

## PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA COM ETANOL CATALISADA POR V- Mg- Al.

**Kliscia Elayne Pilar, Francisco Carlos Biaggio, Gilberto Garcia Cortez\***

Escola de Engenharia de Lorena, EEL-USP, Departamento de Engenharia Química, Rod. Itajubá-Lorena, Km 74,5, Campinho, CEP: 12602-810, Lorena-SP, email: [klisciapilar@hotmail.com](mailto:klisciapilar@hotmail.com); [cortez@dequi.eel.usp.br](mailto:cortez@dequi.eel.usp.br)

**Resumo-** O biodiesel (ésteres de ácidos graxos) é um combustível produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais, por uma reação de transesterificação de triglicerídios, usando catalisadores homogêneos ou heterogêneos. Neste trabalho, uma série de materiais tipo hidrotalcita Mg-Al, com Mg/Al = 2 e 0,5, tem sido sintetizado pelo método de co-precipitação contínua. Os óxidos mistos Mg-Al foram obtidos a partir da calcinação da hidrotalcita a 450°C por 5 h e foram impregnados com 5% p/p de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A reação de transesterificação catalítica do óleo de soja com etanol anidro foi realizada em um reator batelada com agitação mecânica na temperatura de 78,5°C por 5 h. Os materiais foram caracterizados por difração de raios X e redução a temperatura programada (RTP). A taxa de conversão do biodiesel foi medida por espectroscopia por ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup>H (RMN <sup>1</sup>H). Os resultados mostraram que a produção de biodiesel é favorecida pelo aumento do teor de alumínio nas amostras estudadas.

**Palavras-chave:** Biodiesel, Catalisadores Heterogêneos, Transesterificação, RMN.

**Áreas do conhecimento:** Ciências Exatas e da Terra.

### Introdução

O biodiesel é um combustível alternativo, não-tóxico, renovável e biodegradável. Este biocombustível é oxigenado e essencialmente livre de enxofre conseguindo assim um combustível de chama mais limpa do que o diesel do petróleo, com emissões reduzidas de SO<sub>x</sub>, CO, hidrocarbonetos e substâncias particulares (CANTRELL et al., 2005).

Dentre outras vantagens do uso de biodiesel como combustível alternativo está: boa lubricidade e poder de aumentar a vida útil do motor; não contém aromáticos, reduzindo a emissão de particulados; pode ser produzido utilizando recursos locais e também pode ser usado em motores a diesel sem alteração no motor (RODRIGUES et al., 2005).

A transesterificação consiste na obtenção de ésteres (biodiesel) a partir de um óleo vegetal (os mais utilizados são: soja, amendoim, algodão, babaçu e palma) e um álcool (geralmente de cadeia curta como o metanol e o etanol) em excesso na presença de um catalisador ácido, básico ou enzimático (RODRIGUES et al., 2005). Neste processo, a catálise homogênea está sendo substituída pela heterogênea devido à possibilidade de viabilizar um processo contínuo de produção de biodiesel, minimizando custos de separação e purificação, aumentando a atratividade desse processo. Outra vantagem é que estes catalisadores não favorecem nem a saponificação e nem a corrosão e também se tornam mais seletivos quanto à questão ambiental (RODRIGUES et al., 2005).

Este trabalho visa à produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação do óleo de soja com etanol utilizando catalisadores heterogêneos derivados de hidrotalcitas (argilas aniônicas), as quais são considerada outra classe interessante de catalisadores sólidos, cujas propriedades ácidas/ básicas podem ser facilmente controladas pela diversificação em sua composição (CANTRELL et al., 2005).

### Metodologia

A obtenção de catalisadores de óxidos mistos foi realizada através do processo de co-precipitação contínua. Para este processo, fez-se necessária a preparação de duas soluções: uma contendo os íons metálicos (Mg e Al) e a outra contendo o agente precipitante (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). A co-precipitação conduz a obtenção de precipitados cristalinos e/ou precipitados amorfos e depende de dois fatores: a supersaturação e o pH. Os ensaios de precipitação foram efetuados em um reator de mistura contínuo. Após a preparação do precipitado, efetuou-se a transformação hidrotérmica sob lenta agitação. A lavagem do precursor, após a etapa de envelhecimento, foi realizada em um sistema de filtração a vácuo e o precipitado foi transferido para um béquer. Nesse béquer, foi adicionada água destilada a um volume aproximado de 3 L e colocado sob agitação mecânica até que todo precipitado ficasse dissolvido. O processo foi repetido aproximadamente 15 vezes. Finalmente, secou-se o precipitado à temperatura de 100°C em estufa por 24h. Em seguida, foi realizada a seleção

granulométrica do material para fins de caracterização. As amostras dos precursores foram calcinadas em mufla a uma temperatura de 450°C durante 5h. Por fim, realizou-se em um roto-evaporador a vácuo, a impregnação das amostras calcinadas com uma solução de metavanadato de amônio aquecida a 70°C. Após esta etapa, a amostra foi secada em estufa a 100°C por 24h e novamente calcinada em mufla a 450°C por 5h.

