

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Síntese de catalisadores heterogêneos a partir de biomassa vegetal para produção de biodiesel por esterificação

AUTORES:

Leticia Costa da Silva, Bruna Raquel Gomes da Silva, Lucas Cavalcante da Silva, Izabelly Larissa Lucena, Zilvam Melo dos Santos.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal Rural do Semi-Árido

SÍNTESE DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS A PARTIR DE BIOMASSA VEGETAL PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR ESTERIFICAÇÃO

Resumo

Os combustíveis fósseis representam cerca de 80% da oferta global de energia, porém são responsáveis pelas graves emissões de gases de efeito estufa. O biodiesel é uma alternativa renovável, biodegradável e sustentável, obtido por esterificação de ácidos graxos e álcool com catalisador ácido. Recentemente, destaca-se o uso de catalisadores heterogêneos derivados de biomassa, os quais oferecem vantagens como biodegradabilidade, baixo custo e ampla disponibilidade. O biochar, um biocarvão com alto teor de carbono (60-90%) e estrutura porosa, é produzido por pirólise. Sua capacidade catalítica depende da porosidade, área de superfície e conteúdo mineral. Para garantir a presença de sítios ativos, o biochar passa por um processo de acidificação chamado sulfonação, no qual o carbono precursor é funcionalizado com o grupo ácido sulfônico ativo ($-SO_3H$). Três estudos exploraram diferentes biomassa para síntese de catalisadores. A carbonização das matérias-primas foi feita a temperaturas controladas. Após a produção do biochar, a impregnação com ácido sulfúrico foi uniforme (1:10 biocarvão). Para avaliar a eficácia do catalisador, foram realizadas reações de esterificação do ácido oleico em todas as amostras em duplicata, utilizando uma concentração de catalisador de 5% em relação à massa de ácido graxo, agitação a 150 rpm, temperatura de 50 °C e uma relação molar álcool:ácido graxo de 6:1. No primeiro estudo, catalisadores feitos de sementes de melão (*Cucumis melo L.*) carbonizadas entre 250 °C e 450 °C alcançaram 92,92% de conversão a 300 °C. No segundo estudo, cascas de maracujá amarelo (*Passiflora edulis f. flavicarpa*) carbonizadas entre 100 °C e 400 °C resultaram em 60-70% de conversão entre 200 °C e 300 °C. No terceiro estudo, bagaço de caju (*Anacardium occidentale L.*) carbonizado entre 150 °C e 300 °C apresentou conversões de 94,23 % e 93,85% a 200 °C e 250 °C, respectivamente. Esses resultados destacam a importância da escolha da biomassa na síntese de catalisadores, podendo influenciar as reações de esterificação e destacando uma fonte sustentável na produção de catalisadores para a indústria de biodiesel.

Palavras-chave: heterogêneo, esterificação, síntese, biodiesel.

Abstract

Fossil fuels account for around 80% of the global energy supply, but are responsible for serious greenhouse gas emissions. Biodiesel is a renewable, biodegradable and sustainable alternative, obtained by esterifying fatty acids and alcohol with an acid catalyst. Recently, the use of heterogeneous catalysts derived from biomass has been highlighted, offering advantages such as biodegradability, low cost and wide availability. Biochar, a biochar with a high carbon content (60-90%) and a porous structure, is produced by pyrolysis. Its catalytic capacity depends on its porosity, surface area and mineral content. To ensure the presence of active sites, biochar undergoes an acidification process called sulfonation, in which the precursor carbon is functionalized with the active sulfonic acid group ($-SO_3H$). Three studies explored different biomasses for catalyst synthesis. The raw materials were carbonized at controlled temperatures. After biochar production, impregnation with sulfuric acid was uniform (1:10 biochar). To assess the effectiveness of the catalyst, oleic acid esterification reactions were carried out on all the

samples in duplicate, using a catalyst concentration of 5% in relation to the mass of fatty acid, stirring at 150 rpm, a temperature of 50 °C and an alcohol:fatty acid molar ratio of 6:1. In the first study, catalysts made from melon seeds (*Cucumis melo L.*) carbonized between 250 °C and 450 °C achieved 92.92% conversion at 300 °C. In the second study, yellow passion fruit peels (*Passiflora edulis f. flavicarpa*) carbonized between 100 °C and 400 °C resulted in 60-70% conversion between 200 °C and 300 °C. In the third study, cashew bagasse (*Anacardium occidentale L.*) carbonized between 150 °C and 300 °C showed conversions of 94.23 % and 93.85 % at 200 °C and 250 °C, respectively. These results highlight the importance of the choice of biomass in the synthesis of catalysts, which can influence esterification reactions and highlight a sustainable source in the production of catalysts for the biodiesel industry.

