

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



TÍTULO DO TRABALHO:

PRODUÇÃO DE BIODIESEL CATALISADO POR BIO-CARVÃO SULFONADO DE DIFERENTES COPRODUTOS DE ARROZ

AUTORES:

Carolina Thomas Lau, Mariana Albarello, João Henrique Cabral Wancura, Fernanda de Castilhos

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)

PRODUÇÃO DE BIODIESEL CATALISADO POR BIO-CARVÃO SULFONADO DE DIFERENTES COPRODUTOS DE ARROZ

Resumo

O biodiesel é um biocombustível que pode substituir parcialmente ou totalmente os derivados do petróleo, podendo ser produzido por diferentes rotas e catalisadores. Contextualmente, a catálise heterogênea possui vantagens técnicas e ambientais, como a reciclagem do catalisador ao longo de sua vida útil, minimizando a geração de efluentes. O preparo desses catalisadores pode ser realizado a partir de biomassas residuais, como co-produtos do processamento do arroz. O Brasil é um dos maiores produtores agrícolas deste grão, gerando elevadas quantidades de palha e casca durante seu beneficiamento. Estes resíduos, compostos por celulose, hemicelulose e lignina, possuem potencial para produção de catalisadores, sendo passíveis de serem utilizados para este fim através de um adequado processamento. Por exemplo, através de um processo termoquímico, como a pirólise, obtém-se bio-carvão, um material poroso com potencial características para a síntese de catalisadores heterogêneos. Nesse sentido, esse trabalho tem como objetivo avaliar a aplicação de catalisadores heterogêneos obtidos a partir do carvão gerado durante a pirólise da casca e palha de arroz, aplicando-os na produção de biodiesel. A síntese dos bio-carvões foi realizada através pirólise da casca e da palha de arroz adotando-se uma taxa de aquecimento de $25\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até a temperatura de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ permanecendo nessa temperatura durante 60 min. Em seguida, o bio-carvão foi sulfonado (ativado) a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 6 horas, e 10 % (vol m^{-1}) de H_2SO_4 . Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX), e espectroscopia de infravermelho (FTIR). Por fim, foram realizados os testes de atividade catalítica para os catalisadores em reações de esterificação e transesterificação com ácido oleico e óleo de soja refinado, respectivamente, a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 6 horas, com 6 m.% de catalisador. Os resultados de caracterização do material catalisador indicaram a presença de grupos sulfônicos aderidos à superfície do bio-carvão, sugerindo a eficiência da sulfonação. Os testes da atividade catalítica do catalisador indicaram interessantes resultados de conversão da matéria-prima para as reações de esterificação, enfatizando o potencial do material sintetizado para uso na cadeia produtiva de biodiesel.

Palavras-chave: Biomassa lignocelulósica, ésteres metílicos, FAME, resíduos agroindustriais.

Abstract

Biodiesel is a biofuel that can partially or entirely replace petroleum derivatives, and it can be produced through different routes and catalysts. In this context, heterogeneous catalysis offers technical and environmental advantages, such as the recycling of the catalyst throughout its useful life, minimizing the generation of effluents. The preparation of these catalysts can be carried out using residual biomasses, such as by-products from rice processing. Brazil is one of the largest agricultural producers of this grain, generating large amounts of straw and husk during its processing. These residues, composed of cellulose, hemicellulose, and lignin, have the potential for catalyst production and can be utilized for this purpose through proper processing. For example, through a thermochemical process like pyrolysis, biochar can be obtained, a porous material with potential characteristics for the synthesis of heterogeneous catalysts. In this sense, this work aims to evaluate the application of heterogeneous catalysts obtained from the charcoal generated during the pyrolysis of rice husk and straw, applying them in biodiesel production. The synthesis of biochars was carried out through the pyrolysis of rice husk and straw, adopting a heating rate of $25\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ up to $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ up to $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, remaining at this temperature for 60 minutes. Subsequently, the biochar was sulfonated (activated) at

120 °C for 6 hours, with 10% (vol m⁻¹) H₂SO₄. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (FTIR). Finally, catalytic activity tests were conducted for the catalysts in esterification and transesterification reactions with oleic acid and refined soybean oil, respectively, at 70 °C for 6 hours, with 6 wt.% of catalyst. The material characterization results indicated the presence of sulfonic groups attached to the biochar surface, suggesting the efficiency of sulfonation. The catalytic activity tests of the catalyst showed interesting results in converting the raw material for esterification reactions, emphasizing the potential of the synthesized material for use in the biodiesel production chain.

