

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES A PARTIR DE CASCA DE ARROZ PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

AUTORES:

Mariana Albarello¹, Carolina Thomas Lau¹, Heveline Enzweiler², Fernanda de Castilhos¹

INSTITUIÇÃO:

¹Universidade Federal de Santa Maria, ² Universidade Estadual de Santa Catarina, Campus Pinhalzinho.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES A PARTIR DE CASCA DE ARROZ PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Resumo

A produção de arroz gera casca de arroz, um resíduo promissor como material catalítico heterogêneo. Catalisadores heterogêneos, ao contrário dos homogêneos usados na transesterificação para produção de biodiesel, reduzem o custo de separação, são ecologicamente corretos, resistentes a altos teores de ácidos graxos livres e água, e podem ser reutilizados. O objetivo deste trabalho foi avaliar a viabilidade do biochar da pirólise da casca de arroz sulfonado como catalisador. O biochar foi caracterizado por DRX, FTIR, fisissorção de N₂, EDX e TPD-NH₃. Conduziram-se reações de transesterificação ácida e interesterificação com Acetato de Metila (AcMe) em duplicata a 240 °C com uma razão molar óleo:AcMe de 1:10, sem catalisador e com 10% em massa de catalisador sulfonado e não sulfonado. Ambos os catalisadores mostraram atividade catalítica.

Palavras-chave: acetato de metila; sulfonação; transesterificação ácida; interesterificação; biodiesel.

Abstract

The production of rice generates rice husk, a promising residue as a heterogeneous catalytic material. Unlike the homogeneous ones used in transesterification for biodiesel production, heterogeneous catalysts reduce separation costs, are environmentally friendly, are resistant to high contents of free fatty acids and water, and can be reused. This work aimed to evaluate the feasibility of sulfonated rice husk pyrolysis biochar as a catalyst. The biochar was characterized by XRD, FTIR, N₂ physisorption, EDX, and NH₃-TPD. Acid transesterification and interesterification reactions with Methyl Acetate (MeAc) were conducted in duplicate at 240 °C with an oil molar ratio of 1:10, without catalyst and with 10% by mass of sulfonated and non-sulfonated catalyst. Both catalysts showed catalytic activity.

Keywords: methyl acetate; sulfonation; acid transesterification; interesterification; biodiesel.

Introdução

A produção industrial de biodiesel geralmente é realizada por transesterificação com catalisador homogêneo, gerando glicerol como subproduto. A separação ineficiente do glicerol, insolúvel no biodiesel, pode prejudicar o combustível. O excesso de produção de glicerol causa desvalorização e altos custos de separação e purificação, levando-o a ser considerado resíduo frequentemente descartado no meio ambiente (MAHESHWARI et al., 2022; SINGH et al., 2020). Catalisadores alcalinos homogêneos, usados na transesterificação, são sensíveis a AGLs e água, formando sabões que também dificultam a separação e purificação, geram grande volume de efluentes e aumentam os custos operacionais (ABDULLAH et al., 2017).

A fim de explorar novas rotas, pesquisas investigam a reação de interesterificação, substituindo o álcool utilizado na transesterificação por álquil acetatos, como acetato de metila. Essa rota produz ésteres alquílicos de ácidos graxos (EAAGs) e triacetina (TA), um subproduto de maior valor agregado que atua como aditivo ao biodiesel, eliminando a necessidade de separação ou purificação e reduzindo efluentes (GOEMBIRA; SAKA, 2013). Além disso, o acetato de metila (AcMe) é eficaz na conversão de AGLs em biodiesel e ácido acético via catálise heterogênea, através da transesterificação ácida (KETZER; CELANTE; DE CASTILHOS, 2020).

O uso de resíduos agrícolas como matéria-prima para produção de catalisadores sendo pesquisado, apontando como vantagens, principalmente o fato de serem ambientalmente amigáveis, não tóxicos, insensíveis a altos teores de AGLs, altamente tolerantes à água e reutilizáveis (MUKHTAR et al., 2022). O Brasil é um grande produtor de arroz, em vista disso o beneficiamento deste grão traz uma grande quantidade de resíduos como a casca (20%) e o farelo (8%) (ABAIDE et al., 2019). Tendo em vista o aproveitamento para evitar um destino inadequado dos subprodutos

gerados ao longo da cadeia produtiva do arroz, usá-los como precursor de material catalítico é uma opção com um grande potencial.

