



USO DE MATERIAL SILICOALUMINOFOSFÁTICO EM REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO PARA SÍNTESE DO BIODIESEL

Danielle de Lima Vieira¹; Kleberston Ricardo de Oliveira Pereira²; Rucilana Patrícia Bezerra Cabral³

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica – danielle_ufcg@hotmail.com

² Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – kleberstonric@usp.br

³ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica – rucilana.cabral@ufcg.edu.br

RESUMO

Uma alternativa que se apresenta para a substituição do óleo diesel em motores de ignição por compressão são os óleos vegetais. Contudo, estes óleos apresentam alta viscosidade o que torna seu uso pouco viável. Através de reações químicas destes óleos de origem vegetal ou mesmo animal com um álcool na presença de um catalisador, obtém-se um combustível com características semelhantes ao diesel, denominado Biodiesel, podendo este ser sintetizado por reações como a transesterificação e a esterificação. O Biodiesel é um combustível renovável formado por ésteres de ácidos graxos. Pode substituir parcialmente ou totalmente o diesel de petróleo em motores do ciclo diesel, possuindo como vantagem em relação ao petro-diesel ser um combustível limpo, biodegradável e atóxico. Comercialmente é utilizada a reação de transesterificação com catalisadores homogêneos. No entanto, a reação de transesterificação exige fontes lipídicas refinadas de alto custo, e os catalisadores homogêneos apresentam uma série de desvantagens, como por exemplo, provocarem a corrosão dos reatores. Diante disso, este trabalho teve por objetivo sintetizar e caracterizar o catalisador silicoaluminofosfático do tipo SAPO – 5 e avaliar o seu desempenho na esterificação metílica do óleo de soja. O catalisador foi caracterizado por Difração de Raios – X (DRX) e Espectroscopia de Raios – X por Energia Dispersiva (EDX). As amostras de biodiesel produzidas foram avaliadas por meio de seu índice de acidez. O catalisador preparado apresentou propriedades adequadas e promoveu um desempenho satisfatório na reação de esterificação para obtenção do biodiesel.

Palavras-chave: Biodiesel, Catalisadores Heterogêneos, SAPO-5.

1. INTRODUÇÃO

O aumento dos problemas ambientais, oriundos da poluição causada pela produção dos combustíveis de origem fóssil, geram grande preocupação à sociedade moderna. Assim, o interesse por combustíveis obtidos a partir de fontes renováveis tem crescido nos últimos anos, principalmente em virtude da instabilidade político-econômica do mercado internacional do petrolífero e por

necessidades como racionalização de formas de utilização de energias não renováveis, aprimoramento de processos de produção industrial e desenvolvimento de métodos de obtenção de produtos com impacto menos agressivo ao meio ambiente. Entre os biocombustíveis, o biodiesel destaca-se como uma alternativa viável, em termos de combustível renovável [VIEIRA, 2011].

Quimicamente o biodiesel é definido como monoalquil ésteres de ácidos



graxos de cadeia longa (C_{14} - C_{22}) derivado de fontes renováveis como, por exemplo, os óleos vegetais, gorduras animais, óleos e gorduras residuais e óleo de algas, enquanto que o óleo diesel é composto principalmente de hidrocarbonetos (C_{12} - C_{18}). Embora quimicamente diferentes o biodiesel apresenta propriedades físico-químicas similares ao óleo diesel, além de serem totalmente miscíveis o que permite seu uso em motores a diesel puro ou em mistura, com o óleo diesel sem qualquer modificação nos motores [SABOYA, 2012].

A obtenção do biodiesel pode ser categorizada, de acordo com o tipo de catalisador, nas rotas reacionais homogênea, heterogênea e não catalítica. Além disso, do ponto de vista reacional, podem ser empregadas às reações de hidroesterificação, transesterificação e esterificação na obtenção do biodiesel [SILVA, 2011].

