

PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA COM ETANOL CATALISADA POR Na/Nb₂O₅.

*Michele Cristina da Fonseca, 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, michelecf@gmail.com; cortez@dequi.eel.usp.br

Resumo- Biodiesel (ésteres etílicos) foi produzido por uma transesterificação catalítica do óleo de soja refinado com etanol anidro. A taxa de conversão dos ésteres etílicos foi avaliado quantitativamente por espectroscopia por ressonância magnética nuclear de próton (RMN ¹H). Ácido nióbio (HY-340, CBMM) calcinado a 450°C por 5 h foi utilizado como suporte e na preparação dos catalisadores. Os catalisadores foram preparados por impregnação de uma solução aquosa de NaOH com excesso de solvente a 70°C. A razão molar de Na/Nb nos catalisadores foi variada desde 1,0 a 0,33. Os catalisadores foram caracterizados por volumetria de nitrogênio (área específica, volume e distribuição de poros) e difratometria de raios-X. Os resultados mostraram que a produção de biodiesel foi favorecida com o aumento da basicidade do catalisador.

Palavras-chave: Biodiesel, Transesterificação, Biocombustível, Catalisadores heterogêneos, RMN.

Área do Conhecimento: Ciências Exatas e da Terra.

Introdução

O biodiesel é comumente produzido através de uma reação de transesterificação de óleos ou gorduras animais ou vegetais com álcoois de cadeia curta (metanol ou etanol), tendo, entre outros, a glicerina como sub-produtos. A reação de transesterificação é catalisada por ácido ou base, dependendo das características do óleo e /ou gordura utilizados.

Os óleos vegetais mais comuns, cuja matéria prima é abundante no Brasil são: soja, milho, amendoim, algodão, babaçu e palma. A soja dispõe de uma oferta muito grande do óleo, pois quase 90% da produção de óleo no Brasil provém dessa leguminosa. Quanto aos álcoois, no Brasil, o uso de etanol anidro (99,8% v/v) é vantajoso, pois este é produzido em larga escala para ser misturado à gasolina, além de ser um produto obtido através de biomassa, dessa maneira, o processo torna-se totalmente independente do petróleo, promovendo a produção de um combustível completamente agrícola.

O uso de sólidos como catalisadores na reação de transesterificação tem recebido bastante atenção nos últimos anos, principalmente porque minimizam os custos de separação e purificação tornando o processo mais atrativo.

O biodiesel por ser não-tóxico, renovável e biodegradável é um dos mais promissores substitutos do diesel do petróleo. 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_x, CO, hidrocarbonetos e outras substâncias nocivas à saúde humana.

Por este motivo, o presente estudo visa obter biodiesel através da reação de transesterificação com óleo de soja e álcool etílico utilizando catalisadores heterogêneos à base de pentóxido de nióbio dopado por Na que possam ser seletivos na produção de ésteres etílicos (biodiesel).

Metodologia

Para obterem os catalisadores sólidos foi empregado o método de impregnação úmida com excesso de solvente (água) em roto-evaporador.

Utilizou-se uma solução aquosa de NaOH para impregnar o Nb₂O₅ (73 m²/g, calcinado a 450°C por 5h em mufla). A massa dessa base foi calculada de forma que a proporção de Na/Nb₂O₅, ao final dos tratamentos térmicos subsequentes, fosse fixada em 1:3, 1:2, 1:1 em massa de Na/Nb.

Adicionou-se a massa do Nb₂O₅ no balão e esperou-se por 1h para impregnação com a solução de NaOH, e logo após evaporou-se o solvente a 70°C sob vácuo. Após a etapa de impregnação, a amostra foi secada a 90°C por 24h em estufa, e depois calcinada a 450°C por 5h em mufla. A reação de transesterificação foi realizada em um equipamento de refluxo com mistura de óleo de soja refinado, etanol anidro e catalisador durante 5h sob agitação mecânica vigorosa. A reação foi realizada na temperatura de 78°C. A quantidade de catalisador utilizada foi de 10% em relação à massa de óleo e a razão molar etanol /óleo foi de 30:1.

As conversões em biodiesel foram determinadas por RMN de prótons de hidrogênio. As alíquotas dos produtos das reações foram diluídas em clorofórmio deuterado antes do registro dos espectros.

A análise dos espectros foi concentrada na

região a 4,4-4,0 ppm, utilizando-se da abordagem já adotada para reações de transesterificação com metanol (KNOTHE, 2000).

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, radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$). As fases cristalinas foram identificadas com auxílio da biblioteca do JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards).

Os valores de áreas específicas (método BET) e volumes de poros (método BJH) foram obtidos a partir das isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a -196°C , utilizando-se um equipamento marca Quantachrome, modelo NOVA 1000. As amostras foram pré-tratadas à vácuo na temperatura de 200°C por 2h.

