

Transesterificação do óleo de soja com metanol para produção do biodiesel: Efeito da estrutura dos catalisadores NaMordenita e NaA

Tellys Lins Almeida Barbosa⁽¹⁾; Erivaldo Genuíno Lima⁽¹⁾; Meiry Glauca Freire Rodrigues⁽¹⁾

Unidade Acadêmica de Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Rua Aprígio Veloso, 882 – CEP: 58.429-000 – Campina Grande - PB – Brasil Telefone: (83) 2101-1488 – Email: tellyslins@hotmail.com

Resumo: O trabalho teve como objetivo preparar catalisadores heterogêneos e avaliá-los na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol para produzir biodiesel, além disso avaliar a influência da estrutura dos catalisadores. As zeólitas NaMOR e NaA foram preparadas via síntese hidrotérmica. A reação de transesterificação do óleo de soja foi realizada sob condições estáticas em uma autoclave de aço inoxidável sob pressão autógena e temperatura de 200°C, com uma razão molar óleo/metanol de 1/12 e 5 % de catalisador. As zeólitas foram caracterizadas por Difração de raios X, Espectroscopia de Fluorescência de raios X por Energia Dispersiva e Microscopia Eletrônica de Varredura. A partir das técnicas foi possível evidenciar a formação das estruturas cristalinas das zeólitas NaMOR e NaA. A reação de transesterificação do óleo de soja com metanol produz glicerol e metil ésteres (biodiesel). De acordo com as análises realizadas neste estudo, é possível concluir que as viscosidades estão acima dos valores permitidos pela ASTM D6751 e pela ANP. Entretanto, ainda são necessários estudos mais aprofundados utilizando um sistema dinâmico. Conclui-se que a estrutura do catalisador é uma variável importante, e influencia nos resultados das viscosidades cinemáticas.

Palavras-chave: Mordenita, NaA, biodiesel, óleo de soja, reator batelada.

Introdução

Devido à crise energética, bem como crises ambientais, causada pelos combustíveis fósseis, uma crescente preocupação com o meio ambiente motivou cientistas a buscarem alternativas que diminuíssem os danos causados pela poluição ao meio ambiente (Huang et al., 2010). Para resolver este problema, foi proposta a utilização do biodiesel como alternativa ao diesel de petróleo, pois este reduz emissão de gases poluentes (Enweremadu e Mbarawa, 2009). Esta fonte de energia tem vantagens, pois é um combustível bio-renovável, não-toxico e biodegradável. Uma desvantagem do biodiesel é a sensibilidade a degradação por oxidação afetando a qualidade do mesmo (Jain e Sharma, 2011).

O biodiesel é um excelente exemplo, do emprego da biomassa para produção de energia renovável. Este possui vantagens sobre o diesel de petróleo, pois não é tóxico e é proveniente de fontes renováveis, e possui melhor qualidade nas emissões durante o processo de combustão (Loteri et al., 2005).

Vários métodos estão disponíveis para a produção de biodiesel, sendo os principais: Micro-emulsões, craqueamento térmico e transesterificação e/ou esterificação. Nas pesquisas e nos processos industriais se destacam a transesterificação de óleo vegetal e a esterificação de um ácido graxo com um álcool de baixo peso molecular, como etanol ou metanol, através de uma reação com a presença ou ausência de um catalisador homogêneo ou heterogêneo. Porém na ausência dos catalisadores essas reações necessitam de um elevado tempo e altas temperaturas, ocasionando um alto custo energético, inviabilizando assim a finalização destas reações sem catalisadores (Otera; Nishikido, 2010).

Os catalisadores heterogêneos têm sido amplamente utilizados em indústrias petroquímicas especialmente para reações orgânicas.

Com base nos desafios e nas motivações apresentadas, a presente pesquisa está motivada pela crescente importância da geração de energia alternativa (biodiesel), utilizando catalisadores heterogêneos, preparados a partir de zeólitas. Podendo destacar como inovação deste trabalho a avaliação do comportamento catalítico da zeólita mordenita (NaMOR) e zeólita NaA como catalisadores na reação de transesterificação do óleo de soja para produção de ésteres metílico e a utilização de um reator batelada sem agitação, além de investigar a influência da estrutura dos catalisadores.