Keywords: heterogeneous, esterification, synthesis, biodiesel.

Introdução

Os combustíveis fósseis fornecem 80% da energia global, mas causam emissões significativas de gases de efeito estufa, contribuindo para o aquecimento global e seus impactos negativos (EPE, 2023; IEA, 2023). Portanto, é necessário buscar fontes de energia renováveis que contribuam para a mitigação desses impactos, como o biodiesel, que é renovável, biodegradável e sustentável (Knothe *et al.*, 2018). A esterificação é uma reação entre ácido graxo e álcool com catalisador ácido, é usada para produzir biodiesel (Knothe *et al.*, 2018). Sendo os catalisadores derivados de biomassa como o biochar, uma alternativa promissora devido à sua biodegradabilidade, baixo custo e ampla disponibilidade.

Biochar, um biocarvão com alto teor de carbono (60-90%) e estrutura porosa, é obtido da pirólise da biomassa e pode ser utilizado como catalisador após sulfonação, que adiciona grupos ácido sulfônico (-SO₃H) para aumentar a atividade catalítica (Abadullah *et al.*, 2017; Qian *et al.*, 2015). Este estudo investiga a produção de catalisadores ácidos heterogêneos na reação de esterificação do ácido oleico em biodiesel, a partir de sementes de melão (*Cucumis melo L.*), bagaço de caju (*Anacardium occidentale L.*) e casca de maracujá amarelo (*Passiflora edulis f. flavicarpa*). A carbonização das biomassas foi realizada a diferentes temperaturas, seguida pela impregnação uniforme com ácido sulfúrico. A eficiência dos catalisadores foi avaliada pela conversão de ácido oleico em éster, mostrando que os catalisadores de biochar são eficientes e sustentáveis para a produção de biodiesel.

Metodologia

Carbonização das biomassas

Após a obtenção das matérias primas, as biomassas foram lavadas com água destilada e secas em estufa para completa evaporação da água. A carbonização foi realizada em forno mufla a diferentes temperaturas (Tabela 1), com uma taxa de aquecimento de 1 °C/min até atingir a temperatura desejada, mantendo-se por 2 horas. A pirólise lenta, com baixas taxas de aquecimento, resulta em rendimentos mais elevados e melhores propriedades funcionais do biocarvão (Chellappan *et al.*, 2018). Após a pirólise, o material carbonizado foi armazenado em um dessecador a vácuo.

Tabela 1. Temperaturas de carbonização para cada biomassa.

Biomassa	Temperaturas (°C)							
	100	150	200	250	300	350	400	450

Bagaço do caju	-	X	X	X	X	-	-	-
Casca do maracujá	X	X	X	X	X	X	X	-
Sementes de melão	-	-	-	X	X	X	X	X

Legenda: (x) Matéria-prima carbonizada na temperatura citada e realizado a reação de esterificação;

(-) Matéria-prima não foi carbonizada na temperatura citada.

Fonte: autoria própria, 2024.

Acidificação do biocarvão e ativação

Para a acidificação das amostras de biocarvão adotou-se como base estudos na literatura (Behera *et al.*, 2020). Todas as amostras de biocarvão foram tratadas com ácido sulfúrico 98% P.A. nas mesmas condições no processo de sulfonação, utilizando uma proporção de 1:10 (m/v). Assim, 5 g de biocarvão foram misturados com 50 mL de ácido sulfúrico 98% de pureza, em seguida as amostras foram aquecidas a 100 °C durante 1 hora em banho-maria acompanhado de um condensador. Posteriormente, foram agitadas a 120 rpm e 45 °C por 24 horas em uma mesa agitadora de movimento orbital (incubadora Shaker SL 222). Após resfriamento, as amostras foram filtradas, afim de remover o excesso do ácido, em seguida lavadas até o pH do filtrado igualar ao da água deionizada, e secas em estufa a 100 °C. Finalmente, foram levadas ao forno mufla a 120 °C por 12 horas para ativação do biocarvão e guardadas em dessecador a vácuo para uso em reações de esterificação.