Resultados

Os difratogramas de raios X permitiram observar que a 450°C os catalisadores começam a apresentar uma boa cristalinidade. Além disto, observa-se que ao aumentar a concentração de sódio os picos tornaram-se mais largos, o que caracteriza um material mais amorfo. Verificou-se também uma possível formação de niobato de sódio (Na_3NbO_4 - JCPDS 22-1391) em todas as proporções de sódio impregnadas, sendo que as concentrações de sódio são diretamente proporcionais à formação de niobatos. Porém, a largura dos picos demonstrou certo grau de desordem. A Figura 1 mostra a comparação entre os catalisadores nas três concentrações de sódio.

◆ Niobato de Sódio (Na_3NbO_4)

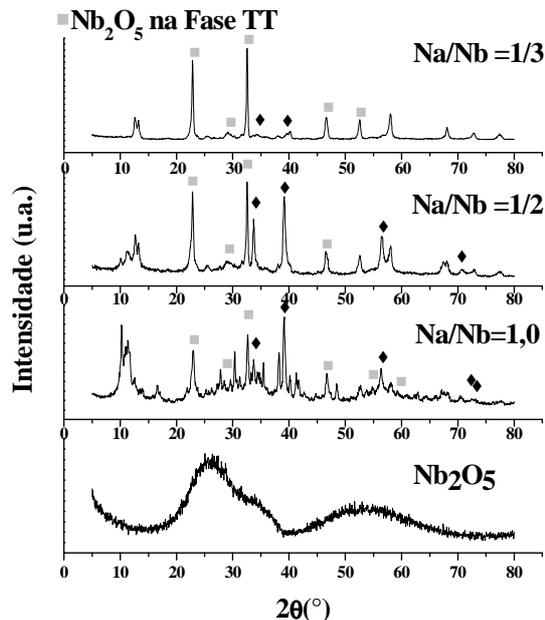


Figura 1- Difratogramas de Raios X dos catalisadores impregnados com sódio em diversas proporções molares e do suporte Nb_2O_5 .

Quanto aos valores das áreas superficiais específicas, estes se alteraram em função da relação Na/Nb, diminuindo em função do aumento da concentração de sódio.

Tabela 1- Áreas superficiais específicas (S_g) e volume de poros (V_p) das amostras.

Amostras	S_g (m^2/g)	V_p (cm^3/g)
Na/Nb = 1/3	2,7	-
Na/Nb = 1/2	1,8	-
Na/Nb = 1/1	0,90	-
Nb_2O_5	73,0	0,11

Após a realização da RMN de próton as conversões foram calculadas por integração eletrônica dos picos glicéricos e etílicos, representados nas áreas A_1 , A_2 e A_3 , através da seguinte fórmula:

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

As Figuras a seguir indicam estas áreas para cada catalisador

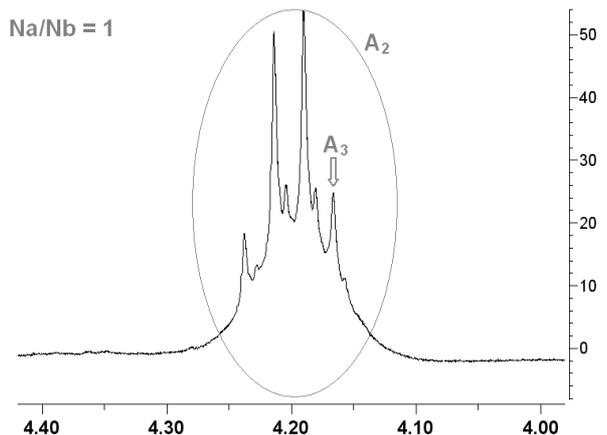


Figura 2- Espectro identificando as áreas dos picos utilizados para integração eletrônica.

Neste caso, a A_1 foi insignificante, sendo desconsiderada nas bases de cálculo.

Analisando-se a equação utilizada para o cálculo de conversão, pode-se concluir que a conversão para este catalisador foi de aproximadamente 100%.

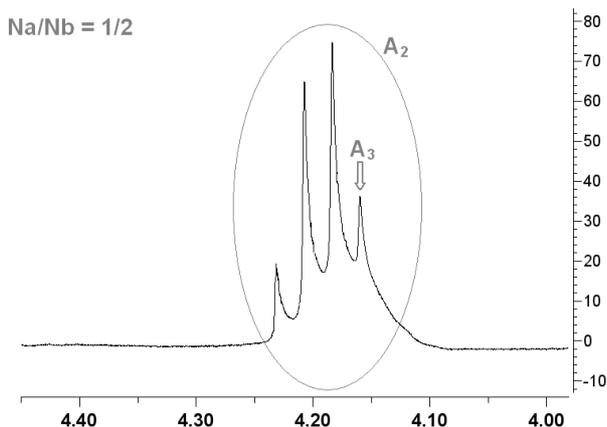


Figura 3- Espectro identificando A_2 e A_3 do biodiesel obtido pelo catalisador $Na/Nb= 1/2$.