A reação de transesterificação foi realizada em um equipamento de refluxo contendo a mistura de óleo de soja, álcool etílico anidro e catalisador a uma temperatura de 78,5°C durante 5h sob agitação mecânica vigorosa. A massa de catalisador corresponde a 10% da massa de óleo e a razão molar etanol/óleo foi de 30:1. O biodiesel obtido foi analisado por ressonância magnética de prótons (RMN <sup>1</sup>H) na faixa de 4,4-4,0 ppm para se verificar a conversão em ésteres etílicos. As análises por difratometria de raios X foram realizadas empregando-se o método do pó, utilizando-se um equipamento da marca SEISERT, modelo Isodebyeflex 1001. A caracterização das espécies redutíveis foi realizada através da técnica de temperatura a redução programada (TPR), a qual foi efetuada em um equipamento equipado com um detector de condutividade térmica (DCT), marca Quantachrome, modelo Chembet-3000.

## Resultados

Após a realização da RMN de próton, as conversões foram calculadas por integração eletrônica dos picos glicéricos e etílicos, representados pelas áreas A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> e A<sub>3</sub>, através da seguinte fórmula:

$$C_{Bio} (\%) = \left( \frac{\frac{4 \times A_3}{3}}{\frac{4 \times A_3}{3} + \frac{A_1}{2}} \right) 100$$

Na equação acima, as áreas A<sub>1</sub> e A<sub>3</sub> referem-se àquelas ilustradas nas Figuras numeradas de 1 a 4.

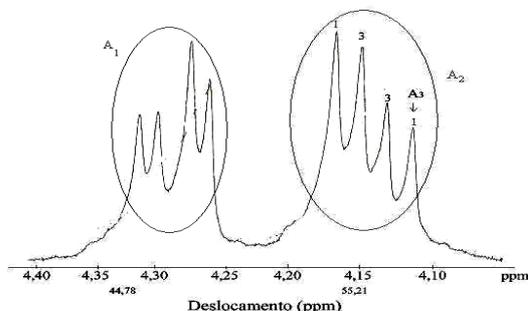


Figura 1- Perfil RMN <sup>1</sup>H do precursor calcinado Mg<sub>0,5</sub>AlO<sub>x</sub>.

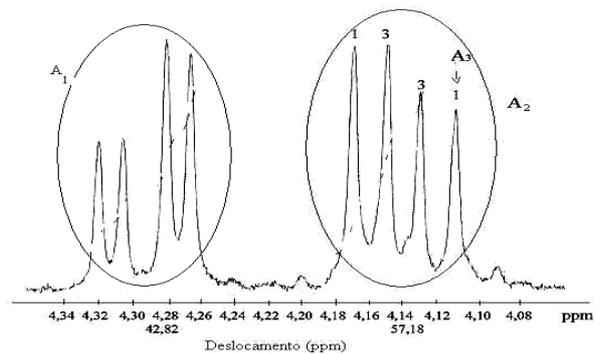


Figura 2- Perfil RMN <sup>1</sup>H do precursor calcinado Mg<sub>2,0</sub>AlO<sub>x</sub>.

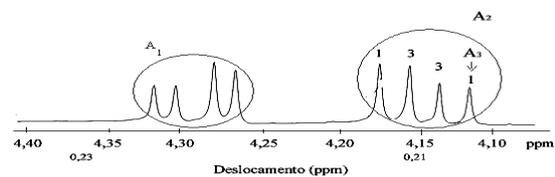


Figura 3- Perfil RMN <sup>1</sup>H do catalisador calcinado e impregnado V/Mg<sub>0,5</sub>AlO<sub>x</sub>(CIC).

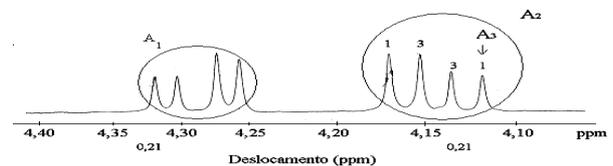


Figura 4- Perfil do catalisador calcinado e impregnado Mg<sub>2,0</sub>AlO<sub>x</sub>(CIC).

