



PRODUÇÃO DE ÉSTERES A PARTIR DE SUBPRODUTOS AGROINDUSTRIAIS DA REGIÃO AMAZÔNICA UTILIZANDO CATALISADORES DE BIOMASSAS RESIDUAIS AMAZÔNICAS

Andrecila A. Martel¹, Joel Estevão de Melo Diniz², Linéia Soares da Silva³, Alex de Nazaré de Oliveira⁴

Universidade Federal do Amapá - Rod. Josmar Chaves Pinto, km 02 - Jardim Marco Zero E-mail
correspondente: andrecilamartel10@gmail.com

Palavras-Chave: Esterificação, biocarvão sulfonado, catálise heterogênea ácida, resíduos, amazônicos

Introdução

A região amazônica, rica em biodiversidade, gera um grande volume de subprodutos agroindustriais, como caroços de açaí e urucum, casca de abacate e dentre outros resíduos agroflorestais, que frequentemente são descartados inadequadamente, causando impactos ambientais e desperdício de matérias-primas valiosas (Ribeiro et al, 2024). Paralelamente, o uso de catalisadores homogêneos em reações químicas, embora eficiente pela facilidade de acesso aos sítios ativos, apresenta desvantagens significativas, como a geração de efluentes tóxicos e a dificuldade de recuperação do catalisador. Por outro lado, catalisadores sólidos convencionais demandam processos caros, envolvendo nanotecnologia e metais nobres como lantânio, ouro e nióbio. No entanto, a produção de catalisadores sulfonados a partir de resíduos agroindustriais, permite a valorização de materiais descartados, promovendo uma economia circular e reduzindo os impactos ambientais (Lobo et al. 2025).

Nesse contexto, o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos a partir de biomassa residual surge como uma alternativa promissora, alinhada aos princípios da Química Verde. Esses materiais são de baixo custo, menos ofensivos ao meio ambiente, podem ser recuperados ao final do processo e atuam em reações específicas com eficiência comparável ou superior. Este trabalho tem como objetivo geral desenvolver e otimizar um processo sustentável e de baixo custo para a produção de ésteres (biocombustíveis) a partir de subprodutos agroindustriais amazônicos,

utilizando catalisadores heterogêneos sintetizados a partir de biomassas residuais, como cascas e caroços. A pesquisa justifica-se pela necessidade de valorização da biodiversidade local, redução de passivos ambientais e geração de tecnologia social e economicamente viável para a região.

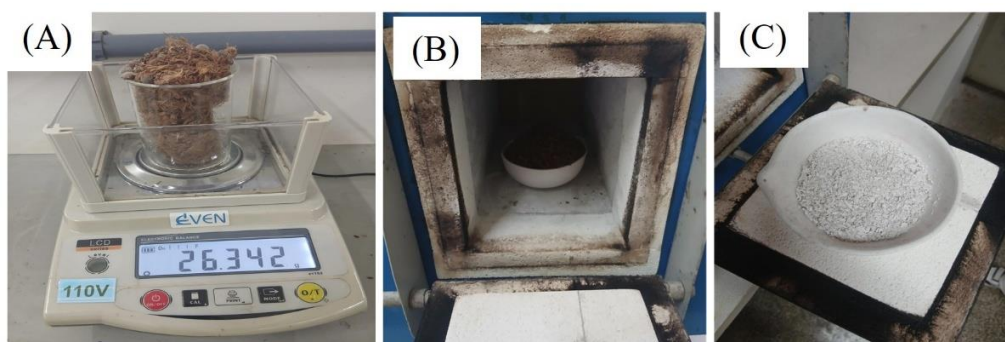
Material e Métodos

O estudo foi conduzido em duas fases sequenciais utilizando subprodutos agroindustriais (semente de açaí - SAÇ, semente de urucum - AUR e casca de abacate - CAB) coletados em Macapá-AP. As análises foram realizadas em triplicata, com resultados expressos em média $\pm$ desvio padrão.

