



## AVALIAÇÃO DE CATALISADORES PARA A PREPARAÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO ÁLCOOL NÃO-CONVENCIONAL.

Maria Cláudia Rodrigues Brandão<sup>1</sup>; Juliana Kelly Dionísio de Souza<sup>2</sup>, Wandson Lukas do Nascimento Amorim<sup>3</sup>; Isabelle Nogueira Peixoto<sup>4</sup>, João Galdino Lucena Neto<sup>5</sup>.

<sup>1</sup> Instituto Federal da Paraíba, Curso Técnico em Petróleo e Gás – [claudiabrandao.quimica@gmail.com](mailto:claudiabrandao.quimica@gmail.com)

<sup>2</sup> Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Química – [julianak\\_71@hotmail.com](mailto:julianak_71@hotmail.com)

<sup>3</sup> Instituto Federal da Paraíba, Curso Técnico em Petróleo e Gás – [lukasnasci14@hotmail.com](mailto:lukasnasci14@hotmail.com).

<sup>4</sup> Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Química – [isabellenp@hotmail.com](mailto:isabellenp@hotmail.com)

<sup>5</sup> Instituto Federal da Paraíba, Curso Técnico em Petróleo e Gás – [jgaldinoln@gmail.com](mailto:jgaldinoln@gmail.com)

### RESUMO

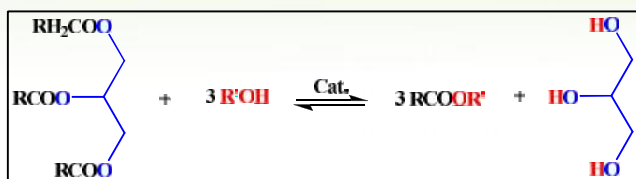
O constante aumento da demanda por biodiesel justifica as contínuas pesquisas desenvolvidas nas instituições, com o intuito de otimizar o processo de obtenção e o desenvolvimento de novas formulações que minimizem os custos e a concorrência com a produção de alimentos. O objetivo do presente trabalho foi testar rotas catalíticas para a preparação de biodiesel, via reação de transesterificação de óleo vegetal, utilizando um álcool não-convencional, o álcool isoamílico. A utilização deste álcool apresenta a vantagem de permitir o reaproveitamento do óleo fúsel, que é um rejeito da produção de etanol, de baixa aplicabilidade e valor agregado, e possibilita a substituição dos álcoois convencionais – metanol e etanol, que apresentam maior toxicidade e demanda, respectivamente. Os biodieseis obtidos foram caracterizados por RMN <sup>1</sup>H e alguns parâmetros estabelecidos pela ANP foram avaliados. Foram testados os catalisadores: KOH, sílica calcinada com citrato de potássio, sílica calcinada com tereftalato de potássio e o ácido p-toluenossulfônico. Entre os catalisadores analisados, apenas o KOH e ácido p-toluenossulfônico foram eficientes na conversão do óleo vegetal em biodiesel, porém com baixo rendimento (42%). Outro problema apresentado durante a preparação do biodiesel foi o processo de purificação, pela dificuldade em separar o álcool excedente e a glicerina formada na reação. Os resultados obtidos mostram que os biodieseis preparados estão em conformidade com os padrões propostos pela ANP, exceto o BD-01 que apresentou elevada viscosidade cinemática.

**Palavras-chave:** Biodiesel, catalisadores, álcool isoamílico.

### 1. INTRODUÇÃO

A reação de transesterificação é o método mais utilizado para a direta esterificação de ácidos graxos de triglicerídeos, pois são mais disponíveis que os ácidos graxos livres. O biodiesel de primeira geração é produzido por

transesterificação de triglicerídeos com álcoois de cadeia curta, na presença de um catalisador adequado, como mostra o esquema a seguir, a reação global é uma sequência de três reações reversíveis consecutivas, onde di e monoglicerídeos são produtos intermediários.



