

OBTENÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO VEGETAL UTILIZANDO DIFERENTES CATALISADORES HETEROGÊNEOS

Josiele Souza Batista Santos¹; Carlos Eduardo Pereira¹; Thianne Silva Batista¹; José Jáilson Nicácio Alves¹; Bianca Viana de Sousa¹

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Química –
josiele.eq@gmail.com

RESUMO

O biodiesel é um biocombustível biodegradável que pode ser obtido através da reação de transesterificação, esterificação e pirólise. As características distintas de cada catalisador no processo podem melhorar a taxa e o rendimento da reação. Esse trabalho tem como objetivo sintetizar, caracterizar e avaliar os catalisadores heterogêneos do tipo $\text{CTA}^+\text{-MCM-41}$, $\text{K}_2\text{O-CTA}^+\text{-MCM-41}$, CoO-MCM-41 e $\text{MoO}_3\text{-MCM-41}$ na obtenção do biodiesel. Os metais foram incorporados, separadamente, a peneira molecular. Os catalisadores foram avaliados cataliticamente utilizando a reação de transesterificação por rota metálica. A partir dos difratogramas, verificou-se a formação das fases hexagonal da peneira molecular e dos metais incorporados. O catalisador $\text{K-CTA}^+\text{-MCM-41}$ apresentou maior conversão dos triglicerídeos, porém o teor de éster foi abaixo do valor requerido segundo a resolução da ANP N° 14, 2012, como também, a viscosidade. As medidas de índice de acidez e densidade não extrapolaram do limite permitido.

Palavras-chave: Biodiesel; Reação de transesterificação; Catalisador.

1. INTRODUÇÃO

O biocombustível é uma alternativa promissora, devido às várias vantagens em relação à sustentabilidade, meio ambiente e boa capacidade de adaptação [SONG, 2016]. O biodiesel é um desses combustíveis alternativos, formado de ésteres de ácidos graxos, com alta eficiência de combustão, biodegradável, não tóxico, renovável e com menor quantidade de enxofre e compostos aromáticos [CANAKCI, 2001 e KNOTHE, 2006].

Atualmente, o Brasil é o segundo maior produtor e consumidos de biodiesel do

mundo. Segundo o Boletim Mensal do Biodiesel [2015] fornecido pela ANP, 55 plantas de biodiesel estão autorizadas pela ANP para operação, correspondendo a uma capacidade total autorizada de 20.488,51 m³/dia.

A produção do biodiesel pode ser obtida a partir da reação de transesterificação, onde é utilizada com o intuito de diminuir a viscosidade dos óleos vegetais, fazendo com que as propriedades físicas e mecânicas tenham características próximas ao diesel de petróleo [PAIVA, 2010]. Esse processo ocorre por meio da reação de triglicerídeos com álcool na presença de um catalisador,

produzindo ésteres de ácidos graxos e glicerol.

Na produção do biodiesel a catálise heterogênea tem sido muito utilizada, pois além de apresentar altas conversões, facilita a purificação do produto final e possibilita a reutilização do catalisador [GAMA *et al.*, 2010]. Dos catalisadores existentes o uso de peneiras moleculares do tipo MCM-41 impregnadas com heteroátomos merecem destaques, devido a maior quantidade de sítios ativos. Esses heteroátomos quando impregnados podem promover características básicas ou ácidas aos catalisadores. A basicidade promove uma reação mais rápida, porém, no processo de formação pode ocorrer, paralelamente, a produção de sabão, que reduz a eficiência catalítica. Nestes casos, a opção seria utilizar a catálise ácida que, no entanto, exige um maior tempo de reação e uma razão molar óleo/álcool mais elevada [ARAUJO *et al.*, 2008].

Nesse contexto, o presente trabalho, busca avaliar as conversões dos catalisadores heterogêneos básicos do tipo CTA^+ -MCM-41 e K_2O - CTA^+ -MCM-41, e catalisadores heterogêneos ácidos do tipo CoO -MCM-41 e MoO_3 -MCM-41 na obtenção do biodiesel.

