



CONGRESSO BRASILEIRO
DE CATALISE

SÃO PAULO

21 a 25 de Setembro de 2019



Utilização da sílica obtida da casca de arroz como suporte para catalisadores heteropoliácidos aplicados na reação de obtenção de biodiesel de óleo de macaúba

Jéssica S. Mancilha Nogueira¹; Márcio S. Soares²; Adriana M. da Silva²; João P. A. Silva¹; Livia M. Carneiro^{1,*}

¹ Escola de Engenharia de Lorena - USP, Departamento de Engenharia Química

² Instituto Nacional de Pesquisa Espaciais, Laboratório Associado de Combustão e Propulsão

*e-mail para contato: liviacarneiro@usp.br

Resumo-Abstract

RESUMO - presente trabalho teve como objetivo a extração de sílica da casca de arroz para aplicação como suporte na síntese de catalisadores heteropoliácidos, para utilização em reações de transesterificação de óleo de macaúba com etanol. Os catalisadores foram preparados empregando-se o método de impregnação seca e avaliados quanto às propriedades texturais e cristalinidade. As reações de transesterificação foram realizadas utilizando-se reator pressurizado em condições reacionais de 200°C de temperatura, razão molar etanol:óleo de 120:1, agitação magnética por um período de 3h, obtendo-se uma conversão em éster de 82,5% para o catalisador heteropoliácido suportado sobre a sílica previamente tratada com H₂SO₄. De forma geral, o catalisador mostrou um desempenho promissor para a utilização em reações de transesterificação de óleo de elevada acidez, como o óleo de macaúba.

Palavras-chave: Sílica, casca de arroz, Biodiesel, Heteropoliácido, Óleo de Macaúba

ABSTRACT – This study investigated the extraction of silica from rice rusk aiming at its use as support for heteropolyacid catalysts and used in the macaúba oil transesterification reaction with ethanol. The silica was treated under different conditions using an autoclave with H₂O, H₂SO₄ and CH₃COOH and, then impregnated with the active phase (HPW). The reactions were conducted at 200°C in the autoclave reactor, with the molar ratio ethanol:oil of 120:1. The catalyst supported on the silica treated with H₂SO₄ exhibited the best performance with an ester conversion of 82.5%. Moreover, all the catalysts studied here presented high acidity, being promising candidates to the macaúba oil conversion.

Keywords: Silica; rice husk; biodiesel, heteropolyacid catalysts; Macaúba oil

Introdução

O Vale do Paraíba, situado no estado de São Paulo, é uma importante região produtora de arroz, chegando a produzir cerca de 850 mil sacas de arroz por ano. Por outro lado, a casca de arroz apresenta-se como um problema ambiental para região.

A casca de arroz é composta por hemicelulose, celulose e lignina (75 a 90% em massa) e um conteúdo de inorgânicos entre 10 a 20% (m/m), o qual é constituída em média de 90% sílica e impurezas, como elementos metálicos (K, Mg, Fe, Mn, Ca, Na, entre outros), que podem ser removidos por meio de tratamento ácidos elevando a pureza da sílica (1, 2).

Os processos de produção de biodiesel baseiam-se na transformação química de óleos de diferentes origens, para a obtenção de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos. O principal processo de produção de biodiesel consiste na alcoólise de óleos vegetais, mediante catalisadores homogêneos alcalinos, no entanto, este processo requer matéria-prima com baixo conteúdo de

água e ácidos graxos livres a fim de evitar reações de saponificação (3).

Como alternativa ao uso de catalisadores alcalinos homogêneos, a utilização de catalisadores heterogêneos ácidos tem se mostrado como uma estratégia promissora para a produção de biodiesel devido ao grande potencial para aplicação na conversão de óleos com elevada acidez, como o óleo de macaúba. Desta forma, a utilização de materiais capazes de reduzir os custos relativos ao uso de catalisadores heterogêneos no processo de produção de biodiesel representa uma importante alternativa do ponto de vista econômico. A casca de arroz é um resíduo agrícola de grande disponibilidade e representa uma alternativa de baixo custo para o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos a partir de sua fração de inorgânicos, rica em sílica.

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo extrair sílica da casca de arroz para utilizá-la como suporte na síntese de catalisadores heteropoliácidos para aplicação

em reações de transesterificação de óleo de macaúba com etanol.

Experimental

Extração da sílica da casca de arroz

A casca de arroz utilizada neste trabalho foi obtida de plantação próxima à cidade de Lorena, São Paulo. Inicialmente o material foi lavado com água destilada para a remoção de impurezas, seco em estufa a 100°C por 12h, moído em moinho de esferas durante 4h e separado em peneira < 0,15 mm. Para a obtenção de sílica foram realizados três diferentes preparos da casca de arroz previamente seca e moída:

- lavagem com água destilada (SiO₂-A);
- autoclavagem com água destilada (SiO₂-B),
- autoclavagem com solução de H₂SO₄ 0,5 mol/L (SiO₂-C) e,
- autoclavagem com solução de CH₃COOH 0,5 mol/L (SiO₂-D).