Metodologia

Os experimentos foram desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), localizado na Unidade Acadêmica de Engenharia Química, no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG).

Produção da zeólita NaA

A zeólita NaA foi sintetizada hidrotermicamente adaptando a metodologia (Thompson e Huber, 1982). A composição da mistura reacional foi: 3 Na₂O: 1 Al₂O₃: 2 SiO₂: 130 H₂O. Numa síntese típica, foi preparada uma solução de hidróxido de sódio (solução A), que foi dividida em volumes iguais em 2 béqueres (1 e 2). No béquer 1 foi adicionado o aluminato de sódio lentamente gerando uma solução B. No béquer 2 foi adicionado o metassilicato de sódio lentamente produzindo uma solução C, a temperatura de 25°C. As duas soluções permaneceram em agitação moderada durante 30 minutos. Após este tempo, a solução C foi adicionada rapidamente a solução B, permanecendo sob agitação mecânica durante 30 minutos e a mistura reacional em seguida foi transferida para um recipiente de teflon e inserida na autoclave de aço inoxidável e levada para a estufa, onde permaneceu por 6 horas a uma temperatura de 100°C (tratamento hidrotérmico). Após decorrido este tempo, o sólido foi recuperado por filtração, lavado e seco a 80 °C por um período de 24 horas.

Produção da Mordenita

A zeólita Mordenita foi produzida hidrotermicamente de acordo com a metodologia proposta por Kim e Ahn, 1991. A composição da mistura reacional foi 6Na₂O:Al₂O₃:30SiO₂:780H₂O. Numa síntese típica, o hidróxido de sódio foi dissolvido em água deionizada em seguida acrescentando o aluminato de sódio dissolvido em água deionizada à solução inicial, com temperatura igual a 25°C. A esta mistura foi adicionado à sílica Aerosil 380 (Evonik) lentamente. A mistura reacional foi conduzida a agitação mecânica e em seguida transferida para uma autoclave de aço inoxidável e conduzida para estufa onde permaneceu por 72 hora a uma temperatura de 170°C (tratamento hidrotérmico). Após decorrido este tempo, o sólido foi recuperado por filtração, lavado e seco a 80 °C por um período de 24 horas.

Caracterização

Difração de raios-X (DRX): As análises foram realizadas utilizando o método de pó, empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação CuK α tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, passo de 0,02°, tempo por passo de 1,0s e velocidade de varredura de 2°/min, nos intervalos de 2 θ entre 3° e 50°.

Fluorescência de raio-X por energia dispersa (FRX-ED): A composição da amostra foi analisada em um espectrômetro EDX-700 Shimadzu.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): As micrografias das amostras foram obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura da marca Veja-Tescan.

Avaliação do desempenho das zeólitas na transesterificação do óleo de soja com metanol para produção do biodiesel

Os catalisadores (NaMOR e NaA) foram submetidos aos testes reacionais para verificar a eficiência dos mesmos na reação de transesterificação do óleo de soja, utilizando um reator batelada. As condições reacionais estudadas foram as seguintes: Temperatura = 200 °C, com tempos reacionais = 4, 12 e 24 horas, uma razão molar óleo/metanol de 1/12 e 5 % de catalisador referente à massa de óleo utilizada (Rodrigues et al., 2015). Na Figura 1 está apresentado o sistema reacional.

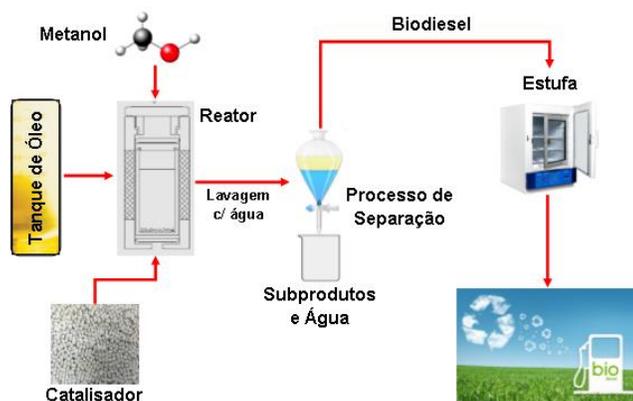


Figura 1. (a) Sistema utilizado transesterificação do óleo de soja com metanol para produção do biodiesel.