A produção de ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG) usando acetato de metila e catálise ácida heterogênea a partir de biomassas, como a casca de arroz, surge como uma alternativa promissora. Esta rota busca resolver as desvantagens do processo tradicional de biodiesel, oferecendo uma destinação ambientalmente correta para os resíduos, reduzindo custos e aproveitando melhor a energia. O objetivo desta pesquisa é avaliar o desempenho de catalisadores sintetizados a partir de casca de arroz e investigar uma produção de biodiesel mais sustentável.

Metodologia

Aproximadamente 10 g de casca de arroz (CA), fornecidas pelo Engenho Fighera, foram colocadas em um reator de leito fixo para a pirólise. A taxa de aquecimento utilizada foi de 25 °C/min até atingir 500 °C e, em seguida, 10 °C por minuto até 550 °C, mantendo-se a biomassa nessa temperatura por 60 minutos com uma vazão de nitrogênio de 0,3 L/min em todos os experimentos (PHUONG; UDDIN; KATO, 2015). Ao final do experimento, o biochar foi coletado e nomeado "BCA". O BCA foi moído e, posteriormente, sulfonado com 10 mL de ácido sulfúrico concentrado (95-98%) P.A/ACS da marca NEON, para cada grama de biochar, a 90 °C durante 2 horas. Após esse período, a mistura foi resfriada, filtrada e lavada com água destilada até o líquido atingir pH 7. Em seguida, a amostra foi seca a 80 °C por 12 horas em uma estufa com recirculação de ar. O biochar de casca de arroz sulfonado foi denominado "BCAS".

As estruturas do BCA e do BCAS foram analisadas por difração de raios X (DRX) utilizando um difratômetro Rigaku (Miniflex 300) com radiação Cu K α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) e fonte de energia de 30 kV e 10 mA. As propriedades texturais foram avaliadas por fisissorção de N₂ a 77K com o equipamento Micromeritics (modelo ASAP 2020). Para determinar a área específica e o volume médio de poros, foram aplicados os métodos de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Barrett-Joyner-Halenda (BJH), respectivamente. A identificação dos grupos funcionais presentes nos materiais foi realizada por meio de espectros de absorção na região do infravermelho, utilizando um espectrômetro com Transformada de Fourier, modelo IR PRESTIGE-21 da marca Shimadzu. A natureza dos sítios ácidos foi determinada por adsorção de piridina em fase líquida, o que permite discriminar entre a acidez de Brønsted e Lewis, ou ligações de hidrogênio, com base na piridina coordenada nos sítios do catalisador (KETZER; CELANTE; DE CASTILHOS, 2020). A espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDX) foi realizada utilizando o espectrômetro Shimadzu EDX-720, análise envolveu a utilização de amostras em pó sobre suportes de polipropileno (5 mm) sob condições de vácuo. E, dessorção a temperatura programada (TPD) utilizando o equipamento 3Flex (Micromeritics, Norcross, Georgia) para medir a força dos sítios ácidos na superfície do catalisador. Aproximadamente 0,2 g de amostra foram analisadas, a análise foi realizada de 50 a 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, as amostras foram dosadas com NH₃ por 15 min a 50 °C, Hélio foi usado como gás (10mL/min) durante o aquecimento.

Para a condução das reações, inicialmente, o reator batelada (marca PARR, modelo 4575) foi carregado com óleo de soja refinado da marca Coamo ou ácido oleico da Dinâmica, acetato de metila (ReagentPlus®, 99%) da Sigma Aldrich e o catalisador (BCA ou BCAS). As reações foram realizadas em duplicata a 240 °C, durante 360 minutos, utilizando uma razão molar de ácido oleico ou óleo de soja refinado para acetato de metila de 1:10 e 10% em massa de catalisador. Foram realizadas reações utilizando os catalisadores de biochar de casca de arroz (BCA), biochar de casca de arroz sulfonado (BCAS) e sem o uso de catalisador (controle) para obter um parâmetro de comparação na avaliação da atividade catalítica. Após o fechamento do reator, a taxa de agitação foi ajustada para 600 rpm, o aquecimento foi ativado, o tempo de reação foi iniciado e a pressão monitorada. Cada amostra retirada foi centrifugada utilizando uma centrífuga Fanem Excelsa Baby 206-R para separar o catalisador da fase líquida. Em seguida, a fase líquida foi filtrada com filtros de membrana para remover quaisquer partículas sólidas remanescentes. O excesso de acetato de metila foi removido em um evaporador rotativo (Buchi RII) para garantir a completa retirada do acetato de metila residual. Os teores de

Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos (EMAG) foram quantificados por análise cromatográfica utilizando o método do padrão interno no cromatógrafo GCMS-QP2010 da Shimadzu (ALBARELLO et al., 2023).