Keywords: Lignocellulosic biomass, methyl esters, FAME, agro-industrial residues.

Introdução

O uso de combustíveis fósseis é uma das principais fontes de energia utilizadas no mundo. Devido à natureza não-renovável desses recursos, a sua escassez é iminente (Karmakar e Halder, 2019). Somado a isto, as emissões de gases poluentes originadas da sua queima tem afetado nosso ecossistema. Com o intuito de reduzir os impactos gerados pelos combustíveis não-renováveis, cria-se a necessidade de substituí-los por combustíveis renováveis e biodegradáveis, visando minimizar a emissão de gases do efeito estufa, em especial CO₂, além de propor uma alternativa à matriz energética de diferentes países.

Uma das fontes de energia alternativa ao diesel de petróleo é o biodiesel. O biodiesel (ésteres acílicos de ácidos graxos) é um combustível com propósito principal de substituir parcial ou totalmente combustíveis convencionais derivados do petróleo (Tobío-Pérez *et al.*, 2022). Dentre as diferentes rotas e catalisadores disponíveis para a produção de biodiesel estão os catalisadores heterogêneos, cujas características exibem vantagens técnicas e ambientais em relação à típica catálise homogênea alcalina utilizada industrialmente para produção do biocombustível (Santacesaria *et al.*, 2017). A catálise heterogênea permite a reciclagem do catalisador sólido ao longo de sua vida útil, minimizando a geração de efluentes (Cordeiro *et al.*, 2011). Dentre os materiais disponíveis para preparo de catalisadores heterogêneos, estão os resíduos agroindustriais, compostos majoritariamente por biomassas lignocelulósicas (celulose, hemicelulose e lignina), onde sua utilização tende a reduzir o custo destes compostos, sendo uma interessante alternativa para o processo.

Dentre as biomassas vegetais existentes, destacam-se os materiais oriundos do processamento de arroz, onde o Brasil é um dos maiores produtores agrícolas deste grão, gerando elevadas quantidades destes resíduos (Wancura *et al.*, 2023). No Rio Grande do Sul, por exemplo, a produção de arroz corresponde a 70% da produção nacional do grão (Souza, 2024). Os resíduos da produção de arroz, como a casca de arroz (CA) e a palha de arroz (PA) são exemplos de biomassas com potencial para produção de catalisadores, já que são materiais sem uma destinação final definida. O processo de beneficiamento do arroz resulta em geração de grandes quantidades desses resíduos. A carga de PA e CA gerados pode chegar a 35% e 22% do peso do grão (Wancura *et al.*, 2023). Visando um melhor aproveitamento destes materiais, podemos utilizar-se de processos termoquímicos, como a pirólise, para obtenção de bio-óleo, e bio-carvão. Este carvão é tipicamente subutilizado como um combustível de baixo custo, embora notadamente suas características possibilitam avaliar seu potencial para a geração de catalisadores heterogêneos destinados a produção de biodiesel.

Portanto, este trabalho avaliou a utilização do bio-carvão gerado durante um processo de pirólise da CA e da PA como um material catalisador para reações de síntese de ésteres metílicos de ácidos graxos, composto principal do biodiesel. Como forma de ativação, os bio-carvões foram submetidos à reações de sulfonação. Caracterizações para analisar a eficiência do processo de sulfonação bem como as propriedades estruturais das biomassas foram também realizadas antes de avaliar a atividade catalítica dos materiais catalisadores na síntese de ésteres metílicos.