2. METODOLOGIA

2.1. Síntese da peneira molecular

CTA⁺-MCM-41

Sob agitação, adicionou-se o CTABr em água deionizada a 50 °C e aguardou 30 minutos. Em seguida, esfriou-se a solução, adicionou o NH_4OH e agitou a solução por mais 15 minutos. Posteriormente, adicionou-se o TEOS, agitando-se por mais 2 horas. A composição molar de gel de mistura obtida foi:

1 TEOS: 0,30 CTABr: 11,0 NH_4OH : 144,0
 H_2O

O gel formado seguiu para tratamento térmico, por 24 horas a 30 °C. O material obtido foi lavado e seco.

2.2. Preparação dos catalisadores

Para incorporação de 15% de potássio, colocou-se a peneira molecular sem calcinação em contato com uma solução aquosa de 0,1 mol/L de KOH. Posteriormente, utilizou-se o rotoevaporador a 100 °C por 3 horas. Para incorporações de 15% dos óxidos de cobalto e molibdênio, colocou-se a peneira molecular calcinada MCM-41 em contato com uma solução de 0,1 mol/L de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Posteriormente, utilizou-se o rotoevaporador a 80°C por 24 horas. Após os tempos estabelecidos, as misturas seguiram para secagem.

2.3. Processos de calcinação

A ativação da peneira molecular MCM-41 se deu sob fluxo de nitrogênio com vazão de 100 mL/gcat.min, da temperatura ambiente até 200 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min, permanecendo nessa condição por 1 hora. Em seguida, utilizou-se fluxo de ar sintético, com rampa de aquecimento de 2 °C/min, de 200 até 550 °C, ficando na temperatura final por 6 horas.

Os óxidos de cobalto e molibdênio suportados na peneira molecular mesoporosa MCM-41 foram formados sob fluxo de nitrogênio com vazão de 100 mL/gcat.min, da temperatura ambiente até 200 °C com rampa de aquecimento de 10 °C/min, permanecendo nessa condição por 1 hora. Em seguida, utilizou-se fluxo de ar sintético de 200 até 450 °C com taxa de aquecimento de 2 °C/min, ficando na temperatura final por 2 horas.

2.4. Avaliação catalítica

Os catalisadores heterogêneos foram avaliados na reação de transesterificação utilizando óleo de soja nas condições de 150 °C, 3 horas, 4% do catalisador e razão óleo/álcool de 1:10. Após o tempo reacional, a mistura seguiu para um funil de decantação. Posteriormente, separou e lavou o biodiesel com 10% de HCl e água deionizada para retirar excesso de álcool e catalisador.

Adicionou-se sulfato de magnésio para a secagem e centrifugou o material. Esse procedimento se repetiu para todos os catalisadores e para a prova em branco.

2.5. Caracterizações

2.5.1. Difractometria de raio-X (DRX)

As difrações de raios-X no pó foram realizadas utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com Cu K α , um tamanho de passo de 0,020, 2 θ e tempo de contagem por passo de 1.000s ao longo de um intervalo de 2° a 80°.

2.5.2. Cromatografia gasosa

As análises por cromatografia foram realizadas em um cromatógrafo gasoso Shimadzu modelo CG 2010 Plus, equipado com injetor split/splitless, detector por ionização em chama (FID), autoinjeter AOC-20i e coluna RTX-WAX 30m x 0,32mm x 0,25 μ m (Restek Corporation). O equipamento tem as seguintes condições de operação: FID em 250 °C, temperatura inicial da coluna em 210°C e final de 250 °C, velocidade linear do H₂ em 30 cm/s e injeção em modo split na razão de 1:50. A análise qualitativa e quantitativa dos ésteres de ácidos graxos foi utilizando o método por comparação ao padrão interno (heptadecanoato de metila 1 mg.mL⁻¹ em hexano), e área normatizada pelo programa GC Solution Postrum, sendo os

resultados expressos em porcentagem.

