalisador foi separado do meio reacional por filtração a vácuo e o excesso de metanol e água, subproduto da reação, foram evaporados a 120°C em uma manta aquecedora. Os parâmetros reacionais — tais como tempo, razão molar, temperatura e carregamento do catalisador foram otimizados e avaliados.

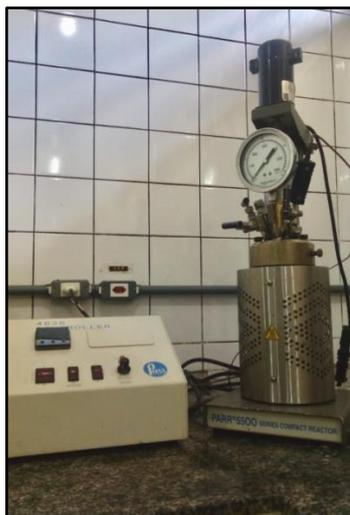


Figura 7. Reator de alta pressão da *Parr Instrument Company*, modelo 5500 Compact mini bench top. Fonte: Autor, 2017.

Com o objetivo de verificar o desempenho do catalisador na reação de esterificação de uma matéria-prima de baixa qualidade, como por exemplo, óleo de soja usado para cozinhar, ou seja, com elevado índice de ácido graxo livre, o óleo de soja foi modificado com 20% m/m de ácido oleico. Os parâmetros reacionais aplicados foram: razão molar metanol/ácido oleico 12:1, temperatura de 100°C, tempo de reação 1h e 5% de carregamento do catalisador.

A eficácia dos catalisadores foi avaliada com base no rendimento de ésteres metílicos (%C), obtidos a partir da titulação do índice de acidez, como mostra a Equação 2.

$$\%C = \frac{(A_{ao} - A_{om})}{A_{ao}} \times 100\%$$

Equação 2: Determinação de grupos ácidos presentes na superfície do catalisador.

Onde A_{ao} e A_{om} são os valores da acidez do ácido oleico e oleato de metila respectivamente.

4.4.1 Reciclo do catalisador

O teste de reuso do catalisador foi estabelecido nas melhores condições reacionais para o catalisador SAC25**, razão molar metanol/ácido oleico 12:1, tempo de 1h, temperatura de 100°C e carregamento de catalisador 5%. Ao final de cada reação, o catalisador foi separado por filtração a vácuo, lavado com 100 mL de metanol PA para remoção dos resíduos durante a reação e seco a 80°C por uma noite. O material foi reutilizado em quatro ciclos reacionais consecutivos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos catalisadores

5.1.1 Difração de raios-X

O processo de tratamento térmico de materiais de carbono provoca a desidratação e a clivagem de ligações presentes na estrutura da biomassa residual, formando materiais amorfos semelhantes a anéis aromáticos policíclicos e orientados aleatoriamente (MAR e SOMSOOK, 2012). A análise de difração de raios-X dos catalisadores de carvão antes e após a sulfonação é mostrada na Figura 8. A presença da estrutura de carbono amorfo foi confirmada pelo não aparecimento de pico bem definido em seus difratogramas, apenas um pico largo e de baixa intensidade foi notado e pode ser atribuído à existência do plano (002) observado para todas as amostras em $2\theta = 20^\circ\text{-}30^\circ$. Em contraste com a estrutura do grafite que tem picos bem definidos e de alta intensidade decorrente de sua estrutura cristalina e ordenamento. Após o processo de sulfonação a intensidade dos picos permaneceu inalterada para as amostras SAC25** e SAC25**5, exceto para o catalisador carbonizado a 600°C (SAC25**6). Este além de apresentar um leve deslocamento do pico principal também mostrou um pico de difração de baixa intensidade ($2\theta = 40\text{-}50^\circ$) referente ao plano (101), característico da estrutura de grafeno (NGAOSUWAN *et al.*, 2016). A presença deste pico está relacionada ao crescimento desse plano e como resultado o empilhamento das folhas de carbono em consequência do aumento da temperatura de carbonização (OKAMURA *et al.*, 2006).

O aumento da temperatura de carbonização inviabiliza o ancoramento de grupos funcionais, tais como $\text{—SO}_3\text{H}$. Seguindo a ordem de facilidade de funcionalização SAC25**, SAC25**5 e SAC25**6. Portanto, a menor temperatura de carbonização favorece a funcionalização garantindo uma maior densidade dos sítios ácidos na estrutura. Esses resultados foram também achados por MAR *et al.*, 2012 e NAKAJIMA e HARA, 2012. Logo, a temperatura de carbonização escolhida para funcionalizar o material de carbono originado de resíduos de biomassa do caroço do Açaí (AC) foi de 400°C . Isso também pode ser explicado pelo fato de que em baixas temperaturas a estrutura dos componentes da biomassa não é parcialmente decomposta, isto leva a formação de uma superfície pouco estável e com vários grupos funcionais inerentes a biomassa que servem como ponto de ancoramento de grupos sulfônicos. À medida que a temperatura aumenta há a uma aceleração

da decomposição desses grupos facilitadores da funcionalização e consequente diminuição da eficiência do ancoramento.

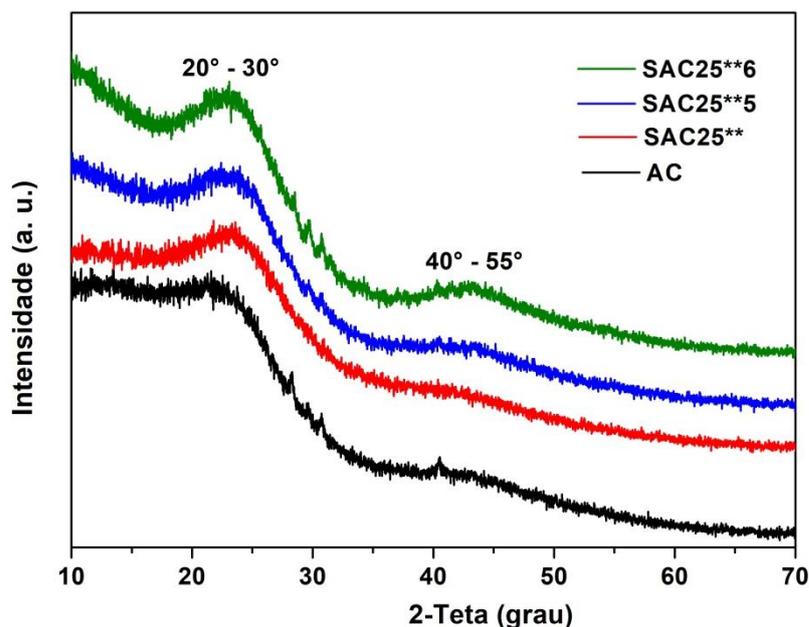


Figura 8. Difratogramas das amostras de carvão sulfonado a diferentes temperaturas de carbonização.

5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de MEV das amostras de carbono são mostrados na Figura 9. O carvão carbonizado a 400°C apresentou estrutura com característica amorfa de superfície compacta irregular e lisa (Figura 9A). Após o processo de sulfonação houve o aparecimento de grupos oxidados $\text{—SO}_3\text{H}$, bem como a permanência de grupos funcionais gerados a partir da termod decomposição parcial da biomassa, são exemplos de grupos facilitadores da funcionalização com grupos sulfônicos —COOH e —OH (CRUZ JR., 2010). A funcionalização transforma a estrutura do sólido de lisa em uma superfície mais rugosa, com a presença de aglomerados e algumas rachaduras, o que até certo ponto são considerados poros de baixo volume distribuídos de forma não uniforme (Figura 9B-D). Mesmo assim, esses poros podem facilitar a difusão da fase ativa promovendo um melhor ancoramento dos grupos ácidos (KONWAR *et al.*, 2014). As imagens da amostra SAC25** indicam baixa porosidade, resultado esperado e já reportado pela literatura para carvão originados de biomassa residual e sulfonado. Morfologias semelhantes foram encontrados nos trabalhos de HARA, 2010, DAWODU *et al.*, 2014 e MALINS *et al.*, 2016.

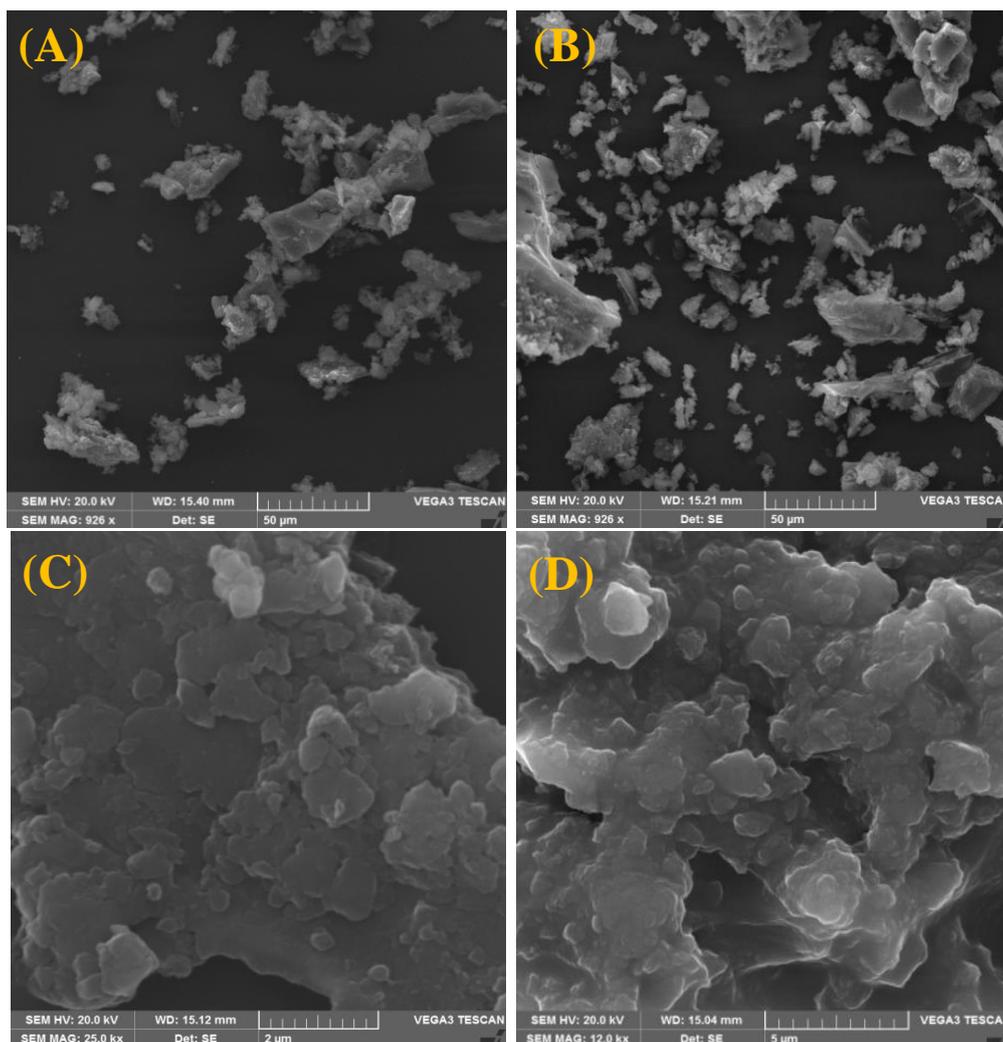


Figura 9. Imagens do MEV de (A) AC, (B-D) SAC25**.

O espectro EDS (Figura 10A) para a amostra SAC25** exibiu picos predominantes correspondentes aos elementos carbono, oxigênio e enxofre. Em seu mapa elementar (Figura 10B) foram observadas as concentrações dos elementos C (77,4% em peso), O (19,1% em peso) e S (3,5% em peso) mostrando que mesmo a temperatura ambiente o processo de funcionalização foi eficiente como provado pela concentração de 3,5% em peso de S na amostra SAC25**. Observa-se a presença do grupo $\text{—SO}_3\text{H}$ disperso homogeneamente na superfície do catalisador SAC25** como pode ser verificado na Figura 10B. Isso implica em uma boa distribuição dos sítios catalíticos acessíveis ao substrato facilitando o processo reacional.