O biodiesel comercial é atualmente sintetizado via reação de transesterificação, (utilizando catalisadores homogêneos, em geral, hidróxido de sódio ou potássio), de triglicerídeos C_{14} – C_{20} componentes dos lipídios com álcoois C_1 – C_2 em metil-ésteres de ácidos graxos (FAMES - *Fatty Acid Methyl Esters*) que constituem o biodiesel, juntamente com glicerol como um subproduto potencialmente valioso. Embora a utilização de álcoois superiores (ex: C_4) também seja possível e vantajosa no que diz respeito a produzir FAMES menos polares e menos corrosivos com redução do ponto de fluidez e do ponto de nuvem, o alto custo atual de álcoois de cadeia mais longa e dificuldades associadas com a separação do FAME mais pesado do produto a partir do álcool que não reagiu e glicerol, são um problema [LEE *et al.*, 2014].

A razão molar (RM) estequiométrica de álcool e óleo na transesterificação é de 3:1 (três mols de álcool para um mol de óleo), porém, um amplo excesso de

álcool, usualmente 6:1 ou 12:1, é utilizado para deslocar o equilíbrio químico a fim de maximizar a produção de ésteres graxos. Parâmetros relevantes são a temperatura e a presença de água no meio de reação. Em tese, o aumento da temperatura deveria favorecer a cinética de reação, entretanto, de acordo com alguns autores, o processo leva a maiores rendimentos em temperaturas brandas, como 30 ou 40 °C [RAMOS *et al.*, 2011].

A transesterificação também pode ser conduzida em meio ácido homogêneo. Uma vantagem evidente em relação ao uso de catalisadores alcalinos é que a quantidade de ácidos graxos livres no meio não é relevante, pois estes podem ser esterificados no mesmo vaso de reação. Porém, a transesterificação ácida requer condições de trabalho mais energéticas em relação à alcoolize em meio alcalino. As reações devem ser conduzidas com elevadas RM, sendo comum o uso de 30:1. Não o bastante, as reações devem ser realizadas em temperaturas próximas da temperatura de ebulição do álcool utilizado como agente de transesterificação. A cinética de reação também é menos favorecida, sendo comum o uso de pelo menos 3h de reação [RAMOS *et al.*, 2011].

Já a produção do biodiesel através da reação de esterificação consiste em uma reação química entre ácidos graxos livres (FFA - *Free Fatty Acid*) e álcool, na presença de um catalisador, sendo este normalmente um ácido inorgânico homogêneo (o ácido sulfúrico é o mais empregado) [SABOYA, 2012], a qual produz FAMES e água. A reação de esterificação com ácidos graxos é mais rápida que a transesterificação dos triglicerídios devido a esterificação ser uma reação em uma etapa enquanto a transesterificação de triglicerídios é composta por três etapas de reação [JUN, 2013]. A esterificação, diferente da transesterificação que exige fontes lipídicas refinadas com baixa acidez e alto valor econômico, permite o uso de fontes



lipídicas de menor valor agregado e maior acidez, como por exemplo, óleo de frituras.

O uso de catalisadores homogêneos é justificado pelos seus altos níveis de conversão e baixo custo. No entanto, a aplicação dos catalisadores homogêneos é limitada devido à formação de emulsão e à grande quantidade de efluentes gerada após a etapa de lavagem do biodiesel. Uma maneira de minimizar os custos de tais processos é fazer uso de catalisadores que atuem em meio heterogêneo, por exemplo, óxidos de metais de transição, zeólitas, resinas de troca iônica, entre outros [LISBOA, 2010].

Os catalisadores heterogêneos apresentam uma série de vantagens em relação aos catalisadores homogêneos, uma vez que facilitam a separação do catalisador dos produtos, permitindo sua regeneração e reutilização, além de diminuir a corrosão dos reatores, evitar o descarte de lodos ácidos para o meio ambiente e diminuir o risco de manipulação de grandes quantidades de ácidos líquidos [ZHANG *et al.*, 2010]. Também permitem o uso de outras vias reacionais, como a reação de esterificação.