Resultados e Discussão

As amostras de BCA e BCAS apresentaram estrutura amorfa como pode ser observado na Figura 1(a), sendo que o BCAS não apresentou alterações significativas após a sulfonação. Os difratogramas exibiram um pico largo e de baixa intensidade em torno de 23° , característico de sílica amorfa. Esses resultados são consistentes com estudos anteriores (AL-AMSYAR, 2022; LIOU, 2004; PROCTOR, 1990). Os espectros infravermelhos do BCA e do BCAS estão apresentados na Figura 1(b). Após a sulfonação (BCAS), é observada a presença de ombros no pico em 1097 cm^{-1} , mais precisamente em 1060 e 1140 cm^{-1} , o que indica o alongamento assimétrico das ligações S=O de ácido sulfônico e SO₃—H. Além disso, o aparecimento de um pico de estiramento em 1712 cm^{-1} sugere a formação de grupos ácidos fracos como carboxila e hidroxila fenólica durante o processo de sulfonação (ZHANG et al., 2016). As bandas em 583 e 845 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento S—O (SHIRINI; MAMAGHANI; SEDDIGHI, 2013).

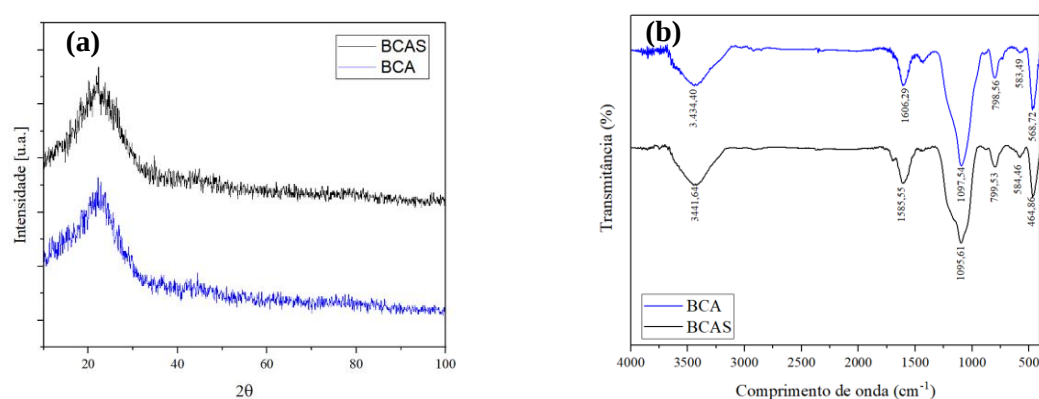


Figura 1. (a) Difratogramas de raios-X do BCA e BCAS, (b) Espectros de FTIR do BCA e BCAS no comprimento de onda de 4500 cm^{-1} a 500 cm^{-1} .

Na Figura 2, são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ do BCA em (a) e do BCAS em (b), onde as curvas representadas pelos símbolos preenchidos e não preenchidos correspondem às isotermas de adsorção e dessorção, respectivamente.