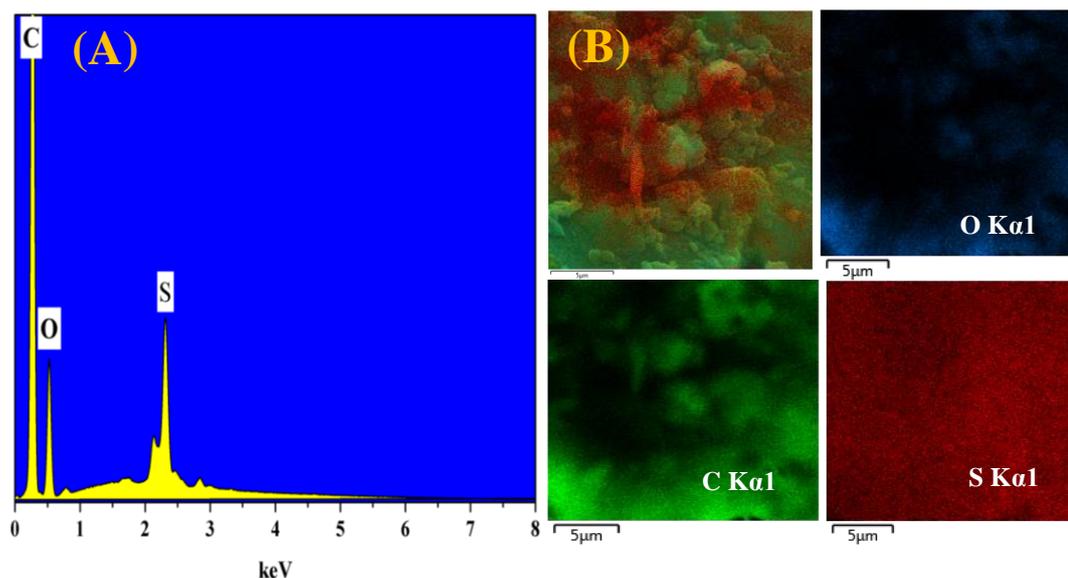


Figura 10. Imagens do (A) espectro de EDS do SAC25** e (B) mapa elementar SAC25**.

Conforme dito na análise de DRX, o aumento da temperatura de carbonização inviabiliza o ancoramento do grupo funcional $\text{—SO}_3\text{H}$. A ordem de facilidade de funcionalização foi comprovada pelos espectros de EDS das amostras SAC25**5 e SAC25**6, os quais mostram que a concentração de S diminuiu em comparação a amostra SAC25**, sendo 0,95% e 0,35% em peso para as amostras carbonizadas a 500 e 600°C, respectivamente.

5.1.3 Termogravimetria

Conforme mostrado na Figura 11, a curva TG para a amostra AC tem dois estágios de perda de massa. O primeiro estágio de 1,9% vai da temperatura inicial até 129°C e está relacionado a água adsorvida na superfície do sólido. A segunda perda foi de 28% entre 240 e 812°C e é atribuída a decomposição térmica dos materiais carbonáceos remanescente do tratamento térmico. Enquanto que a curva TG para a amostra SAC25** apresentou três etapas de perda de massa. A primeira perda de 6,5% vai da temperatura inicial até 131°C, provavelmente da desorção da molécula de água adsorvida na superfície do catalisador, em comparação a amostra AC houve um aumento de perda de massa devido a maior hidrofiliabilidade adquirida pela incorporação do grupo sulfônico. A segunda etapa encontra-se entre 135 e 347°C e indica a decomposição dos sítios ácidos de Brønsted-Lowry ($\text{—SO}_3\text{H}$), com uma perda acentuada de 11%. Nota-se que essa segunda perda de massa não é observada para a amostra AC por isso que ela é atribuída a eliminação de grupos ácidos contidos no catalisador. O último estágio foi de 28% e vai de 348 a 846°C, relacionado a decomposição

do material carbonáceo. Achados semelhantes também foram encontrados por MALINS *et al.*, 2016 e SANTOS *et al.*, 2015 que encontraram para materiais de carbono sulfonado perdas de massa em temperaturas acima de 140°C e as atribuíram a decomposição térmica dos sítios ácidos fortes presente na estrutura, tal como encontrado nesse trabalho.

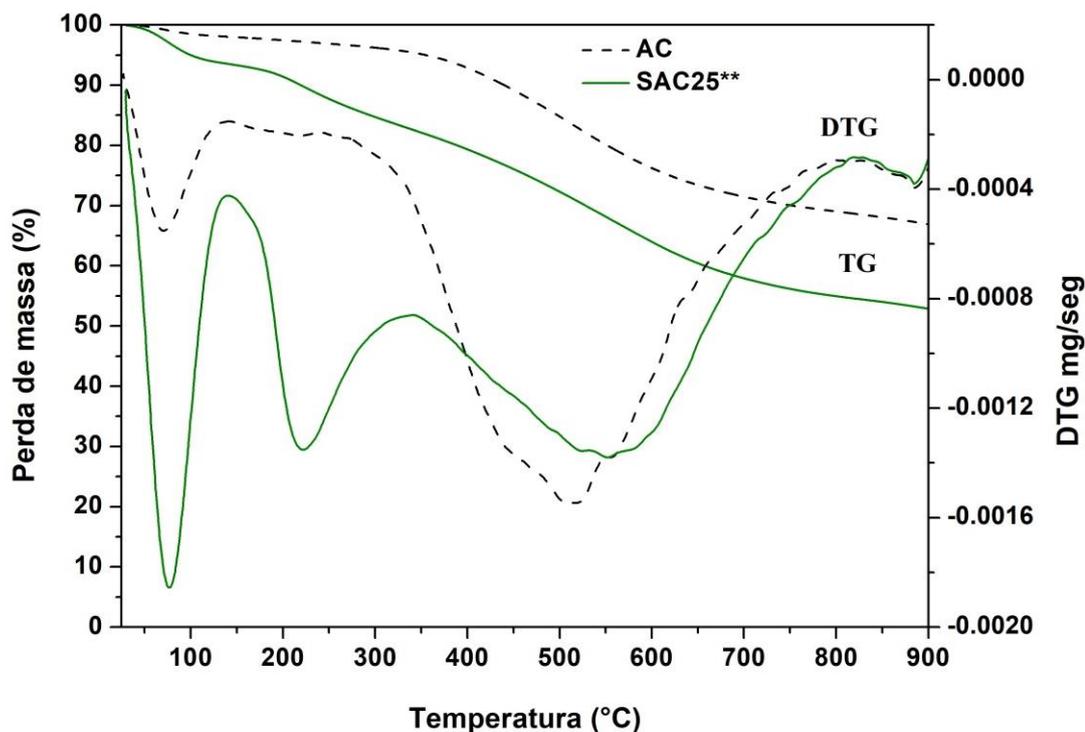


Figura 11. Curvas do TG-DTG para as amostras de carvão AC e SAC25**.

Por meio da análise termogravimétrica é possível quantificar os grupos ácidos originados, principalmente, a decomposição do grupo sulfônico ancorado à superfície do catalisador. Assim, considera-se aqui que a perda de massa atribuída a grupos sulfônicos ligados fortemente à superfície ocorre entre as temperaturas de 120 a 260°C. Estima-se que a quantidade em massa desses grupos seja em torno de 11%, 5% e 4% para as amostras SAC25**, SAC25**5 (Figura 12) e SAC25**6 (Figura 13), respectivamente. Também vale notar que a estabilidade térmica dos sítios ácidos, ou seja, dos catalisadores aqui sintetizados, encontra-se em torno de 120°C, portanto, sugerindo que eles não podem ser submetidos a temperaturas acima da temperatura limite para não comprometer sua atividade catalítica, mantendo seu resultados satisfatórios em reações de produção de éster abaixo desta temperatura. A Tabela 1 resume a perda de massa dos catalisadores de carbono sulfonados carbonizados a 400, 500 e 600°C.

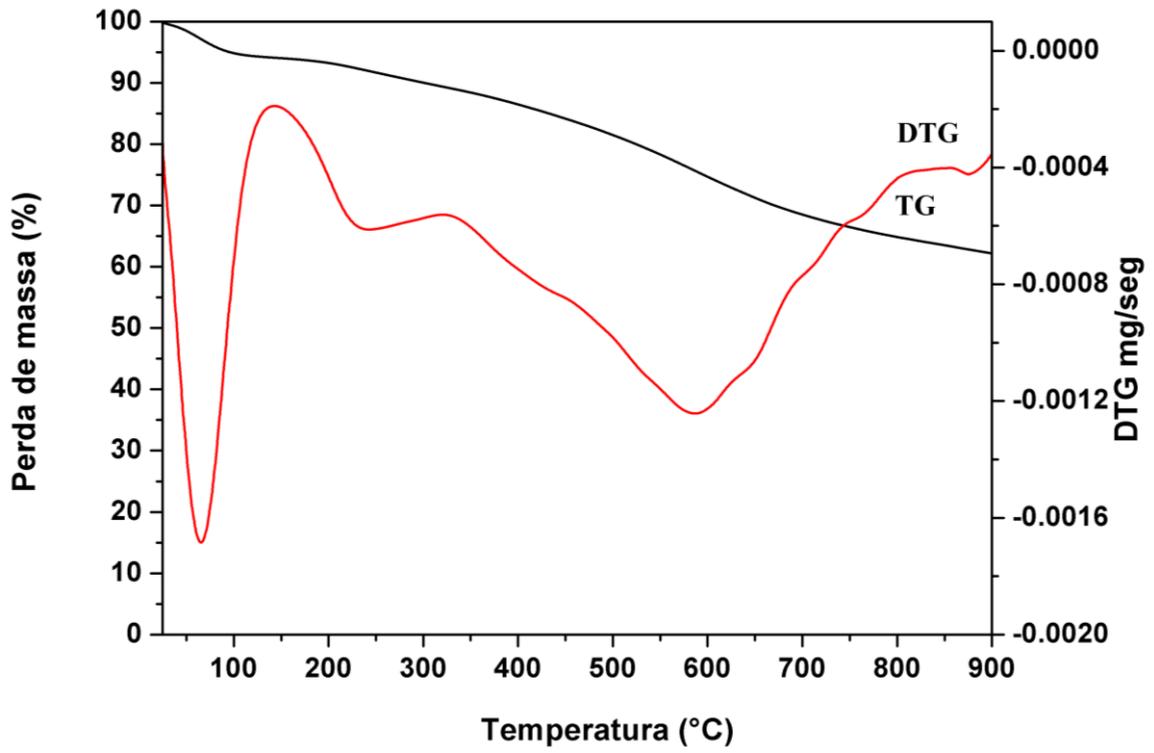


Figura 12. Curvas do TG e DTG do SAC25**5.

