

PRODUÇÃO DE BIODIESEL ATRAVÉS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO COM ÓLEO RESIDUAL E CATALISADOR DO TIPO ZS/MCM-41.

Heloísa do Nascimento Souza; Mateus Andrade Santos da Silva; Carlos Eduardo Pereira; José Jailson Nicacio Alves; Bianca Viana de Sousa Barbosa

*Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Química –
heloisans@gmail.com*

Resumo: O biodiesel é um combustível sintético produzido a partir de óleos vegetais, óleos residuais, gorduras animais e algas. Um dos processos de produção de biodiesel é através da reação de transesterificação que utiliza catalisadores para acelerar e aumentar seu rendimento. Os materiais mesoporosos têm sido estudados para o processamento de triglicerídeos visando à produção de biocombustíveis por apresentar potencial para produção de biodiesel devido ao diâmetro de poros favorável e elevada área superficial. Este trabalho consiste na produção de biodiesel a partir de óleo cozinha residual utilizando catalisadores do tipo MCM-41 impregnado com diferentes percentuais de zircônia sulfatada. A inserção de óxidos de zircônia na peneira molecular através do método de saturação de poros visa aumentar a dispersão do óxido no suporte e, conseqüentemente, sua atividade catalítica, seletividade e estabilidade térmica. Por meio da difratometria de raios X foi possível observar a formação da estrutura mesoporosa da peneira molecular MCM-41 e identificar das fases tetragonal e monoclinica presente na zircônia sulfatada. No entanto, as conversões obtidas em única batelada não especifica o óleo obtido como biodiesel de acordo com a norma da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis (ANP) segundo o Regulamento ANP N°51, de 25/11/2015.

Palavras-chave: Peneira molecular, transesterificação, zircônia sulfatada, óleo residual, biodiesel.

Introdução

O crescente desenvolvimento social e tecnológico, acompanhado pelo aumento da população mundial, tem resultado em uma grande demanda de energia e aumento da poluição. Desse modo, as preocupações com o esgotamento dos recursos petrolíferos e as questões ambientais ligadas à combustão dos seus produtos têm motivado a investigação de combustíveis alternativos e mais limpos a partir de fontes renováveis. Os produtos derivados do petróleo representam 40% da energia total consumida no mundo e, entre eles, o diesel é o mais utilizado (SILVA et al., 2017).

Dentro deste contexto, o biodiesel tem sido usado em adição ou substituição ao diesel nos setores de transportes e geração de energia em todo o mundo, a fim de minimizar os impactos ambientais (KNOTHE et al., 2006).

A matéria-prima mais abundante para a produção de biodiesel no Brasil é o óleo de soja, porém medidas governamentais têm incentivado o uso de outras matérias-primas. O elevado preço dos óleos vegetais tem tornado o biodiesel não-

competitivo economicamente frente ao diesel de petróleo, sendo necessários programas e incentivos do governo. Combustíveis alternativos ao diesel de petróleo devem apresentar, além de competitividade econômica, uma técnica de produção definida, aceitabilidade ambiental e disponibilidade (DID, 2010).

De acordo com Silva (2011), o óleo comercial após ser usado, muitas vezes é descartado de forma incorreta por maior parte da população. No Brasil descarta 200 milhões de litros de óleo na natureza, por mês, o que gera além de impactos ambientais, um aumento de 45% no tratamento de esgoto. Cada litro de óleo despejado no esgoto urbano tem potencial para poluir cerca de um milhão de litros de água, o que equivale à quantidade que uma pessoa consome ao longo de quatorze anos de vida (HOCEVAR, 2005).

A produção de biodiesel é geralmente realizada através do processo de transesterificação, que consiste na reação de triglicerídeos (por exemplo, óleo vegetal ou gordura animal) com álcoois de cadeia curta (por exemplo, metanol ou etanol), na presença de um catalisador básico ou ácido. O processo é reversível e ocorre em três etapas consecutivas: os triglicerídeos são convertidos ao diglicerídeos; o diglicerídeos é convertido em monoglicerídeos e, finalmente, a glicerina é obtida a partir do monoglicerídeos, resultando na formação de 1 mol de biodiesel em cada passo. Geralmente, um excesso de álcool é utilizado para melhorar o rendimento em biodiesel (ALMEIDA et al., 2016).

Os catalisadores homogêneos tais como KOH, NaOH e alcóxidos são os mais utilizados na produção de biodiesel por apresentar maior taxa de reação comparados aos catalisadores ácidos. No entanto, o produto derivado desta reação deve ser neutralizado, aumentando os custos e os passos operacionais. Vários catalisadores heterogêneos têm mostrado alto potencial na reação de transesterificação para a produção de biodiesel, WO_3/ZrO_2 , $WO_3/MCM-41$ (ALMEIDA et al., 2016). A catálise heterogênea tem a vantagem de facilitar a separação, reutilização do catalisador e não favorece a ocorrência da reação de saponificação.