2.5.3. Viscosidade e densidade

Os dados de densidade e viscosidade cinemática foram determinados no equipamento Density Master DMA 4100 M acoplado a um viscosímetro. Para os resultados de densidade estar nas especificações deve seguir as normas Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da Resolução nº 14 de 2012 ter limites de 850 a 900 kg/m³ com precisão de 5x10⁻⁵ gcm⁻³ a temperatura de 20 °C. As viscosidades foram obtidas em um microviscosímetro automático de esfera em queda, com precisão igual a 1x10⁻⁴ mPa.s. A faixa de medição abrange viscosidades cinemáticas de 0,3 a 2000 mPa.s e a faixa de temperaturas de 40 °C, de acordo com ANP o limite estabelecido e de 3,0 a 6,0 mm².s⁻¹.

2.5.4. Índice de acidez

Definido como o número de mg de KOH necessária para neutralizar os ácidos livres de 1 grama de amostra. Para determinação no índice de acidez, pesou-se em um erlenmeyer 2 gramas de Biodiesel e adicionou 25 mL de solução de éter etílico + álcool etílico (2:1). Agitou-se a mistura e adicionou duas gotas do indicador fenolftaleína. Titulou a amostra com hidróxido de sódio 0,1 M até a mudança de coloração. A partir do volume de KOH gasto

na titulação, calculou-se o índice de acidez pela equação 1.

$$IA = V_{\text{gasto}} \cdot F_{5,61} \cdot P^{-1} \quad [1]$$

Onde,

IA = índice de acidez (mg de KOH/g de óleo);

V_{gasto} = volume de KOH gasto na titulação (mL);

f = fator de correção da solução de KOH (mol/L);

5,61 = equivalente grama do KOH ;

P = peso da amostra (g).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Difração de Raios-X

O difratograma de raios-x da amostra de CTA⁺-MCM-41, sem calcinação, pode ser observado na Figura 1.

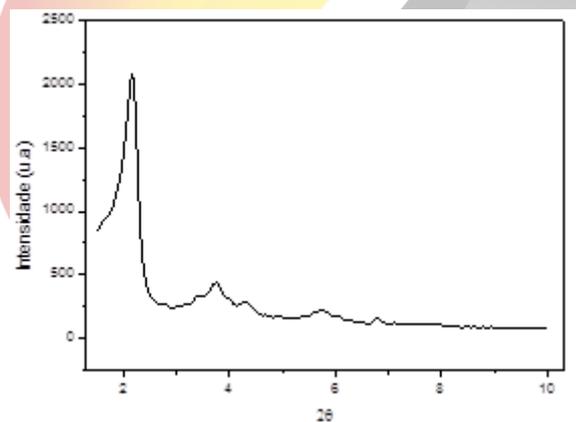


Figura 1: Difratograma do CTA⁺-MCM-41 com 2θ = 0 a 10°.

A presença de picos característicos, entre 2 e 7° , é uma peculiaridade de um material com estrutura bem definida. O pico com elevada intensidade e outros com menos intensidade, são descritos pelos pesquisadores da Mobil Oil Research and Development Co. como característicos da estrutura hexagonal e organização da peneira molecular, respectivamente. Os picos apresentados referem-se a uma estrutura de simetria hexagonal $P6mm$ aos tubos de sílica organizados na forma hexagonal com planos do tipo $(h\ k\ 0)$. Uma característica da MCM-41 é a inexistência de picos correspondentes a planos com índices de Miller $l \neq 0$, o que indica que não há ordenamento a longa distância na direção do eixo dos canais [SOUSA, 2009]

Os picos característicos dos óxidos de potássio, cobalto e molibdênio foram identificados com auxílio da biblioteca do International Center for Diffraction Data (ICDD), onde estão à disposição as cartas cristalográficas de vários materiais.