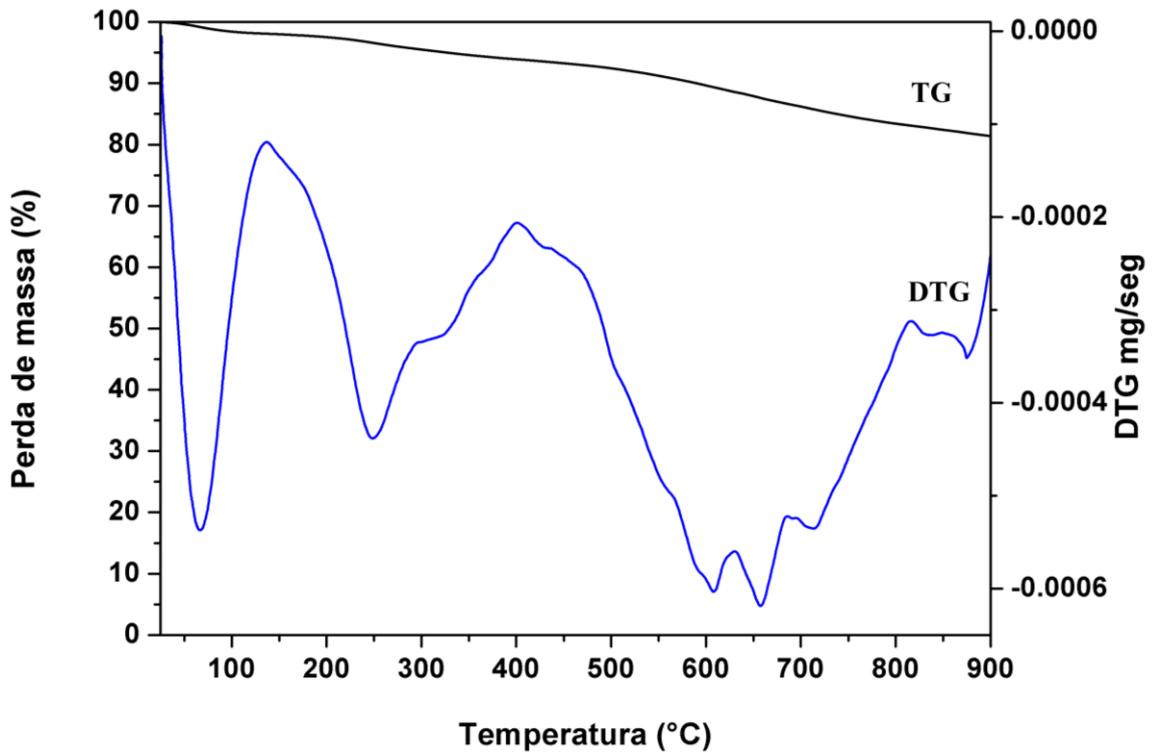


Figura 13. Curvas do TG e DTG do SAC25**6.

Tabela 1. Perda de massa dos catalisadores carbonizados a diferentes temperaturas.

Temperatura de carbonização (°C)	Intervalo de temperatura (°C)	(%) perda de massa
400	24 - 131	-6,44
	135 - 347	- 11,04
	348 - 846	-28,04
500	24 - 154	-5,98
	156 - 335	-5,01
	339 - 889	-26,30
600	24 - 140	-1,95
	142 - 400	-4,16
	409 - 896	-12,34

5.1.4 Espectroscopia na região do infravermelho

O espectro de FT-IR da amostra SAC25** (Figura 14) exhibe uma banda larga em 3413 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação O-H, formada a partir da adsorção de umidade e de grupos carboxílicos e fenólicos, já as bandas em 2922 cm^{-1} e 813 cm^{-1} são relacionadas ao modo vibracional da ligação C-H. A banda em 1700 cm^{-1} é característica das ligações C=O do —COOH, enquanto que as bandas a 1617 e 1384 cm^{-1} podem ser atribuídas às ligações C=C e C-OH nos anéis poliaromáticos de hidrocarbonetos, formadores da estrutura do carvão. As bandas em 1162 cm^{-1} e 1031 cm^{-1} são identificadas para o estiramento de simetria da ligação —SO₃H e O=S=O, respectivamente, presentes na estrutura do grupo sulfônico. Esses resultados indicam a presença de grupos ácido fortes (—SO₃H) e grupos ácidos fracos (—COOH e —OH) ambos ancorados à estrutura do catalisador SAC25**. Isso aponta para uma eficiente sulfonação do carvão originada da biomassa amazônica residual em condições brandas. Segundo ZHANG *et al.*, 2015 o grupo —SO₃H liga-se a estrutura do carvão por meio da ligação covalente substituindo o hidrogênio da cadeia carbônica, essa explicação é suportada por dados da análise de XPS. Também estão em concordância os resultados de LOKMAN *et al.*, 2014, JIA *et al.*, 2014, DAWODU *et al.*, 2014 e LIU *et al.*, 2017.

O espectro de FT-IR também mostra a relação entre a temperatura de carbonização e a estrutura da superfície do catalisador. Comparando as amostras SAC25** e SAC25**6, observa-se que com o aumento da temperatura de carbonização de 400 °C para 600°C as bandas em 1700 cm^{-1} (C=O), 1162 cm^{-1} ($-\text{SO}_3\text{H}$), 1031 cm^{-1} (O=S=O) e 813 cm^{-1} (C-H) diminuem sua intensidade, o que indicando a redução da formação dos grupos ácidos fortes e fracos na superfície das amostras a medida que a temperatura de carbonização aumenta. De acordo com o espectro de FT-IR do SAC25**6 (Figura 14) o aumento da temperatura de carbonização torna o processo de sulfonação menos eficiente por que em temperaturas maiores a estrutura do material de carbono se aproxima do grafite, que por sua vez possui menos ligação C-H desfavorecendo a substituição do H pelo grupo sulfônico (ZHANG *et al.*, 2015). É notório que o tratamento térmico elimina grupos carboxílicos devido ao desaparecimento da banda em 1700 cm^{-1} da superfície do material, reduzindo a possível interação deles com os grupos sulfônicos. Esses dados foram confirmados pela diminuição da densidade dos grupos sulfônicos (Tabela 3). Resaltando que a temperatura de carbonização ideal não deve ser superior a 400°C.

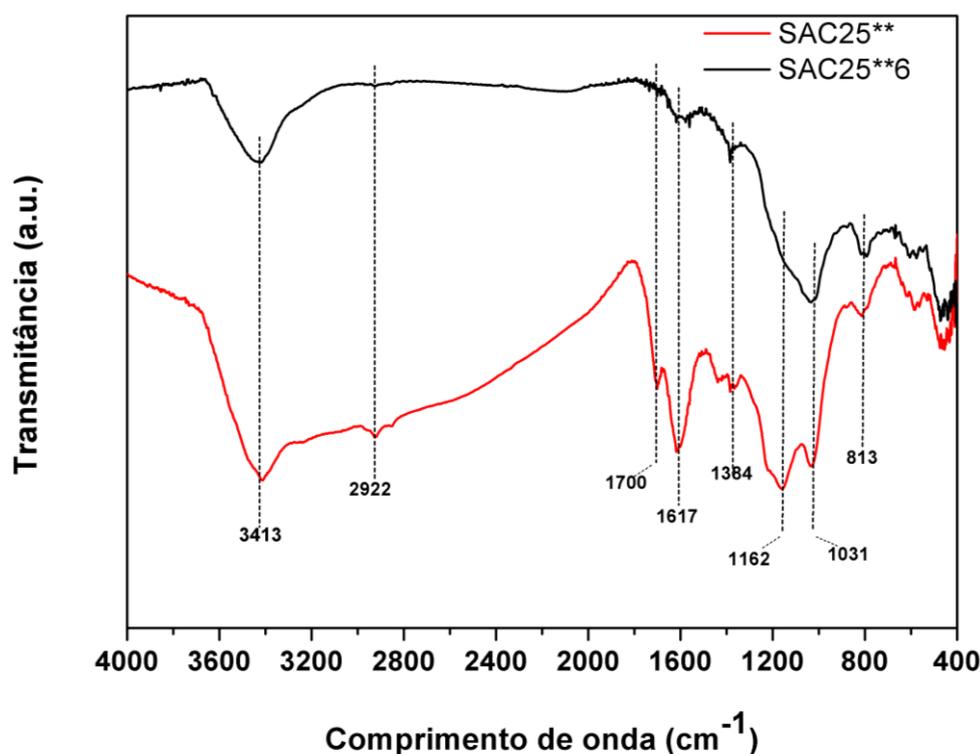
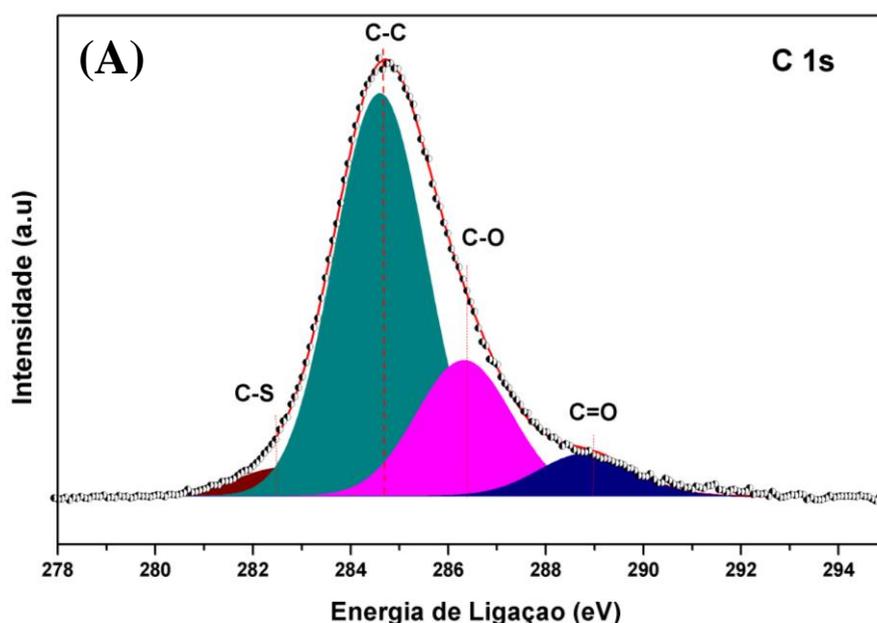


Figura 14. Espectro na região do FT-IR para as amostras SAC25** e SAC25**6.

5.1.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

A composição elementar da superfície do SAC25** foi também caracterizada por espectroscopia de fotoelétrons de raios-X, (Figura 15). Como esperado a amostra SAC25** é composto majoritariamente pelos elementos C (83,19 at.%), O (15,4 at.%) e S (1,4 at.%). Essa composição química está de acordo com análise de EDS e comprovam mais uma vez que o processo de sulfonação do carvão derivado da biomassa amazonica foi eficiente mesmo em temperatura branda. A deconvolução do C1s (Figura 15A) fornece quatro picos em uma energia de ligação de 282,5 eV, 284,8 eV, 286,5 eV e 288,9 eV, condizente às ligações C-S, C-C, C-O e C=O, respectivamente. Nos resultados de XPS para O 1s (Figura 115B), os pico em 533,9 eV, 531,9 eV e 530,0 eV originam-se da ligação O-H na molécula de água adsorvida, C-O e C=O, respectivamente. Esses tipos de ligação também confirmaram ainda a existência de grupos —COOH e —OH na estrutura do catalisador, além de evidenciar a incorporação de grupos sulfônicos. No espectro do S 2p (Figura 15C), o multiplete S 2p_{3/2} com energias de ligação de 167,3 eV e 168,8 eV, corresponde as ligações C-SO₂-C e C-SO₃-H, respectivamente. As energias de ligação para os compostos de enxofre estão bem estabelecida e próxima aos valores encontrados para o ácido sulfônico e sulfatos (BAI *et al.*, 2014, SUN *et. al.*, 2017, MACI-AGULL *et al.*, 2010).