**Esquema 1:** Reação de transesterificação de um triacilglicerídeo.

Segundo DANTAS (2010) o equilíbrio da reação de transesterificação depende da reatividade e da relação molar entre os reagentes. Em seu estudo afirma-se que a velocidade da reação diminui na seguinte ordem:  $\text{CH}_3\text{OH}$  > álcool primário > álcool secundário > álcool terciário em presença de catalisadores alcalinos. A espécie química que de fato toma parte na reação não é o álcool, mas a sua base conjugada, a qual pode ser melhor solvatada e envolvida pelas moléculas de solvente quando apresentar menor impedimento estérico. A utilização de álcoois de cadeia longa favorece a solubilidade entre os ésteres formados e a glicerina, dificultando a separação de fases e diminuindo o rendimento da reação.

Este trabalho, no entanto, objetivou testar rotas catalíticas capazes de promover a obtenção de biodiesel utilizando álcool isoamílico, destilado do óleo fúsel.

O termo óleo fúsel é amplamente usado para designar a mistura de álcoois superiores, menos voláteis, obtidos em várias fases do processo de purificação de álcool. No Brasil, para cada 1000 litros de etanol produzidos são obtidos 2,5 litros de óleo fúsel (PÉREZ et al., 2001). Segundo o Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, na safra 2010/2011, a produção total de álcool proveniente de cana-de-

açúcar foi de aproximadamente 27,6 bilhões de litros. Isso significa que foram produzidos, aproximadamente, 68,5 milhões de litros de óleo fúsel, sem aplicação direta nas unidades produtoras. O principal constituinte do óleo fúsel é o álcool isoamílico (AZANIA et al, 2003; NASCIMENTO et al., 2003), que ainda é sub-utilizado pela indústria.

## 2. METODOLOGIA

A metodologia convencional para obtenção de biodiesel utiliza triglicerídeos reagindo com álcool de cadeia curta (metanol e etanol) utilizando catálise básica, porém neste trabalho o álcool utilizado nas reações de transesterificação de óleos vegetais foi o álcool isoamílico obtido da destilação do óleo fúsel e o óleo escolhido foi o de soja, em virtude de facilidade de obtenção e dos inúmeros trabalhos publicados, que apresentam a possibilidade de sua conversão em biodiesel por diversas rotas.

Para as reações de obtenção de biodiesel, por transesterificação do óleo de soja, utilizando álcool isoamílico, foram testadas várias rotas catalíticas, como mostra a tabela 1, em virtude da dificuldade de conversão ocasionada por impedimento estérico da molécula do álcool, além do fato deste álcool, quando em excesso, solubilizar a glicerina formada durante a reação.

**Tabela 1.** Rotas catalíticas para preparação de biodiesel utilizando álcool isoamílico.

Entrada	Catalisador	Teor Cat. (%)	Tempo de reação	Temp. (°C)
BD-01	KOH	5%	3h	t.a.
BD-02 <sup>1</sup>	KOH	3%	9h	50°C
BD-03	KOH	3%	18h	50°C



BD-04 <sup>2</sup>	KOH	3%	24h	50°C
BD-SPC	Sílica calcinada com citrato de potássio	12%	6, 10, 15h	130°C (refluxo)
BD-TPC	Sílica calcinada com tereftalato de potássio	12%	6, 10, 15h	130°C (refluxo)
BD-APTS	Ácido p-toluenossulfônico	5%	10h	130°C (refluxo)

- Razão álcool/óleo de soja 9:1 mol/mol.

1- Utilizou-se óleo fúsel bruto ao invés de álcool isoamílico.

2- O álcoolido preparado com KOH e álcool isoamílico ficou sob refrigeração *over night*.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Analisando as reações de obtenção de biodiesel por transesterificação do óleo de soja utilizando álcool isoamílico ou o óleo fúsel bruto pode-se verificar:

- Dificuldade de conversão do óleo vegetal em virtude de impedimento estérico da cadeia longa e ramificada do álcool isoamílico, cuja barreira não foi rompida pelos catalisadores SPC e TPC, e com baixa taxa de conversão (inferior a 20%) para os demais processos alcalinos (BD-01, BD-02, BD-03, BD-04).
- Quando a conversão do óleo vegetal foi verificada ocorreu dificuldade de separação da glicerina formada durante o processo em virtude da solubilidade desta em álcool isoamílico, que é utilizado em excesso (9:1), para deslocar o equilíbrio da reação no sentido da formação do biodiesel.
- Os processos com catálise básica ocorreram com percentuais de catalisador muito elevados, até 12%, como tentativa de promover a conversão, mas após a reação, a mistura reacional ao ser lavada formou emulsão, que só foi quebrada com a adição de etanol ao sistema.