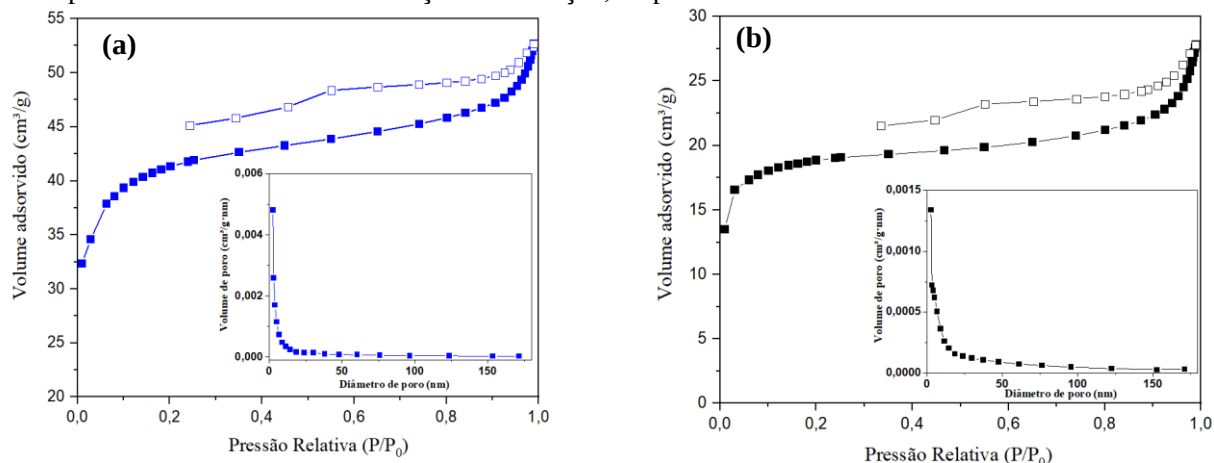


Figura 2. Isotermas de adsorção e dessorção e distribuição do tamanho dos poros do BCA (a) e BCAS (b).

Ambas as curvas exibem um tipo IV de isoterma com histerese, caracterizado pela maior diferença entre gás adsorvido e dessorvido em regiões de pressões mais baixas, fenômeno típico de materiais com mesoporos (THOMMES et al., 2015; TOUHAMI et al., 2017). Na Tabela 1, são apresentados os resultados da análise das propriedades texturais dos catalisadores. Observa-se uma redução na área específica após a sulfonação ao comparar BCA e BCAS. A sulfonação parece ter aumentado a abertura dos poros do *biochar*, como indicado na Figura 2 pelo alargamento do pico na distribuição de poros, onde poros de tamanho maior são identificáveis no BCAS. A diminuição na área específica e no volume total de poros pode ser atribuída ao efeito do ataque ácido durante a sulfonação, resultando no aumento do diâmetro médio de poros.

Tabela 1. Propriedades texturais do BCA e BCAS.

Catalisador	Área específica (m ² /g)	Volume total de poros (cm ³ /g)	Diâmetro médio de poros (nm)
BCA	140,711	0,022	7,352
BCAS	64,254	0,016	11,885

A Figura 3 apresenta os espectros de duas amostras (BCA e BCAS), registrados na faixa de 1400 - 1700 cm⁻¹, criados a partir da diferença entre os espectros dos catalisadores com piridina adsorvida e sem a molécula sonda.

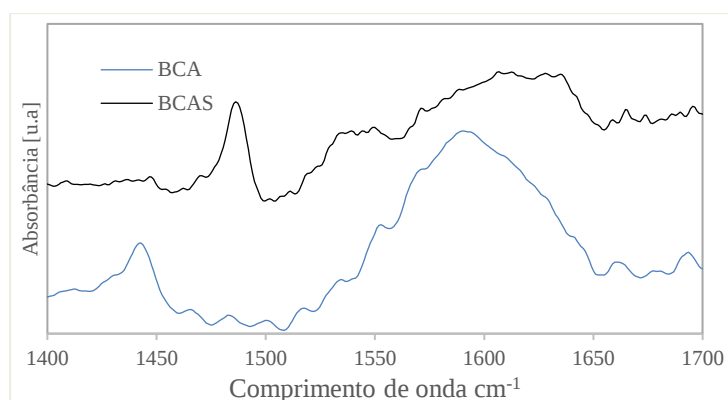


Figura 3. Espectros de FTIR das amostras de BCA e BCAS, após saturação com piridina líquida para identificação dos sítios ácidos.