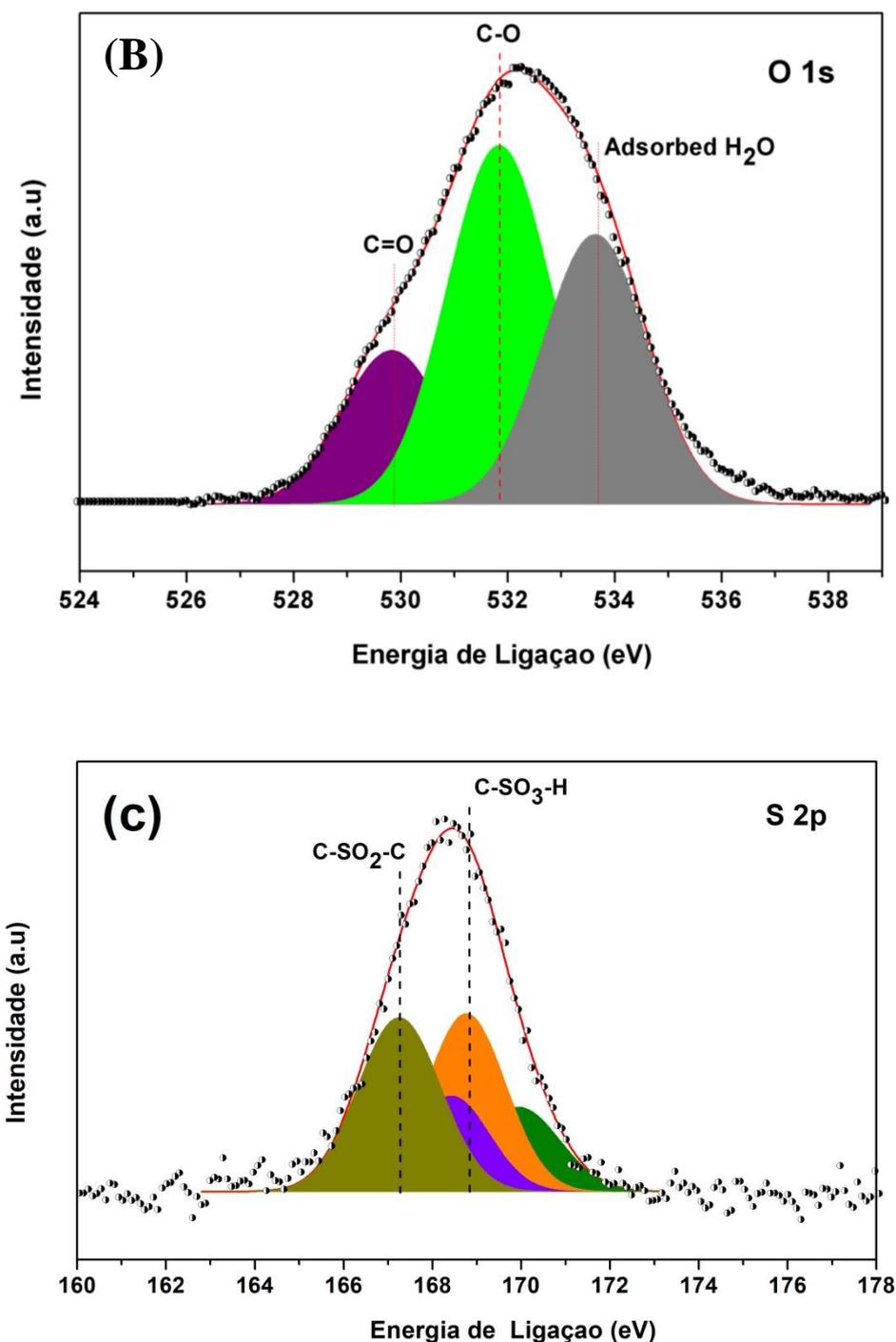


Figura 15. Espectro de XPS da amostra SAC25** (A) C 1s, (B) O 1s, (C) S 2p.

Além dos resultados de FT-IR, os espectros de XPS indicaram a presença do enxofre, na forma $\text{—SO}_3\text{H}$, e que este é introduzido na estrutura de carbono por meio da ligação C-S (MACI-AGULL *et al.*, 2010). A Tabela 2 resume os tipos de ligações encontradas na estrutura do catalisador de carbono sulfonado.

Tabela 2. Tabela de ligações entre os átomos, de acordo com análise de XPS para o catalisador SAC25**.

Ligação	Energia de ligação (eV)
C-S	282,5
C-C	284,8
C-O	286,5
C=O	288,9
Oxigênio da água adsorvida	533,9
C-O	531,9
C=O	530,0
C-SO ₂ -C	167,3
C-SO ₃ -H	168,8

5.2 Estudo catalítico

5.2.1 Efeito da temperatura de carbonização

Como já foi dito e exemplificado anteriormente pela caracterização do material, a temperatura de carbonização afeta fortemente o ancoramento dos grupos —SO₃H à superfície do catalisador. Esta afirmação também foi enfatizada no trabalho de NAKAJIMA *et al.*, 2012. Foram testadas na reação de esterificação amostras de carvão carbonizado a diferentes temperaturas, isto é, SAC25**, SAC25**5 e SAC25**6 (Figura 16). A amostra SAC25** mostrou a maior eficiência alcançando máxima de 91% nas condições de reação de 100°C por 1h com carregamento de catalisador de 5%, já para as amostras SAC25**5 e SAC25**6 foram encontrados rendimentos de 76% e 30% em oleato de metila, respectivamente.

O rendimento em oleato de metila da amostra SAC25** foi aproximadamente três vezes quando comprado com a amostra SAC25**6. Aponta-se à medida que a temperatura de carbonização aumentou houve a diminuição da conversão do ácido oleico em oleato de metila

por causa da conseqüente diminuição da densidade de sítios ácidos. Isso é consistente com os resultados de quantificação de sítios ácidos apresentados na Tabela 3, na qual se observa 0,72 mmol/g e 0,20 mmol/g de densidade de grupo $\text{—SO}_3\text{H}$ para as amostras SAC25** e SAC25**6, respectivamente. Isso equivale a mais de três vezes a quantidade de sítios disponíveis e acessíveis para reação na amostra SAC25** quando comparado com a amostra SAC25**6 por isso que seu rendimento foi bastante elevado.

Portanto, a temperaturas de carbonização de 600°C não favorece a sulfonação, diminuindo a concentração de grupos ácidos e a atividade do catalisador na reação de esterificação. Assinala-se que há uma pequena contribuição de grupos ácidos fracos no rendimento das reações de esterificação como pode ser notado na Tabela 3. A amostra SAC25** apresentou cerca 1,61 mmol/g de grupos ácidos totais enquanto que amostra SAC25**6 mostrou possuir em torno de 0,34 mmol/g de grupos ácidos totais. No entanto, o grupo sulfônico é quem governa a catálise para o tipo de reação modelo usado neste trabalho, considerando que a amostra de carvão carbonizada a 400°C apresentou 0,20 mmol/g de densidade de grupos ácidos totais e um rendimento de 23% em oleato de metila.

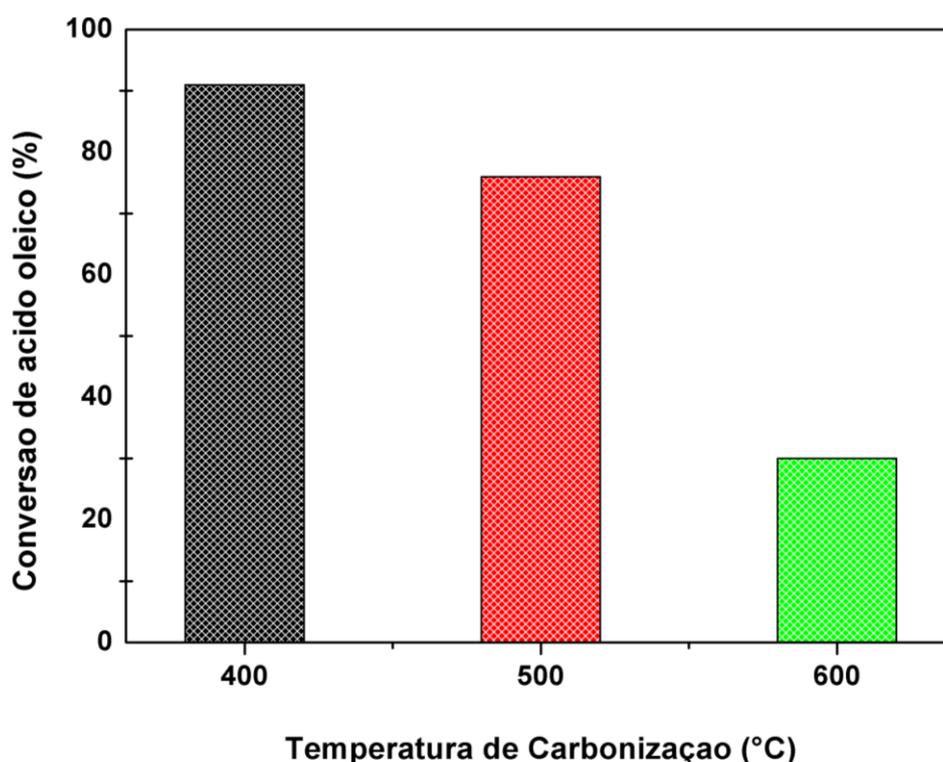


Figura 16. Efeito da temperatura de carbonização na reação de esterificação. Condições reacionais: Temperatura: 100°C; tempo: 1h; ácido oleico/metanol (1:12) e carregamento do catalisador de 5%.

5.2.2 Efeito da temperatura e do tempo de sulfonação.

Após definir a temperatura de carbonização de 400°C, o AC foi funcionalizado com ácido sulfúrico concentrado. A reação de sulfonação introduz o grupo sulfônico por meio de ligação química a superfície do catalisador de carbono. A maior concentração desses grupos sulfônicos aumenta a atividade catalítica durante a reação, visto que facilita a etapa de adsorção de reagentes no processo de catálise heterogênea, ao mesmo tempo em que parte do material de carbono por ser hidrofóbico, dissolve subprodutos hidrofílicos indesejados na superfície do catalisador, como por exemplo, a água, que é a grande causadora de problemas de desativação de catalisadores reduzindo assim seu tempo de vida útil nos ciclos reacionais (LIU *et al.*, 2018, ZHAO *et al.*, 2017, NAKAJIMA e HARA, 2012).

A atividade catalítica depende da temperatura e do tempo de sulfonação, pois estes influenciam fortemente na força com que o grupo $\text{—SO}_3\text{H}$ será fixado na superfície do material de carbono. A Tabela 3 correlaciona concentração de grupos sulfônicos e a conversão do ácido oleico na reação de esterificação. A temperatura de sulfonação de carvão derivado da biomassa residual amazônica influencia no ancoramento de grupos sulfônicos, obtém-se cerca de 0,64 mmol/g e 1,9 mmol/g de densidade de grupos sulfônicos para as amostras SAC25* e SAC100*, respectivamente. Exibindo quase três vezes mais sítios catalíticos ativos acessíveis para a amostra SAC100*. No entanto não houve grande influência no rendimento da reação, isto é, para as amostras SAC25* e SAC100* exibiram rendimentos de 85% e 93% em oleato de metila, respectivamente.

Em relação ao tempo de sulfonação a densidade de grupos sulfônicos não foi drasticamente alterada mostrando em torno de 0,64 mmol/g para a amostra SAC25* e 0,72 mmol/g para a amostra SAC25**. Apesar do resultado do primeiro ciclo de reação mostrar rendimento de 85% e 93% para as amostras SAC25* e SAC25**, respectivamente, a estabilidade dos sítios foi baixíssima para amostra SAC25* a partir do segundo ciclo reacional e teve seu rendimento reduzido para 44% de conversão. Isso pode ser explicado pela maior lixiviação do grupo sulfônico ligado fracamente na superfície da amostra SAC25*.

As amostras SAC25** e SAC100* apresentaram resultados similares e foram eficazes até o 4º ciclos de reação. Logo, o catalisador de carbono originado de biomassa residual da Amazônia pode ser sintetizado a temperatura ambiente ou em temperaturas elevadas, mostrando sua robustez e versatilidade diante de outras biomassas residuais. Estes catalisadores também mostram rendimento superior ao serem comparado ao catalisador comercial Amberlyst-15.

Tabela 3. Propriedades dos catalisadores de carbono sulfonado em diferentes temperatura e tempo.