Dentre os catalisadores heterogêneos, as peneiras moleculares têm apresentado resultados importantes nesta área. O SAPO-5 possui propriedades interessantes para esta reação, uma vez que é um material cristalino e microporoso de poro grande, com excelente estabilidade térmica e hidrotérmica e a sua acidez alcança valores intermediários entre os da zeólita e dos AIPO's (aluminofosfato) [URBINA, 1997].

O SAPO-5 foi descoberto pela Union Carbide em 1984 e apresenta estrutura AFI com grupo de simetria P6cc com 12 canais retos. A estrutura AFI apresenta simetria hexagonal com parâmetros de cela unitária $a=13,73\text{Å}$ e $c=8,4\text{Å}$, [MURTHY *et al.*, 2000], sendo que a sua cela unitária possui 24 tetraedros.

Este trabalho busca, portanto, sintetizar e caracterizar o catalisador silicoaluminofosfático do tipo SAPO-5 e avaliar o seu desempenho na esterificação metílica do óleo de soja, sob diferentes tempos de reação.

2. METODOLOGIA

2.1. Síntese do catalisador SAPO-5

A síntese do SAPO-5 foi baseada nos estudos realizados por Urbina [1997], e foram sintetizados com base na seguinte composição química molar:

0,7 SiO₂: Al₂O₃: P₂O₅: 0,072CTMABr: 4,40
HEXANOL: 40 H₂O.

Foram utilizados os seguintes reagentes na preparação das amostras do SAPO-5: Tetraetil Ortossilicato - TEOS (98%, Aldrich), pseudoboemita (cedida pelo CENPES/PETROBRAS), trietilamina (Merck), ácido fosfórico (85%, Merck), n-hexanol (Merck) e brometo de hexadeciltrimetilamônio - CTMABr (Merck).

A preparação obedeceu à seguinte metodologia: inicialmente adicionou-se pseudoboemita a água deionizada, em agitação, até obter-se a homogeneização dessa solução. Em seguida adicionou-se ácido fosfórico e manteve-se sob agitação por 2 horas. Posteriormente, adicionou-se trietilamina (direcionador responsável pela geometria do SAPO-5) e novamente a mistura permaneceu sob agitação por mais 2 horas. Em seguida, uma solução contendo tetraetilortossilicato (TEOS), Hexanol-1 e brometo de hexadeciltrimetilamônio foi preparada e foi acrescentada a mistura que estava sob agitação, permanecendo assim por mais 2 horas. Ao término obteve-se um gel, que foi colocado em autoclaves e levados à estufa a uma temperatura de 170 °C por 18 horas.



Após isso, retirou-se as autoclaves e estas foram resfriadas até temperatura ambiente, o material foi transferido para funil de Büchner acoplado a bomba a vácuo e lavado sucessivamente, primeiramente com álcool e posteriormente com água destilada para retirada dos reagentes que não foram convertidos. O material foi então transferido para um vidro de relógio e levado para a estufa a uma temperatura de 70 °C por 15 horas para secagem. Após seco, realizou-se processo de calcinação para se obter a forma ácida e eliminar o direcionador.

A calcinação foi realizada sem fluxo de ar, inicialmente a uma temperatura de 450°C por 1 hora e em seguida a 550 °C por 8h.

2.2. Reação de esterificação

Foram preparadas duas amostras de biodiesel, com diferentes tempos de aquecimento, por meio de reação de esterificação, conduzida de acordo com a metodologia descrita por Chung e Park [2009], pela rota metílica, ou seja, utilizando álcool metílico 99,9%.

O método fez uso de uma amostra de óleo que consiste em uma mistura de ácido oléico e óleo de soja, em uma proporção de 1:10 respectivamente.

Essa amostra de óleo foi então levada ao reator onde posteriormente foi adicionado o álcool metílico em uma razão molar óleo: álcool de 1:6 e 3 % em massa do catalisador. A reação de esterificação, exige 1 mol de álcool para cada 1 mol de ácido graxo, no entanto, um excesso do álcool foi adicionado com o objetivo de deslocar o equilíbrio químico da reação a fim de maximizar a produção dos ésteres graxos.