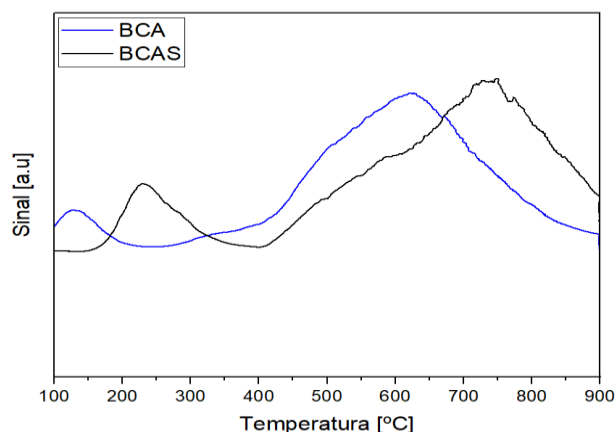
No espectro do BCA identificou-se bandas relacionadas às ligações de hidrogênio (1440-1600 cm⁻¹). O espectro apresenta a banda em 1450 cm⁻¹ relacionada a adsorção de piridina em sítios ácidos de Lewis, e em 1490 cm⁻¹ associada à interação entre sítios ácidos de Lewis e Brønsted. Também, apresenta bandas associadas à piridina adsorvida em sítios ácidos de Brønsted em 1540 cm⁻¹ (ADAM et al., 2012; KETZER; CELANTE; DE CASTILHOS, 2020; TRINDADE; ENZWEILER; SALAU, 2022). A partir da análise de FTIR de piridina pode-se confirmar que a sulfonação do BCA foi bem-sucedida, devido ao surgimento de sítios ácidos de Brønsted e Lewis.

As composições do BCA e do BCAS foram determinadas por EDX e estão apresentadas na Tabela 2. Dióxido de silício (SiO₂) composto orgânico de maior presença. Os resultados apresentaram semelhança com a literatura (BORA et al., 2023; MORALES et al., 2021). Após a sulfonação (BCAS) é possível observar uma diminuição na porcentagem mássica de SiO₂ e um aumento de Óxido Sulfúrico (SO₃). Constata-se que Óxido de Potássio (K₂O), Óxido de Cálcio (CaO) diminuíram após a sulfonação, e ainda, Dióxido de Cloro (ClO₂) e Trióxido de Potássio (P₄O₆) foram removidos após o processo de sulfonação. Após a sulfonação nota-se o aparecimento de Óxido de Alumínio (Al₂O₃), possivelmente o procedimento de sulfonação tenha exposto esse composto.

Tabela 2 - Composição química dos *biochar*s determinada por EDX.

Composto	% (m/m)	
	BCA	BCAS
SiO ₂	89,014	81,202
K ₂ O	3,931	0,686
ClO	2,061	-
CaO	1,950	0,645
P ₄ O ₆	1,806	-
MnO	0,739	0,275
SO ₃	0,227	15,944
Fe ₂ O ₃	0,199	0,094
ZnO	0,041	0,050
CuO	0,033	0,058
Al ₂ O ₃	-	1,046

A Figura 4 ilustra o perfil TPD-NH₃ do BCA e BCAS, pode-se observar que os picos de dessorção de NH₃ para ambos os catalisadores estão em uma ampla faixa de temperatura devido à diferente estabilidade de seus sítios ácidos (CHEN et al., 2018). A temperatura do pico de dessorção reflete a força ácida do catalisador, houve picos de dessorção em 150 °C para BCA e 250 °C para BCAS que podem ser atribuídos a ácidos fracos de Brønsted. Além disso, outros picos de dessorção ocorreram a 650 °C para BCA e 750 °C para BCAS, estes picos correspondem à presença de sítios ácidos de Brønsted fortes nas estruturas (AL-AMSYAR, 2022).

Figura 4. Perfis de TPD-NH₃ do BCA e BCAS

Os resultados da transesterificação ácida são apresentados na Figura 5 (a). Observa-se que no perfil obtido sem o uso de catalisador (BRANCO), mesmo em alta temperatura e longo tempo de reação, o teor máximo EMAG alcançado foi de 34,59%, o que justifica a necessidade de utilizar um catalisador para aumentar a velocidade da reação. Utilizando BCAS como catalisador, obteve-se um teor de EMAG de 63,97% após 6 h de reação. O perfil obtido com o catalisador BCA apresentou um teor final de EMAG de 37,80%, resultados consideravelmente inferiores aos obtidos com BCAS. Isso indica que a sulfonação aumentou a atividade do catalisador, como evidenciado pela discrepância entre os perfis de BCAS e BCA. Desde os primeiros 30 min de reação, BCAS demonstrou atividade, alcançando um teor de EMAG de 9,20%, enquanto BCA foi de 0,73% e no perfil BRANCO foi de 0,75%. Esses resultados destacam a eficácia do catalisador sulfonado. Em praticamente todos os

tempos de reação, o perfil obtido com BCA apresentou resultados muito semelhantes ao perfil BRANCO, isso sugere que o biochar sem sulfonação não exibiu atividade na reação.

