

ESTUDO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE BIOMASSA VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA

Francisco Dhiêgo Silveira Figueirêdo (bolsista do PIBIC/UFPI), Sidney Gonçalo de Lima (colaborador, UFPI), Davi da Silva (Orientador, Depto. de Química – UFPI)

Introdução

O biodiesel atualmente surge como uma alternativa de energia renovável e menos poluente do que o diesel fóssil o que diminui até mesmo os riscos de eventuais acidentes aos trabalhadores que lidam com este combustível (RINALDI et al., 2007).

Diluição, micro-emulsão com metanol ou etanol e o craqueamento catalítico podem ser usadas como alternativas para produção do biodiesel. Através da reação de transesterificação também se pode obter um combustível com melhores propriedades físico-químicas que os óleos *in natura* usados no início com Rudolph Diesel (LIMA et al., 2007). Nesta reação, um éster de ácido graxo reage com o metanol ou etanol e é convertido em outro éster de ácido graxo de cadeia menor, a reação também tem como subproduto da reação o glicerol. A reação de transesterificação pode acontecer via catálise homogênea (ácida, básica ou enzimática) ou heterogênea (óxidos metálicos ou metais suportados em diferentes superfícies).

Este trabalho teve o objetivo de estudar a catálise da reação de transesterificação usando catalisadores heterogêneos buscando obtenção de produtos (biodiesel) com o máximo de eficiência possível otimizando o processo operacional e o custo gasto durante o processo.

Metodologia

O preparo dos catalisadores de cobre e cobalto foram pesados de 1,60 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1,60 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 1,40 g de atapulgita, em uma balança analítica. Após foram misturados em um béquer de 100 mL com 25 mL de água deionizada, sob agitação magnética a temperatura de 25 °C, por 3 horas, com o pH mantido entre 8 a 9 com uma solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹. A solução contendo os catalisadores foi filtrada e o sólido levado a estufa com temperatura de 110 °C por 24 horas.

As reações de transesterificação foram feitas utilizando 30,0 g de óleo babaçu (**OLBU**) refinado, 18 mL de metanol e catalisador variando a porcentagem (m/m), cada mistura foi aquecida a 70 - 75 °C em um sistema de refluxo com agitação magnética por 3 horas. No término da reação as soluções foram filtradas, lavadas e aquecidas a 65 °C por cerca de 20 min. A reação foi acompanhada por Cromatografia de Camada Delgada (**CCD**).

As análises termogravimétricas (**TGA**) foram realizadas em um aparelho TGA-2050 (TA Instruments), usando cadinho de platina sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 150 cm³.min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ na faixa de 30 °C a 600 °C.

Análise do índice de acidez (**IA**) e saponificação (**IS**) foram feitas seguindo o método do Instituto Aldof Lutz.

Resultado e discussão

O **IA** e **IS** do biodiesel de babaçu catalisados por cobre (**BCu**) e cobalto (**BCo**) foram confrontados segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (**ANP**). Os valores encontrados do **IA** (0,34 e 0,4521 para **BCo**; 0,3387 e 0,3392 para **BCu**) e **IS** (112,18 para **BCo** e 115,55 para **BCu**) estão abaixo dos valores estabelecidos pela **ANP**.

O teor de éster é uma técnica usada para determinar a quantidade de ésteres-alquílicos resultantes da reação de transesterificação, o que levará a estimar a pureza do produto formado e ajudará no acompanhamento da reação de transesterificação (MARQUES et al., 2010). Os valores encontrados estão de acordo com o especificado pela norma da **ANP**. A única exceção encontrada foi o teor de diacilglicerol para **BCu** que obteve valores acima do especificado pela norma. Acredita que **BCu** está fora dos limites especificados devido a uma filtração não tão eficiente do combustível o que pode acarretar uma deterioração do combustível e a problemas no motor.

Para o biodiesel, a **ANP** não normatiza o teor de enxofre. O teor de enxofre encontrado nas amostras foi 0,01624 e 0,02103 em porcentagem para **BCu** e **BCo**, respectivamente. Mas segundo a Resolução 012 de 2005 as amostras de biodiesel apresentaram baixo teor de enxofre o que aumenta a qualidade do biodiesel formado (LÔBO et al., 2009), podendo ser utilizado como um aditivo a fim de corrigir a lubrificidade do diesel fóssil.

TG é utilizada para medir o ponto de ebulição e a pressão de vapor dos compostos tidos como orgânicos (neste caso, triacilgliceróis), a esse estudo podem ser associados outros equipamentos como cromatografia gasosa (**CG**) e espectrometria de massa.