Amostra	S_{BET} (m^2g^{-1})	D_p (nm)	V_p (cm^3g^{-1})	Densidade de sítios (mmol/g)			Conversão (%)
				COOH	SO ₃ H	Total	
AC	4,85	12,62	0,02	0,14	-	0,20	23
SAC25*	-	-	-	0,07	0,64	1,09	85
SAC25**	10,15	8,84	0,02	0,38	0,72	1,61	93
SAC100*	-	-	-	0,03	1,90	1,98	93
SAC100**	-	-	-	0,06	1,97	2,10	96
AC6	-	-	-	0,13	-	0,17	21
SAC25**6	3,38	10,65	0,01	0,08	0,20	0,34	30
SAC25**R	-	-	-	0,40	0,36	0,40	65
Amberlyst	-	-	-	-	-	-	80

^a R representa o reciclo

Adicionalmente, estas amostras de catalisadores têm baixa área superficial específica não ultrapassando $11 m^2 g^{-1}$ e volume de microporos quase desprezível (Tabela 3). As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 (Figura 17) para esses materiais são classificadas pela IUPAC como isotermas tipo III de materiais não porosos. Nota-se o desencontro das curvas de adsorção e dessorção formando uma isoterma convexa na faixa de p/p^0 de 0,75 a 1,0 que pode ser entendido pela forte interação na molécula N_2 e o grupo sulfônico. Esses resultados são indicativos de que o desempenho catalítico na reação de esterificação é governado pela densidade dos sítios ativos acessíveis e as propriedades anfipáticas dos materiais de carbono, responsáveis pela maior atividade durante a reação (JIA *et al.*, 2014). Assim, a síntese de materiais de carbono catalíticos preparados a partir da biomassa do caroço de Açaí, por sulfonação a temperatura ambiente, mostrou-se eficaz como catalisador heterogêneo, sendo excelente e promissor na substituição aos catalisadores homogêneos.

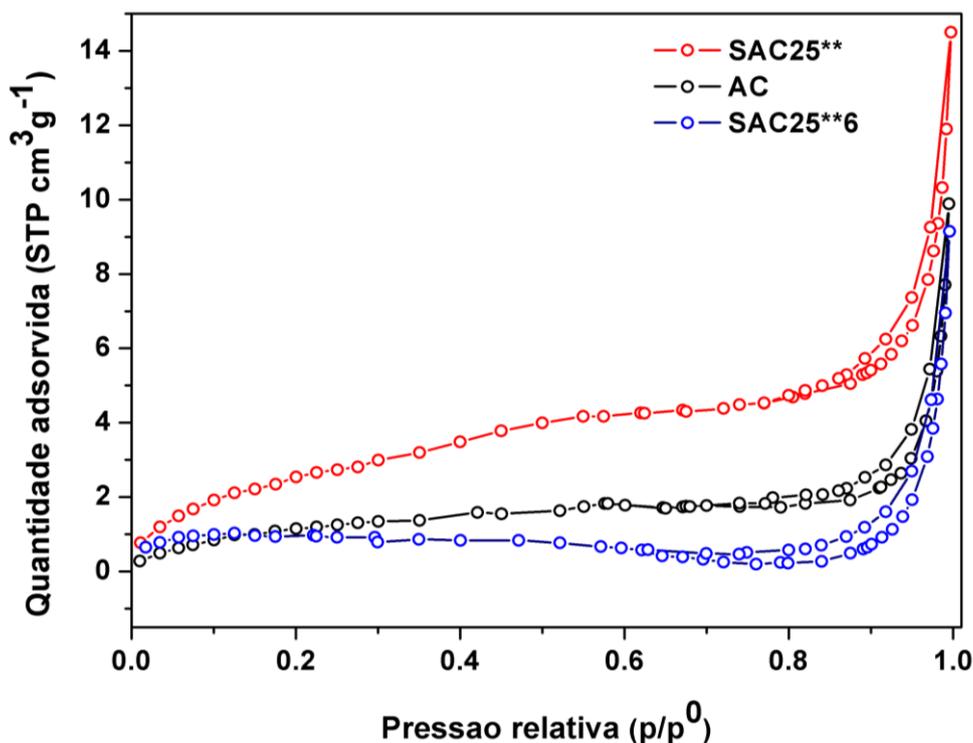


Figura 17. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ do AC e dos catalisadores carbonizado em diferentes temperaturas.

Idealmente, o maior número de grupos —SO₃H aumenta a acidez da superfície, e em certo momento há o enfraquecimento da ligação O-H do grupo sulfônico devido o deslocamento da carga eletrônica enfraquecendo a ligação, conseqüentemente o próton está mais propenso a ser liberado para o meio reacional e ligar-se a carbonila da molécula de ácido oleico. Além disso, de acordo com DAWODU *et al.*, 2014, uma das vantagens do uso de materiais de carbono sulfonado é sua natureza dual hidrofílica (sulfônico) e hidrofóbica (estrutura do C), pois está a parte hidrofóbica impede a solvatação dos sítios ácidos, que é ocasionada pela presença da água formada durante a reação provocando a desativação do catalisador. Este é um grave problema enfrentado pelo uso de catalisadores comerciais, como o Amberlyst-15 e comprovados por diversos autores e enfatizados nestes trabalhos (NAKAJIMA e HARA, 2012, HARA, 2010, ZONG *et al.*, 2007).

O SAC25** apresentou atividade catalítica elevada em temperatura baixa e tempo curto de sulfonação mostrando que sua síntese é ambientalmente amigável e necessita de pouca energia para sua produção, principalmente, quando comparando com outros materiais carbonáceos, como os sintetizados por MAR e SOMSOOK, 2012, que funcionalizou o material de carbono com H₂SO₄ concentrado no tempo de 10h a 100°C, e obteve rendimento da reação de 80%. Ainda nesse tocante MALINS *et al.*, 2016 fez a sulfonação da celulose a

150°C por 3h alcançando rendimento de 90 %. Uma explicação para a alta atividade catalítica é a eficiência no ancoramento do grupo $\text{—SO}_3\text{H}$ a estrutura de carbono desenvolvida após a carbonização incompleta da biomassa. O caroço do Açai é rico em grupos fenólicos, os quais facilitam a ligação com o grupo sulfônico durante a oxidação do material por ácido sulfúrico.

5.2.3 Efeito do carregamento do catalisador e da razão molar ácido oleico/metanol

A amostra SAC25** foi utilizada nas quantidades 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7% em massa de carregamento de catalisador nas condições reacionais de razão molar metanol/ácido oleico 12:1, temperatura de 100°C e tempo de 1h. A Figura 18A ilustra a influência da quantidade de catalisador na reação de esterificação. Percebe-se que a reação sem catalisador é muito lenta e espera-se que a adição da amostra SAC25** induza fortemente a conversão do ácido oleico, até atingir o equilíbrio da reação para condições usadas. A amostra SAC25** alcança rendimento máximo de 93% com apenas 5% em massa de catalisador. Repare também que é possível utilizar até o carregamento de 4% sem perdas drásticas na conversão em oleato de metila, representando a robustez do catalisador.

Espera-se que o aumento da carga do catalisador seja acompanhado pelo aumento da densidade de sítios ácidos disponíveis na amostra SAC25**, contudo isto não é sempre verdade por que não são todos os sítios catalíticos que são acessíveis. Em outros casos, essa relação também se mostra não linear o que é atribuído à dificuldade na transferência de massa entre o catalisador e os reagentes/produtos durante a reação (BAI *et al.*, 2014). No caso da amostra SAC25** relata-se que o aumento acima de 5% de carregamento de catalisador não altera o rendimento em oleato de metila. Por conseguinte, 5% de catalisador foi determinado como o melhor carregamento para a esterificação nas condições citadas, Figura 18A.

O efeito da razão ácido oleico/metanol sobre o rendimento da reação de esterificação foi estudado aplicando diferentes proporções molares são elas 1:3, 1:6, 1:9, 1:12 e 1:15 nas condições de 100°C por 1h carregamento de catalisador de 5% da amostra SAC25**. Conforme observado na Figura 18B, o rendimento da reação aproximadamente foi duas vezes maior quando a proporção molar variou de 1 mol para 12 mol de álcool. À medida que a razão molar ultrapassa 12 mol, não se observa mudança significativa na conversão do ácido oleico, o que pode ser atribuído ao equilíbrio entre as fases da reação. Assim, a razão molar de 1:12 foi determinada como ideal para a reação de esterificação. Ressalta-se ainda que haja espaço para uso de razões menores como 6:1 que obteve um rendimento de 88% o que não alteraria o

bom desempenho do catalisador SAC25**, diminuindo ainda mais os custos de produção por que precisaria de menos álcool para forçar a reação.

A esterificação é uma reação reversível e o excesso de álcool, a proporção estequiométrica 1:1 é comumente usada para conduzir a reação no sentido dos produtos, além de melhorar a miscibilidade da fase gordurosa com a fase do metanol. No entanto, o excesso do metanol pode não levar ao aumento do desempenho catalítico, uma vez que uma grande quantidade de álcool pode dificultar o acesso da molécula de ácido oleico aos sítios ativos acessíveis do catalisador (EZEBOR *et al.*, 2014 e ABU-JRAI *et al.*, 2017).

Considerando neste estudo o uso de catalisadores sólidos a base de carbono sulfonado e a matéria-prima o ácido oleico, uma molécula volumosa, esperava-se que a razão molar de ácido óleo/álcool necessária para impulsionar a reação na direção dos produtos fosse muito alta, como é mostrado em outros estudos similares que exigem alta proporção molar de 1:20, 1:34 1:45 (DAWODU *et al.*, 2014, NAKAJIMA e HARA, 2012 e MALINS *et al.*, 2016). Assim, com base nos dados citados, o catalisador SAC25** mostra-se superior a esses catalisadores citados na literatura ou até mesmo os comerciais.

5.2.4 Efeito do tempo e da temperatura da reação

A reação de esterificação envolve um sistema líquido-líquido-sólido, tendo como componentes o ácido oleico, o metanol e o catalisado ácido sólido baseado em biomassa residual da Amazônia. No decorrer da reação ocorre à transferência de massa entre os reagentes e os sítios ativos acessíveis presentes na superfície do catalisador. O tempo de duração desse processo influencia fortemente no consumo dos reagentes e na formação dos produtos. Como observado na Figura 18C à conversão do ácido oleico na presença da amostra SAC25** aumentou à medida que a reação progrediu no tempo de 0,25h a 3h, atingindo máxima conversão de até 93% em oleato de metila. Os demais parâmetros foram fixados em carregamento de catalisador 5%, razão molar 1:12 e temperatura de 75°C apenas. Enquanto que a reação sem catalisador permaneceu quase que inalterada, após 3h de reação o rendimento de 11% foi alcançado. Em contraste com o rendimento de 91% obtido para amostra SAC25**.

Nota-se que a partir de 2h de reação não há mais variação no rendimento porque ao longo da reação a concentração dos reagentes diminui e já não há possibilidade de formar produtos devido à dificuldade dos reagentes encontrarem os sítios catalíticos acessíveis, sendo assim o limite do equilíbrio foi atingido em apenas 2h a 75°C. Outro fator limitante do

rendimento da reação é o subproduto água, o seu acúmulo na superfície ao longo do tempo pode desativar o catalisador SAC25** devido a maior exposição do grupo sulfônico hidrofílico ao ataque da água. Apesar do material de carbono ser anfílico, assim a parte hidrofóbica é responsável por impedir a interação com a molécula de água, mas com o passar do tempo, a parte hidrofílica acaba independentemente interagindo com esta molécula por ligação de hidrogênio, levando a dissociação dos sítios ativos e desativação do catalisador (MARDHIAH *et al.*, 2017 e TAO *et al.*, 2015).

Portanto, para a temperatura de 75°C o tempo de reação otimizado é de 2h, considerado curto quando comparado com outra reação de esterificação usando catalisadores similares, que exigiam até 3h, 5h e 8h de reação em temperaturas semelhantes (GAO *et al.*, 2015, SHU *et al.*, 2010, FADHIL *et al.*, 2016).

