

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR SÓLIDO DERIVADO DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA RESIDUAL PARA PROCESSAMENTO DE BIODIESEL

Beatriz dos S. Silva¹, Thaissa S. Ribeiro², Klemerson L. Silva², Deborah da C. Fonseca³, Vicente da S. Lima³, Heverton J. F. da Silva⁴, Erica K.L. Mares⁵, Leyvison R. V. da Conceição^{2,3,4}.

¹ Laboratório de Catálise e Oleoquímica, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará (bssbia157@gmail.com)

² Laboratório de Catálise e Oleoquímica, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará

³ Laboratório de Catálise e Oleoquímica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará, Campus Belém

⁴ Laboratório de Catálise e Oleoquímica, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Pará

⁵ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará, Campus Rural de Marabá

Palavras-Chave: Lignina, esterificação, biocombustível.

Introdução

Os biocombustíveis, produzidos e utilizados como alternativa aos combustíveis fósseis, têm grande importância devido à preocupação com o esgotamento dos recursos não renováveis e aos danos ambientais decorrentes da utilização de combustíveis fósseis. O biodiesel, produzido a partir de óleos vegetais, algas ou gorduras animais, destaca-se como um dos biocombustíveis líquidos mais produzidos e consumidos no mundo, devido às suas características que atendem aos objetivos estabelecidos no Acordo de Paris (Fang et al., 2004). Segundo a Agência Internacional de Energia, a produção global de biodiesel aumentou de 41 bilhões de litros em 2019 para 46 bilhões de litros em 2023 (Naranjo et al., 2010).

Para tanto, o alto teor de lignina presente em resíduos de biomassa lignocelulósica é geralmente favorável para a produção de biocarvão com alto rendimento e alto teor de carbono fixo, podendo posteriormente funcionalizar obtendo catalisador sólido ácido, oferecendo uma alternativa promissora para a produção de biodiesel, proporcionando vantagens em termos de eficiência, pureza do produto, sustentabilidade e menor impacto ambiental. Dentre os resíduos que contêm alto teor de lignina, estão as biomassas lenhosas e biomassas de endocarpo, como caroços de frutas e casca de coco, por exemplo, as quais variam de 20% a 50% de lignina (Lee et al., 2020). Assim, o presente estudo visa relatar a síntese e a aplicação na produção de biodiesel de um catalisador heterogêneo ácido obtido pela sulfonação de biocarvão de lignina extraída da torta de murici, biomassa residual da indústria oleoquímica.

Material e Métodos

Extração da Lignina

A extração da lignina decorreu de acordo com a metodologia proposta por (Sandouqa et al., 2019), com pequenas adaptações, dito isso, então utilizou-se uma proporção 1:6 de sólido-líquido em uma solução aquosa de NaOH a 7,5% (p/p). A reação sucedeu sob agitação por 90 min a uma temperatura de 90 °C. Ao final da reação, o material deslignificado foi recuperado por filtração para obtenção do licor negro sem quaisquer materiais fibrosos. Dado isso, o licor negro com (pH ~ 13,5) então tratado com a adição de ácido sulfúrico gota a gota até que o pH ~ 2 foi atingido. À vista disso, isolou-se então o precipitado por filtração e lavou-se várias vezes com água destilada até a neutralização (medida por medidor de pH). Para tanto, realizou-se a secagem da lignina recuperada seguindo o critério proposto por (Nazir et al., 2021), onde adicionou-se na estufa a 105 °C por 8 h para retirada da umidade.

Síntese e Funcionalização do Biocarvão

Após a extração da lignina, o material foi carbonizado em forno tubular a 300, 400, 500 e 600 °C por 1 h, com aquecimento de 15 °C min⁻¹ e fluxo de nitrogênio de 80 mL min⁻¹, adaptando-se métodos de Luz et al., 2020). Os biocarvões resultantes foram denominados BLMx, onde BLM é o biocarvão da lignina de torta de murici e x a temperatura de carbonização. Posteriormente, os biocarvões foram moídos para obter pó fino e o rendimento de carbonização foi calculado. Para funcionalização, os biocarvões passaram por sulfonação com ácido sulfúrico concentrado (razão 1:10) a 200 °C por 4 h em refluxo, resultando no catalisador sulfonado BLMx-S. Após sulfonação, a mistura foi resfriada, filtrada, lavada até pH neutro e seca a 60 °C por 24 h.

Caracterizações do Material

As técnicas de caracterização incluíram a Análise de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), realizada com um espectrômetro Perkin Elmer FTIR System Spectrum GX. As amostras foram prensadas em KBr e os espectros registrados na faixa de 4000-400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 32 acumulações. A acidez superficial foi medida por retro titulação ácido-base com NaOH e HCl 0,1 M, conforme o método de Boehm (1994). Nesse processo, 0,1 g do material foi misturado com 20 mL de NaOH, agitado por 1 h, centrifugado, e o sobrenadante titulado com HCl, usando fenolftaleína como indicador.

