

Catalisador heterogêneo ácido a partir de biomassa amazônica: síntese, caracterização e performance na acetalização de glicerol

Beatriz dos S. Silva^{1*}, Thaissa S. Ribeiro², Deborah da C. Fonseca³, Klemerson L. da Silva², Izadora de A. Sobrinho², Heverton J. F. da Silva⁴, Leyvison R. V. da Conceição^{2,3,4}

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

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

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

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

Resumo/Abstract

RESUMO - Um catalisador sólido ácido foi desenvolvido com sucesso a partir da biomassa lignocelulósica residual do murici para aplicação na síntese de acetais do glicerol. A lignina extraída foi carbonizada em 750 °C e sulfonada com ácido sulfúrico, promovendo a introdução de grupos sulfônicos, denominando-se BLM 750-S. Estudou-se a otimização dos parâmetros que influenciam na reação: temperatura, tempo, concentração do catalisador e razão molar glicerol/ácido acético. O catalisador foi caracterizado por análise de MEV. Nos ensaios catalíticos, o BLM 750-S foi aplicado em condições reacionais otimizadas: temperatura 105 °C, tempo de 2,5 h, concentração de catalisador de 6%, e razão molar glicerol/ácido acético 1:5, resultando em conversões do glicerol de 92,45% no primeiro ciclo, mantendo atividade catalítica por 5 ciclos com conversões acima de 70%.

Palavras-chaves: lignina, catalisador, glicerol.

ABSTRACT - An acid solid catalyst was successfully developed from residual lignocellulosic biomass of murici for application in the synthesis of glycerol acetals. The extracted lignin was carbonized at 750 °C and sulfonated with sulfuric acid, introducing sulfonic groups and resulting in the material named BLM 750-S. The optimization of reaction parameters was investigated, including temperature, reaction time, catalyst concentration, and glycerol/acetic acid molar ratio. The catalyst was characterized by scanning electron microscopy (SEM). In the catalytic tests, BLM 750-S was applied under optimized reaction conditions: temperature of 105 °C, reaction time of 2.5 h, catalyst concentration of 6% (w/w), and glycerol/acetic acid molar ratio of 1:5, resulting in a glycerol conversion of 92.45% in the first cycle. The catalyst maintained catalytic activity over five consecutive cycles, with conversions above 70%.

Keywords: lignin, catalyst, glycerol.

Introdução

O aumento da produção de biodiesel elevou a oferta de glicerol bruto como subproduto (4), incentivando sua conversão em produtos de maior valor agregado. A acetilação do glicerol gera MAG, DAG e TAG, aplicados nas indústrias de alimentos, cosméticos e polímeros. DAG e TAG se destacam como bioaditivos para combustíveis (2). Assim, o presente trabalho visa relatar a síntese de catalisador heterogêneo ácido obtido pela sulfonação de biocarvão de lignina extraída da biomassa residual da indústria agroindustrial e a aplicação na produção de acetais de glicerol.

Experimental

Síntese do catalisador

O caroço do murici foi triturado e a lignina extraída com NaOH 7,5% por 90 min a 90 °C. Após ajuste de pH com H₂SO₄ e lavagem, o material foi carbonizado a 750 °C por 1 h, gerando o biocarvão BLM 750. Este foi então sulfonado com H₂SO₄ a 200 °C por 4 h, resultando no catalisador BLM 750-S.

Caracterização dos Materiais

A microscopia eletrônica de varredura será obtida utilizando Microscópio Tescan, modelo VEGA 3 LMU operando com tensão de aceleração de 20 kV.

Testes Catalíticos

O catalisador BLM 750-S foi aplicado na acetilação do glicerol, com variação de parâmetros reacionais. Após a reação, os produtos foram centrifugados a 2000 RPM por 10 min para acelerar a separação do produto ao catalisador, dado que a catálise é heterogênea, então levado ao evaporador rotativo a 80 °C por 5 min para remoção do ácido acético. As amostras foram analisadas por CG para determinar conversão e seletividade, com cálculo baseado na razão entre áreas dos picos de glicerol.

Onde:

$$\text{Conversão de glicerol (\%)} = \left(1 - \frac{A_G}{A_{G,A}} \times 100\right)$$

A_G é a área do pico de glicerol presente na amostra da reação (mg L^{-1}) e $A_{G,A}$ é área do pico de glicerol presente na amostra de referência (mg L^{-1}).

Resultados e Discussão

Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 1 mostra as micrografias MEV da lignina (1a,b), do biocarvão (1c,d) e do catalisador (1e,f). A lignina apresenta formato irregular e superfície rugosa, sem poros visíveis, devido ao tratamento alcalino (1). Após a carbonização, nota-se estrutura porosa no biocarvão, favorecendo a incorporação de grupos SO_3H . No catalisador, observa-se deformação da estrutura causada pela sulfonação com H_2SO_4 (3).