Metodologia

Inicialmente, foi realizada a síntese dos catalisadores heterogêneos a partir da PA e da CA processadas termicamente. As biomassas, coletadas junto de uma empresa agroindustrial localizada na cidade de Santa Maria (RS) foram lavadas com água deionizada e secas em estufa a 80 °C por 12 h para posteriormente serem armazenadas em recipientes plásticos sob refrigeração. Em seguida, foi inserida a biomassa no reator de pirólise para o tratamento térmico. O sistema de pirólise era constituído de um reator de aço inoxidável acoplado a um forno elétrico. A entrada de gás nitrogênio, fixada em 0,3 L min⁻¹ para todos os ensaios, foi posicionada na parte superior do reator, sendo conduzida através de uma serpentina de aço inox, inserida no forno para permitir o fornecimento do gás aquecido à região interna do reator. O controle do fluxo de entrada de gás inerte foi feito através de um rotâmetro. Um termopar tipo K foi instalado na região central do reator e conectado a um controlador PID (modelo N1200, Novus, Brasil) para realizar um adequado controle da temperatura do processo. Durante a pirólise, 5 g de cada biomassa foi inserida no reator. O programa de temperatura para a pirólise das biomassas foi definido para que a temperatura inicial do sistema atingisse 50 °C para posteriormente adotar-se uma taxa de aquecimento de 25 °C min⁻¹ até a temperatura de 500 °C e então 10 °C min⁻¹ até 550 °C, deixando a biomassa nessa temperatura durante 60 min, conforme sugerido no trabalho de (Phuong, Uddin e Kato, 2015).

Em seguida, o bio-carvão foi submetido a uma sulfonação utilizando um método adaptado de Li, Chen e Zhu (2013). Primeiramente, o material sólido foi moído até obtenção de um pó de granulometria homogênea, sendo posteriormente sulfonado usando 10 mL de H₂SO₄ concentrado (98%) para cada grama de bio-carvão. A reação ocorreu em um balão de fundo redondo, controlado com a uma temperatura de 120 °C durante 6 horas. Após o término da reação, a mistura foi resfriada à temperatura ambiente, filtrada e lavada com água destilada morna (~ 80 °C) até que o pH do sistema ficasse neutro. Posteriormente, o material sulfonado foi seco a 80 °C por 12 horas e armazenado para ser utilizada nas reações.

Os catalisadores foram caracterizados por dois métodos: difração de raios X (DRX – Rigaku, modelo Miniflex 300 com radiação Cu K α (λ = 1.54 Å) e fonte de energia com 30 kV e 10 mA) e espectroscopia de infravermelho (FTIR, Shimadzu, modelo IR Prestige, 400 e 4.500 cm⁻¹) para caracterização e identificação de formas cristalinas e grupos funcionais.

O teste da atividade catalítica dos compostos sulfonados foi realizado sintetizando biodiesel a partir de um óleo vegetal por uma reação de transesterificação e a partir de um ácido graxo por uma reação de esterificação. Para a reação de transesterificação, utilizou-se óleo de cozinha refinado comercial e metanol em um reator batelada à 70 °C, 6 h, carga de cada bio-carvão sulfonado (catalisador) de 6 m.% e uma razão molar entre óleo e metanol 1:8. Para as reações de esterificação, utilizou-se ácido

oleico e metanol, em um reator batelada à 70 °C, 6 h, carga de catalisador sulfonado de 6 m.% e uma razão molar entre óleo e metanol 1:5. Foram realizados também testes de ambas as reações sem catalisador (teste branco) para comparação. Os testes de atividade dos catalisadores foram feitos em duplicata, onde a quantificação dos ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAGs) foi realizada por cromatografia gasosa (Shimadzu, modelo GC-QP2010, equipado com detector FID e uma coluna capilar ZB-5HT).

Resultados e Discussão

A **Figura 1** apresenta os difratogramas para os materiais sólidos avaliados no trabalho. Objetivamente, é possível observar pelas imagens a presença de um pico largo entre $2\theta = 20^\circ$ e 30° , indicando uma nítida natureza amorfa das amostras, que não sofreram alterações mesmo após o processo de pirólise e sulfonação. Isso demonstra que o processamento térmico também pode levar à combinação dos átomos de silício e oxigênio do material formando sílica amorfa (Liou, 2004).