Ao término do tempo reacional (4, 12 ou 24 h), o reator foi resfriado, posteriormente a mistura foi lavada com água deionizada aquecida a $26,5^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ e com o auxílio de um funil de separação ocorreu à remoção do catalisador e da glicerina formada durante a reação. As amostras foram colocadas em beckers e levadas à estufa a temperatura de 110 °C por aproximadamente 1 hora para a completa remoção de água.

Viscosidade Cinemática

A viscosidade das amostras foi determinada utilizando o viscosímetro de Cannon Fenske, este equipamento utiliza de um banho a 40°C com um tubo capilar de numeração 300, a determinação da viscosidade é resultado do escoamento total do líquido presente no bulbo do tubo no capilar, multiplicado pelo tempo gasto para esse escoamento, conforme a Equação 1:

$$V = K \cdot t \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que, $K=0,2407 \text{ mm}^2/\text{s}^2$, é a constante; t (s) é o tempo de escoamento do líquido pelo capilar.

Massa Específica

Para determinação da massa específica dos produtos das reações foi utilizado um densímetro digital da ANTON PAAR modelo DMA 35 N.

Resultados e Discussão

Os difratogramas de raios X dos catalisadores NaMOR e HMOR estão apresentados na Figura 2.

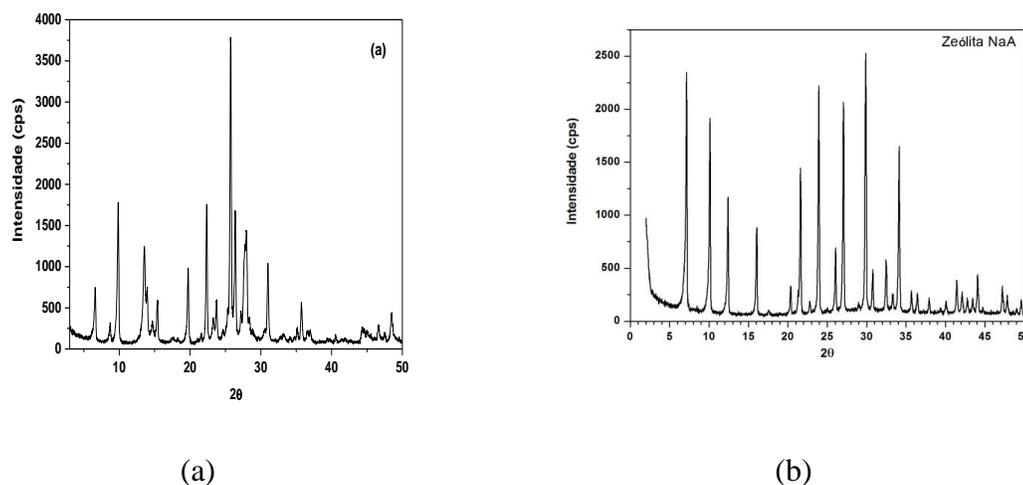


Figura 2. Difratogramas de raios X dos catalisadores (a) NaMOR e (b) NaA.

Pelas análises do difratograma, Figura 2a, foram evidenciados os picos referentes aos planos da zeólita mordenita conforme a

biblioteca do International Center for Diffractional Data (JCPDS), de acordo com a carta cristalográfica JCPDS (49-0924) em 2θ igual a $6,5^\circ$ (110), $9,8^\circ$ (200), $19,7^\circ$ (330), $22,4^\circ$ (150), $25,8^\circ$ (202), $26,7^\circ$ (511) e $27,8^\circ$ (530), caracterizando a fase cristalina da zeólita mordenita, não sendo identificadas outras fases secundárias, sendo estas características de materiais cristalinos e puros. Estes dados indicam que o método e as condições de síntese empregados neste trabalho foram efetivos para a produção da zeólita mordenita (Silva et al., 2015).

A Figura 2b mostra o padrão de XRD do produto obtido. Todos Os picos de DRX concordam bem com os picos característicos da zeólita NaA (Treacy e Higgins, 2001). Foram evidenciados os picos referentes aos planos da zeólita NaA conforme a biblioteca do International Center for Diffractional Data (JCPDS), (JCPDS 039 – 0222). Nenhum pico adicional é observado, indicando a cristalização de NaA de forma pura zeólito (Bayati et al., 2008). O DRX dos cristais tem intensidades fortes e picos agudos, indicando a zeólita NaA sintetizada os cristais são perfeitos.