A caracterização do catalisador K_2O -CTA⁺-MCM-41, a partir do difratogramas de raios-x pode ser observado na Figura 2.

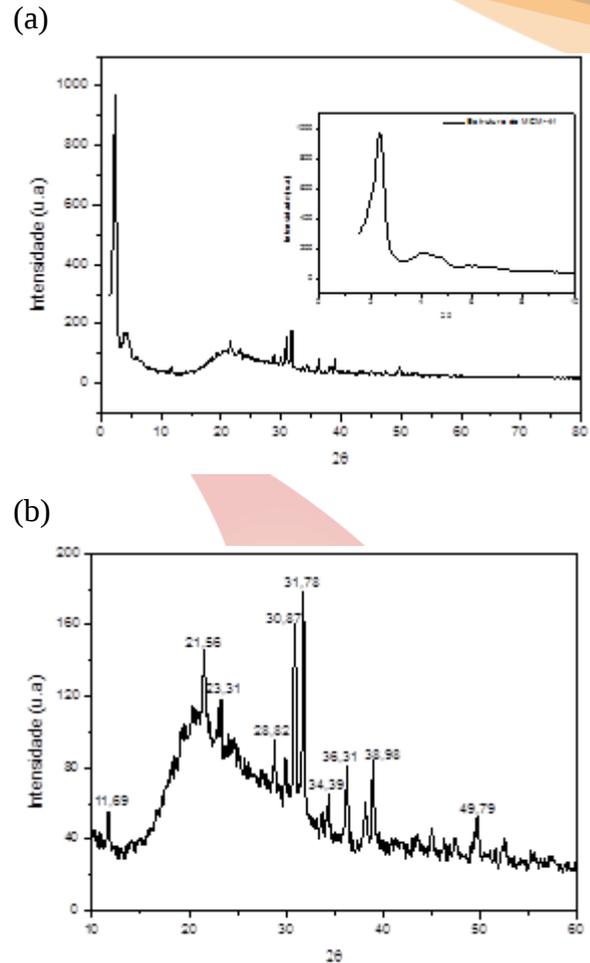


Figura 2: Difratograma do K_2O -CTA⁺-MCM-41 (a) com $2\theta=0$ a 80° e (b) com $2\theta=10$ a 60° .

Observou-se a partir da Figura 2 (a), que a incorporação do KOH na estrutura da MCM-41 provocou uma desorganização na estrutura que pode ser observada através da diminuição das intensidades dos picos característicos dos planos $(1\ 0\ 0)$ e $(2\ 1\ 0)$. Na Figura 2 (b), foi possível identificar as espécies de óxidos e silicatos de potássio sobre a peneira molecular. Os principais picos identificados foram K_2O (Registro JCPDS: 00-027-0441) com $2\theta = 49,79$, KO_2 (Registro

JCPDS: 00-008-0351) com $2\theta = 31,78$, KO (Registro JCPDS: 01-076-2140) com $2\theta = 38,98$, $K_{6,8}Si_{45,3}$ (Registro JCPDS: 00-021-0680) com $2\theta = 21,56$, $K_2Si_2O_5$ (Registro JCPDS: 00-026-1331) com $2\theta = 11,69, 23,31, 30,87$ e $K_2Si_4O_9$ (Registro JCPDS: 00-026-1463) com $2\theta = 28,82; 34,39; 36,31$.

O difratograma de raios-x da amostra de CoO-MCM-41 e MoO₃-MCM-41 podem ser observados na Figura 3 e Figura 4, respectivamente.