A mistura reacional foi aquecida a uma temperatura de 180 °C, sendo que uma amostra permaneceu sob aquecimento por um período de 3 h e posteriormente uma nova amostra foi produzida reduzindo-se o tempo de

reação para 1 h, com o objetivo de avaliar se diminuindo o tempo de reação os valores de conversão sofreriam variações significativas. O sistema reacional se caracteriza ainda por ser de pressão autógena e sob agitação.

Com objetivo de verificar se o catalisador sintetizado apresenta atividade catalítica sobre as reações - uma vez que os ácidos graxos da mistura reacional autocatalisam a reação formando ésteres graxos, porém, com baixa conversão - foi também preparada uma amostra sem o catalisador, ou seja, teste em branco, com tempo de aquecimento de 3 h.

Após o tempo de reação o produto final foi retirado para posterior lavagem com água destilada e secagem em estufa a uma temperatura de 110 °C por 1 h, para a evaporação do álcool que não reagiu e da água.

2.3. Caracterização das amostras

2.3.1. Difração de raios-X (DRX)

O perfil de difração da amostra foi obtido em difratômetro Shimadzu, modelo XRD 600, com fonte de radiação CuK , com varredura de $2\theta = 5$ a 40°.

2.3.2. Espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX)

A análise foi realizada utilizando o equipamento modelo EDX – 720 Energy dispersive X– Ray spectrometer da Shimadzu.

2.3.3. Percentual de conversão

O percentual de conversão foi calculado através da Equação 1, proposta por Marchetti e Errazu, (2008).

$$C\% = \left[\frac{IA_i - IA_f}{IA_i} \right] \cdot 100 \quad [1]$$

Onde:



- IA_i : índice de acidez inicial do óleo;
- IA_f : índice de acidez final do óleo;
- C%: percentual de conversão.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Difração de raios – X (DRX)

Determinou-se o índice de acidez de acordo com os “Métodos Físicos Químicos para Análises de Alimentos”, adotado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária [BRASIL, 2005].

O perfil de difração de raios-x característico da estrutura AFI pode ser visto na Figura 1, com indicações dos índices de Miller dos planos cristalográficos da sua estrutura.

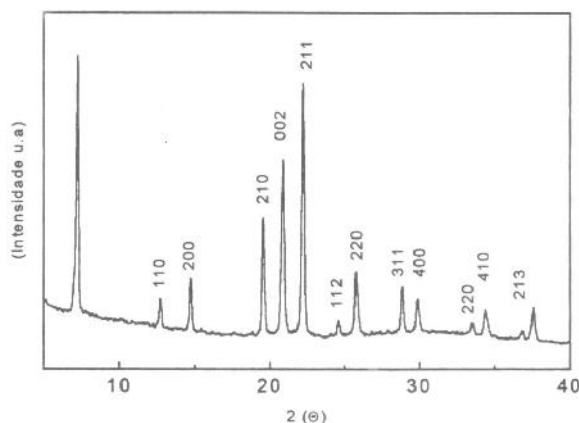


Figura 1: Perfil de difração de raios-X da amostra padrão do SAPO-5 [IZA]

A Figura 2 apresenta o perfil de difração do catalisador sintetizado. Neste observou-se picos nas regiões características do SAPO-5 semelhante

aos encontrados no perfil de difração padrão (Figura 1).

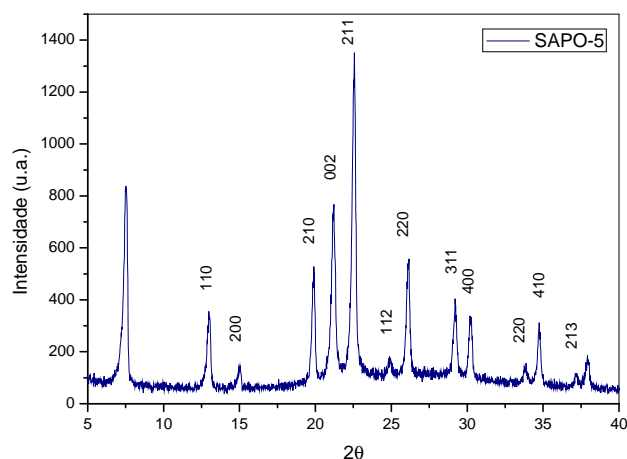


Figura 2: Perfil de difração de raios-X do catalisador SAPO-5 sintetizado.