Reação de esterificação

Após a obtenção do catalisador, a reação de esterificação foi realizada para avaliar a síntese do biocarvão. Utilizou-se ácido oleico e metanol como reagentes, com uma razão molar de 1:6. As biomassas (bagaço do caju, casca do maracujá e sementes de melão) carbonizadas e acidificadas foram usadas como catalisador, na proporção de 5% em massa em relação ao ácido oleico. As reações ocorreram em duplicata, a 50 °C e 120 rpm, por 12 horas, em uma incubadora Shaker SL 222. Uma amostra em branco foi usada para comparação. Ao final, as amostras foram centrifugadas a 1000 rpm por 9 minutos, permitindo a observação da separação de fases.

Índice de acidez

Para determinar a taxa de conversão da reação de esterificação, é necessário determinar o índice de acidez da fase éster obtida após o processo. O índice de acidez é a quantidade de hidróxido de sódio requerida para neutralizar uma grama dos ácidos graxos livres na amostra. Para esta análise, os procedimentos estabelecidos por Lucena (2008) foram seguidos. O cálculo da taxa de conversão foi realizado para todas as amostras que receberam catalisador, assim como para a amostra controle sem catalisador.

Resultados e Discussão

A Tabela 2 apresenta as conversões das reações catalisadas com as biomassas estudadas, carbonizadas em diferentes temperaturas e sulfonadas igualmente com ácido sulfúrico. Todas as reações foram realizadas em duplicata nas condições previamente descritas.

Tabela 2. Resultado das conversões para reação de esterificação do ácido oleico com metanol em diferentes temperaturas de carbonização.

Bagaço do caju								
Temperatura de Carbonização (°C)	100	150	200	250	300	350	400	450
Média das Conversões (%)	-	88,13	94,23	93,85	55,04	-	-	-
Desvio padrão (%)	-	1,427	0,076	1,023	2,941	-	-	-
Casca do maracujá								
Temperatura de Carbonização (°C)	100	150	200	250	300	350	400	450
Média das Conversões (%)	-	-	69,619	61,795	66,837	-	-	-
Desvio padrão (%)	-	-	0,832	0,491	3,396	-	-	-
Sementes de melão								
Temperatura de Carbonização (°C)	100	150	200	250	300	350	400	450
Média das Conversões (%)	-	-	-	91,88	92,92	90,65	39,38	16,11
Desvio padrão (%)	-	-	-	0,039	0,433	1,024	0,88	4,867

Fonte: Autoria própria, 2024.

Analizando os resultados da Tabela 2, observamos que as temperaturas de carbonização variaram entre as três matérias-primas, isto aconteceu devido aos diferentes comportamentos apresentados pelas biomassas quando carbonizadas. Algumas matérias-primas mostraram serem sensível à temperatura, degradando-se em cinzas em temperaturas elevadas, enquanto em temperaturas mais baixas não houve queima, impossibilitando a síntese e avaliação como catalisador. Esse foi o caso da casca de maracujá, que só permitiu a obtenção de biochar no intervalo de 200 °C a 300 °C. No entanto, mesmo dentro desse intervalo, apresentou propriedades catalíticas, tendo em vista que houver conversão, contudo a conversão não foi tão alta em comparação com outras biomassas.

Assim, foi observado que a temperatura de produção do biocarvão tem uma influência significativa na conversão do ácido oleico em éster, considerando que os catalisadores foram sulfonados sob as mesmas condições de concentração de ácido sulfúrico e tempo. As melhores conversões nas reações de esterificação, de modo geral, ocorreram na faixa de temperatura de 200 °C a 300 °C, com o bagaço de caju e as sementes de melão apresentando altas conversões. O bagaço de caju teve uma conversão de 94,23% a 200 °C, enquanto as sementes de melão alcançaram 92,92% a 300 °C. Acredita-se que essas taxas de conversão provavelmente se devem ao processo de pirólise das biomassas, onde a temperatura de carbonização desempenhou um papel crucial no desenvolvimento da morfologia da superfície do catalisador, resultando em uma estrutura mais porosa e uma área de superfície maior. De forma que, após a impregnação uma maior quantidade de sítios ativos ficasse contidos nos poros do biochar.