A avaliação econômica de processos heterogêneos na produção industrial de biodiesel mostra que é obtido maior rendimento e maior pureza de glicerina, bem como menor custo de catalisador e manutenção da planta. Em relação aos aspectos ambientais, a aplicação do processo heterogêneo resultaria na redução do risco associado a perda ou fuga de produtos químicos perigosos e inflamáveis (ABBASZAADEH et al., 2012).

Para melhorar a eficiência do catalisador heterogêneo, os materiais mesoporosos a sílica amorfa como MCM-41, apresenta uma rede porosa ordenada e um arranjo hexagonal de poros cilíndricos paralelos de tamanho uniforme. Essa

peneira é empregada como suportes para catalisadores, devido à sua elevada área superficial específica, a estrutura porosa, propriedades de adsorção e excelente estabilidade térmica.

Para que os materiais de sílica mesoporosas apresentem métodos de funcionalização faz-se necessário a incorporação de heteroátomos, como: Zr, Ce, Al, Co, Mo, Nb e Fe, resultando em catalisadores com maior acidez. A incorporação da zircônia sulfatada na estrutura da peneira molecular favorece sua propriedade de acidez. A zircônia sulfata (SZ) possui dois sítios ácidos Brønsted e de Lewis de acordo com a condição de preparação, no entanto, os catalisadores de ácidos de Bronsted tem a grande vantagem de promover simultaneamente a esterificação e transesterificação (MORENO e RAJAGOPAL 2009).

Pesquisas anteriores foram feitas com zircônia sulfatada impregnada na peneira MCM-41 aplicada na reação de transesterificação com óleo comercial, mostram que os valores de conversão foram menores do que o estimado pela a resolução 14/2012 da ANP que estabelece normas para uso, produção e comercialização de petróleo, gás natural e biocombustível, com taxas de conversão aceitáveis de ésteres para a produção de biodiesel de 96,5 % (PEREIRA, 2017). Sendo assim, este trabalho tem como objetivo avaliar a atividade catalítica da zircônia sulfatada em diferentes percentuais suportada na peneira molecular MCM-41 na reação de transesterificação utilizando óleo residual.

Metodologia

Síntese da peneira molecular MCM-41

A preparação do gel de síntese foi baseada na metodologia Cruz (2010). Inicialmente, a adicionou-se lentamente o direcionador estrutural (CTABr) em água destilada a 50 °C sob agitação por 30 min. Em seguida, deixou-se esfriar a solução por aproximadamente 25 °C e adicionou o agente mineralizante (NH₄OH), agitando-se a mistura por mais 15 minutos. Posteriormente, adicionou-se lentamente a fonte de sílica (TEOS) ao meio reacional, agitando-se a solução por mais 2 horas. O gel formado seguiu para tratamento hidrotérmico em autoclaves, por 24 horas a 30 °C. Em seguida, foi lavado, seco a 60 °C por 24 h e calcinado sob fluxo de nitrogênio e ar sintético.

Obtenção da zircônia (ZrO₂)

O óxido de zircônia foi obtido baseado na metodologia de Zalewska et al., (1999) por hidrólise do oxiclreto de zircônio (ZrOCl₂.8H₂O) com hidróxido de amônio (25%) e água destilada. A solução coloidal produzida foi maturada por 24 h, sob agitação constante. O gel obtido foi lavado com água destilada para eliminação de cloretos e seco em estufa a 120 °C

por 12 h. O material foi ativado por calcinação em fluxo de ar sintético a temperatura de 550 °C por 4 h.

Processo de sulfatação do óxido de zircônia

O óxido de zircônia foi tratado em solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) à 0,5 mol.L⁻¹, por 30 min, numa proporção de 5 mL da solução de ácido sulfúrico por grama de óxido de zircônia. O processo foi conduzido sem agitação. O material obtido foi seco por 12 h e temperatura de 120 °C e ativado a 400 °C por 4h, sob fluxo de ar sintético.

Incorporação da zircônia sulfatada (ZS) a peneira molecular

A incorporação da ZS a peneira molecular foi realizada por impregnação por via úmida. Para tal finalidade, fez-se uma mistura de metanol e água sob agitação durante 1h, a temperatura ambiente. Em seguida, o material obtido foi seco em estufa a 100 °C por 12 h. A proporção de ZS utilizada na impregnação foi de 10, 30 e 50 (%) em relação a massa da peneira molecular.

