



## DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA TRANSESTERIFICAÇÃO

Juliana K. D. de Souza<sup>1</sup> (IC)\*, Petrônio F. Athayde Filho<sup>1</sup> (PQ), Daniella Iris de O. Silva<sup>1</sup> (IC), Bruno Freitas Lira<sup>1</sup> (PQ), Iêda Maria Garcia dos Santos<sup>2</sup> (PQ), Antônio Gouveia de Souza<sup>2</sup> (PQ)

<sup>1</sup>Laboratório de Pesquisa em Bioenergia e Síntese Orgânica – LPBS, Dept. Química/ CCEN, UFPB; <sup>2</sup>Laboratório de Combustíveis e Materiais – LACOM, Dept. Química/CCEN, UFPB - [\\*julianak\\_71@hotmail.com](mailto:julianak_71@hotmail.com)

**RESUMO** – A transesterificação de óleo vegetal ou gordura animal para a obtenção de biodiesel é um processo que visa à substituição parcial ou total do óleo diesel derivado do petróleo. A catalise heterogênea para o processo de transesterificação é interessante devido à possibilidade do uso do catalisador em mais de um processo. Pesquisas com sílica suportada com potássio mostram boa eficiência para a obtenção de biodiesel, desta forma Sílica gel de grau cromatográfico (Sigma, 20-60 mesh, 60 Å) impregnada com citrato de potássio foi calcinada a 450 °C por quatro horas, para gerar o catalisador heterogêneo. O uso do catalisador heterogêneo em percentuais de 6 e 20%, na reação de transesterificação usando óleo de soja e metanol na proporção 1:15 mostra que a sílica potássica é eficiente para o processo. O acompanhamento cinético foi realizado pela retirada de amostras no decorrer da reação para análises de RMN 1H e viscosidade dinâmica a 25 °C. Os estudos de RMN 1H e de viscosidade indicam que a sílica potássica 6% (em relação à massa do óleo), ocorre satisfatoriamente em 24 h e esse tempo é diminuído para 4 horas quando se emprega 20% da sílica potássica.

**Palavras-chave** – Catalisadores, sílica, transesterificação, biodiesel.

## INTRODUÇÃO

O Biodiesel é uma alternativa aos combustíveis derivados do petróleo, podendo ser usado em carros e qualquer outro veículo com motor diesel (KNOTHE G., et al, 2007). A molécula de óleo vegetal é formada por três moléculas de ácidos graxos ligadas a uma molécula de glicerina, o que faz dele um triglicerídeo. O biodiesel é obtido através da transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal, onde o triglicerídeo correspondente reage com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador. Na transesterificação de óleos vegetais com metanol ou etanol podem ser usados duas classes de catalisadores, os catalisadores homogêneos e os heterogêneos.

Na catalise homogênea podemos destacar os processos de catálise básica (com hidróxidos e alcóxidos) e catálise ácida (com ácidos inorgânicos). No processo catalítico homogêneo, a massa





catalítica permanece dissolvida no meio reacional, devendo ser removida após a síntese, entretanto esse catalisador não é utilizado novamente, sendo material de descarte e possivelmente mais um agente de poluição do meio ambiente.

Na catálise heterogênea, o catalisador fica suportado em sólidos e não se dissolvem no meio e durante a reação. Os catalisadores mais empregados nas catalises heterogêneas são: enzimas (SANCHEZ F.; VASUDEVAN P.T, 2006), óxidos e oxossais (KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K.; 2008), óxidos impregnados (HUAPING, Z. et al 2006), complexos inorgânicos (ABREU, F. R.; et AL, 2004), hidróxidos duplos lamelares (LIU, Y. et AL 2007), zeólitas (LECLERCQ, E. et AL 2001) e resinas fortemente trocadoras de ânions (LÓPEZ, D. E. et all 2007). A grande vantagem da catalise heterogênea é a separação do catalisador da fase reacional após a síntese e ainda podendo ser reutilizado, ou seja, não é descartado para o meio ambiente.