Mesmo sem a caracterização do catalisador, é possível concluir sobre a síntese a partir da conversão na reação de esterificação. Observa-se que, ao serem utilizadas na reação, as biomassas

carbonizadas e impregnadas apresentaram características de um catalisador heterogêneo ácido, devido à alta conversão do ácido oleico em éster.

Com base nos dados do bagaço de caju e sementes de melão, foi realizada uma análise estatística utilizando o teste t e a correlação de Pearson. Esta análise confirmou que a temperatura de carbonização influencia significativamente a eficiência da conversão. A correlação negativa de Pearson observada sugere que aumentos na temperatura, além de um certo ponto, resultam em diminuições na taxa de conversão.

Modelos matemáticos de primeira e segunda ordem foram aplicados para interpretar os dados, com a análise de variância (ANOVA) apresentada nas Tabelas 3 e 4. A observação dos gráficos (figura 1) indicou que modelos polinomiais de segunda ordem fornecem melhores ajustes e previsões mais precisas sobre os dados experimentais.

Tabela 3. ANOVA modelo de primeira e segunda ordem para o bagaço do caju. $F_{\text{TABELADO } 1;2;0,05} = 18,51$

	Fonte de variação	Soma quadrática	Nº de grau de liberdade	Média Quadrática	$F_{\text{CALCULADO}}$	R^2
1ª Ordem	Regressão	496,51	1	496,51	1,79	0,472
	Resíduo	555,3	2	277,65		
	Total	1051,81	3			
	Fonte de variação	Soma quadrática	Nº de grau de liberdade	Média quadrática	$F_{\text{CALCULADO}}$	R^2
2ª Ordem	Regressão	1022,72	1	1022,72	39,33	0,952
	Resíduo	52	2	26		
	Total	1074,72	3			

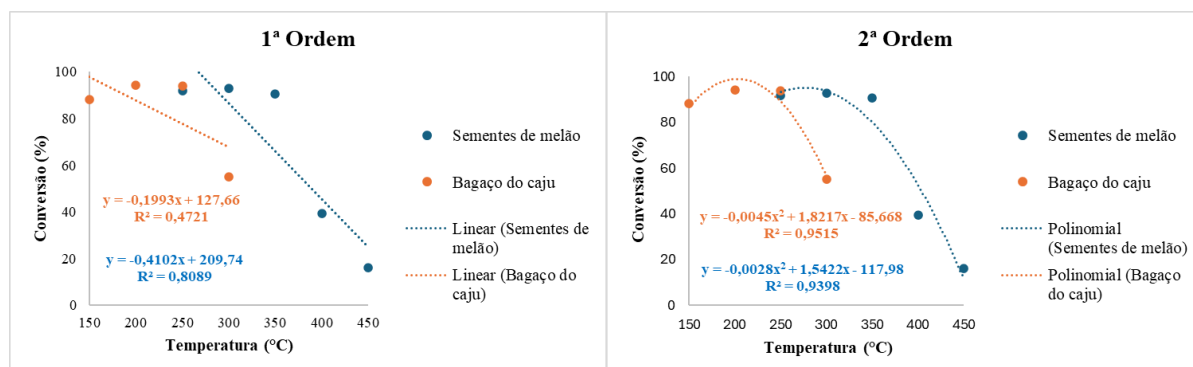
Fonte: Autoria própria, 2024

Tabela 4. ANOVA modelo de primeira e segunda ordem para sementes de melão. $F_{\text{TABELADO } 1;3;0,05} = 10,13$

	Fonte de variação	Soma quadrática	Nº de grau de liberdade	Média Quadrática	$F_{\text{CALCULADO}}$	R^2
1ª Ordem	Regressão	4206,6	1	4206,6	12,7	0,81
	Resíduo	993,71	3	331,24		
	Total	5200,31	4			
	Fonte de variação	Soma quadrática	Nº de grau de liberdade	Média quadrática	$F_{\text{CALCULADO}}$	R^2
2ª Ordem	Regressão	5052,53	1	5052,53	46,9	0,94
	Resíduo	323,21	3	107,74		
	Total	5375,74	4			

Fonte: Autoria própria, 2024.

