**Catalisador básico baseado em biocarvão para a produção de biodiesel: Síntese, caracterização e performance catalítica**

Thaissa S. Ribeiro1\*, Vicente S. Lima2, Klemerson L. Da Silva1, Ane C. D. e Silva1, Matheus A. Gonçalves1, Hiarla C. L. Dos Santos1, Geraldo N. da Rocha Filho1, Leyvison R. V. Da Conceição1

1 Laboratório de Catálise e Oleoquímica/Instituto de Ciências Exatas e Naturais/Universidade Federal do Pará, Belém, Brasil.

*2Laboratório de Catálise e Oleoquímica/Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais/Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará, Campus Belém, Brasil.*

*\* Email: saraivathaissa@gmail.com*

m

Resumo/Abstract

RESUMO - O presente trabalho propôs a síntese de um catalisador básico baseado em biocarvão de murici e a avaliação de sua capacidade de reutilização na produção de biodiesel. O biocarvão (BC) foi obtido através da carbonização o caroço de Murici (*Byrsonimia crassifólia*) a 600 °C h-1. O catalisador 15Na/BC foi sintetizado por impregnação via úmida utilizando o precursor Na2SiO3 e tratado termicamente a 400 °C h-1. Os materiais sintetizados foram caracterizados por várias tais como: FT-IR e MEV. O catalisador 15Na/BC foi aplicado na transesterificação metílica do óleo de soja em condições otimizadas (75 °C, 1,5 h, 5% e 20:1), proporcionando um biodiesel com teor de éster de 97,2% e atividade catalítica acima de 65% até o quinto ciclo reacional.

*Palavras-chave: Caroço de murici, biocarvão, biodiesel, catálise heterogênea básica, biomassa residual.*

ABSTRACT – This study aimed to synthesize a basic catalyst based on Murici (Byrsonima crassifolia) biochar (BC) and evaluate its reuse capacity in biodiesel production. Biochar was obtained by carbonizing the Murici seed at 600 °C h-1. The 15Na/BC catalyst was synthesized by wet impregnation using the precursor Na2SiO3 and thermally treated at 400 °C h-1. The synthesized materials were characterized by several analytic techniques, such as FT-IR and SEM. The 15Na/BC catalyst was applied in the methyl transesterification of soybean oil under optimized conditions (75 °C, 1.5 h, 5%, and 20:1), providing biodiesel with an ester content of 97.2% and catalytic activity above 65% until the fifth reaction cycle.

*Keywords: Murici seed, biochar, biodiesel, basic heterogeneous catalyst, biomass residue.*

## Introdução

O biodiesel é uma promissora alternativa aos combustíveis fosseis, dado que é renovável e biodegradável (1). A reação de transesterificação é uma das rotas mais utilizadas para a produção de biodiesel, empregando catalisadores ácidos, básicos ou enzimáticos. Nesse cenário, a utilização de catalisadores básicos heterogêneos é preferível, pois são reutilizáveis (2). Ademais, a utilização de biomassas residuais na síntese de catalisadores heterogêneos e suportes catalíticos proporciona uma redução direta nos custos do processo produção de biodiesel e uma possível rota para rejeitos agroindustriais (1). Assim, o presente estudo tem por objetivo a síntese de um catalisador básico baseado em biocarvão de murici e a avaliação de sua estabilidade na produção de biodiesel.

## Experimental

*Preparação do catalisador (15Na/BC)*

O biocarvão de murici (BC) foi obtido por carbonização em forno tubular sob atmosfera inerte (1). A preparação do catalisador foi realizada por impregnação via úmida visando a obtenção da concentração de 15% do metal utilizando o precursor silicato de sódio (Na2SiO3). Por fim, o tratamento térmico do material foi realizado em forno tubular a 400 °C h-1 em atmosfera de N2.

*Síntese de Biodiesel*

As reações de transesterificação do óleo de soja com metanol foram executadas utilizados os parâmetros reacionais de temperatura de 75 °C, tempo reacional de 1,5 h, concentração de catalisador de 5% (m/m) e razão molar MeOH:óleo de 20:1. Ao término de cada reação o catalisador foi separado por centrifugação e recuperado por i) lavagem com solventes (álcool etílico e hexano), Rota 1 e ii) combinação da Rota 1 com tratamento térmico sob os mesmos parâmetros de síntese, Rota 2. A amostra de biodiesel obtida foi analisada por cromatografia gasosa.

*Técnicas de caracterização*

Os materiais sintetizados foram analisados por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O teor de éster foi obtido de acordo com metodologia adaptada da norma europeia EN14103(1).