A temperatura foi variada de 30 a 120°C na reação de esterificação. O estudo foi conduzido fixando a razão molar 1:12, carregamento de 5% de catalisador SAC25** e tempo de 1h de reação. Conforme mostrado na Figura 18D, o rendimento aumenta ao passo que a temperatura é elevada e atingi o equilíbrio com conversão de 93% a 100°C. O aumento da temperatura eleva a energia cinética das moléculas, o que aumenta a probabilidade de colisões, facilitando transferência de massa entre os reagentes e a superfície do catalisador. No entanto, temperaturas muito elevadas intensificam a evaporação do metanol, diminuindo a quantidade de moles de álcool necessária para reagir com os moles do ácido oleico, como resultado a conversão do ácido será menor (NASCIMENTO *et al.*, 2011, JIANG *et al.*, 2013, YU *et al.*, 2016). A temperatura ideal para este estudo foi de 100°C, menor quando comparada a outros trabalhos que utilizam catalisadores similares aplicado na esterificação em temperaturas muito maiores, 180 e 160°C (GAO *et al.*, 2015, DAWODU *et al.*, 2014).

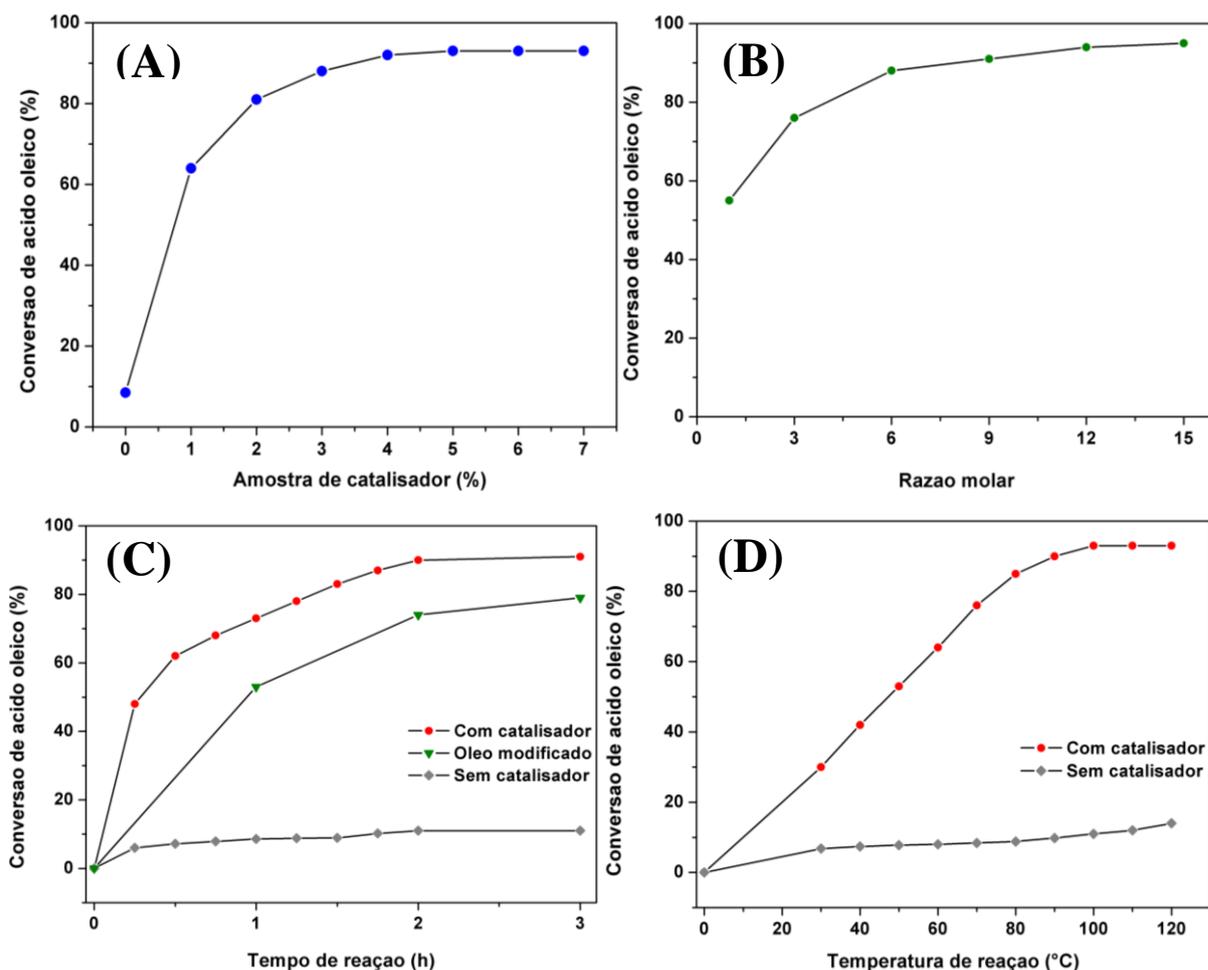


Figura 18. Influência dos parâmetros reacionais na esterificação (A) carregamento do SAC25**, (B) razão molar metanol/ácido oleico, (C) tempo da reação e (D) temperatura da reação.

5.2.5 Catalisador aplicado a esterificação do óleo de baixa qualidade

O desempenho da amostra SAC25** foi avaliado na reação de esterificação de uma mistura de óleo de soja adulterada com 20% de ácido oleico. A modificação da acidez do óleo de soja foi feita para simular uma reação na qual exista uma matéria-prima com alto teor de ácido graxo livre. Pois na reação padrão de transesterificação de óleos vegetais é preferível uma matéria-prima com teor de ácido graxo $<0,5\%$, devido a reação indesejável de saponificação, na qual aumenta o custo da produção (MBARAKA *et al.*, 2003). Assim, o pré-tratamento do óleo com elevado teor de ácido graxo livre usando um catalisador por meio da esterificação, reduziria a porcentagem de ácido graxo livre e proporcionaria a sua utilização na reação de transesterificação. Porém, a esterificação de ácidos graxos livres na mistura de

ácido graxo/triglicerídeos é bastante complicada por causa principalmente do impedimento estérico gerado pelos triglicerídeos. Isso pode impedir o acesso dos reagentes aos sítios ativos acessíveis presentes na superfície do catalisador sólido ácido. Ao analisar o mecanismo da reação de esterificação constata-se que o uso de moléculas volumosas, como os triglicerídeos causa a desativação do catalisador, devido ao bloqueio de acesso aos sítios ativos, dificultando o processo catalítico e o rendimento da reação.

Na Figura 18C exibe-se o aumento do rendimento da reação de esterificação conforme o tempo, até a máxima conversão de 80% no tempo de 3h usando a amostra SAC25**. Ou seja, mesmo com alto impedimento estérico, a atividade do catalisador ácido SAC25** foi mantida sem grandes perdas de atividade. Estes resultados são promissores quando comparado a outros catalisadores ácido sólido. Por exemplo, o catalisador Al-MCM-41 formulado por CARMO JR. *et al.*, 2009, obteve rendimento de 60% na temperatura de 180°C, tempo de 2h e razão molar 1:60. O trabalho de MBARAKA *et al.*, 2003, também avalia a performance do catalisador de sílica mesoporosa funcionalizado com ácido organossulfônico na esterificação de óleos modificados. O rendimento da reação foi de 85%, na temperatura de 85°C, no tempo de 3h e razão molar 1:20. Resultados semelhantes também são observados no trabalho de CHUNG *et al.*, 2008 com catalisadores zeolíticos. Com bases nos resultados apresentados na literatura, o catalisador de carbono sulfonado SAC25** é eficaz no processo de pré-tratamento de óleos de baixa qualidade mostrando sua promissora aplicabilidade industrial.

5.2.6 Efeito do tipo álcool na reação de esterificação

Os resultados do efeito do tamanho da cadeia do álcool na reação de esterificação são mostrados na Figura 19. Usando a amostra SAC25** verifica-se que quanto maior a cadeia do álcool menor o rendimento da reação, ou seja, para o metanol, etanol, propanol, butanol e hexanol obtiveram 93, 89, 81, 73 e 70% de rendimentos, respectivamente. Esta relação é explicada pela nucleofilicidade do álcool, pois cadeias com maior número de átomos de carbono diminua a nucleofilicidade, bem como aumenta o efeito estérico, uma vez que, à medida que o comprimento da cadeia do álcool aumenta sua capacidade de interação com o carbocátion formado pela molécula de ácido oleico torna-se mais difícil (NASCIMENTO *et al.*, 2011).

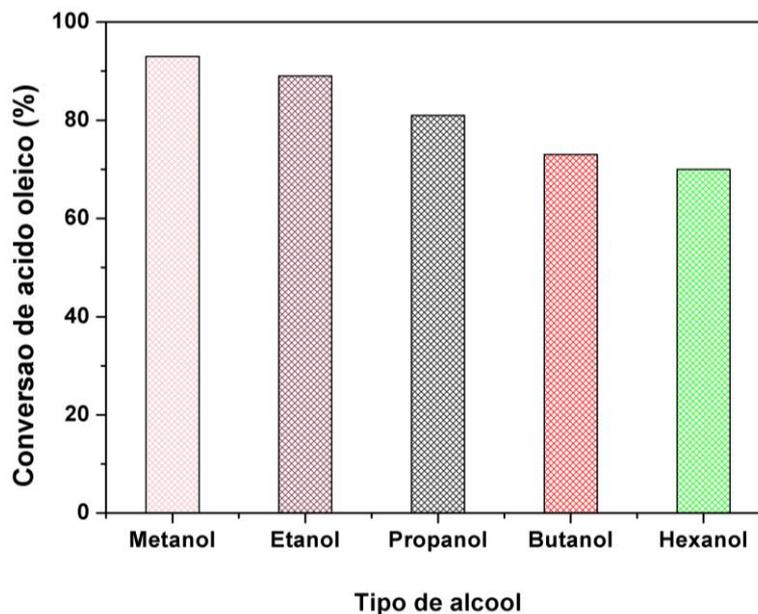


Figura 19. Efeito do tamanho da cadeia do álcool na reação de esterificação. Condições reacionais: Temperatura: 100°C; tempo: 1h; ácido oleico/álcool (1:12) e 5% de carregamento de catalisador SAC25**.

5.2.7 Reciclo do catalisador

A amostra SAC425** foi reutilizada por três ciclos de reação de esterificação sem diminuir drasticamente o valor do rendimento em oleato de metila. Conforme mostrado na Figura 20 a sua eficiência diminuiu 8% após três ciclos de reação e no quarto ciclo teve maior decréscimo em torno de 30%. Enquanto isso se observou na Tabela 3 a diminuição na quantidade de grupos sulfônicos em relação ao catalisador usado no primeiro ciclo que passou de 0,72 mmol/g para 0,36 mmol/g já no quarto ciclo de reação. De acordo com NGAOSUWAN e HARA, 2012 as principais fontes de desativação dos catalisadores na reação de esterificação são: resíduos de hidrocarbonetos na superfície do catalisador, adsorção de água, subproduto da reação e lixiviação do grupo $\text{—SO}_3\text{H}$. Portanto é aceitável que a via de desativação do catalisador foi através da lixiviação do grupo $\text{—SO}_3\text{H}$.