Reação de Esterificação

Os materiais sintetizados foram testados como catalisadores em reações de esterificação do ácido oleico com metanol usando um reator PARR Series 5500 HPCL. Variaram-se a razão molar, a concentração de catalisador, a temperatura e o tempo de reação. Após a reação, o produto foi filtrado a vácuo, e o resíduo foi separado em um funil para purificação do biodiesel. A fase éster foi lavada com água destilada a 80 °C para remover glicerol e excesso de álcool, seca a 50 °C por 12 h para eliminar água residual e armazenada em frascos fechados para análise da conversão do ácido oleico em biodiesel.

Resultados e Discussão

Efeito da temperatura de carbonização na síntese do biodiesel

A temperatura é a variável que pode favorecer ou desfavorecer as propriedades catalíticas, visto que, a qualidade do biodiesel é diretamente influenciada pelas propriedades do material, que por sua vez, são influenciadas por diversos parâmetros relacionados ao processo de síntese do catalisador utilizado na reação de esterificação. Assim, analisou da temperatura de calcinação (300, 400, 500 e 600 °C) da lignina do murici na atividade catalítica do catalisador, nesta etapa preliminar dos testes catalíticos todas as reações de esterificação foram investigadas em condições não otimizadas considerando a dosagem do catalisador sendo de 6%, relação molar ácido oleico/metanol de 1:20, temperatura de 100 °C por 2 h de tempo.

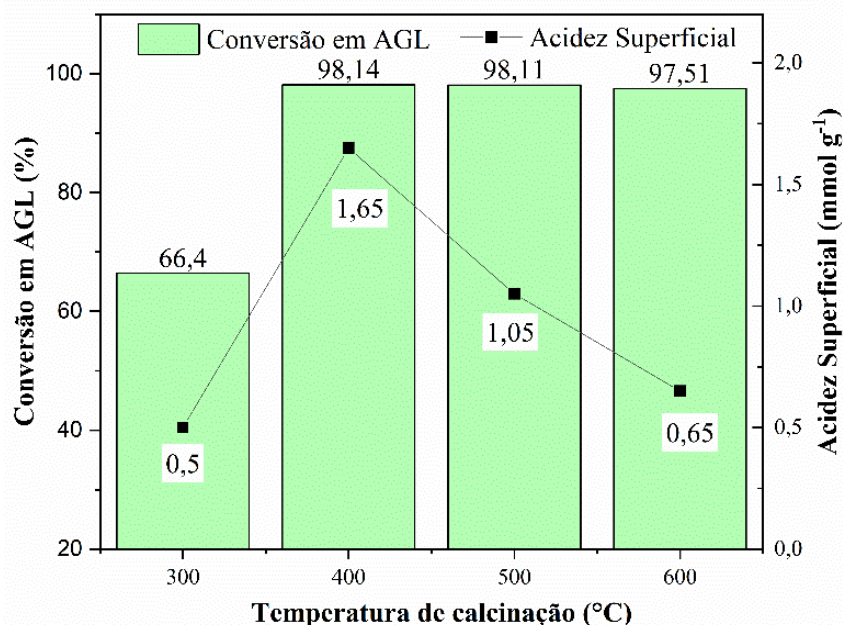


Figura 1. Estudo da temperatura de calcinação.

A Figura 1 mostra a conversão em diferentes temperaturas de calcinação, evidenciando que houve um aumento no valor da conversão à medida que a temperatura de calcinação aumenta. Isto provavelmente se deve pelo fato de que com o aumento da temperatura de carbonização, é proporcionado ao material mais sítios ativos para a reação catalítica, facilitando a impregnação dos grupos sulfônicos durante no processo de sulfonação e, conseqüentemente, aumentando a taxa de conversão do ácido oleico (Zhu et al., 2021). Os catalisadores calcinados nas temperaturas de 400, 500 e 600 °C fornecidos para o biodiesel produziram os maiores valores de conversão ácido oleico em biodiesel, sendo eles 98,14%, 98,11% e 97,51% respectivamente. Portanto, não há diferença significativa entre o catalisador calcinado a 400, 500 e 600 °C, o que indica o catalisador calcinado a 400°C com mais desempenho em relação aos demais. Assim sendo o catalisador foi denominado BLM 400°C-S.

Caracterização da lignina, BLM 400°C e BLM 400°C-S

O catalisador BLM 400°C-S apresentou um valor de acidez superficial de 1,65 mmol g⁻¹, o maior valor entre os demais catalisadores analisados, observados na Figura 1. Este fato comprova a eficácia do processo de sulfonação utilizado na síntese do catalisador, uma vez que o aumento da acidez indica a presença de sítios ácidos, e os valores de conversão tendem a acompanhar a tendência da acidez, evidenciando que o BLM 400°C-S é o catalisador que mantém a estabilidade catalítica.