3.2. Espectroscopia por energia dispersiva de raios – X (EDX)



Na Tabela 1 são apresentados os resultados da composição química para o catalisador.

Ao analisar os resultados do EDX verificou-se que a amostra possui em sua composição, basicamente, P_2O_5 , Al_2O_3 e SiO_2 , que são os compostos base dos silicoaluminofosfatos (SAPO's).

A porcentagem na classificação "outros" na composição do catalisador não provoca mudanças consideráveis no material, sendo considerada impurezas resultantes dos reagentes utilizados na preparação do catalisador.

Tabela 1: Composição química do catalisador.

Amostra	P_2O_5 (%)	Al_2O_3 (%)	SiO_2 (%)	Outros (%)
SAPO-5	59,11	23,86	15,92	1,11

3.3. Reação de esterificação

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados da conversão para a reação de esterificação metílica do óleo de soja com o catalisador silicoaluminofosfático preparado.

Por meio do teste branco confirmou-se que a porcentagem de conversão obtida com a reação é devida a atividade catalítica do SAPO-5, visto que, a adição do mesmo contribuiu com um aumento de cerca de 27 % na conversão em relação a amostra em branco.

Tabela 2: Resultados obtidos na esterificação do óleo de soja pela rota metílica.

Amostra	Conversão (%)	Tempo de Reação (h)
Teste em Branco	56,522	3
SAPO – 5	83,778	3
SAPO – 5	86,957	1

Analisando a Tabela 2 percebe-se que foi possível obter um elevado

percentual de conversão (>80%) utilizando o catalisador do tipo SAPO-5. É possível observar também que mesmo utilizando um tempo reacional menor conseguiu-se manter um percentual de conversão elevado. Dessa forma, conclui-se que ao reduzir o tempo de reação está não sofre variações significativas referentes aos rendimentos de ésteres graxos, sendo possível realizar a síntese do biodiesel em um menor tempo e consequentemente com maior economia de energia.

Chung, Chan e Park [2008] testaram a ZSM-5 na esterificação de óleos de fritura e obtiveram uma conversão de 78 %, a 60°C, com 3 horas de reação, na razão molar de 30: 1 (álcool-óleo) e com 1 g de catalisador. Também Corro *et al.* [2011] reportaram a esterificação de ácidos graxos livres testando o SiO_2 (HF) como catalisador. No trabalho os autores mostraram que a condução de reações com uma razão molar óleo: metanol de 1:30, 4% de catalisador e tempo de 4h possibilita uma conversão de 80% para uma temperatura de 70 °C.

Embora a comparação dos resultados obtidos com outros trabalhos seja dificultada pelas diferenças nas condições reacionais pode-se perceber que, em relação a outros materiais, o



SAPO-5 apresenta resultados promissores quanto ao seu uso para a produção de biodiesel por meio da reação de esterificação.

4. CONCLUSÕES

A partir do que foi observado verificou-se que o catalisador sintetizado apresenta cristalinidade e composição química adequadas, em concordância com os resultados encontrados na literatura.

Observou-se que foi possível obter um elevado percentual de conversão utilizando o catalisador sintetizado, mesmo quando reduzido o tempo da reação, sendo possível realizar a síntese do biodiesel em um menor tempo e consequentemente com maior economia de energia.

O SAPO-5 apresenta resultados promissores quanto ao seu uso para a produção de biodiesel por meio da reação de esterificação, necessitando-se ainda de estudos que permitam determinar todas as condições ótimas de reação para este catalisador.