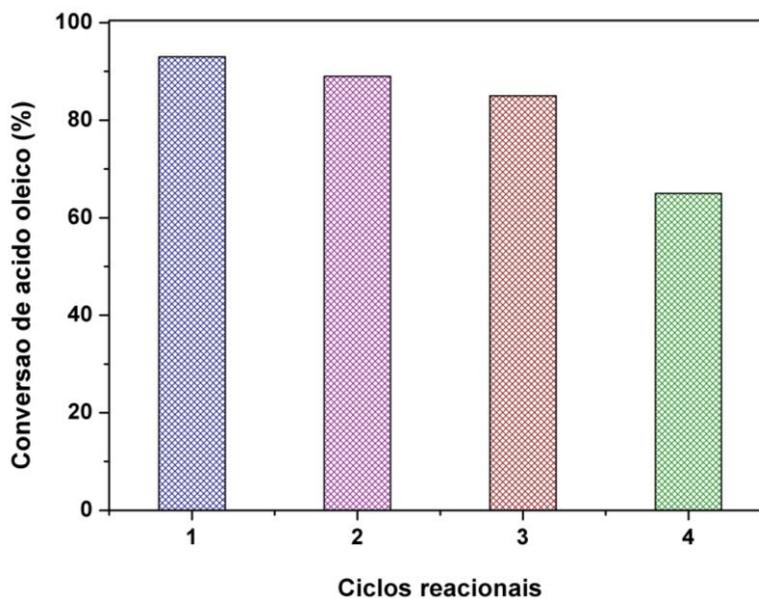


Figura 20. Reciclo do SAC425** na reação de esterificação. Condições reacionais: Temperatura: 100°C; tempo: 1h; ácido oleico/metanol (1:12) e carregamento de catalisador de 5%.

Comportamento semelhante foram observados por FRAILE *et al.*, 2014, no qual comparam o reciclo do catalisador sulfonado a 100 e 200°C e relatam que a síntese em menor temperaturas de sulfonação, apesar de apresentar altas densidades de grupos $\text{—SO}_3\text{H}$, sofrem lixiviação mais fácil devido à fraca interação entre a estrutura da biomassa e as espécies de $\text{—SO}_3\text{H}$. Embora o catalisador SAC25** tenha sido sulfonado a 25°C por 2h, ele não apresentou lixiviação acelerada, mostrando que seus grupos sulfônicos estão altamente ligados na sua estrutura. Estudos adicionais sobre a desativação do catalisador são explorados no espectro FT-IR (Figura 21). No espectro para a amostra SAC425**R, as bandas 1162 cm^{-1} (O=S=O) e 1031 cm^{-1} (—SO_3^-) foram enfraquecidas após os quatro ciclos de reação, implicando a perda sucessiva do grupo $\text{—SO}_3\text{H}$ (ZHOU *et al.*, 2016). Os catalisadores apresentaram reutilização semelhante aos outros catalisadores de carbono sulfonados derivados do bagaço, glicose e amido relatados em (HARA, 2010, LOU *et al.*, 2012 e FU *et al.*, 2012).

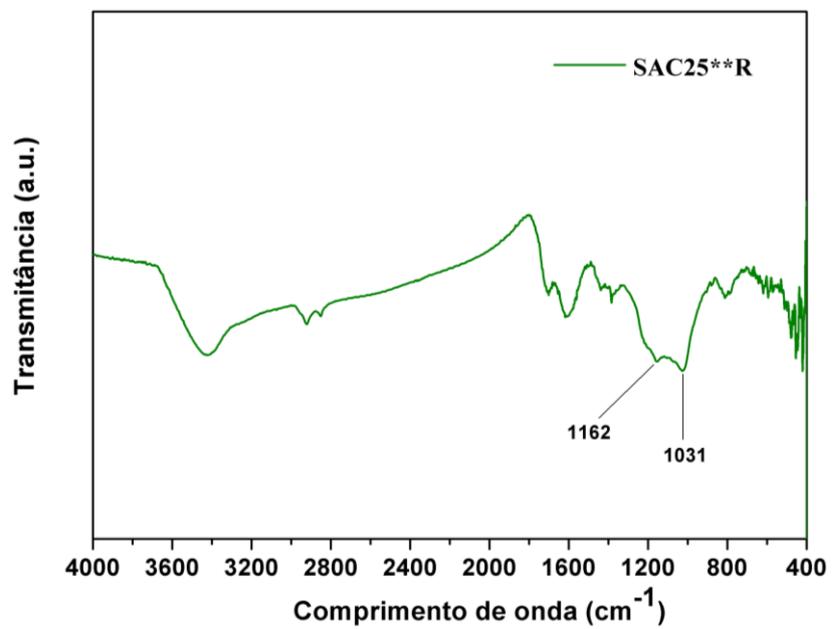


Figura 21. Espectro de FT-IR para SAC25**R após o quarto ciclo de reação.

6. CONCLUSÃO

O catalisador ácido heterogêneo derivado da biomassa residual amazônica foi preparado a partir da carbonização do caroço de Açaí, seguida de funcionalização com ácido sulfúrico concentrado a temperatura ambiente. De acordo com a caracterização de DRX e MEV o catalisador apresenta estrutura amorfa e superfície rugosa e de baixa porosidade, também confirmada pelas isotermas de adsorção/dessorção de N₂, na qual foi possível obter volume de microporos quase desprezíveis (0,02 cm³g⁻¹). A análise de TG comprovou a presença de grupos sulfônicos ancorados à superfície do catalisador e determinou que a estabilidade térmica desses grupos é em torno de 120°C, sugerindo que esse material não pode ser aplicado em reações de esterificação acima dessa temperatura limite. Os espectros de FT-IR e XPS mostraram que o grupo sulfônico está ligado a estrutura do carvão ativado pela ligação C-SO₃-H. Já pela análise da densidade dos sítios ácidos, pode-se afirmar que a força com que os grupos sulfônicos são ancorados à estrutura é governada pela temperatura de carbonização da biomassa, determinada como ideal a 400°C. Nesta temperatura o catalisador SAC25** obteve 0,72 mmol/g de grupos sulfônicos, maior quando comparado à amostra SAC25**6 com 0,20 mmol/g.

O catalisador SAC25** apresentou melhor atividade na reação de esterificação do ácido oleico e metanol chegando ao rendimento máximo de 93% em oleato de metila a 100°C por 2h, com razão molar 1:12 e 5% de catalisador. A praticidade na síntese deste catalisador é grande devido requerer baixa temperatura e curto tempo para sua fabricação. Os testes catalíticos comprovaram que a temperatura de sulfonação não interferiu o desempenho, estabilidade e reutilização do catalisador, ao contrário, ele se mostrou eficiente em substituir catalisadores ácidos sólidos sulfonados em elevadas temperaturas e ácidos homogêneos em reações de produção de ésteres, produto de grande interesse para a indústria farmacêutica, alimentícia e produção de combustível.

Portanto, ficou comprovado que a biomassa residual do caroço de Açaí é eficaz na síntese de catalisadores sólidos ácidos de baixo custo e também pode oferecer uma grande oportunidade de destinação dessa biomassa para a comunidade da Amazônia. Além disso, o catalisador tem estabilidade reacional aceitável chegando pelo menos a três ciclos de reação, sem alterar drasticamente seu rendimento. O mérito do catalisador inclui o uso de matéria-prima renovável, de baixo custo, de fácil disponibilidade, natureza hidrofóbica e hidrofílica e por fim ser sintetizado a temperatura ambiente mantendo sua estabilidade reacional durante longos ciclos de reação.

7. REFERÊNCIAS

ABDULLAH, S. H. Y. S.; 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.

ABU-JRAI, A. M.; JAMIL, F.; AL-MUHTASEB, A. H.; BAAWAIN, M.; AL-HAJ, L.; AL-HINAI, M.; AL-ABRI, M.; RAFIQ, S. Valorization of waste Date pits biomass for biodiesel production in presence of green carbon catalyst. *Energy Conversion and Management*, v. 135, p. 236–243, 2017.

BABADI, F. E.; HOSSEINI, S.; SOLTANI, S. M.; ARUOA, M. K.; SHAMIRI, A.; SAMADI, M. Sulfonated beet pulp as solid catalyst in one-step esterification of industrial palm fatty acid distillate. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 93, p. 319–327, 2016.

BAI, Y. Y.; XIAO, L. P.; SUN, R. C. Efficient hydrolyzation of cellulose in ionic liquid by novel sulfonated biomass-based catalysts. *Cellulose*, v. 21, p. 2327- 2336, 2014.

BARREIRA, R. M. Caracterização físico-química do endocarpo do açaí (*Euterpe Oleracea Mart.*) para aplicação em síntese de poliuretana. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2009.

BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, v. 32, p. 759-769, 2002.

BRUNAUER, S., EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, p. 309-319, 1938.

CARDONA, C. A.; QUINTERO, J. A.; PAZ, I. C. Production of bioethanol from the sugar cane bagasse: Status and perspectives. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 4754-60, 2010.

CARMO JR., A. C.; DE SOUZA, L. K. C.; DA COSTA, C. E. F.; LONGO, E.; ZAMIAN, J. R.; DA ROCHA FILHO, G. N. Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-4. *Fuel*, v. 88, p. 461–468, 2009.

CHUNG, K. H.; CHANG, D. R.; PARK, B. G. Removal of free fatty acid in waste frying oil by esterification with methanol on zeolite catalysts. *Bioresource Technol.*, v. 99, p. 7438–7443, 2008.

CLARK, J. H. Solid Acids for Green Chemistry. *Acc. Chem. Res.*, v. 35, p. 791-797, 2002.

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

DAWODU, F. A.; AYODELE, O.; XIN, J.; ZHANG, S.; YAN, D. Effective conversion of non-edible oil with high free fatty acid into biodiesel by sulphonated carbon catalyst. *Applied Energy*, v. 114, p. 819–826, 2014.

DE, S.; BALU, A. M.; VAN DEER WAAL, J. C.; LUQUE, R. Biomass-derived porous carbon materials: synthesis and catalytic applications. *ChemCatChem*, v. 7, p. 1608-1629, 2015.

EZEBOR, F.; KHAIRUDDEAN, M.; ABDULLAH, A. Z.; BOEY, P. L. Oil palm trunk and sugarcane bagasse derived heterogeneous acid catalysts for production of fatty acid methyl esters. *Energy*, v. 70, p. 493-503, 2014.

FADHIL, A. B.; AZIZ, A. M.; AL-TAMER, M. H. Biodiesel production from *Syzygium marianum* L. seed oil with high FFA content using sulfonated carbon catalyst for esterification and base catalyst for transesterification. *Energy Conversion and Management*, v. 108, p. 255–265, 2016.

FRAILE, J. M.; GARCÍA-BORDEJÉ, E.; PIRES, E.; ROLDÁN, L. New insights into the strength and accessibility of acid sites of sulfonated hydrothermal carbon. *Carbon*, v. 77, p. 1157-1167, 2014.

FU, P.; HU, S.; XIANG, J.; SUN, L.; SU, S.; WANG, J. Evaluation of the porous structure development of chars from pyrolysis of rice straw: Effects of pyrolysis temperature and heating rate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 98, p. 177-183, 2012.

FU, Z.; WAN, H.; HU, X.; CUI, Q.; GUAN, G. Preparation and catalytic performance of a carbon-based solid acid catalyst with high specific surface area *Reac. Kinet. Mech. Catal.*, v. 107, p. 203-213, 2012.

GAO, Z.; TANG, S.; CUI, X.; TIAN, S.; ZHANG, M. Efficient mesoporous carbon-based solid catalyst for the esterification of oleic acid. *Fuel*, v. 140, p. 669-676, 2015.

GENG, L.; YU, G.; WANG, Y.; ZHU, Y. Ph-SO₃H-modified mesoporous carbon as an efficient catalyst for the esterification of oleic. *Applied Catalysis A: General*, v. 427-428, p. 137-144, 2012.

GUO, S.; PENG, J.; LI, W.; YANG, K.; ZHANG, L.; ZHANG, S.; XIA, H. Effects of CO₂ activation on porous structures of coconut shell-based activated carbons. *Applied Surface Science*, v. 255, p. 8443–8449, 2009.

GUPTA, P.; PAUL, S. Solid acids: Green alternatives for acid catalysis. *Catalysis Today*, v. 236, p. 153-170, 2014.

HARA, M. Biomass conversion by a solid acid catalyst. *Energy Environ. Sci.*, v. 3, p. 601–607, 2010.

HARRIS, P. J. F.; LIU, Z.; SUENAGA, K. Imaging the atomic structure of activated carbon. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 20, p. 362201–362205, 2008.

JIA, R.; REN, J.; LIU, X.; LU, G.; WANG, Y. Design and synthesis of sulfonated carbons with amphiphilic properties. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 2, p. 11195- 11201, 2014.