Fase 1: Obtenção e Funcionalização dos Catalisadores

As biomassas foram secas (100 °C por 24 h), trituradas, peneiradas (malha 0,5 mm) e calcinadas a 500 °C por 2 h (adaptado de Corrêa et al., 2023) para a obtenção dos biocarvões (BCSAÇ, BCSUR e BCCAB) (**Figura 1**). Após a determinação do rendimento em massa, os materiais foram pulverizados em almofariz.

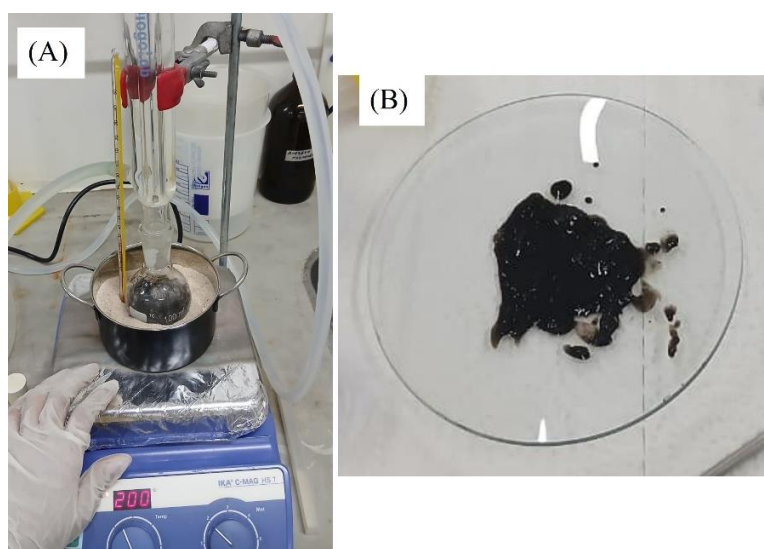
Figura 1 – Etapas da preparação dos biocarvões precursores: (A) pesagem da biomassa; (B) calcinação em forno mufla a 500 °C; (C) biocarvão resultante após o tratamento térmico. Fonte: Autora (2026).



A sulfonação seguiu a proporção sólido-ácido de 1:10 (1,0 g de biocarvão para 10 mL de H₂SO₄ concentrado) sob refluxo e agitação constante a 120 °C por 2 h. Por se tratar de um procedimento crítico envolvendo reagente altamente corrosivo sob aquecimento, a etapa de sulfonação foi conduzida estritamente em capela de exaustão de gases, utilizando equipamentos de proteção individual (EPIs) adequados e com neutralização controlada dos efluentes de lavagem. A mistura foi resfriada, diluída em água deionizada, filtrada a vácuo, lavada até pH neutro e seca (120 °C por 24 h), gerando os catalisadores sulfonados: BCSAÇ-S, BCSUR-S e BCCAB-S (**Figura 2**).

Figura 2 – Etapas da preparação do biocarvão sulfonado: (A) a sulfonação em sistema de refluxo; (B) o Biocarvão sulfonado a filtração.

Fonte: Autora (2026).



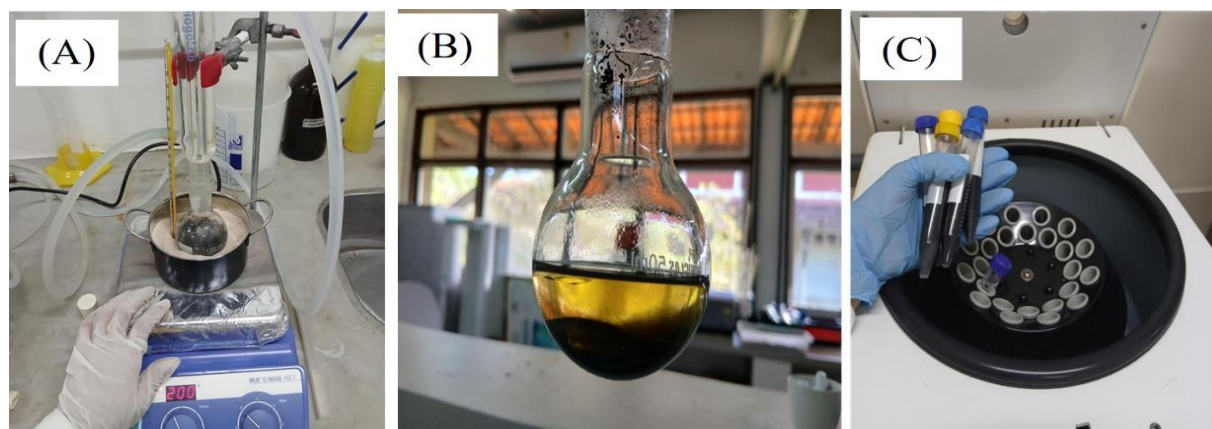
Fase 2: Testes Catalíticos de Esterificação