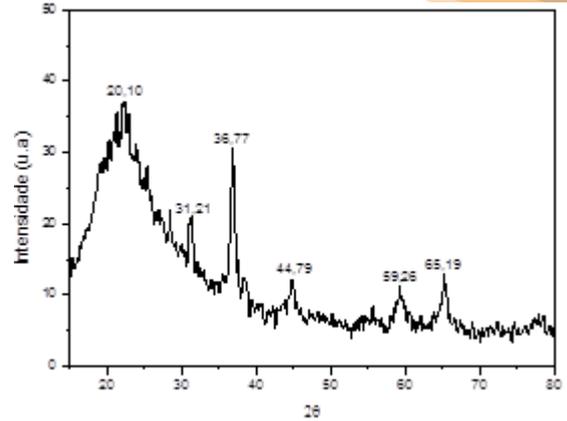
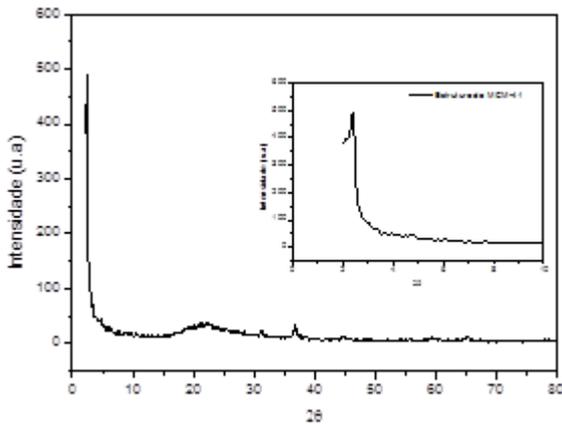


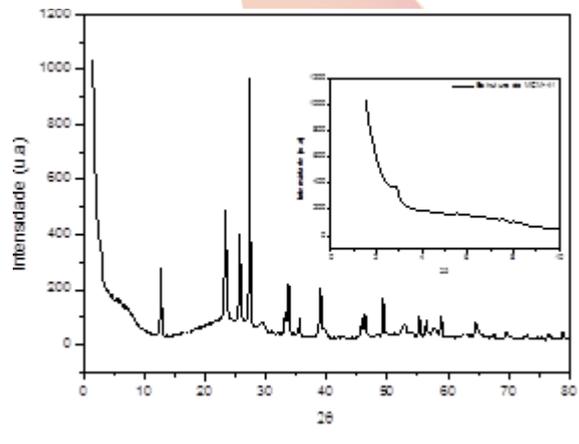
Figura 3: Difratograma do CoO-MCM-41(a) com $2\theta=0$ a 80° e (b) com $2\theta=10$ a 80° .

(a)



(b)

(a)



(b)

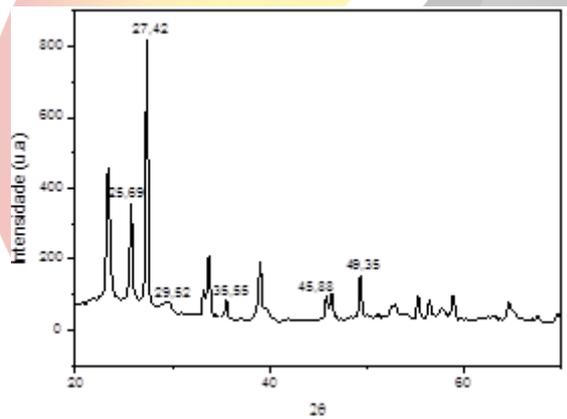


Figura 4: Difratograma do MoO₃-MCM-41 com (a) $2\theta=0$ a 80° e (b) com $2\theta=20$ a 70° .

Na Figura 3 (b), identificaram-se espécies de óxidos de cobalto formados da decomposição do sal de nitrato de cobalto. Os principais picos identificados foram Co_2O_3 (Registro JCPDS: 00-002-0770) com $2\theta = 20,10, 31,21$ e Co_3O_4 (Registro JCPDS: 00-009-0418) com $2\theta = 36,77, 44,79, 59,26, 65,19$. Na Figura 4 (b), foi possível identificar as espécies de óxidos de molibdênio formados da decomposição do sal de molibdato de amônio. Na literatura, encontra-se a presença de MoO_3 (Registro JCPDS: 00-021-0569) com $2\theta = 25,69, 29,52, 35,55, 45,88$ e MoO_2 (Registro JCPDS: 00-032-0671) com $2\theta = 27,42, 49,35$.