A Figura 5(b) mostra os resultados dos experimentos utilizando óleo de soja refinado. Observa-se que na ausência de catalisador (BRANCO_OS), mesmo em alta temperatura e longo tempo de reação, o máximo teor de EMAG alcançado foi de 1,80%. No perfil obtido com BCAS_OS, foi alcançado um teor de EMAG de 8,63% após 6 h de reação. Comparando com os experimentos utilizando BCA_OS, os resultados foram próximos, com um teor de EMAG de 6,48%, indicando que a sulfonação não aumentou a atividade catalítica nesse contexto de reação com triglicerídeos, mesmo sem sulfonação, o catalisador BCA_OS mostrou atividade catalítica. Ao comparar os três perfis obtidos, os catalisadores BCA_OS e BCAS_OS mostraram-se mais ativos e eficazes do que o perfil sem catalisador (BRANCO_OS). No entanto, BCA_OS foi tão eficaz quanto BCAS_OS, sugerindo que, neste caso, a sulfonação não teve um impacto significativo em termos de atividade catalítica.

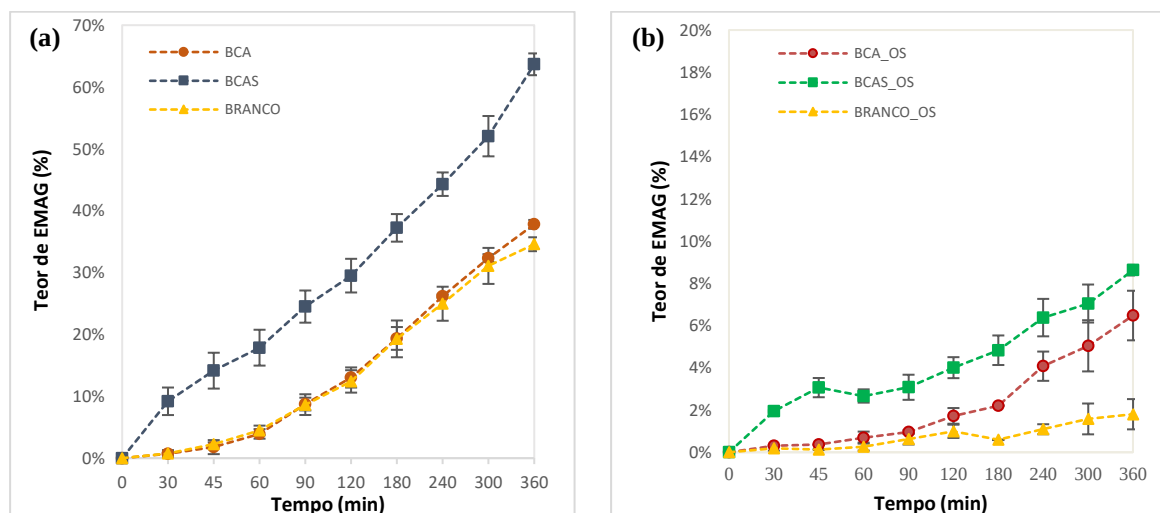


Figura 5. Teor de EMAG na reação de transesterificação ácida (a) e Interesterificação (b).

Conclusões

Neste estudo, comparou-se o desempenho dos catalisadores de *biochar* de casca de arroz sulfonado com o biochar não tratado em reações de interesterificação e transesterificação ácida utilizando acetato de metila. Ambos os catalisadores mostraram estrutura amorfa, com uma redução significativa na área específica e um aumento no diâmetro médio dos poros após o processo de sulfonação. Análises de FTIR confirmaram a presença de grupos sulfônicos. Estudos cinéticos utilizando ácido oleico demonstraram que a sulfonação melhorou a eficiência do catalisador, alcançando um teor EMAG de 63,37% após 6 h de transesterificação ácida, um aumento de 25,87% em relação ao *biochar* sem tratamento e 29,08% em relação à reação sem catalisador. O uso do *biochar* sulfonado resultou em um teor de EMAG de 8,63% em 6 h de reação de interesterificação, superior em 2,15% ao biochar sem tratamento e em 6,83% em comparação à ausência de catalisador. Esses resultados destacam o potencial desses catalisadores derivados de casca de arroz e processos de síntese simplificados para a produção sustentável de biodiesel.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES e ao PRH 52.1 (ANP/FINEP/FAPESP) pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

ABAIDE, E. R. et al. Reasons for processing of rice coproducts: Reality and expectations. **Biomass and Bioenergy**, v. 120, p. 240–256, jan. 2019.