Os ensaios foram realizados sob refluxo utilizando ácido oleico (AO) e etanol (EtOH) na proporção molar 1:30, com 10% m/m de catalisador (previamente ativado a 130 °C por 2 h). A reação ocorreu a 140 °C em banho de óleo com agitação magnética (500 rpm) por 2 h (**Figura 3**).

Após o processo, a mistura foi centrifugada (3.500 rpm por 15 min) para separação do catalisador, e a fase líquida foi seca em estufa (100 °C) para evaporação do solvente residual. O catalisador recuperado foi lavado com EtOH para remoção de compostos adsorvidos.

A conversão de AO em ésteres etílicos (FAEEs) foi determinada via índice de acidez por titulação com NaOH 0,1 mol L⁻¹ e fenolftaleína. Para fins comparativos, foram realizados testes-controle utilizando apenas os biocarvões sem funcionalização (suportes) e o sistema reacional sem catalisador (AO + EtOH) (Corrêa et al., 2020).

Figura 3 - Processo experimental dos testes catalíticos de esterificação: (A) reação de esterificação em sistema de refluxo; (B) produto líquido obtido pós-reação; (C) separação do catalisador por centrifugação. Fonte: Autora (2026).



Resultados e Discussão

O processo de pirólise/calcinação a 500 °C por 2 h resultou em perfis de degradação térmica e rendimentos mássicos marcadamente distintos para as três biomassas da região amazônica avaliadas, conforme sumarizado na **Tabela 1**.

Tabela 1. Rendimento mássico do processo de carbonização das biomassas a 500 °C.

Biomassa Precursora	Massa Inicial (g)	Massa de Biocarvão Final (g)	Rendimento Mássico (%)
BCSAÇ	62,412	8,061	12,91%
BCCAB	47,868	4,202	8,78%
BCSUR	30,166	0,354	1,17%

O caroço de açaí (BCSAÇ) apresentou o maior rendimento em massa (12,91%), seguido pela casca de abacate (BCCAB) com 8,78%, enquanto o urucum (BCSUR) exibiu o menor rendimento (1,17%). A acentuada perda de massa observada para o urucum indica um elevado teor de matéria orgânica volátil de fácil degradação térmica e menor proporção de frações recalcitrantes (como a lignina) ou de minerais estáveis a 500 °C.



Estes valores alinham-se ao intervalo reportado por Correa et al. (2023) para a decomposição térmica parcial de biomassas amazônicas (1-15%). O maior rendimento do caroço de açaí é frequentemente associado à sua estrutura rígida e rica em frações lignocelulósicas complexas. Adicionalmente, conforme discutido por Mares et al. (2021), o caroço de açaí destaca-se por apresentar teores significativos de minerais como magnésio e cálcio que permanecem retidos nas cinzas e na matriz carbonosa após a pirólise, elementos estes que podem atuar em sinergia nas reações catalíticas.

A eficiência dos biocarvões puros (suportes) e dos catalisadores funcionalizados (sulfonados) foi avaliada por meio da conversão do ácido oleico (AO) em ésteres etílicos (FAEEs). Os resultados estão consolidados na **Tabela 2**.

Tabela 2. Atividade catalítica dos biocarvões precursores e sulfonados na esterificação do ácido oleico.