3.2. Avaliação catalítica

Os resultados dos percentuais de ésteres metílicos de ácidos graxos das amostras foram obtidos pela cromatografia gasosa e podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1: Percentuais de conversão das amostras de óleo.

Amostras	Conversão (%)
Prova em branco	0,60
CTA ⁺ -MCM-41	72,2
K ₂ O-CTA ⁺ -MCM-41	80,9
CoO-MCM-41	8,50
MoO ₃ -MCM-41	79,0

As especificações segundo a ANP N° 14 [2012], estabelecem que o teor de éster mínimo deve ser igual a 96,5%. Dessa forma, a partir da Tabela 1, observa-se que as amostras não se adequam ao valor estimado. A prova em branco apresentou uma conversão mínima, mostrando dessa forma, a influência dos catalisadores na reação. A conversão da amostra de MoO_3 -MCM-41 é diretamente proporcional à disponibilidade de sítios ativos formados por átomos de molibdênio que apresentam acidez de Bronsted-Lowry e que fazem parte da estrutura da sílica [BAIL, 2012].

Ao adicionar o potássio na amostra de CTA⁺-MCM-41, verificou-se, o aumento da conversão, devido à presença de uma quantidade maior de sítios básicos que possibilitam a formação de adutos de Lewis entre o catalisador e o metanol, dessa forma o ânion metóxido formado catalisa a reação de transesterificação [SHRIVER E ATKINS, 2003].

3.3. Viscosidade e densidade

A viscosidade e densidade apresentam-se como uma das principais propriedades em virtude da influência direta na qualidade do combustível. Os resultados das amostras podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2: Resultados de viscosidade e densidade das amostras de óleo.

Amostras	Viscosidade (mm ² /s)	Densidade (Kg/m ³)
Prova em branco	52,68	919,5
CTA ⁺ -MCM-41	9,077	893,2
K ₂ O-CTA ⁺ -MCM-41	6,482	887,6
CoO-MCM-41	54,68	922,9
MoO ₃ -MCM-41	6,615	888,3

Tomando os critérios de avaliação da qualidade do biodiesel segundo a resolução da ANP, tem-se que a viscosidade deve estar entre 3,0 - 6,0 mm²/s e a densidade entre 850 - 900 kg/m³. Com isso, a partir da Tabela 2, observa-se que em todas as amostras a viscosidade tem valor superior ao intervalo permitido, no entanto, verifica-se que os catalisadores que apresentaram maiores teores de ésteres, também apresentaram valores de densidade e viscosidade próximos aos parâmetros estabelecidos pela ANP, segundo Froehner *et al.* [2007] isso está diretamente relacionada com suas estruturas moleculares, que formam um líquido menos denso do que o óleo. Possivelmente, se estes óleos obtidos com altos teores de ésteres forem reprocessados atingirá o teor de ésteres necessários para caracteriza-los como biodiesel.

3.4. Índice de acidez

Os resultados de índice de acidez dos óleos obtidos podem ser observados na Tabela 3.

Tabela 3 – Resultados de índice de acidez das amostras de óleo.

Amostras	Índice de Acidez (mg KOH/g)
Prova em branco	0,099078
CTA ⁺ -MCM-41	0,429094
K ₂ O-CTA ⁺ -MCM-41	0,353814
CoO-MCM-41	0,194540
MoO ₃ -MCM-41	0,361784

Ainda segundo a resolução da ANP, tem-se que o índice de acidez do biodiesel deve ser menor que 0,5 mg KOH/g, pois em altos índices de acidez se pode provocar corrosão do motor e/ou deterioração do biocombustível. A partir da Tabela 3, pode-se verificar que em nenhuma das amostras apresentaram extrapolação do limite permitido. Isso se deve a qualidade do óleo

utilizado como fonte de triglicerídeos, no qual possui baixo nível de acidez.

4. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos nesse trabalho foi possível concluir que o processo de síntese adotado permite a obtenção da fase hexagonal da peneira molecular $\text{CTA}^+\text{-MCM-41}$. Os catalisadores $\text{K}_2\text{O-CTA}^+\text{-MCM-41}$, CoO-MCM-41 e $\text{MoO}_3\text{-MCM-41}$ apresentaram picos característicos dos óxidos correspondentes a cada elemento confirmando a eficiência do processo de impregnação. O catalisador $\text{K}_2\text{O-CTA}^+\text{-MCM-41}$ apresentou maior conversão dos triglicerídeos, porém o teor de éster foi abaixo do valor estimado pela resolução da ANP, como também, a viscosidade e densidade. Os índices de acidez das amostras não extrapolaram o limite.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem ao LACCBIO/ PET /FNDE/ UAEQ /UFCG.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS. Resolução ANP nº 14, de 11 de maio de 2012. Disponível em: <<http://nxt.anp.gov.br/>

<nxt.gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml>. Acessado em: 10 de setembro de 2015.

AGENCIA NACIONAL DE PETROLEO, GAS NATURAL E BIOCMBUSTIVEIS. Boletim mensal do biodiesel. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=77348&m=boleti&t1=&t2=boleti&t3=&t4=&ar=0&ps=1&1441859898825>>. Acessado em: 10 de setembro de 2015.

ARUJO, L. R. R.; ZOTIN, F. M. Z.; SCOFIELD, C. F.; RODRIGUES, T. V.; LAVATORI, M. P. A.; PORTILHO, M. Transesterificação etílica de óleo de soja via catálises básica e ácida. Publicado nos anais do Congresso Brasileiro de Química, Rio de Janeiro, 2008.

BAIL, A. Utilização de sólidos contendo molibdênio na catálise heterogênea para a obtenção de ésteres metílicos e etílicos a partir da esterificação de ácidos graxos e transesterificação de óleos vegetais. 2012. Tese de Doutorado da Universidade Federal do Paraná, Curitiba - PR.

CANAKCI, M.; GERPEN, J.V. Biodiesel production from oil and fats with high free fattyacids. *T.ASAE*, v.44, p.1429-1436, 2001.

FROEHNER S.; LEITHOLD, J.; LIMA JÚNIOR, L. F. Transesterificação de óleos

vegetais: caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade. *Quím. Nova*, v. 30, p. 2016-2019, 2007.

GAMA, P. E.; ROSANE GIL, R. A. S. S.; LACHTER, E. R. Produção de biodiesel através de transesterificação *in situ* de sementes de girassol via catálise homogênea e heterogênea. *Quím. Nova*, v. 33, p.1859-1862, 2010.

KNOTHE, G. Analysis of oxidized biodiesel by H-NMR and effect contact area with air. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, v. 108, p. 498-500, 2006.

PAIVA, E. J. M. Estudo da Produção de Biodiesel a partir de Óleo de Babaçu e Etanol utilizando a Transesterificação Alcalina Tradicional com Agitação Mecânica e Assistida por Ultrassons. 2010, Tese de Mestrado – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. Química Inorgânica. Porto Alegre: Bookman, 2003.

SONG, C.; LIU, Q.; JI, N.; DENG, S.; ZHAO, J.; LI, S.; KITAMURA, Y. Evaluation of hydrolysis-esterification biodiesel production from wet microalgae. *Bioresource Technol.*, v. 214, p. 747-754, 2016.

SOUSA, B. V. Desenvolvimento de catalisadores (Co/MCM-41) destinados a

reação de Fischer-Tropsch. 2009. Tese de Doutorado da Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB.