Para evitar o problema de formação de emulsão, além de minimizar danos ambientais foi realizado o teste de utilização de ácido tereftálico para neutralizar o sistema reacional, sem a necessidade de lavagem com água, no experimento 04 para formação do BD-04. O processo mostrou-se eficiente e ocorre formação do tereftalato de potássio, que é pouco solúvel no álcool isoamílico e pode ser recuperado ao final do processo e utilizado para a formação do ácido novamente.

A catálise ácida mostrou-se a mais eficiente para a conversão do óleo de soja com o álcool isoamílico (42% de rendimento). Foi possível verificar, após retirada de água utilizada na lavagem e parte do excedente de álcool, a formação de uma fase identificada como glicerina, mas só após longo período de decantação.

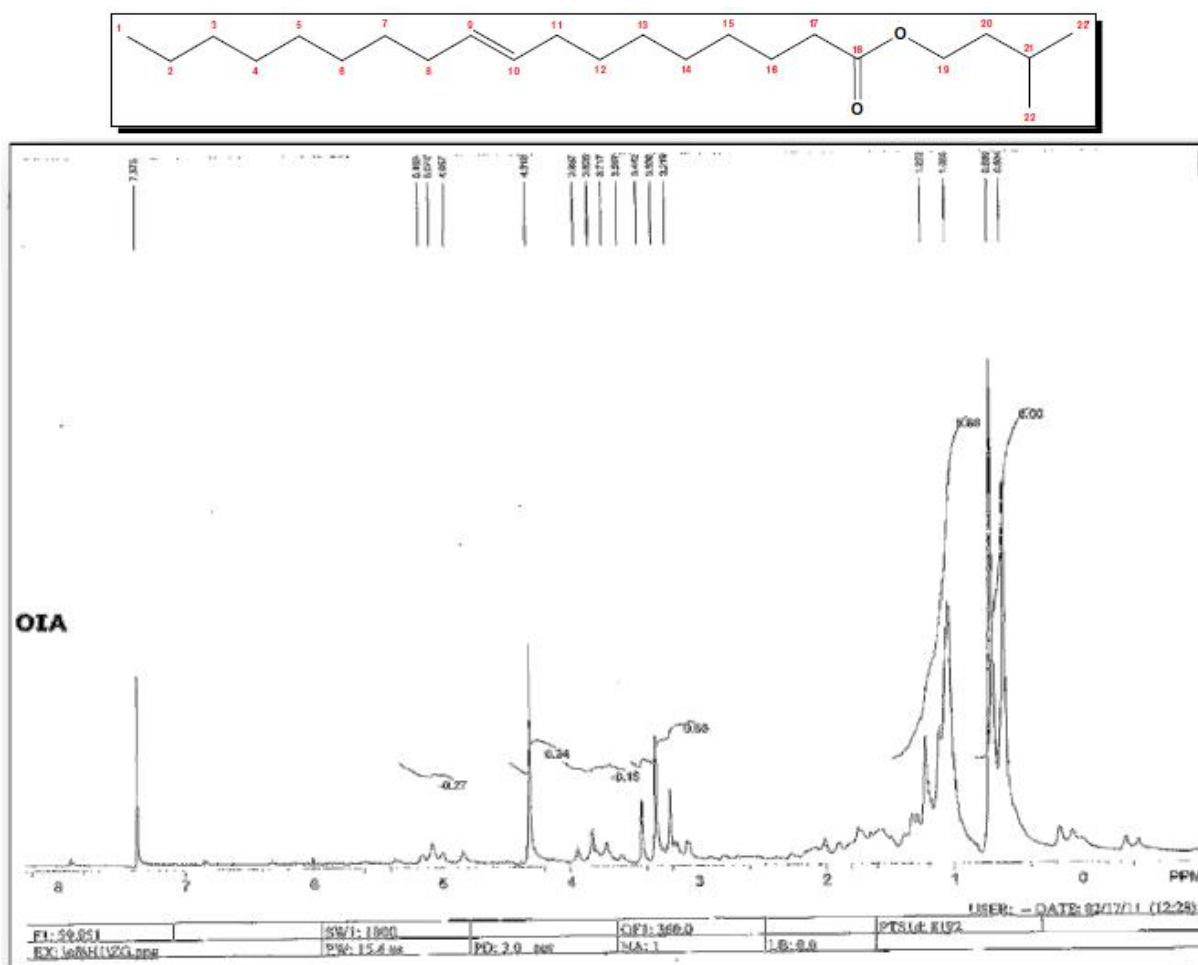
A retirada do excedente de álcool isoamílico por rotaevaporação não é eficaz, em virtude do elevado ponto de ebulição deste álcool.