Os valores referentes à composição química dos catalisadores estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química dos catalisadores.

Zeólitas/Composição	NaMOR	NaA
SiO ₂	76,4	42,89
Al ₂ O ₃	14,9	38,41
Na ₂ O	7,6	18,60
SiO ₂ / Al ₂ O ₃	5,12	1,11
Outros	0,9	0,1

Nos catalisadores NaMOR e NaA observa-se altos teores de óxido de silício -SiO₂ (76,45%; 42,89%) e óxido de alumínio - Al₂O₃ (14,93%; 38,41%), óxidos responsáveis pela formação da estrutura zeolítica. O óxido de sódio (Na₂O) é considerado o cátion de compensação estrutural. As impurezas apresentadas nos catalisadores não provocaram mudanças significativas nos materiais e os teores encontrados são menores que 1%, conforme dados apresentados na Tabela 1, podem ser consideradas contaminações dos reagentes utilizados na síntese, podendo ser desconsiderados.

Por meio das análises químicas calcula-se a relação mássica sílica/alumina

($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) e a relação óxido de sódio/sílica ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$) da zeólita obtida (Tabela 1) para assim ser possível fazer uma comparação com estas mesmas relações mássica teórica da zeólita tipo NaA padrão. Sendo as relações teóricas da zeólita tipo NaA de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,179$ e da zeólita NaMOR de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5$, conclui-se que as zeólitas NaA e NaMOR preparadas neste trabalho se aproximam destes valores.

As imagens das zeólita NaMor e NaA obtidas por MEV estão apresentadas na Figura 3.

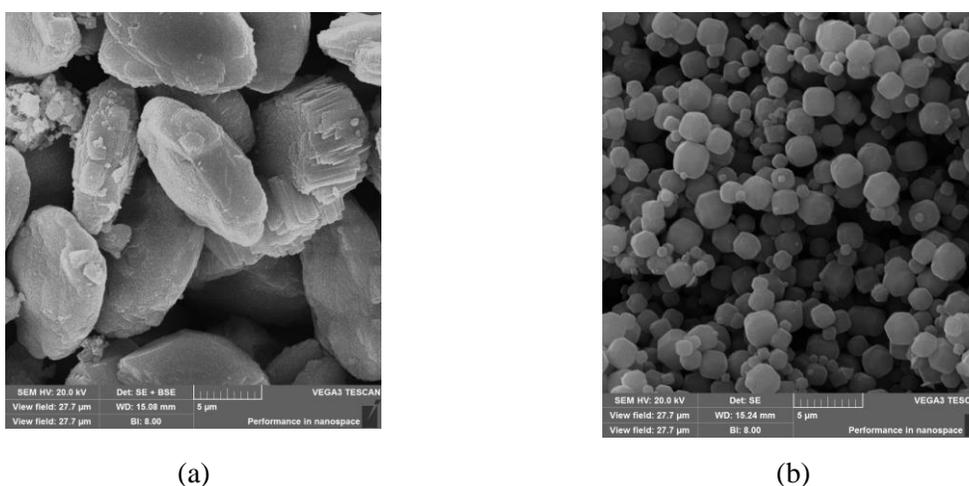


Figura 3. Micrografias das zeólitas: (a) NaMOR e (b) NaA.

Na imagem da zeólita Na-Mordenita (Na-MOR) apresentada na Figura 3a, observa-se partículas com cristais uniformes, bem definidos formados por folhas que assemelham-se a pequenas agulhas formando agregados com geometria elipsoidal, características da morfologia típica da zeólita Na-Mordenita. Este resultado está em concordância com os resultados descritos por Li et al., 2009.

Como pode ser identificado a partir da imagem (Figura 3b) uma morfologia bem definida com partículas cúbicas é observada a partir da síntese hidrotérmica de 6 horas a 100°C , o que corrobora com os resultados de DRX. A zeólita NaA mostrou um tamanho de partícula de $1,85 \mu\text{m}$ e uma forma multifacetada.