Pesquisas no campo dos catalisadores heterogêneos mostram que catalisadores de óxidos de cálcio são promissores para o processo de transesterificação. Outros estudos também mostram que catalisadores a base sais de potássio suportado em sílica gel, obtido por calcinação de sílica com acetato de potássio ( $\text{SiO}_2\text{-K}$ ) a 450 °C é capaz de transesterificar o óleo de soja em biodiesel etílico com rendimentos maiores que 85 % (MENEGETTI, M. R. et al 2007).

Neste trabalho destacamos o novo uso do ácido cítrico para catalisar o óleo de soja. A reação de transesterificação via catalise heterogênea com sais de ácidos carboxílico em sílica gel é um processo de baixo custo e com bom rendimento.

Nesse trabalho desenvolvemos o catalisador heterogêneo de sílica potássica obtido por calcinação da sílica gel impregnada com citrato de potássio e avaliamos a capacidade de transesterificar o óleo de soja em biodiesel metílico.

## METODOLOGIA

### Obtenção do catalisador heterogêneo

Sílica gel de grau cromatográfico (Sigma, 20-60 mesh, 60 Å), foi utilizada como suporte do catalisador. Inicialmente a sílica foi ativada na estufa a 150 °C por 8 h, citrato de potássio (Aldrich, 99,0%), foi utilizado como fonte de potássio para impregnar a sílica gel e metanol (Sigma PA, 99,8%) foi utilizado para homogeneizar a mistura a massa sílica/citrato.





Em um balão de vidro contendo 5 g de sílica gel previamente ativada foi suspensa em 35 mL de metanol e se adicionou 1,5 g de citrato de potássio previamente dissolvido em 35 mL de metanol. A mistura obtida foi agitada magneticamente e mantida sob refluxo por 12 h. O volume de álcool foi reduzido por rotaevaporação e massa homogeneizada foi transferida para uma cápsula de porcelana aquecida a 80 °C por mais 24 h para evaporar o resto do solvente e retirar algum traço de umidade. A sílica impregnada com citrato de potássio foi então calcinada em uma mufla a uma temperatura máxima de 450 °C por 4 h e a razão de temperatura foi de 5 °C/min. O material calcinado denominado SiO<sub>2</sub>-K, é um pó finíssimo de cor acinzentada, que finalmente foi armazenado em um dessecador.

### **Avaliação do Catalisador para Reação de Transesterificação**

As reações de transesterificação com catalisador a 6% e 20% em relação à massa do óleo, foram realizadas usando óleo de soja e metanol como reagentes, numa razão molar de 15:1 álcool/óleo.

### **Reação de Transesterificação com catalisador. (Metodologia Geral)**

Em um balão de fundo redondo de 100 mL, adaptado com um condensador de refluxo e sob agitação magnética, foram adicionados 30 g de óleo de soja, 16,5 mL de metanol e catalisador SiO<sub>2</sub>K (1,8 g - 6% e 6 g - 20%). A mistura reacional foi agitada e aquecida a temperatura de refluxo por até 24 horas. Alíquotas de 1 mL foram retiradas para acompanhar a cinética da reação por RMN <sup>1</sup>H. Para a reação com 20% de catalisador, amostras foram retiradas nos intervalos de uma em uma hora até seis horas e para a reação com 6% de catalisador as amostras foram retiradas em 6, 12, 18 e 24 horas de reação. As alíquotas foram centrifugadas, ocorrendo à formação de três fases, constituída pelo o catalisador solido SiO<sub>2</sub>-K, glicerina e biodiesel. Depois de retirar a glicerina e o catalisado, o biodiesel foi transferido para um funil de separação e então lavado com água destilada para eliminar alguns traços de glicerina e de álcool. O biodiesel lavado foi tratado com sulfato de sódio anidro e então submetido para estudo de RMN <sup>1</sup>H (Espectrômetro Varian operando em 60 MHz). As viscosidades (dinâmicas) foram medidas no viscosímetro (Brookfield) a 25 °C.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A avaliação do catalisador heterogêneo de Sílica Potássica no processo de transesterificação foi determinada empiricamente pelo teor de biodiesel metílico de soja obtido. A taxa de conversão do óleo em biodiesel foi determinada por RMN <sup>1</sup>H, onde se analisou os dois deslocamentos químicos que