A transesterificação foi analisada por espectroscopia de RMN <sup>1</sup>H e C<sup>13</sup> e os espectros obtidos mostraram-se coerentes com o oleato de isoamila. Alguns sinais no espectro de RMN <sup>1</sup>H (Espectro 1) são decisivos para comprovar a conversão do ácido oléico em oleato de isoamila. O espectro não



apresenta o sinal de hidrogênio carboxílico (-COOH), que ocorre com deslocamento químico superior a 11ppm (PAVIA, 2010) e o sinal do hidrogênio do C – oxigênio, que no álcool isoamílico aparece com deslocamento químico de 3,4ppm no OIA ele está com deslocamento superior, em torno de 4ppm, que caracteriza hidrogênio metilênico ligado ao oxigênio da função

éster. O singlete em 4,3ppm corresponde aos hidrogênios da água formada durante a reação. Os sinais para os hidrogênios metilênicos para esta longa cadeia alifática sobrepõem-se formado um singlete bastante intenso. O sinal para os hidrogênios olefínicos também aparece adequadamente localizado em 5,16ppm.



**Espectro 1:** Espectro de RMN <sup>1</sup>H do OIA (60MHz, CDCl<sub>3</sub>).

Foram realizados testes para verificar a concordância do biodiesel preparado com os parâmetros exigidos pela ANP.

Os resultados obtidos mostram que os biodieseis preparados estão em conformidade com os padrões propostos pela ANP, exceto o BD-01 que

apresentou elevada viscosidade cinemática.

**Tabela 2.** Resultados das análises do biodiesel

Parâmetro	BD-01	BD-03	BD-04	BD-APTS



P. Fulgor (°C)	118	121	127	142
Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	14,56	5,7	8,2	6,0
Massa Específica (Kg/m <sup>3</sup> )	863,4	861,7	882,5	867,9
Est.Oxid. (Rancimat)	2,14	4,21	3,38	2,65

PAVIA, D. L. *Introdução à Espectroscopia*. 4ª Ed. (Tradução). São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PÉREZ, E. R. et al. Análise dos álcoois, ésteres e compostos carbonílicos em amostras de óleo fúsel. *Quim. Nova*. **24**: 10, 2001.

#### 4. CONCLUSÕES

A conversão do óleo vegetal em biodiesel ocorreu com baixo rendimento quando utilizou-se a catálise ácida e a catálise alcalina (KOH) e não foi verificada quando utilizou-se os catalisadores preparados a base de citrato e tereftalato de potássio. Novos estudos estão sendo realizados para otimização do processo.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Ao IFPB, LPBS, LACOM, UFPB e CNPq.

#### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AZANIA, A. A. P. M. et al. *Planta Daninha*, **21**: 443, 2003.

DANTAS, M. B. *Blendas de biodiesel: propriedades de fluxo, estabilidade térmica e oxidativa e monitoramento durante armazenamento*. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2010. Doutorado, 115p.

NASCIMENTO, E. A., et al. Análise dos Constituintes do Óleo Fúsel. *Correspondência Pessoal*. 2003.

**I Congresso Nacional de Engenharia de  
Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**

III Workshop de Engenharia de Petróleo