Resultados e Discussão

*MEV*

As micrografias do suporte BC e do catalisador 15Na/BC são mostradas na Figura 1. A Figura 1a referente ao biocarvão BC sugere uma morfologia superficial irregular com ampla rede de poros, formada pela liberação de gases durante a carbonização da biomassa (1). A Figura 1b apresenta a morfologia de superfície do catalisador 15Na/BC, é possível observar uma diminuição acentuada da porosidade do biocarvão BC. Tal fato pode ser atrelado ao processo de impregnação e como consequência a ancoragem do silicato de sódio na superfície do biocarvão BC, ademais, o silicato de sódio se mostra depositado em vários aglomerados de coloração esbranquiçada sem morfologia específica (2).



**Figura 1.** Micrografias a) biocarvão BC aumentada 1000x, b) catalisador 15Na/BC aumentada 1000x.

*FT-IR*

A Figura 2 apresenta os espectros FT-IR para o biocarvão BC, Na2SiO3 e catalisador 15Na/BC. O espectro do biocarvão BC (linha preta), apresenta quatro bandas de absorção nas regiões de 1712, 1570 e 873cm-1 referentes aos estiramentos e bandas de absorção das ligações C═C, C═O e ═CH, respectivamente (1). No espectro referente ao Na2SiO3 (linha vermelha), nota-se bandas vibracionais em 1444e 1000 cm-1, características de estiramentos simétrico e assimétrico das ligações Si–O–Si e Si–O–Na, respectivamente (2). Por fim, o espectro do catalisador 15Na/BC (linha azul), possui bandas vibracionais típicas do biocarvão e da fase ativa, destacando-se as bandas em 1444 cm-1 e em ~1006 cm-1, atribuídas aos estiramentos do tipo simétrico da ligação Si–O–Si e assimétrico da ligação Si–O–Na, respectivamente (2), as quais indicam a eficácia do processo de síntese utilizado.



**Figura 2.** Espectros FT-IR.

*Avaliação do potencial catalítico*

O catalisador 15Na/BC foi testado em sucessivas reações de transesterificação sob condições reacionais otimizadas (75 °C, 1,5 h, 5% e 20:1), para avaliar sua performance catalítica ao longo de vários ciclos reacionais. A Figura 3 mostra os valores de teores de ésteres dos biodieseis obtidos ao longo dos ciclos. A partir dos dados expostos na Figura 3, nota-se que o catalisador 15Na/BC se mostra estável ao longo dos ciclos reacionais, conduzindo a biodieseis com teores de ésteres de 96,3,77,6 e 68,1% no 2, 3 e 4 ciclos, respectivamente, indicando que os sítios ativos não são facilmente lixiviados para o meio reacional. Contudo, o 5° ciclo reacional apresentou um decréscimo de ~67% em sua atividade catalítica, podendo estar relacionado a deposição de matéria orgânica não removida durante o processo de recuperação apenas com lavagem de solventes (Rota 1), acarretando no bloqueio os sítios ativos do catalisador, dificultando que a reação ocorra de maneira eficaz (1).



**Figura 3.** Estudo de reutilização do catalisador 15Na/BC.

Tal hipótese foi testada através da combinação do processo de lavagem com solvente com a reativação térmica do catalisador após cada ciclo reacional em forno tubular Rota (2). A partir dos dados ilustrados na Figura 3, pode-se inferir que a hipótese levantada é verdadeira, dado que o catalisador 15Na/BC apresentou maior estabilidade ao longo dos ciclos reacionais, proporcionado biodieseis com teores de ésteres de 97,1, 94,2 e 86,8% para o 2, 3 e 4° ciclos reacionais, respectivamente. Por fim, ressalta-se que o biocarvão BC não apresenta contribuição significativa na atividade do catalisador, em razão do teor de éster de 6,9% obtido.

## Conclusões

O presente trabalho propôs estudar a síntese e caracterização do catalisador 15Na/BC e a sua capacidade de reutilização no processo de síntese de biodiesel. As caracterizações realizadas indicam que o processo de impregnação foi eficaz. Ademais, o catalisador 15Na/BC foi aplicado sob condições reacionais otimizadas resultando em um biodiesel com teor de éster de 97,2% e mantendo sua atividade catalítica acima de 65% até o quinto ciclo. Assim, o catalisador 15Na/BC se mostra adequado para a aplicação e reutilização na síntese de biodiesel, indicando uma promissora aplicação da biomassa residual empregada para a síntese de catalisadores heterogêneos básicos.

Agradecimentos

Ao LCO/UFPA, LAPAC/UFPA e a PROPESP.

## Referências

1. A.P.L. Corrêa, P.M.M. Silva, M.A. Gonçalves, R.R.C. Bastos, G.N. Rocha Filho, L.R.V. Conceição, Arabian J. Chem. **2023**, 16.
2. F. Guo, Z.G. Peng, J.Y. Dai, Z.L. Xiu, Fuel Process. Technol. **2010**,91, 322–328.