- ABDULLAH, S. H. Y. S. et al. A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, p. 1040–1051, abr. 2017.
- ADAM, F. et al. One-step synthesis of solid sulfonic acid catalyst and its application in the acetalization of glycerol: Crystal structure of cis-5-hydroxy-2-phenyl-1,3- dioxane trimer. **Chemical Papers**, v. 66, n. 11, p. 1048–1058, 2012.
- AL-AMSYAR, S. M. Sulfonated-silica/carbon composites from rice husk as heterogeneous catalysts in fructose conversion: The effect of controlling carbonization temperature of rice husk on its physicochemical properties and catalytic activities. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 336, n. March, p. 111896, maio 2022.
- ALBARELLO, M. et al. Methyl Esters Production from Degummed Soybean Oil Catalyzed by Niobium Phosphate. **BioEnergy Research**, n. 0123456789, 11 ago. 2023.
- BORA, A. P. et al. Valorization of hazardous waste cooking oil for the production of eco-friendly biodiesel using a low-cost bifunctional catalyst. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, n. 19, p. 55596–55614, 2023.
- CHEN, C. et al. SCR catalyst doped with copper for synergistic removal of slip ammonia and elemental mercury. **Fuel Processing Technology**, v. 181, n. August, p. 268–278, 2018.
- GOEMBIRA, F.; SAKA, S. Optimization of biodiesel production by supercritical methyl acetate. **Bioresource Technology**, v. 131, p. 47–52, mar. 2013.
- KETZER, F.; CELANTE, D.; DE CASTILHOS, F. Catalytic performance and ultrasonic-assisted impregnation effects on WO₃/USY zeolites in esterification of oleic acid with methyl acetate. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 291, n. September 2019, p. 109704, jan. 2020.
- LIOU, T.-H. Evolution of chemistry and morphology during the carbonization and combustion of rice husk. **Carbon**, v. 42, n. 4, p. 785–794, 2004.
- MAHESHWARI, P. et al. A review on latest trends in cleaner biodiesel production: Role of feedstock, production methods, and catalysts. **Journal of Cleaner Production**, v. 355, p. 131588, 25 jun. 2022.
- MORALES, L. F. et al. Use of biochar from rice husk pyrolysis: assessment of reactivity in lime pastes. **Heliyon**, v. 7, n. 11, 2021.
- MUKHTAR, A. et al. Current status and challenges in the heterogeneous catalysis for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 157, p. 112012, 1 abr. 2022.
- PHUONG, H. T.; UDDIN, M. A.; KATO, Y. Characterization of biochar from pyrolysis of rice husk and rice straw. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 9, n. 4, p. 439–446, 2015.
- PROCTOR, A. X-ray diffraction and scanning electron microscope studies of processed rice hull silica. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 67, n. 9, p. 576–584, 1990.
- SHIRINI, F.; MAMAGHANI, M.; SEDDIGHI, M. Sulfonated rice husk ash (RHA-SO₃H): A highly powerful and efficient solid acid catalyst for the chemoselective preparation and deprotection of 1,1-diacetates. **Catalysis Communications**, v. 36, p. 31–37, 2013.
- SINGH, D. et al. A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel. **Fuel**, v. 262, p. 116553, fev. 2020.
- THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 1 out. 2015.
- TOUHAMI, D. et al. Characterization of rice husk-based catalyst prepared via conventional and microwave carbonisation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 3, p. 2388–2394, 1 jun. 2017.
- TRINDADE, A. C. M.; ENZWEILER, H.; SALAU, N. P. G. Catalytic Isopropanol Dehydration as a Model Reaction for Bio-Oil Conversion into Light Olefins. **Chemical Engineering and Technology**, n. 12, p. 2170–2177, 2022.
- ZHANG, F. et al. Production of biodiesel and hydrogen from plant oil catalyzed by magnetic carbon-supported nickel and sodium silicate. **Green Chemistry**, v. 18, n. 11, p. 3302–3314, 2016.