A Tabela 1 mostra as diversas condições reacionais adotadas para a produção de biodiesel.

Tabela 1- Conversão e condições reacionais empregadas na obtenção de biodiesel das amostras dos precursores calcinados e dos precursores calcinados, impregnados e calcinados (CIC) a 450°C.

Amostras	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (% p/p)	C <sub>Bio</sub> (%)
MgAl <sub>0,5</sub> O <sub>x</sub>	--	35
MgAl <sub>2,0</sub> O <sub>x</sub>	--	17
MgAl <sub>0,5</sub> O <sub>x</sub> (CIC)	5	31
MgAl <sub>2,0</sub> O <sub>x</sub> (CIC)	5	24

Os precursores precipitados Mg-Al com diferentes relações molares, definidos como  $R = \text{Mg/Al}$ , foram analisados por difração de raios X e as fases cristalinas foram detectadas.

A Figura 5 mostra os DRX dos precursores secos a uma temperatura de 100°C.

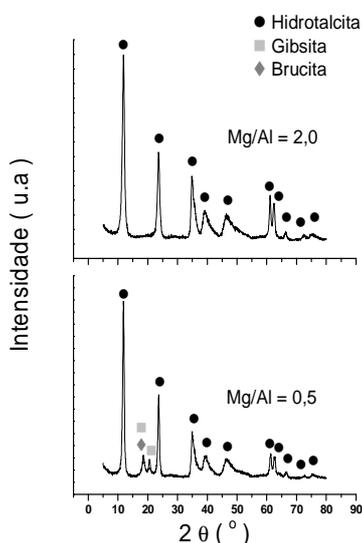


Figura 5- DRX dos precursores secos a 100°C.

A Figura 6 mostra a comparação entre os catalisadores calcinados e os calcinados e impregnados com vanádio em diferentes concentrações.

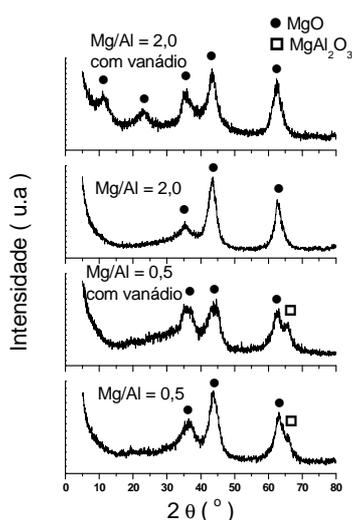


Figura 6- Comparação dos DRX dos precursores calcinados a 450°C.

Na Figura 7 são apresentadas as análises de redução a temperatura programada (TPR) dos catalisadores calcinados e impregnados com vanádio.

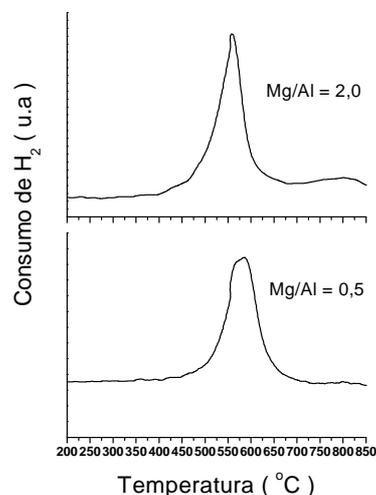


Figura 7- Perfil de TPR dos catalisadores calcinados e impregnados com vanádio.

As temperaturas de redução estão representadas na Tabela 2.

Tabela 2- Temperatura máxima de redução dos catalisadores calcinados e impregnados com vanádio.

Amostras	Temperatura de Redução (°C)
$\text{MgAl}_{0,5}\text{O}_x$	585
$\text{MgAl}_{2,0}\text{O}_x$	559

## Discussão

De acordo com a Tabela 1, podemos constatar que, com relação ao efeito da composição do catalisador, comparando-se os catalisadores de mesma concentração, observa-se que os catalisadores com caráter mais ácido (maior concentração de alumínio) e na presença do vanádio, apresentaram um aumento no rendimento devido à existência de maiores sítios ácidos na amostra. Já os catalisadores com caráter mais básico (maior concentração de magnésio) e na presença de vanádio, não obtiveram praticamente alterações na conversão. A literatura menciona que, com o aumento gradativo do teor de alumínio nos óxidos mistos derivados de hidrotalcitas, diminui o número total de sítios básicos (densidade de sítios) (NAKATSUKA et al., 1979). Neste contexto,

estudos posteriores poderão constatar que a atividade catalítica de compostos com caráter mais ácido, que possuam maiores teores de vanádio e alumínio, poderão ser mais eficientes na conversão em ésteres etílicos.