As autoclavagens dos materiais foram realizadas em reator em aço inoxidável de 200 mL de capacidade, com agitação constante, razão sólido:líquido 1:10 (m/v), tempo de 2h a uma temperatura de 150°C. Após as autoclavagens os materiais foram lavados com água destilada até a neutralização. Todas as amostras foram secas em estufa a 100°C por 12h e calcinadas a 550°C por 3h.

Preparo dos catalisadores.

Foram preparados catalisadores a partir de uma solução de ácido 12-tungstofosfórico (H₃PW₁₂O₄₀*12H₂O) pelo método de impregnação incipiente. Os suportes utilizados foram SiO₂-A, SiO₂-B, SiO₂-C, SiO₂-D (sílicas extraídas da casca de arroz).

As impregnações foram realizadas em três etapas sucessivas até alcançar o teor de 30% (m/m) da fase ativa sobre o suporte. Os catalisadores foram submetidos à secagem em estufa a 100°C por 6h e calcinados a 300°C por 3h.

Caracterização dos materiais sintetizados

A sílica e os catalisadores foram submetidos a análises de fissorção de nitrogênio utilizando os métodos de B.E.T. e B.J.H. para a determinação das áreas específicas e volume de poroso respectivamente, em equipamento da marca Quantachrome (modelo Nova 2200e). Os materiais foram caracterizados por difratometria de raios X no equipamento da marca PHILIPS (modelo PW 1830) com radiação CuK α obtida em 40 kV (com corrente de filamento de 25 A) e varredura com passo angular de 0,05° no intervalo de medição de 10° < 2 θ < 80°; radiação Cu K α 30kV e 15 mA). As casca autoclavada foram analisadas em termobalança sob fluxo de gás oxidante (20% de O₂/Argônio) com rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ até 700 °C, em um equipamento da marca TA modelo SDT Q600. A casca calcinada foi analisada por microscopia

eletrônica de varredura com espectrômetro de dispersão de elétrons acoplado da marca JEOL. Por fim, foi realizada uma análise de acidez superficial utilizando o método de titulação ácido-base, sendo a acidez superficial do catalisador expressa em mmol H⁺/g de catalisador.

Avaliação dos catalisadores em reações de transesterificação do óleo de macaúba

Os catalisadores foram avaliados em reações de transesterificação de óleo de macaúba com etanol em reator a 200 °C, com razão molar etanol:óleo de 120:1, 30% (m/m) de catalisador em relação ao óleo, tempo reacional de 3h, sob agitação constante. Os ésteres de etila produzidos foram quantificados por cromatografia gasosa de acordo com Silva et al. (2007) (4).

Resultados e Discussão

A casca de arroz calcinada foi analisada por microscopia de varredura e com a utilização espectrômetro de dispersão de elétrons. Pela análise pontual por EDS verificou-se a casca calcinada apresenta cerca de 3% de potássio e 0,41% de cálcio na amostra. Com os elementos identificados realizou-se um mapeamento da amostra. A figura 1 mostra a micrografia da casca de arroz calcinada, juntamente como o mapeamento dos elementos encontrado na casca.

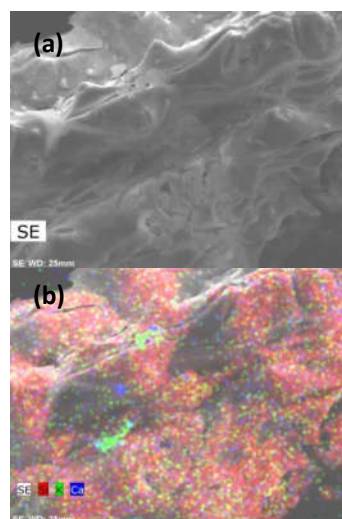


Figura 1 - Micrografias da casca de arroz calcinado a) ampliação de 1000; b) ampliação de 1000x com o mapeamento para o silício, potássio e cálcio.

Pela Figura 1b é possível constatar que apesar de dispersos por toda a amostra, os elementos potássio e o cálcio apresenta ilhas de maior concentração, logo a análise ponto de EDS nos mostra apenas uma composição não representativa a amostra.

Logo com o objetivo de obtenção de uma sílica mais pura, foram realizados processos de hidrotratamentos com diferentes soluções. Os materiais obtidos foram analisados



por termobalança a fim de se avaliar as perdas massas durante o processo de calcinação.

Na Figura 2 são apresentadas as análises termogravimétricas e fluxo de calor da casca de arroz tratada sob quatro diferentes condições.

