Catalisador sulfonado de carvão obtido a partir da casca de murumuru para a esterificação de resíduo da desodorização do óleo de Palma

Maitê T. B. Campos1\*, Erley S. da Costa1, Larissa C. P. Gatti1, Ana A. F. da Costa1, Fabíola F. Costa1, Carlos E. F da Costa1, Geraldo N. R. Filho1, Luís A. S. do Nascimento1.

1Laboratório de Óleos da Amazônia, Universidade Federal do Pará.

\*mtbcampos16@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO - O murumuru é uma fruta com grande relevância, principalmente para a indústria cosmética, pelos seus ótimos princípios ativos. A polpa e as amêndoas do murumuru são utilizadas, no entanto, as cascas do caroço são tratadas como resíduo. Assim, essas cascas têm potencial para a síntese carvões ácidos, os quais podem ser aplicados em reações de esterificação na produção de biodiesel. Nesse contexto, o biocarvão das cascas de murumuru foi sulfonado com ácido sulfúrico concentrado para atuar como catalisador na esterificação do Destilado da Desodorização do Óleo de Palma (DDOP), um resíduo do processo de refino do óleo palma, que contém grande quantidade de ácidos graxos livres. A análise de EDS do catalisador mostra a presença de 5% de enxofre, atribuído à presença de grupos sulfônicos no material. Na razão molar de 1:10 (DDOP/metanol) houve uma conversão média de aproximadamente 65% dos ácidos graxos livres. Mais testes são necessários para caracterizar o catalisador, assim como avaliar outras condições reacionais a fim de obter maiores valores de conversão. Apesar disso, esses resultados são bons indicativos do seu potencial catalítico.

*Palavras-chave: cascas de murumuru, biocarvão, catalisador, esterificação, DDOP.*

ABSTRACT – Murumuru is a fruit of significant importance, particularly in the cosmetic industry, due to its beneficial active components. The pulp and kernels of the murumuru fruit are utilized, while the seed husks are considered as waste. Consequently, these husks hold potential for the synthesis of acidic chars, which can be employed in esterification reactions for biodiesel production. In this context, murumuru husk biochar was sulfonated using concentrated sulfuric acid to serve as a catalyst in the esterification of Palm Oil Deodorization Distillate (DDOP), a residue from the palm oil refining process containing a substantial amount of free fatty acids. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) analysis of the catalyst reveals the presence of 5% sulfur, attributed to sulfonic groups in the material. Under a molar ratio of 1:10 (DDOP/methanol), an average conversion of approximately 65% of the free fatty acids was achieved. Further tests are necessary to characterize the catalyst, as well as to assess other reaction conditions to achieve higher conversion yields. Nevertheless, these results provide promising indications of its catalytic potential.

*Keywords: husks of murumuru, biochar, catalyst, esterification, DDOP.*

## Introdução

O murumuru é um fruto nativo da região amazônica e seu valor comercial está relacionado, principalmente, à manteiga extraída das amêndoas contidas nos caroços para aplicação na indústria cosmética (1). As cascas representam pouco mais da metade do peso dos caroços de murumuru e, após a retirada das amêndoas, se tornam um rejeito agroindustrial (2).

Biomassas lignocelulósicas residuais como precursoras de catalisadores ácidos já são amplamente utilizadas na literatura e, além reduzirem os custos da síntese, podem apresentar características benéficas oriundas do carvão, como uma boa estabilidade térmica, alta porosidade e elevada área superficial (3).

O Destilado da Desodorização do Óleo de Palma (DDOP) é um subproduto gerado durante o processo de refino do óleo de palma e, por ainda conter cerca de 84 % de ácidos graxos livres (AGL), pode ser aplicado em reações de esterificação para a obtenção de biodiesel (4).

O presente trabalho visa utilizar dois resíduos agroindustriais, as cascas do caroço de murumuru e o DDOP, e aplicá-los em uma reação para gerar um produto de valor agregado, o biodiesel.

## Experimental

*Preparo do catalisador*

O preparo do catalisador seguiu o descrito em Corrêa e colaboradores (3). As cascas de murumuru foram trituradas e passaram por uma peneira de 35 mesh. O processo de carbonização ocorreu em forno tubular a uma temperatura de 600 ºC, por 1 hora, sob taxa de aquecimento de 10 ºC min-1 e fluxo de N2 de 80 mL min-1.

O biocarvão obtido foi sulfonado em sistema de refluxo, com ácido sulfúrico concentrado a uma razão de 1:10 m/v (biocarvão/ácido), durante 4 horas e sob uma temperatura de 200 ºC. Após esse processo, o conteúdo foi diluído em 1 L de água destilada, de maneira a diminuir os riscos, para passar pelo processo de filtragem à vácuo. O biocarvão foi lavado com água destilada até a água de lavagem se encontrar em pH próximo de 7 e seco em estufa a 110 ºC.

*Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS).*

As análises por EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) foram realizadas empregando-se um detector Oxford X-act e software Oxford AZtecOne.

*Processo de esterificação*

A esterificação de DDOP foi realizada em um reator de bancada Parr 4848, na razão molar de 1:10 (DDOP/metanol), a uma temperatura de 90ºC, durante 1h30 e utilizando 5% de catalisador previamente seco na estufa por 1 hora a 130 ºC. Após as reações, o produto foi filtrado para a separação do catalisador e aquecido até 105 ºC para a evaporação do álcool e da água.

As reações foram realizadas em triplicata e a porcentagem de conversão de ácidos graxos livres foi calculada a partir dos resultados de índice de acidez das amostras, também realizado em triplicata. A conversão foi calculada de acordo com a seguinte equação:

$$\%Conversão= \left(1-\frac{IA\_{f}}{IA\_{i}}\right)x100$$

Onde $IA\_{f}$ representa o índice de acidez final e $IA\_{i}$ o índice de acidez inicial.

## Resultados e Discussão

*Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)*

Os resultados da análise de EDS das amostras de biocarvão e do catalisador podem ser visualizadas na tabela 1. O biocarvão apresentou resultados característicos de materiais carbonáceos, com 87% de carbono, resultante do processo de pirólise, e outros elementos comuns para esse tipo de material.

**Tabela 1.** Composição elementar dos principais elementos presentes nas amostras.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Amostra** | **C** | **O** | **Si** | **Fe** | **Ca** | **S** |
| **Biocarvão** | 87,0 | 12,3 | 0.3 | 0,3 | 0,1 | --- |
| **Catalisador** | 68,6 | 25,1 | 0,3 | 0,2 | 0,4 | 5,1 |
| Outros elementos não listados na tabela foram encontrados, no entanto se encontram em concentrações inferiores que 0,5%. |

Na análise da composição elementar do catalisador é possível verificar a presença de enxofre e um aumento na concentração de oxigênio, ambos os eventos podem ser atribuídos, respectivamente, ao ancoramento de grupos sulfônicos e grupos carboxílicos gerados após a sulfonação.

*Conversão de ácidos graxos livres*

Os resultados das conversões de cada reação da triplicata, bem como a média das conversões, estão descritos na tabela 2 e mostra que a conversão média de ácidos graxos livres foi de aproximadamente 65%. O presente trabalho foi desenvolvido seguindo protocolos de esterificação visando um baixo gasto de reagentes e boas taxas de conversão, no entanto, segundo de Oliveira e colaboradores (4) o excesso de álcool é importante para possibilitar a formação dos ésteres e evitar a hidrólise. E, no estudo realizado sobre as condições de esterificação de DDOP, concluiu que a razão molar ideal para esse tipo de reação é de 1:30.

**Tabela 2.** Conversão de ácidos graxos livres a partir da acidez encontrada em cada reação.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Reação | Conversão (%) | Conversão média (%) |
| 1 | 66,0713 | 64,99 |
| 2 | 63,0819 |
| 3 | 65,8449 |

## Conclusões

Os resultados de EDS indicam a presença de grupos sulfônicos no catalisador e a reação de esterificação teve a conversão de 65% de DDOP em éster, tornando esse catalisador um material promissor em reações de esterificação de DDOP.

Mais caracterizações do catalisador e testes adicionais com variações de parâmetros como temperatura, razão molar dos reagentes e tempo reacional são necessários para obter maiores conversões, bem como testes de reuso para avaliar a atuação como catalisador heterogêneo em repetidos ciclos reacionais.

## Agradecimentos

À CAPES, FAPESPA, BASA, LAPAC, PPGBIOTEC e à Universidade Federal do Pará.

## Referências

1. V.S. Bezerra; L.F. Damasceno. Espécies Oleaginosas Nativas da Região Norte - Astrocaryum murumuru. Em: Espécies Nativas da Flora Brasileira de Valor Econômico Atual ou Potencial – Plantas para o Futuro – Região Norte. L. Coradin; J. Camillo; I.C.G Vieira; Ed. Brasília, DF: MMA, **2022**. Série Biodiversidade. Vol. 53, 1125-1136.
2. M. T. B. Campos, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Pará, **2023**.
3. A. P. Corrêa *et al*. RSC Advances. **2020**, 10, 20245–20256.
4. A. de N. de Oliveira *et al*. Catalysts. **2021**, 11 (5), 604.