Figura 1. Gráficos de temperatura x conversão para os modelos de primeira e segunda ordem.



Fonte: Autoria própria, 2024.

Análise dos gráficos mostrou que os dados estão dispersos ao longo da linha de tendência no modelo de 1ª ordem, indicando que o modelo linear não é adequado para este estudo. Já para o modelo de 2ª ordem ilustra a adequação do modelo polinomial e a disposição dos dados em relação à linha de tendência. Conclui-se que o modelo de segunda ordem representa melhor os dados e demonstra a influência da temperatura de carbonização na taxa de conversão da reação de esterificação.

Para o bagaço de caju, o modelo linear apresentou um R^2 de 0,47, enquanto o modelo polinomial de segunda ordem teve um R^2 de 0,95. Para as sementes de melão, o modelo linear teve um R^2 de 0,81, enquanto o modelo polinomial apresentou um R^2 de 0,94. A ANOVA confirmou que o modelo polinomial de segunda ordem é mais relevante para representar a influência da temperatura de carbonização na taxa de conversão da reação de esterificação.

Conclusões

Após realizar a esterificação do ácido oleico com catalisadores heterogêneos ácidos obtidos de sementes de melão, bagaço de caju e casca de maracujá, obtivemos resultados relevantes. A semente de melão, carbonizada a 300 °C, apresentou uma conversão de 92,92%, demonstrando sua eficácia como catalisador na produção de biodiesel. O bagaço de caju, carbonizado a 200 °C e 250 °C, também mostrou altos valores de conversão, com 94,23% e 93,85%, respectivamente.

No caso da casca de maracujá, as conversões obtidas variaram de 60% a 70% para amostras carbonizadas nas temperaturas de 200 °C, 250 °C e 300 °C. Esses resultados indicam que a casca de maracujá também é uma alternativa promissora, mas com um rendimento médio menor em comparação às sementes de melão e ao bagaço de caju. A faixa de temperatura ideal para a casca de maracujá foi identificada entre 200 °C e 300 °C, com um rendimento médio de aproximadamente 66% e um desvio padrão médio de 1,5%.

Este estudo reforça a importância do controle da temperatura de carbonização para potencializar a eficiência dos catalisadores. A temperatura deve ser ajustada para evitar a formação de cinzas em temperaturas elevadas ou a falta de biochar em temperaturas baixas. A utilização de biomassas para produzir catalisadores não só oferece uma alternativa sustentável para a gestão de resíduos alimentícios, mas também contribui para a produção de biodiesel, destacando uma nova aplicabilidade prática e ambientalmente responsável.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade Federal Rural do Semi-Árido pelo espaço e equipamentos disponibilizados para a realização desta pesquisa.

Referências Bibliográficas

ABDULLAH, S. H. Y. S. et al. A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production. Renewable and Sustainable Energy Reviews Elsevier Ltd, 2017.

BEHERA, B. et al. Algal biodiesel production with engineered biochar as a heterogeneous solid acid catalyst. Bioresource Technology, v. 310, 1 ago. 2020.

CHELLAPPAN, S. et al. Synthesis, optimization and characterization of biochar based catalyst from sawdust for simultaneous esterification and transesterification. Chinese Journal of Chemical Engineering, p. 2654–2663, 1 dez. 2018.

EPE, Empresa de Pesquisa Energética. Matriz Energética e Elétrica. [S. l.], 2023. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>. Acesso em: 20 mai. 2023.

IEA (2023), Greenhouse Gas Emissions from Energy Data Explorer, IEA, Paris
<https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/greenhouse-gas-emissions-from-energy-data-explorer>. Acesso 20 mai. 2023.

KNOTHE, Gerhard; GERPEN, Jon Van; KRAHL, Jürgen; RAMOS, Luiz Pereira. Manual de biodiesel. 2ª edição. ed. [S. l.]: Blucher, 2018. 352 p. ISBN 9788521213246.

LUCENA, I. L. Otimização do processo de obtenção de biodiesel através da adsorção de água formada durante a reação de esterificação. 2008. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2008.

QIAN, K. et al. Recent advances in utilization of biochar. Renewable and Sustainable Energy Reviews Elsevier Ltd, 2015.