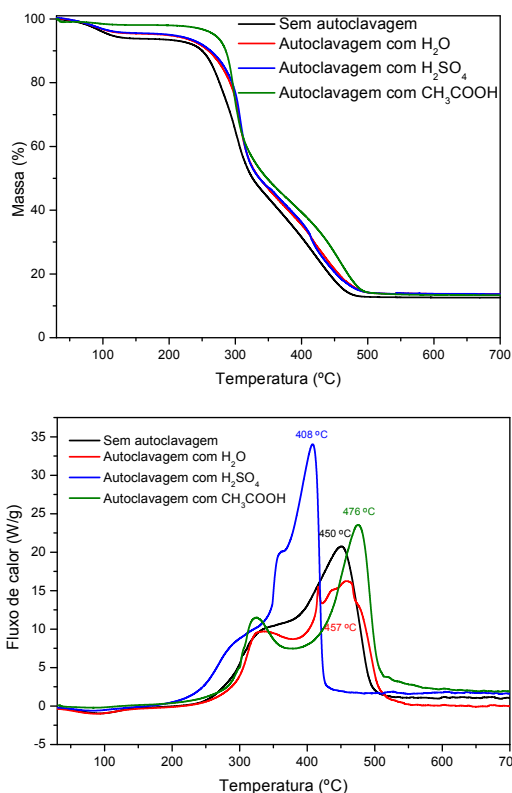


Figura 2. Análise em termobalança da casca de arroz sob diferentes condições de preparo: a) análise gravimétrica; b) fluxo de calor.

Na Figura 2a é possível verificar que as amostras apresentaram eventos térmicos semelhantes, com perda de massa entre 250 e 500 °C, estabilizando a partir desta temperatura com uma massa final entre 12,7% e 13,6% da massa inicial. Com relação ao fluxo de calor (Figura 2b), é possível verificar que as amostras de casca de arroz submetidas aos diferentes tratamentos apresentaram eventos térmicos (entre 300 e 500 °C), relacionados à decomposição da fração orgânica, como a celulose, hemicelulose e lignina. Entretanto, os eventos térmicos relacionados à casca de arroz submetida à autoclavagem com H₂SO₄, ocorreram em uma faixa mais (estreita entre 230 a 408 °C), possivelmente devido à uma maior uniformidade da hidrólise da fração orgânica resultante da hidrólise prévia da casca de arroz submetida ao tratamento com ácido forte.

Na Tabela 1 estão apresentados o volume de poros a área superficial da sílica obtida da casca de arroz a partir dos

quatro diferentes tratamentos, e na Tabela 2 para os catalisadores heteropoliácidos suportados sobre tais suportes. É possível observar que todos os suportes apresentaram alta área específica e volume de mesoporos em torno de 0,2 cm³/g, porém após a impregnação houve uma grande redução tanto da área superficial quanto do volume de poros em todos os catalisadores. Tal fato pode ser explicado devido a deposição da fase ativa assim como ao ataque ácido sofrido pelo suporte durante a etapa impregnação, uma vez que a solução de impregnação é ácida e que poderia não apenas reagir com a superfície mas também com as impurezas, caso estas não tenham sido completamente eliminadas.

Tabela 1 – Propriedades texturais do pó das cascas de arroz calcinadas após os tratamento hidrotérmicos.

Suportes	S ₀ (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)
SiO ₂ - A	189	0,25
SiO ₂ - B	123	0,17
SiO ₂ - C	172	0,21
SiO ₂ - D	161	0,22

S₀ = Área específica obtida por B.E.T.

V_p = Volume poroso obtido por B.J.H.

Tabela 2 – Propriedades texturais catalisadores

Catalisadores	S ₀ (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)
30% HPW/SiO ₂ -A	3	0,01
30% HPW/SiO ₂ -B	38	0,06
30% HPW/SiO ₂ -C	82	0,09
30% HPW/SiO ₂ -D	35	0,08

S₀ = Área específica obtida por B.E.T.

V_p = Volume poroso obtido por B.J.H.

Na Figura 3 estão apresentados os difratogramas de raios-X dos suportes e dos catalisadores suportados sobre a sílica obtida a partir de diferentes tratamentos da casca de arroz. Verifica-se nesta figura que os suportes apresentaram o mesmo perfil cristalográfico de material amorfo, com um pico em 2θ = 26°, referente a fase quartzo do óxido de silício (Ref. Patt. 01-085-07969).