Na análise de DRX, as amostras dos precursores coprecipitados Mg-Al com diferentes relações molares (R) apresentaram uma fase cristalina com estrutura tipo hidrotalcita em R = 2,0. Porém, para R = 0,5, outras fases cristalinas foram detectadas por DRX, tais como gibbsita (Al(OH)<sub>3</sub>) e brucita (Mg(OH)<sub>2</sub>). Nos difratogramas dos óxidos Mg<sub>y</sub>AlO<sub>x</sub> calcinados a 450°C se observa a presença da fase MgO. Para R = 0,5 se observa a presença de uma fase MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (espinélio).

Na análise de TPR, os catalisadores calcinados e impregnados com Vanádio apresentam um único pico de redução das espécies V<sup>+5</sup> a V<sup>+4</sup> e a temperatura máxima de redução também aumenta com a quantidade de alumínio que causa uma diminuição na redutibilidade do vanádio.

## Conclusão

Neste trabalho, a síntese dos precursores com diferentes relações molares R = Mg/Al, por reação de co-precipitação contínua, promoveu a formação de fases cristalinas tipo hidrotalcita. O aumento da concentração de alumínio no precursor na faixa R = 2,0 a 0,5 proporcionou a formação de fases segregadas de gibbsita e brucita na estrutura da hidrotalcita. Os resultados de TPR indicaram que o aumento crescente da quantidade de Al no catalisador promove um aumento na temperatura máxima do vanádio reduzido em ambas séries de catalisadores.

A reação de transesterificação etílica do óleo de soja utilizando catalisadores heterogêneos de vanádio, suportados sobre precursores de óxidos mistos Mg-Al, preparados através do método de co-precipitação, obteve uma baixa conversão em ésteres etílicos devido ao baixo teor de vanádio impregnado em cada amostra do suporte catalítico estudado.

A avaliação preliminar dos resultados indica ser interessante tentar-se otimizar os rendimentos em ésteres etílicos por ajustes nas condições experimentais e na composição química de cada catalisador, buscando torná-las mais adequadas ao desenvolvimento do processo em escala comercial. Embora não haja expectativa de alcançar elevados rendimentos em condições tão suaves como as da reação em meio homogêneo, a redução dos custos devida à simplificação do processo em meio heterogêneo aliada à

eliminação dos problemas ambientais justifica a continuidade dos estudos nesta área de pesquisa.

## Referências

- CANTRELL, D.G.; GL, J.; LA,F; W, K. Structure reactivity Correlations in Mg-Al Hydrotalcite Catalysts for Biodiesel Synthesis, Applied Catalysis A: general. v. 287, p.183-184, 2005.
- RODRIGUES, B.W., CM, A.; BP, P., ZMZ, F.; AG, D. Esterificação de Ácido Graxo de Palma Utilizando Catalisadores Heterogêneos. 13º Congresso Brasileiro de Catálise e 3º Congresso de Catálise do Mercosul. Foz de Iguaçu. p. 993-994, 2005.
- XIE, W.; P, H.; C, L..Calcined Mg-Al Hydrotalcites as Solid Base Catalysts for Methanolysis of Soybean Oil, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. v.246, p. 24-25, 2006.
- ANTUNES, W.M.; VO,C.; HA, C. Transesterificação do Óleo de Soja com Metanol Catalisada por Óxidos Básicos. 13º Congresso Brasileiro de Catálise e 3º Congresso de Catálise do Mercosul, Foz de Iguaçu. 1775.
- TRIFFIRO, F.; V, A., DP, G.; F, V.; N, B. Preparation and Characterization of Cu-Zn-Al Mixed Oxides for Low-Temperature Metanol Síntesis, Proc. Vth Intern. Symp. Heterogeneous Catalysis part II, Varna. p. 303-307, 1983.
- MIYATA, S. Clay and Clay\_Minerals. v. 23, p. 369, 1975.
- RUGGERI, O.; T, A.; T, F.; V, A. Characterization and Reactivity of Mixed Cu, Zn and Al Oxides. Actas del 8º Simposio Iberoamericano de Catalisis, La Rábía, Huelva. p. 323-332, 1982.
- NAKATSUKA, T.; K, H.; Y, S.; K, S. Bull. Chem. Soc. Jpn. v. 52, p. 2449, 1979.
- HÖPPENER, R. H.; DBM, E.; SJF, J. Applied Catalysis. v. 25, p. 109, 1986.