JIANG, Y.; LU, J.; SUN, K.; MA, L.; DING, J. Esterification of oleic acid with ethanol catalyzed by sulfonated cation exchange resin: Experimental and kinetic studies. *Energy Conversion and Management*, v. 76, p. 980–985, 2013.

JOO, S. H.; CHOI, S. J.; OH, I.; KWAK, J.; LIU, Z.; TERASAKI, O.; RYOO, R. Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles. *Nature*, v. 412, p. 169–172, 2001.

KONWAR, L. J.; BORO, J.; DEKA, D. Review on latest developments in biodiesel production using carbon-based catalysts. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 29, p. 546-564, 2014.

KONWAR, L. J.; MAKI-ARVELA, P.; THAKUR, A. J.; KUMAR.; MIKKOLA, J. Sulfonated carbon as a new, reusable heterogeneous catalyst for one-pot synthesis of acetone soluble cellulose acetate, *RSC Adv.*, v. 6, p. 8829–8837, 2016.

KRUK, M.; JARONIEC, M. Gas Adsorption Characterization of Ordered Organic–Inorganic Nanocomposite Materials. *Chemistry of Materials*, v. 13, p. 3169-3183, 2001.

LIU, F.; HUANG, K.; ZHENG, A.; XIAO, F-S.; DAI, S. Hydrophobic solid acids and their catalytic applications in green and sustainable chemistry. *ACS Catalysis*, v. 8, p. 372-391, 2018.

LIU, T.; LI, Z.; LI, W.; SHI, C.; WANG, Y. Preparation and characterization of biomass carbon-based solid acid catalyst for the esterification of oleic acid with metanol. *Bioresource Technology*, v. 133, p. 618–621, 2013.

LIU, W.; TIAN, K.; JIANG, H.; YU, H. Facile synthesis of highly efficient and recyclable magnetic solid acid from biomass waste. *Scientific Reports*, v. 3, p. 2419, 2013.

LIU, X.; ZHANG, L.; SUN, W.; ZHANG, M.; YU, S. One-step preparation of sulfonated carbon-based solid acid from distillers' grain for esterification. *Research on Chemical Intermediate*, v. 43, p. 5917–5932, 2017.

LOKMAN, I. M.; RASHID, U.; YUNUS, R.; TAUFIQ-YAP, Y. H. Carbohydrate-derived Solid Acid Catalysts for Biodiesel Production from Low-Cost Feedstocks: A Review. *Catalysis Reviews Science and Engineering*, v. 56, p. 187–219, 2014.

LOU, W. Y.; GUO, Q.; CHEN, W. J.; ZONG, M. H.; WU, H.; SMITH, T. J. A highly active bagasse-derived solid acid catalyst with properties suitable for production of biodiesel. *ChemSusChem*, v. 5, p. 1533-1541, 2012.

LOU, W.; ZONG, M.; DUAN, Z. Efficient production of biodiesel from high free fatty acid-containing waste oils using various carbohydrate-derived solid acid catalysts. *Bioresource Technol.*, v. 99, p. 8752–8758, 2008.

MACI-AGULL, J. A.; SEVILLA, M.; DIEZ, M. A.; FUERTES, A. B. Synthesis of carbon-based solid acid microspheres and their application to the production of biodiesel. *ChemSusChem*, v. 3, p. 1352–1354, 2010.

MALINS, K.; BRINKS, J.; KAMPARS, V.; MALINA, I. Esterification of rapeseed oil fatty acids using a carbon-based heterogeneous acid catalyst derived from cellulose. *Applied Catalysis A: General*, v. 519, p. 99-106, 2016.

MAR, W. W.; SOMSOOK, E. Sulfonic-Functionalized Carbon Catalyst for Esterification of High Free Fatty Acid. *Procedia Engineering*, v. 32, p. 212-218, 2012.

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.

MBARAKA, I. K.; RADU, D. R.; LIN, V. S. Y.; SHANKS, B. H. Organosulfonic acid-functionalized mesoporous silicas for the esterification of fatty acid. *Journal of Catalysis*, v. 219, p. 329–336, 2003.

NAKAJIMA, K.; HARA, M. Amorphous Carbon with SO₃H Groups as a Solid Brønsted Acid Catalyst. *ACS Catalysis*, v. 2, p. 1296–1304, 2012.

NASCIMENTO, L. A. S.; ANGÉLICA, R. S.; COSTA, C. E. F.; ZAMIAN, J. R.; ROCHA FILHO, G. N. Conversion of waste produced by the deodorization of palm oil as feedstock for the production of biodiesel using a catalyst prepared from waste material. *Bioresour. Technol.*, vol, 102, p. 8314–8317, 2011.

NGAOSUWAN, K.; GOODWIN JR., J. G.; PRASERTDHAM, P. A green sulfonated carbon-based catalyst derived from coffee residue for esterification. *Renewable Energy*, v. 86, p. 262-269, 2016.

OKAMURA, M.; TAKAGAKI, A.; TODA, M.; KONDO, J. N.; DOMEN, K.; TATSUMI, T.; HARA, M.; HAYASHI, S. Acid-Catalyzed Reactions on Flexible Polycyclic Aromatic Carbon in Amorphous Carbon. *Chemistry of Materials*, v. 18, p. 3039-3045, 2006.

PANG, J.; WANG, A.; ZHENG, M.; ZHANG, T. Hydrolysis of cellulose into glucose over carbons sulfonated at elevated temperatures. *Chemistry Commun.*, v. 46, p. 6935–6937, 2010.

PISCOPO, C. G. Supported sulfonic acids: solid catalysts for batch and continuous-flow synthetic processes. *ChemistryOpen*, v. 4, p. 383 –388, 2015.

RAFI, J. M.; RAJASHEKAR, A.; SRINIVAS, M.; RAO, B. V. S. K., PRASAD, R. B. N.; LINGAIAH N. Esterification of glycerol over a solid acid biochar catalyst derived from waste biomass. *RSC Advances*, v. 5, p. 44550-44556, 2015.

RAMOS, M. S. Obtenção de carvões ativados a partir de resíduos industriais e agrícolas. Tese (Doutorado em ciências) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.

RECH, A. L. Biossorção de íons metálicos utilizando caroço de Açaí (*Euterpe Oleracea Mart.*) como adsorvente alternativo. Tese (Doutorado em agronomia) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Marechal Cândido Rondon, 2014.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*, v. 36, p. 159-175, 1998.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MARSH, H. Activated Carbon. Elsevier Ltd, 2006.

ROGEZ, H. Açaí: preparo, composição e melhoramento da conservação. Belém: Editora da Universidade Federal do Pará, 315p, 2000.

SANTOS, E. M.; TEIXEIRA, A. P. D. C.; DA SILVA, F.G.; CIBAKA, T.E.; ARAÚJO, M.H.; OLIVEIRA, W.X.C.; MEDEIROS, F.; BRASIL, A.N.; DE OLIVEIRA, L.S.; LAGO,

R.M.; New heterogeneous catalyst for the esterification of fatty acid produced by surface aromatization/sulfonation of oilseed cake. *Fuel*, v. 150, p. 408-414, 2015.

SANTOS, R. E. J. Estudo experimental de um reator de gaseificação em um leito fixo de Açaí. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

SERP, P.; FIGUEIREDO, J. L. *Carbon Materials for Catalysis*. Wiley, 2009

SHAGUFTA; AHMAD, I.; DHAR, R. Sulfonic Acid-Functionalized Solid Acid Catalyst in Esterification and Transesterification Reactions. *Catal. Surv. Asia*, v. 21, p. 53–69, 2017.

SHU, Q.; GAO, J.; NAWAZ, Z.; LIAO, Y.; WANG, D.; WANG, J. Synthesis of biodiesel from waste vegetable oil with large amounts of free fatty acids using a carbon-based solid acid catalyst. *Appl Energy*, v. 87, p. 2589–2596, 2010.

SING, K. S W. Reporting physisorption data for gas/solid systems – with special reference to the determination of surface area and porosity. *International Union of pure and applied chemistry*, 2201-2218, 1982.

SOUZA, L. K.C. Produção de carvão mesoporoso baseado em resina fenólica e carvão microporoso a partir do caroço do açaí e sua aplicação na captura de CO₂. Tese (Doutorado em química Inorgânica) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2014.

STEIN, A.; WANG, Z.; FIERKE, M. A. Functionalization of porous carbon materials with designed pore architecture. *Adv. Mater.*, v. 21, p. 265–293, 2009.

SUGANUMA, S.; NAKAJIMA, K.; KITANO, M.; KATO, H.; TAMURA, A.; KONDO, H.; YANAGAWA, S.; HAYASHI, S.; HARA, M. SO₃H-bearing mesoporous carbon with highly selective catalysis: A Reviews. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 143, p. 443–450, 2011.

SUN, Y.; HU, J.; AN, S.; ZHANG, Q.; GUO, Y.; SONG, D.; SHANG, Q. Selective esterification of glycerol with acetic acid or lauric acid over rod-like carbon-based sulfonic acid functionalized ionic liquids. *Fuel*, v. 207, p. 136–145, 2017.

TAO, M-L.; GUAN, H-Y.; WANG, X-H.; LIU, Y-C.; LOUH, R-F. Fabrication of sulfonated carbon catalyst from biomass waste and its use for glycerol esterification. *Fuel Process Technol.*, v. 138, p. 355–360, 2015.

WANG, C.; GUI, X.; YUN, Z. Esterification of lauric and oleic acids with methanol over oxidized and sulfonated activated carbon catalyst. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, v. 113, p. 211-223, 2014.

WANG, D.; LI, F.; LIU, M.; LU, G. Q.; CHENG, H.-M. 3 D Aperiodic Hierarchical Porous Graphitic Carbon Material for High-Rate Electrochemical Capacitive Energy Storage. *Angew. Chem.*, v., 120, p. 379-382, 2008.

WANG, Y.; WANG, D.; TAN, M.; JIANG, B.; ZHENG, J.; TSUBAKI, N.; WU, M. Monodispersed hollow SO₃H - functionalized carbon/silica as efficient solid acid catalyst for esterification of oleic acid. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 7, p. 26767–26775, 2015.

YANG, K.; PENG, J.; SRINIVASAKANNAN, C.; ZHANG, L.; XIA, H.; DUAN, X., Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating, *Bioresource Technology*, v. 101, p. 6163–6169, 2010.

YU, H.; NIU, S.; LU, C.; LI, J.; YANG, Y. Preparation and esterification performance of sulfonated coal-based heterogeneous acid catalyst for methyl oleate production. *Energy Conversion Management*, v. 126, p. 488–496, 2016.

ZENG, D.; ZHANG, Q.; CHEN, S.; LIU, S.; WANG, G. Synthesis porous carbon-based solid acid from rice husk for esterification of fatty acids. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 219, p. 54-58, 2016.

ZHANG, M.; SUN, A.; MENG, Y.; WANG, L.; JIANG, H.; LI, G. 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, p. 61–67, 2015.

ZHANG, J.; CHEN, S.; YANG, R.; YAN Y. Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyst. *Fuel*, v. 89, p. 2939-2944, 2010

ZHAO, K.; LIU, S.; LI, K.; HU, Z.; YUAN, Y.; YAN, L.; GUO, H. Fabrication of $-SO_3H$ functionalized aromatic carbon microspheres directly from waste *Camellia oleifera* shells and their application on heterogeneous acid catalysis. *Molecular Catalysis*, v. 433, p. 193-201, 2017.

ZHAO, X.; XU, J.; WANG, A.; ZHANG, T. Porous carbon in catalytic transformation of cellulose. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 36, p. 1419–1427, 2015.

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.

ZONG, M-H.; DUAN, Z-Q.; LOU, W-Y.; SMITH, T. J.; WU, H. Preparation of a sugar catalyst and its use for highly efficient production of biodiesel. *Green Chemistry*, v. 9, p. 434–437, 2007.