5. AGRADECIMENTOS

A professora Rucilana Cabral pela excelente orientação e especialmente ao professor Kleber Ricardo por todo o apoio nos procedimentos em laboratório.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHUNG, K. H.; CHANG, D.; PARK, B. **Removal of free fatty acid in waste frying oil by esterification with methanol on zeolite catalysts.** *Bioresource Technology*, Essex, v. 99, n. 9, p. 7438-7443, 2008.

CHUNG, K. H.; PARK, B. G. **Esterification of oleic acid in soybean oil in zeolite catalyst with different acidity.** *Journal of Industrial and*

Engineering Chemistry, v.15, p. 388-392, 2009.

CORRO, G.; TELLEZ, N.; JIMENEZ, T.; TAPIA, A.; BANUELOS, F.; VAZQUEZ-CUCHILLO, O. **Biodiesel from waste frying oil. Two step process using acidified SiO₂ for esterification step.** *Catalysis Today*, v.166, p.116–122, 2011.

IZA-SC – IZA Structure Commission. Disponível em: <http://topaz.ethz.ch/IZASC/Atlas_pdf/AFI.pdf>. Acesso em: 15 out. 2012.

JUN, L. K. **Biodiesel synthesis via solid acid catalyst by using palm fatty acid distillate (PFAD) as feedstock.** 2013, 50 p. *Projeto Report of Bachelor*, Universiti Tunku Abdul Rahman. Malaysia.

LEE, A. F.; BENNETT, J. A.; MANAYIL, J. C.; WILSON, K. **Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification. (Review Article)** *Chem. Soc. Rev.*, Advance Article, DOI: 10.1039/c4cs00189c, 30 p., 2014. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2014/CS/C4CS00189C>>. Acesso em: 19 aug. 2014.

LISBOA, F. S. **Lauratos de Metais como Catalisadores para Esterificação (M)Étilica do Ácido Láurico: Perspectivas de Aplicação na Produção de Biodiesel.** 2010. 86 p. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE, Curitiba-PR.

MARCHETTI, J. M.; ERRAZU, A.F. **Comparison of different heterogeneous catalysts and different alcohols for the esterification reaction of oleic acid.** *Fuel*, vol. 87, p. 3477-3480, 2008.



Ministério da Saúde (BR). Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Métodos Físico-Químicos para Análises de Alimentos / Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Brasília: Ministério da Saúde, p. 1018, 2005.

MURTHY, K. V. V. S. B. S. R.; KULKARNI, S. J.; KHAJA MASTHAN, S. **Sorption properties of modified silicoaluminophosphate(SAPO)-5 and SAPO-11molecular sieves.** Microporous Mesoporous Materials, v.43, p. 2001-2009, 2000.

RAMOS, L. P; SILVA, F. R.; Mangrich, A. S.; CORDEIRO, C. S. **Tecnologias de Produção de Biodiesel.** Ver. Virtual Quim. v.3, n.5, p. 385 - 405, 2011.

SABOYA, R. M. A. **Produção de biodiesel empregando catalisadores nanoestruturados do tipo SBA-15 modificada com lantânio.** 2012, 101p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Fortaleza-CE.

SILVA, A. S. A. **Avaliação de Catalisadores de NiO e MoO₃, Suportados em MCM-41, na Obtenção de Biodiesel de Óleo de Algodão.** 2011. 121 p. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina Grande, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos. Campina Grande-PB.

URBINA, M. M. **Síntese do Silico-Alumino-Fosfato SAPO-5 em Meio Aquoso e Bifásico, sua Caracterização e Avaliação Catalítica.** 1997, 225 p. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos-SP.

VIEIRA, S. S. **Produção de Biodiesel Via Esterificação de Ácidos Graxos Livres Utilizando Catalisadores Heterogêneos Ácidos.** 2011, 118 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de

Lavras, Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. Lavras-MG.

ZHANG, J.; CHEN, S.; YANG, R.; YAN, Y. **Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyst.** Fuel, London, v. 89, n. 10, p. 2939-2944, 2010.