Catalisador sulfonado de carvão obtido a partir da casca de bacuri para a esterificação de Ácido Oleico

Erley S. da Costa1\*, Maitê T. B. Campos1, Nathalia L. Moraes1, Deborah T. de Oliveira1, Alex de N. de Oliveira2, Patrícia T. S. da. Luz3, 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.

2Universidade Federal do Amapá.

3Instituto Federal do Pará.

\*Erleysdacosta@gmail.com

Resumo/Abstract (Helvética, tam. 12)

RESUMO - O Bacuri (*Platonia insignis*) é uma fruta originária da região amazônica, conhecida não apenas por seu sabor único e características nutricionais, mas também por suas propriedades promissoras em diferentes aplicações. As cascas do bacuri, que frequentemente são tratadas como resíduo, podem ser convertidas em carvões ácidos que podem ser aplicados em reações de esterificação. Nesse contexto, o carvão das cascas de bacuri foi sulfonado com ácido sulfúrico concentrado para atuar como catalisador na esterificação do Ácido Oleico, produzindo biodiesel. O catalisador apresentou acidez superficial 9,3 mmol H+ g-1, indicando a presença dos grupos ácidos. Na razão molar de 1:10 (Ácido oleico/metanol) houve conversão de aproximadamente 91% dos ácidos graxos livres. Mais caracterizações do catalisador e replicatas dos testes catalíticos são necessárias avaliar o catalisador, no entanto, os resultados já obtidos são bons indicativos do seu potencial em reações de esterificação.

*Palavras-chave: cascas de bacuri, biocarvão, catalisador, esterificação, Ácido oleico*.

ABSTRACT - The Bacuri (*Platonia insignis*) is a fruit native to the Amazon region, recognized not only for its distinctive flavor and nutritional characteristics but also for its promising properties in various applications. Bacuri peels, often treated as waste, can be converted into acidic charcoals suitable for esterification reactions. In this context, bacuri peel charcoal was sulfonated using concentrated sulfuric acid to act as a catalyst in the esterification of Oleic Acid, resulting in biodiesel production. The catalyst exhibited a surface acidity of 9.3 mmol H+ g-1, indicating the presence of acidic groups. At a molar ratio of 1:10 (Oleic acid/methanol), approximately 91% conversion of free fatty acids was achieved. Further catalyst characterizations and replication of catalytic tests are necessary for assessment. However, the obtained results already provide promising indications of its potential in esterification reactions.

*Keywords: bacuri peel, biochar, catalyst, esterification, oleic acid.*

## Introdução

A utilização de biomateriais como catalisadores para produção de biocombustíveis tem ganhado destaque, com a casca do Bacuri (*Platonia insignis*) surgindo como matéria-prima promissora (1). A rica biodiversidade da região amazônica, incluindo o Bacuri, oferece oportunidades para inovação (2).

 A produção de Bacuri é tradicional, mas a crescente demanda exige alternativas como o cultivo de pomares (3). Os estados do Pará e Maranhão se destacam na produção, porém, apenas uma fração do fruto é aproveitada (4). A reutilização das cascas como suporte para catalisadores heterogêneos apresenta uma solução para o excedente de resíduos.

A utilização de carvão ativado como suporte catalítico é uma abordagem conhecida, oferecendo alta área superficial e baixo custo (5). A funcionalização com ácido sulfúrico permite a ancoragem da fase ativa necessária para reações catalíticas eficazes (6). A aplicação prática dessa abordagem reside na produção de biodiesel, um combustível renovável e sustentável (7). Esses catalisadores podem impulsionar a síntese de biocombustíveis e outros compostos industriais valiosos.

## Experimental

*Preparo do catalisador*

O preparo do catalisador seguiu o descrito em Corrêa e colaboradores (8). As cascas de Bacuri foram trituradas e passaram por uma peneira de 35 mesh. O processo de carbonização ocorreu em forno tubular com etapas de aquecimento de 115 ºC por 30min, 360°C por 30min e 500°C por 1h, 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.

*Acidez superficial*

A metodologia de acidez superficial utilizada neste trabalho seguiu o descrito por Corrêa e colaboradores (8).

*Processo de esterificação*

A esterificação de Ácido Oleico foi realizada em um reator de bancada Parr 4848, na razão molar de 1:10 (ácido oleico/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

*Acidez superficial*

O resultado de acidez superficial do carvão de bacuri mostrou índices de 1,8 mmol H+ g**-**1. Já no catalisador, os índices de acidez superficiais encontrados foram de 9,3 mmol H+ g**-**1 um valor maior que a acidez do carvão, indicando que a sulfonação de fato ocorreu. Quando comparado com outros trabalhos da mesma área se mostra superior, como a de Corrêa e colaboradores (10) que encontraram valores de 4,19 mmol H+ g**-**1 para carvões sulfonados com ácido sulfúrico concentrado.

*Testes catalíticos*

**Tabela 1.** Conversão em ésteres de cada reação.

|  |  |
| --- | --- |
|  | Conversão (%) |
| Branco | 4,1 |
| catalisador | 91,7 |

Os resultados das conversões estão descritos na tabela 1 e mostram que a maior conversão de ácidos graxos livres foi de aproximadamente 91%. O presente trabalho foi desenvolvido seguindo protocolos de esterificação visando um baixo gasto de reagentes e boas taxas de conversão para os dois tipos de catalizadores utilizados, Oliveira e colaboradores (5) o excesso de álcool é importante para possibilitar a formação dos ésteres e evitar a hidrólise.

## Conclusões

Os resultados de acidez superficial indicam o aumento presença de grupos sulfônicos no catalisador e a reação de esterificação teve a conversão de 91% de ácido oleico em éster, tornando esse catalisador um material promissor em reações de esterificação de ácido oleico.

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

## Agradecimentos

À CAPES, FAPESPA, BASA, LAPAC, Faculdade de Química e à Universidade Federal do Pará.

## Referências

1. CARVALHO, J. E. U.; NASCIMENTO, W. M. O. Platonia insignis. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura (IICA). Buenos Aires: PROCISUR, 2017.
2. Homma, A.; Carvalho, J. E. U.; Menezes, A. J. E. A. Bacuri: fruta amazônica em ascensão. Ciência Hoje, v. 46, n. 271, p. 40-45, 2010..
3. HOMMA, A. K. O.; DE MENEZES, A. J. E. A.; DE CARVALHO, J. E. U. Manejando a planta e o homem: os bacurizeiros do nordeste paraense e da ilha de marajó. In: Roça sem fogo: da tradição das queimadas à agricultura sustentável na Amazônia. Brasília, DF, 2020. v. 2, p. 157–167.
4. IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Censo Agropecuário 2017
5. MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Activated Carbon. 1. ed. Amsterdam: Elsevier Science, 2006.
6. COSTA, P. P. K. G. Catalisadores químicos utilizados na síntese de biodiesel. Embrapa, v. 07, p. 26, 2011.
7. SILVA, Luis Carlos Matos. Processo de Produção de Biodiesel e Análise de Parâmetros de Qualidade. 67 f. Dissertação (Mestrado em Energias Renováveis e Eficiência Energética), Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, 2014.
8. A. P. Corrêa et al. RSC Advances. 2020, 10, 20245–20256.
9. A. de N. de Oliveira et al. Catalysts. 2021, 11 (5), 604.