Avaliação do desempenho dos catalisadores na transesterificação do óleo de soja com metanol para produção do biodiesel

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados de viscosidade cinemática e massa específica dos biodieseis obtidos pela reação de transesterificação do óleo de soja.

Tabela 2. Resultados de Massa Especifica e viscosidade cinemática dos produtos.

Amostras	t (h)	Massa Especifica (g/cm ³)	Viscosidade cinemática (mm ² /s ²)
Óleo de soja		-	34,28
Branco	4		
	12	0,913	19,3
	24	0,911	13,2
NaMOR	4		20,6
	12	0,903	10,3
	24	0,897	7,3
NaA	4	0,913	18,19
	12	-	-
	24	-	-
ANP*	-	0,850 - 0,900	3,0 – 6,0

A viscosidade cinemática é um parâmetro físico-químico de elevada importância, que é utilizado como indicativo na conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos pela redução, ocasionada pela quebra das cadeias maiores de triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos a ésteres metílicos que possuem cadeias menores.

A viscosidade cinemática para o óleo de soja utilizado nesse trabalho foi de 34,28 mm²/s (40°C), este valor está de acordo com dados reportados na literatura (Machado, 2003).

Pela análise dos resultados apresentados na Tabela 2, referentes à viscosidade dos produtos obtidos da reação de transesterificação do óleo de soja, observa-se que o catalisador NaA apresentou uma diminuição significativa (46,94%) e o catalisador NaMOR apresentou uma redução de (---%) com o valor encontrado para o óleo de soja puro (34,28 mm²/s²).

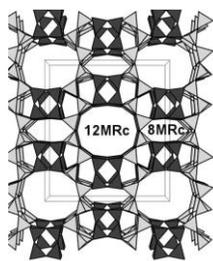
Verifica-se os comportamentos, a partir dos resultados mostrados na Tabela 2, das

massas específicas e viscosidades demonstraram que os produtos da reação utilizando o catalisador NaMOR apresentaram valores de viscosidade e massa específica aproximados aos padrões estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), nº 4 de 2012 (www.anp.gov.br). Entretanto, o resultado de massa específica para o catalisador NaA está dentro dos padrões da ANP, porém o resultado de viscosidade cinemática está muito distante dos padrões. Este fato pode ser em função do tempo de reação muito curto (4 horas).

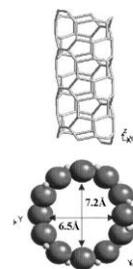
Os catalisadores utilizados (zeólita NaMOR e NaA) tem estruturas diferentes, descritas a seguir.

A mordenita apresenta uma estrutura cristalina complexa contendo dois tipos de canais de poros e cavidades formadas por anéis de cinco tetraedros unidos entre si por anéis de quatro tetraedros. A união destas unidades básicas forma cadeias que ao combinarem-se entre si originam lâminas gerando a estrutura tridimensional (Figura 4a). Assim, formam-se dois sistemas de canais de abertura elíptica que se interceptam entre si: um sistema de canais grande, paralelo ao eixo c, formado por anéis de 12 átomos de oxigênio com diâmetro de $5,9 \times 7,1 \text{ \AA}$; (representado pela letra A na Figura 4a) e um sistema de canais pequeno, com abertura de canal de $2,7 \times 5,7 \text{ \AA}$ de 8 átomos de oxigênio (Giannetto, 1990).

Ela é constituída por sistema de canais unidimensional, quando utilizada em processos catalíticos, pode ocorrer a difusão unidimensional das moléculas orgânicas (Figura 4 (b)) favorecendo a formação de coque. Conseqüentemente, bloqueando a difusão destas moléculas no interior dos poros, diminuindo a atividade catalítica. Segundo Giannetto (1990) a mordenita se diferencia das outras zeólitas por não apresentar grandes cavidades como mostra a Figura 4(a).



(a)



(b)

Figura 4. Canais da zeólita mordenita.

A estrutura da zeólita A pode ser visualizado na Figura 5.

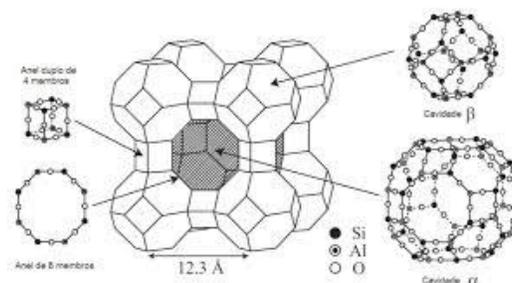


Figura 5. Estrutura da zeólita NaA.