Da mesma maneira que o catalisador $Na/Nb =1$, este também obteve uma alta conversão. Considerando-se que A_1 é praticamente inexistente, ao se efetivar os cálculos, obteve-se conversão de aproximadamente 100%.

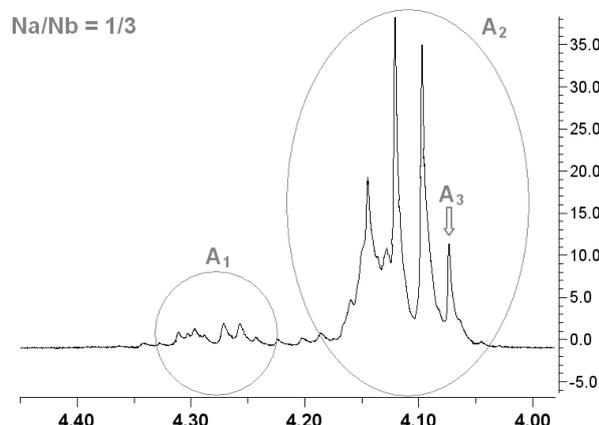


Figura 4- Espectro para o biodiesel catalisado com $Na/Nb= 1/3$.

A partir dos dados obtidos pela integração eletrônica, calculou-se a conversão em biodiesel, que neste caso foi de 90%.

Discussão

A complexidade estrutural do Nb_2O_5 deve-se ao poliformismo que está relacionado com a sua forma de preparação e com a temperatura de calcinação (SCHÄFER et al., 1965).

A 450°C os catalisadores começam a apresentar uma boa cristalinidade, evidenciando a existência da fase principal do Nb_2O_5 nesta temperatura, a fase hexagonal TT (SHAFER et al., 1958).

Outras formas de preparação para a adição de sódio e outros metais alcalinos a nióbia comumente levam à formação de niobatos (SANTOS et al., 2002; LU et al., 2002). O aparecimento desses compostos está ligado, basicamente, a razão atômica adotada.

A Tabela 2 faz uma comparação entre as proporções de sódio impregnado nas amostras, as conversões obtidas e as áreas específicas de cada catalisador.

Tabela 2- Relação entre proporção dos metais impregnados, conversões e áreas específicas.

Catalisadores	C_{Bio} (%)	S_g (m^2/g)
$Na/Nb = 1/3$	90	2,7
$Na/Nb = 1/2$	100	1,8
$Na/Nb = 1/1$	100	0,90

Dois fatores devem ser diretamente relacionados à atividade dos catalisadores: a área superficial específica e a força básica.

A impregnação simples levou a uma diminuição significativa da área superficial específica dos catalisadores em relação ao suporte Nb₂O₅ (73m²/g). Portanto, a conversão mais elevada se deve às suas propriedades básicas.

Quanto maior a proporção de sódio, ou seja, quanto mais básico o catalisador maior é a conversão em biodiesel, característica esta deste tipo de reação.

O sódio por conter um raio atômico a nível intermediário (comparando-o com o de outros metais alcalinos como lítio e potássio) não penetra tão profundamente nos sítios catalíticos do óxido de nióbio. Provavelmente, por se dispersar bem na superfície do catalisador garantiu basicidade uniforme e conseqüentemente bons resultados.

Conclusão

A adição de sódio ao suporte calcinado a 450°C (início da formação da fase TT) leva a formação de niobatos. Sendo que a concentração do metal adicionado a nióbia é diretamente proporcional à formação destes niobatos. O aumento da adição de sódio leva a uma perda de cristalinidade (DRX).

Os catalisadores não perderam a cristalinidade original depois da reação.

Os catalisadores impregnados com sódio apresentaram bons resultados, provavelmente porque o sódio está bem disperso na superfície do catalisador garantindo uma basicidade uniforme na mesma.

Referências

- KNOTHE, G. Monitoring a progressing transesterification reaction by fiber-optic near infrared spectroscopy with correlation to ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy. **JAOCs**. v. 77, n. 5, p. 489-493, 2000.

- LU, C.H; LO, S. Y; WANG, Y. L. Glycothermal preparation of potassium niobate ceramic particles under supercritical conditions. **Materials Letters**. v. 55, n.1-2, p. 121-125, 2002.

- SANTOS, I. C. M. S; LOUREIRO, H; SILVA, M. F. P; CAVALEIRO, A.M.V. Studies on the hydrothermal synthesis of niobium oxides. **Polyhedron**. v.21,n.20, p. 2009-2015, 2002.

- SCHÄFER, H; SCHULTE, R; GRUEHN, R. The Modifications of Niobium Pentoxide. **Angewandte Chemie International**. v.5, n.1, p. 40-52, 1965.

- SHAFER, M.W; ROY, R. The polymorphism of Nb₂O₅. **Zeitschrift für Kristallographie**. v. 110, p.241-248, 1958.