Observando na figura 2, verifica-se uma única perda de massa de cerca de **90 %** para o **OLBU** entre 380 e 445 °C referente à volatilização dos ácidos graxos saturados e insaturados de cadeia curta como os ácidos láuricos e mirísticos (SANTOS, 2008). Para a curva do biodiesel de cobalto (**BCo**), nota-se a ocorrência de uma única perda de massa cerca de **93 %** entre 60 e 325 °C referentes aos ácidos graxos metílicos oriundos da reação de transesterificação entre o triacilglicerol e o metanol. Essa perda de massa ocorreu na razão de 10 °C.min⁻¹. Este gráfico apresenta uma peculiaridade para o biodiesel de cobre (**BCu**), entre 80 e 180 °C houve declínio na curva indicando a decomposição de cerca de **60%** dos ácidos graxos metílicos contidos na amostra do **BCu**. No intervalo 180 a 275 °C houve uma nova perturbação no gráfico que se atribui a uma falha do equipamento.

Foi utilizada a Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (**RMN ¹H**) para determinar a conversão de ésteres provenientes do **OLBU** (triacilglicerídeos) em ésteres metílicos. O método utilizado foi segundo (GELBARD et al., 1995) que propõe a determinação do teor de éster pela correlação da integral da área do sinal na faixa 3,7 ppm (correspondente ao grupamento metoxi do éster metílico) com a da integração da área do sinal na faixa 2,3 ppm (correspondente ao grupamento α -carbonilmetileno da cadeia carbônica do triacilglicerídeo) (ver figuras 3 e 4).

A taxa de conversão foi calculada segundo a expressão (Gelbard et al., 1995):

$$C(\%) = \frac{2A_{CH_3}}{3A_{CH_2}} \times 100$$

Onde,

A_{CH_3} = integração do sinal em δ 3,64 dos hidrogênios metoxílicos

A_{CH_2} = integração do sinal em δ 2,3 dos hidrogênios metilênicos α -carbonílico das moléculas dos ésteres metílicos e dos triacilgliceróis.

Os resultados obtidos pela técnica de **RMN 1H** se mostraram significativos para a reação de transesterificação realizada. Foram obtidas taxas de conversão de **97,26 % e 96,63 %** para **BCu** e **BCo**, respectivamente.

Conclusão

A utilização de metais de transição suportados em superfícies de argilo-minerais, como a atapulgita encontrada no solo piauiense, formou um catalisador eficiente e sinergicamente favorável. Os catalisadores utilizados foram ativos para a reação de transesterificação do óleo de babaçu proveniente da região. Ambos os catalisadores promoveram uma reação com bom rendimento. Mas, acredita-se que com a otimização das condições reacionais pode-se obter um melhor rendimento reacional utilizando-se metais suportados em argilo-minerais. As técnicas utilizadas (como **RMN 1H** , **TGA**, **CCD**) corroboraram para a caracterização do biodiesel formado.

Apoio: UFPI, FAPEPI e CNPq

Referências Bibliográficas

- GELBARD, G.; BRES, O.; VARGAS, R. M.; VIELFAURE, F.; SHURCHARDT, U. F. 1H Nuclear Magnetic Resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol. *Journal of American Oil Chemists Society*, v. 72, p. 1239-1241, 1995.
- LIMA, J. R.O.; SILVA, R. B.; SILVA, C. C. M.; SANTOS, L. S. S.; SANTOS JR, J. R.; MOURA, E. M.; MOURA, C. V. R. Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica. *Quim. Nova*, vol. 30, n. 3, 600-603, 2007.
- LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Quim. Nova*, Vol. 32, n. 6, 1596-1608, 2009.
- MARQUES, M. V.; Naciuk, F. F.; Mello, A. M. S.; Seibel, N. M.; Fontoura, L. A. M. Determinação do teor de ésteres graxos em biodiesel metílico de soja por cromatografia gasosa utilizando oleato de etila como padrão interno. *Quim. Nova*, Vol. 33, No. 4, 978-980, 2010.
- RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U.L.F. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. *Quim. Nova*, vol. 30, n. 5, 1374-1380, 2007.
- SANTOS, N. A. Propriedades Termo-Oxidativas e de Fluxo do Biodiesel de Babaçu (*Orbignya phalerata*). 129 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

Palavras-chave: Reação de transesterificação. Biodiesel. Catálise heterogênea.