se referem aos hidrogênios glicerínicos e aos hidrogênios metílicos. Desta forma o desaparecimento do multipeto em 4,17 ppm e aparecimento do simpleto em 3.51 ppm indicam que a reação de transesterificação esta ocorrendo pela eficiência do catalisador. Os estudos mostram que o catalisador é apropriado para esterificar óleos fixos, porem a eficiência do catalisador parece ser dependente do teor de potássio é do tempo de reação. Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  mostram que ao decorre do tempo, os sinais dos hidrogênios glicerínicos vão desaparecendo gradualmente e da mesma forma um singleto em 3.51 ppm referente aos hidrogênios metílicos vão surgindo devido a formação do biodiesel. Na transesterificação com 6% de catalisador a formação de biodiesel só foi detectada após 6 horas do inicio da reação e o maior teor de biodiesel ocorreu após 24 horas de reação, entretanto para a reação com 20% de catalisador o biodiesel é detectado já na primeira hora e a conversão é máxima após 5 horas de reação. O espectro de RMN  $^1\text{H}$  é característico para o biodiesel metílico. A reação catalisada com 6% de  $\text{SiO}_2\text{-K}$  (Figura 1) indica uma excelente taxa de conversão (singleto 3,51 ppm), porém é verificado ainda uma pequena quantidade de alcilglicerido devido a presença do pequeno multipeto em 4,17 ppm.

A viscosidade é um parâmetro de especificação do Biodiesel. Os estudos da viscosidade dinâmica do biodiesel catalisado com  $\text{SiO}_2\text{-K}$  mostrou uma diminuição com o decorrer do tempo de reação em relação ao óleo de soja que é de 47,2 cP. A viscosidade do óleo de soja e do biodiesel puro (4.4 cP) servem de parâmetro na avaliação do catalisador de  $\text{SiO}_2\text{-K}$ , usado para a transesterificação. Os resultados de viscosidade indicam que o catalisador de  $\text{SiO}_2\text{-K}$  foi efetivo com uma taxa de conversão de quase 100%. As respectivas viscosidades das alíquotas referentes às reações de transesterificações com 6% e 20% de catalisador estão apresentadas na Tabela 1.

## CONCLUSÃO

Os Estudos de RMN  $^1\text{H}$  mostram que o novo catalisador heterogêneo de sílica potássica é eficiente para converte óleos fixos em biodiesel. A eficiência da catalise é proporcional à quantidade do catalisador utilizado. Usando 6% de catalisador, o biodiesel é obtido após seis horas de reação enquanto que na reação com 20% de catalisador a taxa conversão do óleo em biodiesel é quase total, nesse mesmo tempo de reação. O estudo de RMN  $^1\text{H}$  corrobora com os estudos de viscosidade. As análises das viscosidades mostram que há uma grande diferença de viscosidades entre o óleo de soja (47,2 cP, 25 °C) e dos biodieseis. A viscosidade dos biodieseis mostram uma diminuição significativa em relação à viscosidade do óleo de Soja (47,2 cP, 25 °C) e ainda indica que o catalisador é eficiente para a obtenção de biodieseis pois obtivemos biocombustível com viscosidade (4,5 cP, 25°C) similar a do biodiesel puro (4,4 cP, 25 °C).







**Tabela 1** - Viscosidades (cP) dos biodieseis catalisados com  $\text{SiO}_2\text{K}$  e os respectivos tempo de reação.

| Bio catalise a<br>0% | Tempo de<br>reação (h) | Viscosidade<br>(cP) | Bio catalise a<br>20% | Tempo de<br>reação (h) | Viscosidade<br>(cP) |
|----------------------|------------------------|---------------------|-----------------------|------------------------|---------------------|
| Aliquota 1           | 6                      | 13,5                | Aliquota 1            | 1                      | 14,7                |
| Aliquota 2           | 12                     | 10,2                | Aliquota 2            | 2                      | 13,2                |
| Aliquota 3           | 18                     | 8,0                 | Aliquota 3            | 3                      | 10,6                |
| Aliquota 4           | 24                     | 7,9                 | Aliquota 4            | 4                      | 8,5                 |
| —                    | —                      | —                   | Aliquota 5            | 5                      | 6,7                 |
| —                    | —                      | —                   | Aliquota 6            | 6                      | 5,1                 |