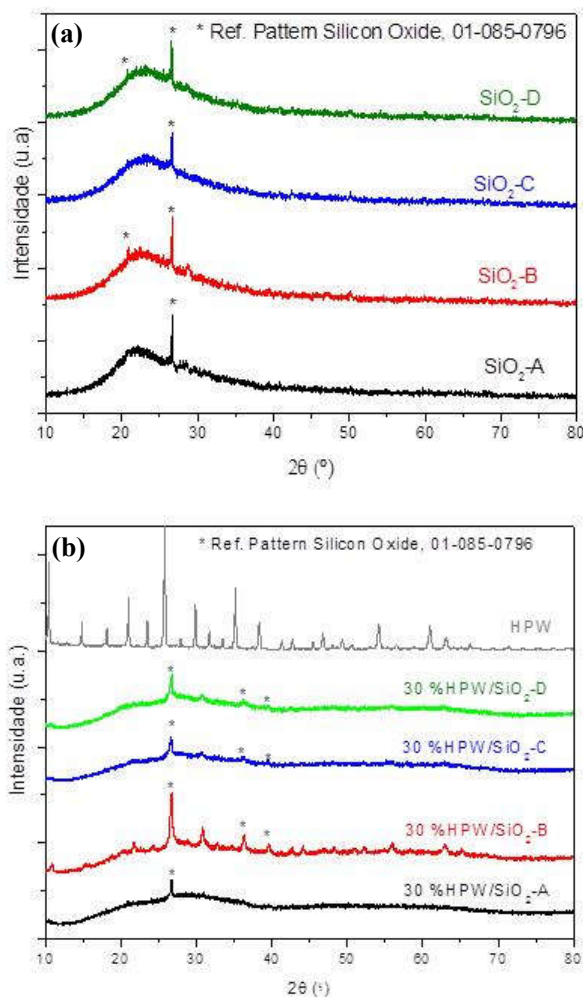


Figura 3. Difratogramas de Raios X dos a) suportes e b) catalisadores.

Já para os resultados de difratometria dos catalisadores (Figura 3b) verifica-se que há presença de picos referentes tanto ao suporte quanto ao HPW, esse último com picos ligeiramente mais deslocado, demonstrando a formação de uma solução sólida. Tal formação de solução sólida corrobora, também, o motivo da grande queda dos valores de área específica dos catalisadores. Destaque para o catalisador suportado sobre SiO₂-B, que apresentou maior cristalinidade com picos característicos da fase ativa. Tal fato pode ser atribuído a uma menor dispersão do HPW, quando comparado com os outros catalisadores.

Os catalisadores foram caracterizados quanto a sua acidez titulável e por fim utilizados na reação de transesterificação de óleo de macaúba com etanol.

Na Tabela 3 são apresentados os valores de acidez titulável dos catalisadores, assim como as conversões

obtidas nas reações. Foram obtidas conversões em ésteres de etila entre 41,2 e 82,5%.

Tabela 3. Resultados de acidez titulável dos catalisadores e dos teor de ésteres de etila obtidos na reação de transesterificação.

Catalisador	Acidez Catalisador (mmol H ⁺ /g catalisador)	Teor de Éster (%)
HPW/SiO ₂ - A	1,5	41,2
HPW/SiO ₂ - B	6,4	62,8
HPW/SiO ₂ - C	5,2	82,5
HPW/SiO ₂ - D	5,1	58,2

Pelos resultados é possível verificar uma maior acidez para o catalisador HPW/SiO₂ - B, tal fato por estar atrelado a menor dispersão da fase ativa, como observado pela análise de DRX. Porém, a maior conversão observada para o catalisador HPW/SiO₂-C pode ser atribuída à sua maior área superficial

Conclusões

Para a obtenção de sílica de casca de arroz para uso como suporte no preparo de catalisadores, deve-se empregar temperaturas superiores a 500 °C. As sílicas obtidas apresentam elevada área superficial. O preparo do catalisador acarreta uma redução da área superficial, com destaque para a sílica obtida da casca tratada com ácido sulfúrico (HPW/SiO₂ - C), a qual apresenta menor redução após a impregnação e calcinação no preparo do catalisador. Este catalisador é também o que apresenta maior conversão na reação de transesterificação de óleo de macaúba por rota etílica. De forma geral, a sílica proveniente da casca de arroz mostrou-se como um suporte promissor para o preparo de catalisadores ácidos. Entretanto, é recomendável estudos visando estabelecer melhores condições de preparo destes catalisadores e de obtenção do biodiesel.

Agradecimentos

CAPES; CNPq; FAPESP (Processos: 2018/03714-8 e 2017/24050-8).

Referências

1. L. Fernandes, M. G. Sabino, H. L. Rossetto, *Cerâmica*, **2014**, *60*,160-163.
2. R. A. Bakar, R.Yahya, S. N. Gan, *Procedia Chemistry*, **2016**, *19*,189-195.
3. J. A. Monge, G. Trautwein, J. P. Marco-Lozar *Applied Catalysis A*, **2013**, *468*, 432-441.
4. C. Silva, T. A. Weschenfelder, S. Rovani, F. C. Corazza, M. L. Corazza, C. Dariva, J. V. Oliveira JV, *Ind. Eng. Chem. Res.***2007**, *46*, 5304-5309.