A lignina natural possui grupos funcionais como hidroxila fenólica, metoxila, cetona e aldeído. O espectro FT-IR da lignina alcalina, extraída da torta de murici, revelou uma ampla banda em 3347 cm⁻¹, associada ao grupo O-H da hidroxila, e bandas em 2919 e 2854 cm⁻¹ relacionadas a ligações C-H nos radicais metila. Bandas em 1514 e 1451 cm⁻¹ identificam unidades fenilpropano, enquanto picos em 1702 e 1650 cm⁻¹ estão associados a grupos carbonila e éster. Após carbonização, a intensidade do pico em 3347 cm⁻¹ diminuiu para 3488 cm⁻¹, refletindo a perda de grupos fenólicos e a formação de aromáticos policíclicos. A sulfonação introduziu grupos SO₃H, evidenciados por picos em 1020 e 1160 cm⁻¹, e a presença de grupos carboxílicos foi confirmada em torno de 1690 cm⁻¹.

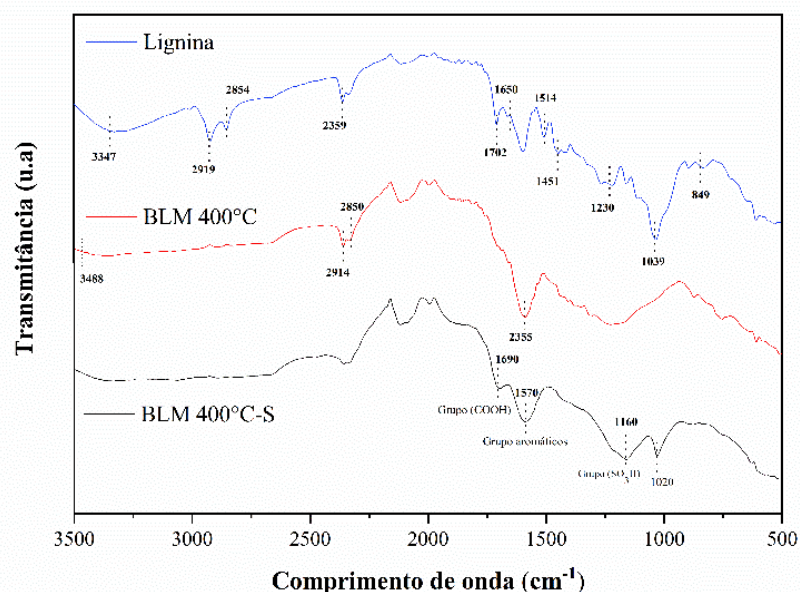


Figura 2. Espectros FT-IR da lignina do suporte BLM 400°C e do catalisador BLM 400°C-S.

Avaliação da atividade catalítica e estabilidade do catalisador na reação de esterificação

Para modernização comercial e industrialização, a estabilidade do catalisador a base de lignina e o desempenho de regeneração são cruciais. Um catalisador válido deve apresentar alta atividade e excelente estabilidade, bem como a capacidade de ser separado e reutilizado (Dou et al., 2022). De fato, catalisadores heterogêneos possuem mérito regenerativo benéfico, o que encoraja a valorização de derivados de lignina como catalisadores sólidos em diversas transformações químicas (Chen et al., 2022). Nesta visão, a esterificação catalisada por BLM 400°C-S foi conduzida por 5 ciclos sob condição não otimizada (tempo de reação de 2 h, razão molar ácido oleico/metanol 1:20, 6% de catalisador e temperatura de reação a 100°C), para investigar a reutilização e estabilidade do catalisador. Conforme mostra na Figura 5, a eficiência do catalisador diminuiu de 98,14% para 62,18% após 5 ciclos, isto é, cinco execuções consecutivas da reação de esterificação. A diminuição do rendimento deveu-se à lixiviação dos sítios ativos do catalisador, fraca interação do hidrocarboneto poliaromático e grupo sulfônico, consequentemente bloqueando os portos do catalisador pelos reagentes.