Catalisador	Conversão T1 (%)	Conversão T2 (%)	Conversão T3 (%)	Conversão Média (%)	Desvio Padrão
BCSAÇ-S	88,78	87,90	88,15	88,28	± 0,45
BCSUR-S	87,15	87,90	86,58	87,21	± 0,66
BCCAB-S	76,35	75,89	76,08	76,11	± 0,23
BCSAÇ	33,89	34,16	33,50	33,85	± 0,33
BCSUR	33,09	33,50	33,86	33,48	± 0,39
BCCAB	33,98	34,53	33,55	34,02	± 0,49
Sem catalisador	28,53	29,05	28,15	28,58	± 0,45

A reação conduzida na ausência de catalisador (controle) exibiu uma conversão basal de $28,58 \pm 0,45\%$, valor esperado devido ao efeito puramente térmico da reação a $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ (autocatálise pelo próprio ácido graxo livre). Ao introduzir os biocarvões não modificados (BCSAÇ, BCSUR, BCCAB), observou-se um incremento discreto na conversão, situando-se estatisticamente na mesma faixa para os três materiais ($\sim 33,4\%$ a $34,0\%$). Esse ligeiro ganho catalítico pode ser atribuído à presença natural de óxidos minerais básicos/ácidos na matriz das cinzas (Mares et al., 2021) e à adsorção física dos reagentes nos sítios porosos do suporte.



A modificação química via sulfonação ($-\text{SO}_3$) gerou um aumento drástico e expressivo na atividade catalítica dos materiais:

BCSAÇ-S: Elevou a conversão para $88,28 \pm 0,45\%$ (um aumento de aproximadamente 160% em relação ao biocarvão puro).

BCSUR-S: apresentou comportamento muito próximo, $87,21 \pm 0,66\%$ de conversão.

BCCAB-S: obteve o menor desempenho entre os modificados ($76,11 \pm 0,23\%$), embora ainda substancialmente superior ao seu respectivo precursor.

Esse salto na eficiência é uma evidência direta do sucesso da inserção de grupos funcionais sulfônicos ($-\text{SO}_3$) de forte caráter ácido de Brønsted na superfície dos biocarvões. Estes sítios protonam eficientemente a carbonila do ácido oleico, acelerando o ataque nucleofílico do etanol para a formação dos ésteres etílicos.

Embora a metodologia de sulfonação tenha sido idêntica para todos, o BCSAÇ-S e o BCSUR-S superaram o desempenho do BCCAB-S em mais de 11 pontos percentuais de conversão. O desempenho superior do BCSAÇ-S (88,28%) pode ser justificado pela maior estabilidade térmica e densidade aromática do suporte derivado do caroço de açaí. Estruturas com maior grau de aromaticidade tendem a incorporar de forma mais estável e densa os grupos sulfônicos durante o ataque eletrofílico do ácido sulfúrico. Adicionalmente, o sinergismo entre a acidez de Brønsted gerada e os minerais catalíticos intrínsecos Mg e Ca remanescentes da biomassa pode ter otimizado o processo de esterificação.

Por outro lado, o BCSUR-S, apesar do rendimento mássico extremamente baixo (1,17%) na sua produção, demonstrou alta atividade específica (87,21%). Isso sugere que a matriz de carbono remanescente da semente de urucum possui alta afinidade química ou porosidade favorável para a ancoragem dos sítios ativos acidogênicos. Embora altamente eficiente por grama de material, a inviabilidade de escala do urucum decorre do rendimento de carbonização, consolidando o açaí como a melhor opção global (rendimento x eficiência). A menor conversão do BCCAB-S (76,11%) indica, possivelmente, uma menor densidade de sítios $-\text{SO}_3$ fixados à superfície ou uma estrutura de poros menos acessível ao volumoso arranjo espacial da molécula de ácido oleico.

Os resultados obtidos neste estudo estão em excelente concordância e validam as adaptações metodológicas propostas a partir do trabalho de Corrêa et al. (2023). O emprego de uma rota heterogênea baseada em resíduos amazônicos demonstra desempenho competitivo quando comparado a outros catalisadores carbonáceos sulfonados reportados recentemente na literatura de biocombustíveis.