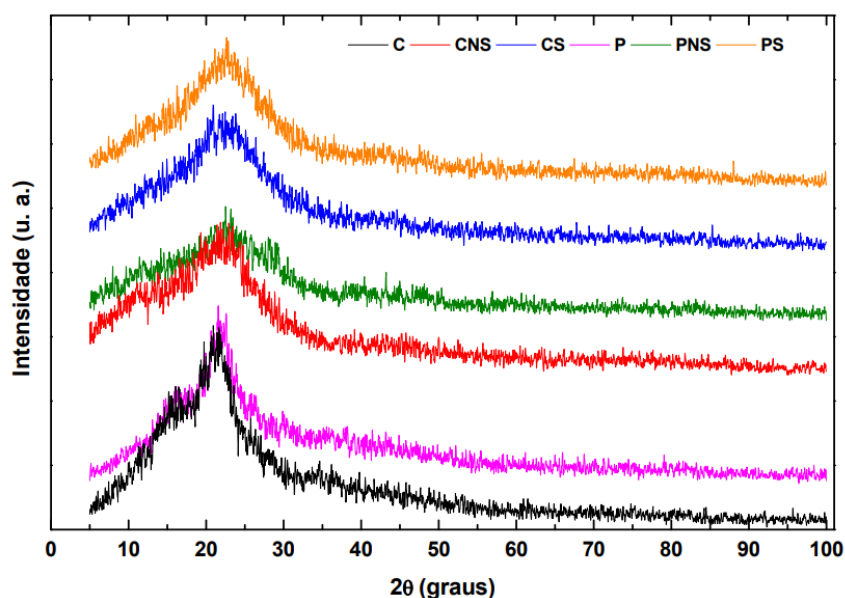


Figura 1. Difratogramas de raios-x (DRX) para as amostras de casca de arroz (C), casca de arroz não sulfonada (CNS), casca de arroz sulfonada (CS), palha de arroz (P), palha de arroz não sulfonada (PNS) e palha de arroz sulfonada (PS)

A **Figura 2** apresenta dados em relação aos espectros de infravermelho das biomassas e bio-carvões sulfonados e não-sulfonados. Os resultados reportados demonstram a presença de grupos sulfônicos $[\text{SO}_3\text{-H}]$ na superfície do material catalisador. As bandas de absorção na faixa entre $1,000\text{ cm}^{-1}$ e $1,100\text{ cm}^{-1}$, representam as ligações S=O do grupo sulfônico $\text{SO}_3\text{-H}$ (Zeng *et al.*, 2016), corroborando a efetiva sulfonação dos bio-carvões uma vez que tais bandas não aparecem tanto no espectro das biomassas quanto nos materiais não-sulfonados.

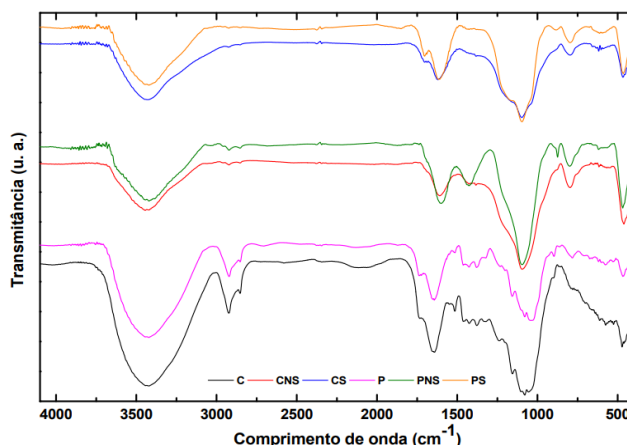


Figura 2. Espectros de FTIR para as amostras de casca de arroz (C), casca de arroz não sulfonada (CNS), casca de arroz sulfonada (CS), palha de arroz (P), palha de arroz não sulfonada (PNS) e palha de arroz sulfonada (PS)

Por fim, a Figura 3 apresenta os resultados de rendimento de ésteres metílicos de ácidos graxos (m.%) obtidos após análise de cromatografia gasosa, decorrentes dos testes de atividade dos materiais catalisadores em reações de esterificação e transesterificação. Através dos resultados apresentados, é possível observar que tanto o catalisador sulfonado obtido de CA quanto de PA apresentou interessantes rendimentos de ésteres metílicos para a esterificação de ácido oleico com rendimentos superiores à 60 m.% para a CA sulfonada e 70 m.% para a PA sulfonada. A eficácia do processo de sulfonação em ativar o bio-carvão pode ser corroborada ao verificar o teste branco, onde uma reação sem a adição de catalisador foi realizada retornando rendimentos de ésteres inferiores à 20 m.%. Por outro lado, não foi possível atingir a mesma eficiência na transesterificação do óleo de soja refinado, onde similares rendimentos para os bio-carvões sulfonados e o teste branco foram observados. Este resultado pode estar associado a limitações no processo de transferência de massa da reação de transesterificação, que notadamente é mais difícil de ocorrer uma vez que envolve três passos reacionais, ao contrário da esterificação de ácidos graxos (Knothe e Razon, 2017).