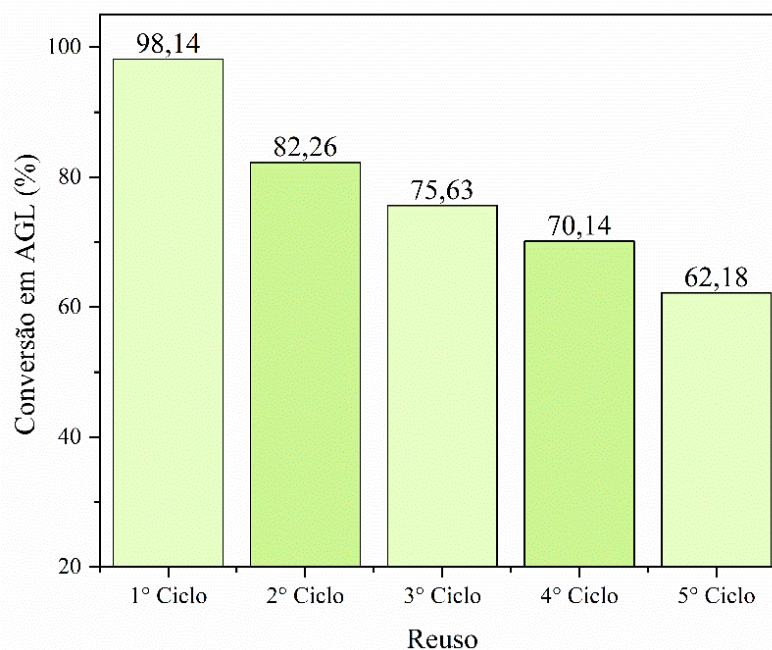


Figura 3. Reuso do catalisador BLM 400°C-S.

Conclusões

Nesse trabalho, a lignina alcalina obtida da torta de murici foi carbonizada a 400°C por 1 h para produzir uma estrutura de carbono aromática policíclica amorfa. O catalisador contém diferentes grupos funcionais, por exemplo, grupo sulfônico (-SO₂H), grupo carboxila (-COOH) e grupo hidroxila (-OH) após ativação química e sulfonação bem-sucedidas. As variáveis ótimas para produção de biodiesel foram alcançadas após uma série de reações onde estudaram o tempo e temperatura de carbonização, utilizando condições não otimizadas de 6% de catalisador, razão molar ácido oleico/metanol 1:20 e temperatura de reação 100°C por 2 h de tempo, a conversão máxima obtida foi de 98,14% e perdurando até 5 ciclos, evidenciando a estabilidade do catalisador e pode ser preferencialmente utilizado na produção sustentável de biodiesel.

Agradecimentos

Ao Laboratório de Catálise e Oleoquímica (LCO), Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis (LAPAC) e a Universidade Federal do Pará (UFPA) por todo o suporte fornecido para o desenvolvimento do trabalho.

Referências

- CHEN, Z.; ZHANG, S.; YAN, B.; CAI, Q.; ZHANG, S. Lignin-based solid acid catalyst for cellulose residue conversion into levulinic acid in biphasic system. **Industrial Crops and Products**, v.178. 2022.
- DOU, Z.; ZHANG, Y.; LI, Z.; FANG, Z.; LI, A.; FANG, J. One-step preparation of lignina-based solid acid by carbonization and sulfonation to catalyze the synthesis of dimethyl adipate. **Industrial Crops and Products**, [S.l.], v.180. 2022.
- LEE, M.; LIN, Y.-L.; CHIUEH, P.-T.; DEN, W. Environmental and energy assessment of biomass residues to biochar as fuel: A brief review with recommendations for future bioenergy systems. **Journal of Cleaner Production**, [S.l.], v.251, p.119714, 2020.
- LUZ CORRÊA, A. P. da; BASTOS, R. R. C.; ROCHA FILHO, G. N. d.; ZAMIAN, J. R.; CONCEIÇÃO, L. R. V. d. Preparation of sulfonated carbon-based catalysts from murumurukernel shell and their performance in the esterification reaction. **RSC Adv.**, [S.l.], v.10, p.20245–20256, 2020.



NARANJO, J.; C´ORDOBA, A.; GIRALDO, L.; GARC´IA, V.; MORENO-PIRAJ´AN, J. Lipasesupported on granular activated carbon and activated carbon cloth as a catalyst in the synthesis of biodiesel fuel. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, [S.l.], v.66, p.166–171,09 2010.

NAZIR, M. H.; AYOUB, M.; ZAHID, I.; SHAMSUDDIN, R. B.; YUSUP, S.; AMEEN, M.; ZULQARNAIN; QADEER, M. U. Development of lignin based heterogeneous solid acid catalyst derived from sugarcane bagasse for microwave assisted-transesterification of waste cooking oil. **Biomass and Bioenergy**, [S.l.], v.146, p.105978, 2021.

SANDOUQA, A.; AL-HAMAMRE, Z.; ASFAR, J. Preparation and performance investigation of a lignina-based solid acid catalyst manufactured from olive cake for biodiesel production. **Renewable Energy**, [S.l.], v.132. 2019.

ZHU, S.; XU, J.; KUANG, Y.; CHENG, Z.; WU, Q.; XIE, J.; WANG, B.; GAO, W.; ZENG, J.; LI, J.; CHEN, K. Lignin-derived sulfonated porous carbon from cornstalk for efficient and selective removal of cationic dyes. **Industrial Crops & Products**, [S.l.], v.159. 2021.