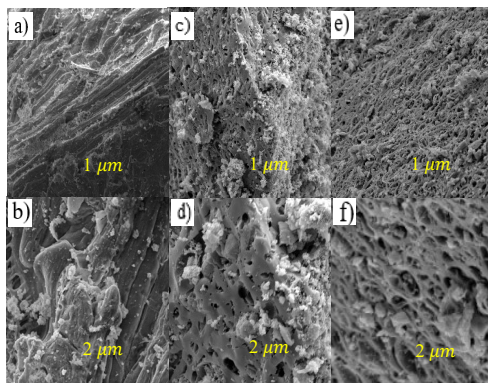


Figura 1. MEV; a, b) Lignina; c, d) Biocarvão; e, f) Catalisador

Estudo da Influência dos Parâmetros Reacionais

Figura 2 mostra a otimização das variáveis reacionais. Temperatura e tempo tiveram maior influência na conversão do glicerol, superando 90% a partir de 105 °C e 1,5 h, com pico de 97,03% em 2,5 h. Concentração do catalisador e razão molar tiveram menor impacto, mantendo conversões acima de 90%. As condições ideais para reuso foram: 105 °C, 2,5 h, 6% de catalisador e razão molar 1:5.

Estudo do reuso do catalisador

A Figura 3a) apresenta o cromatograma mostra os produtos formados pela acetilação do glicerol, revelando uma separação eficiente dos compostos com base no tempo de retenção. O pico inicial representa o glicerol não convertido. Os picos seguintes correspondem aos produtos de monoacetilação (1- e 2-monoacetina), diacetilação (1,2- e 1,3-diacetina) e, por fim, triacetina — o produto totalmente acetilado, geralmente mais desejado por possuir maior valor agregado.

Na Figura 3b), mostra o reuso do catalisador BLM 750-S sob condições otimizadas. A conversão do glicerol manteve-se por cinco ciclos, de 92,45% no primeiro a 74,57% no quinto, com queda atribuída à lixiviação dos sítios ativos. Ainda assim, o catalisador mostrou estabilidade, indicando que os grupos SO_3H estão fortemente ligados à superfície do carbono (5).

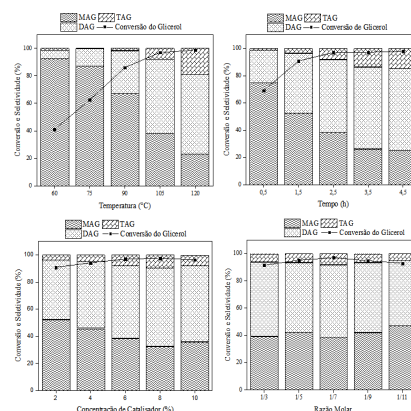


Figura 2. Parâmetros que influenciam na reação: a) temperatura, b) tempo, c) concentração do catalisador, d) razão molar glicerol/ácido acético.

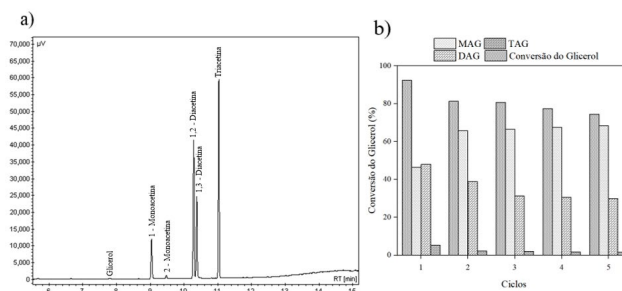


Figura 3. a) Cromatograma; b) Ciclos reacionais (Temperatura de 105 °C, tempo de 2,5 h, 6% de catalisador e razão molar glicerol/ácido acético de 1:5).

Conclusões

O catalisador sólido ácido derivado da biomassa do murici foi eficaz na acetilação do glicerol. O BLM 750-S, carbonizado a 750 °C e sulfonado, alcançou 92,45% de conversão em condições otimizadas, mantendo estabilidade após reuso. Isso destaca o potencial do resíduo do murici para processos sustentáveis.

Agradecimentos

Ao Laboratório de Catálise e Oleoquímica (LCO/UFPA) e ao Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis (LAPAC/UFPA).

Referências

1. A. Sandouqa; Z. et al. *Renew. Energy* 2018, 132, 667–682.
2. D.M. Reinoso. et al. *Fuel* 2020, 264, 116879.
3. F. Guo. et al. *Appl. Energy* 2012, 98, 47–52.
4. J. Bergmann. et al. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2013, 21, 411–420.
5. J. Goscińska. et al. *Catal. Today* 2020, 357, 84–93.