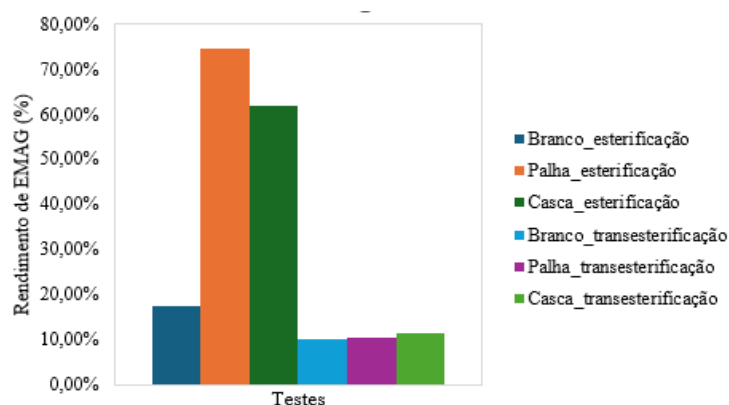


Figura 3. Rendimento de ésteres metílicos para os testes de atividade catalítica das amostras de CA sulfonada, PA sulfonada e teste em branco nas reações de esterificação e transesterificação.

Conclusões

O presente trabalho reporta dados para o processamento térmico de coprodutos gerados durante o beneficiamento do arroz visando obter um material catalisador capaz de ser aplicado à síntese de éster acílicos, componente principal do biodiesel. Análises de difração de raios X e espectroscopia na região do infravermelho confirmaram que a ativação dos bio-carvões obtidos após a pirólise das biomassas via reação de sulfonação ocorreu de forma eficaz. Considerando que a reação de sulfonação é relativamente simples e não envolve o uso de insumos com elevado valor, pode-se concluir que esta técnica é uma interessante alternativa a fim de acidificar os materiais carbonáceos sem alterar sua estrutura amorfa. A aplicação dos bio-carvões sulfonados em reações de síntese de ésteres metílicos ocorrer de forma satisfatória na esterificação do ácido oleico. Este resultado indica que o material catalisador sintetizado pode ser uma promissora alternativa para mediar reações de matérias-primas que apresentam elevada acidez. Por outro lado, o mesmo desempenho não foi observado nas abstrusas reações de transesterificação, sugerindo limitações no processo de transferência de massa do sistema reacional.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) através do Programa de Formação de Recursos Humanos em Processamento de Petróleo e Biocombustíveis (PRH 52.1) da Universidade Federal de Santa Maria.

Referências Bibliográficas

- CORDEIRO, C. S. *et al.* Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 477–486, 2011.
- KARMAKAR, B.; HALDER, G. Progress and future of biodiesel synthesis : Advancements in oil extraction and conversion technologies. **Energy Conversion and Management**, v. 182, n. December 2018, p. 307–339, 2019.
- KNOTHE, G.; RAZON, L. F. Biodiesel fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 58, p. 36–59, 2017.
- LI, M.; CHEN, D.; ZHU, X. Preparation of solid acid catalyst from rice husk char and its catalytic performance in esterification. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 34, n. 9, p. 1674–1682, set. 2013.
- 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.
- 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, 1 ago. 2015.
- SANTACESARIA, E. *et al.* Kinetics of Performic Acid Synthesis and Decomposition. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 45, p. 12940–12952, 15 nov. 2017.
- SOUZA, V. **Rio Grande do Sul é o maior produtor de arroz do Brasil**. Disponível em: <<https://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2024/05/07/rio-grande-do-sul-e-o-maior->

produtor-de-arroz-do-brasil.ghml>.

TOBÍO-PÉREZ, I. *et al.* Biomass-based heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. **International Journal of Energy Research**, v. 46, n. 4, p. 3782–3809, 25 mar. 2022.

WANCURA, J. H. C. *et al.* Motivations to produce biofuels from rice bran: An overview involving a recent panorama. **Industrial Crops and Products**, v. 203, p. 117170, nov. 2023.

ZENG, D. *et al.* Synthesis porous carbon-based solid acid from rice husk for esterification of fatty acids. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 219, p. 54–58, jan. 2016.