A estrutura da zeólita A (Figura 5) apresenta uma grande cavidade conhecida como “supercavidade α ” de diâmetro interno igual a 11,4 Å. O acesso a essa grande cavidade se dá através de poros de 4,2 Å de diâmetro.

A reação de transesterificação do óleo de soja com metanol produz glicerol e metil ésteres (biodiesel). Portanto, neste caso específico, as condições reacionais (Temperatura de reação, concentração do catalisador, quantidade de reagentes, reator batelada) foram as mesmas, diferenciando apenas o catalisador empregado. Estas estruturas distintas dos catalisadores, conforme descritas anteriormente, influenciaram no mecanismo de reação da transesterificação do óleo de soja para produção do biodiesel, conforme foi constatado pelas diferenças nos resultados das viscosidades cinemáticas.

Conclusões

As análises de DRX, FRX-ED e MEV das zeólitas NaMOR e NaA confirmaram a formação das zeólitas.

A reação de transesterificação do óleo de soja com metanol produz glicerol e metil ésteres (biodiesel). De acordo com as análises realizadas neste estudo, é possível concluir que as viscosidades estão acima dos valores permitidos pela ASTM D6751 e pela ANP. Entretanto, ainda são necessários estudos mais aprofundados utilizando um sistema dinâmico.

Conclui-se que a estrutura do catalisador é uma variável importante, e influência nos resultados das viscosidades cinemáticas.

Referências

- ANP – Biocombustível. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/> (2012).
- Bayati, B.; Babaluo, A.A.; Karimi, R. Hydrothermal synthesis of nanostructure NaA zeolite: The effect of synthesis parameters on zeolite seed size and crystallinity, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 28, p. 2653–2657, 2008.
- Enweremadu, C. C.; Mbarawa, M. M. Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil—A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.13, p.2205-2224, 2009.
- Giannetto, G. P., *Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales*, Caracas: Ed. Innovación Tecnológica, p.170,1990.
- Huang, G., Chen, F., Wei, D., Zhang, X., Chen, G. Biodiesel production by microalgal biotechnology. *Applied Energy*, v. 87, p. 38 – 46, 2010.
- Ikemoto Y., Moriwaki T., Nakano T., Nozue Y. Far Infrared Microspectroscopy of zeolite MOR single crystal, *Infrared physics & Technology* 49, p. 78-81, 2006.
- Jain, S.; Sharma, M. P. Oxidation stability of blends of *Jatropha* biodiesel with diesel. *Fuel*, v. 90, p. 3014–3020, 2011.
- Machado, P. R. M., *Avaliação do desempenho do óleo de soja como combustível para motores diesel*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2003.
- Otera, J.; Nishikido, J. *Esterification*, 2ª ed., Wiley-VCH Verlag GmbH e Co: Weinheim, 2010.
- Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D. E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D. A.; Goodwin, J. G.; Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 44, p. 5353, 2005.
- Kim, G. J.; Ahn, W. S., Direct synthesis and characterization of high-SiO₂-content mordenites, *Zeolites*. v. 11, 745-750, 1991.
- Li, X., Prins, R., Anton, J., Van Bokhoven. Synthesis

and characterization of mesoporous mordenite. *Journal of Catalysis*, v. 262, p. 257–265, 2009.

Rodrigues, J. J.; Lima, E. G.; Marinho, J. C.; R. S, Eduardo; Rodrigues, M. G. F., Study of the application of Mo/SBA-15 and Ni/SBA-15 catalysts, prepared by microwave heating, in the synthesis of biodiesel *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, 9 (2015) 11.

Silva, F. M. N.; Lima, E. G.; Rodrigues, M. G. F., In *Anais do 12th European Congress on Catalysis*, Kazan- Russia, 2015.

Thompson, R. W.; Huber, M. J., Nucleation of zeolite NaA crystals in hydrothermal systems, *Journal of Crystal Growth*, v. 56, p. 711-722, 1982.

Treacy, M. M. J.; Higgins, J. B., *Collection of simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*. Published on behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association Fourth Revised Edition, Elsevier, 2001.