Catalisadores derivados de biomassas ricas em lignina modificados com ácido sulfúrico concentrado sob condições severas (altas razões molar AO:EtOH, como o sistema 1:30 aqui utilizado) costumam apresentar conversões situadas entre 75% e 92% para ácidos graxos livres.

O alcance de conversões próximas a 90% utilizando etanol (um álcool com cinética de reação tipicamente mais lenta e estericamente mais impedida que o metanol tradicional) reforça o elevado potencial de aplicação tecnológica do BCSAÇ-S e BCSUR-S. Esses materiais atuam como alternativas promissoras e de baixo custo ecológico frente aos catalisadores homogêneos industriais convencionais (H_2SO_4 livre), eliminando etapas onerosas de neutralização e lavagem de efluentes.

Cumprir destacar que os estudos de caracterização analítica dos materiais (como FTIR para confirmação dos grupos sulfônicos, DRX, MEV e determinação da densidade de sítios ativos por titulação) estão em andamento. Adicionalmente, os ensaios de otimização das condições reacionais (tempo, temperatura e razão molar) e os testes de reutilização (ciclos de reciclo) estão sendo conduzidos para avaliar a estabilidade e o potencial de lixiviação dos sítios ativos do catalisador frente a sucessivos processos reacionais.

Conclusões

A rota de síntese adotada mostrou-se altamente viável para a valorização de resíduos agroindustriais, com o caroço de açaí apresentando o melhor rendimento mássico de carbonização a 500 °C (12,91%). Consolidando-se como o precursor mais promissor em termos de abundância e reaproveitamento mássico estrutural.

O processo de sulfonação modificou quimicamente os biocarvões, convertendo suportes de baixa atividade em catalisadores ácidos heterogêneos altamente eficientes para a esterificação do ácido oleico.

Os catalisadores BCSAÇ-S (88,28%) e BCSUR-S (87,21%) exibiram excelente desempenho na esterificação do ácido oleico utilizando etanol a 140 °C, superando de forma robusta o desempenho do BCCAB-S (76,11%). Consolidando-se como alternativas de baixo custo e alinhadas aos preceitos da economia circular e da química verde para a produção de biocombustíveis.

A utilização destes resíduos agroindustriais coletados em Macapá-AP atende aos preceitos da química verde e da economia circular, configurando uma rota altamente viável e sustentável para a produção de precursores de biodiesel (FAEEs).



Agradecimentos

Agradecemos à Pró-reitoria de Extensão e Ações Comunitárias da Universidade Federal do Amapá (PROEAC/UNIFAP) pelo apoio financeiro por meio do Edital nº 005/2026 - Auxílio Viagem para Eventos Científicos e Culturais, bem como ao Programa Institucional de Iniciação Científica (PIBIC/UNIFAP) pela concessão da bolsa de pesquisa.

Referências

CORREA, A. P. L.; BASTOS, R. R. C.; ROCHA FILHO, G. N.; ZAMIAN, J. R.; CONCEIÇÃO, L. R. V. Preparation of sulfonated carbon-based catalysts from murumuru kernel shell and their performance in the esterification reaction. **RSC Advances**, v. 10, 20245, 2020.

CORREA, A. P. L.; SILVA, P. M. M.; GONÇALVES, M. A.; BASTOS, R. R. C.; ROCHA FILHO, G. N.; CONCEIÇÃO, L. R. V. Study of the activity and stability of sulfonated carbon catalyst from agroindustrial waste in biodiesel production: Influence of pyrolysis temperature on functionalization. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 16, 104964, 2023.

LOBO, W. V.; PAES, O. A. R. L.; SOUSA, A. S.; BEZERRA, J. A.; SOUZA, L. K.C. FREITAS F. A. Application of sulfonated passion fruit seeds as a heterogeneous catalyst in the esterification of oleic and levulinic acids: Optimization of reaction parameters. **Renewable Energy**, v. 241, 122355, 2025.

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