Caracterização do catalisador

Difratometria de raio X (DRX)

As difrações de raios-X (DRX) no pó foram realizadas utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com Cu K α , um tamanho de passo de 0,020, 2 θ e tempo de contagem por passo de 1.000s ao longo de um intervalo de 5° a 45°. Os valores de espaçamentos interplanares (dhkl) puderam ser obtidos utilizando a Lei de Bragg descrita na equação 1:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (1)$$

Onde: Comprimento de onda (λ) = 1,5418 Å; dhkl: distância entre o índice de planos (hkl); hkl: índice de Miller

Teste Catalítico – Reação de Transesterificação

As peneiras moleculares foram testadas na reação de transesterificação metílica do óleo de soja, utilizando um reator PAAR modelo 4848 de alta pressão do tipo batelada, utilizando uma razão óleo/álcool de 1:10, 3% de catalisador e 4 h. O biodiesel obtido foi separado da glicerina e lavado e seco.

Caracterizações do óleo obtido

Cromatografia gasosa - CG

As análises por CG foram realizadas em um cromatógrafo gasoso Shimadzu modelo CG 2010 Plus, equipado com injetor split/splitless, detector por ionização em chama (FID), autoinjeter AOC-20i e coluna RTX-WAX 30m x 0,32mm x 0,25 μ m (Restek Corporation). As seguintes condições de operação: FID em 250°C,

temperatura inicial da coluna em 210 °C e final de 250°C, velocidade linear do H₂ em 50 cm/s e injeção em modo split na razão de 1:50. A análise qualitativa e quantitativa dos ésteres de ácidos graxos foi utilizando o método por comparação ao padrão interno (heptadecanoato de metila 1 mg.mL⁻¹ em hexano), e área normalizada pelo programa GC Solution Postrum, sendo os resultados expressos em percentagem.

Densidade

Todas as amostras foram submetidas à medição da densidade a 20°C através de um densímetro modelo DMA 4500 (Anton Paar), segundo o método ABNT NBR 7148.

Índice de acidez

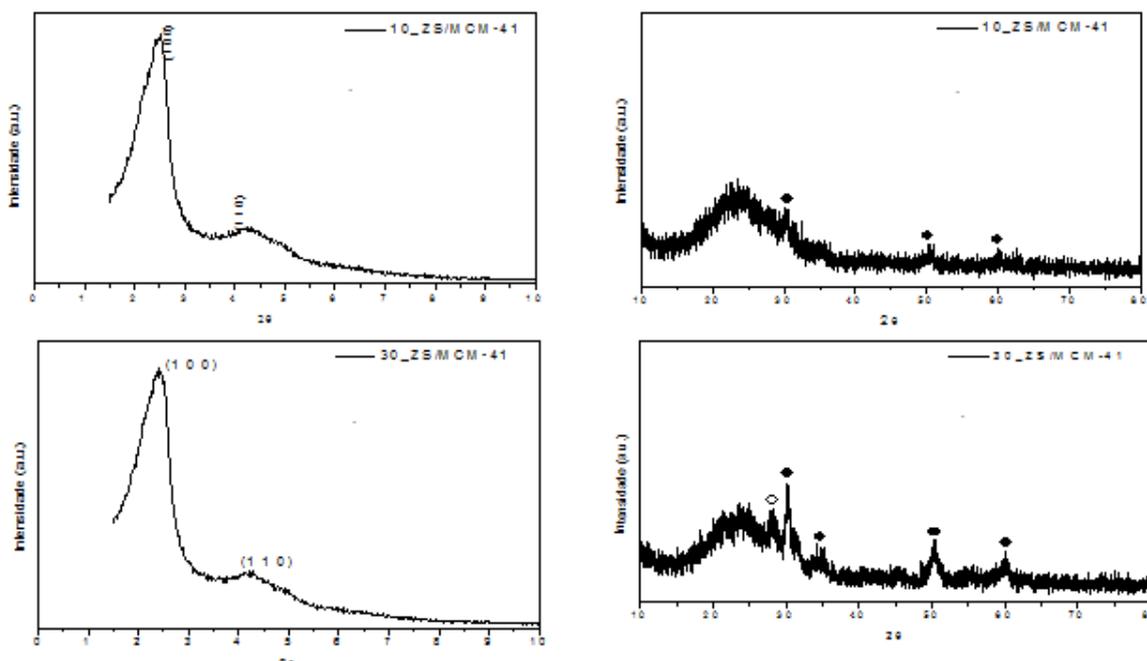
O índice de acidez é definido como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar 2 g da amostra, conforme norma NBR 14448. O método é aplicável a óleos brutos e refinados, vegetais e animais, e gorduras animais.

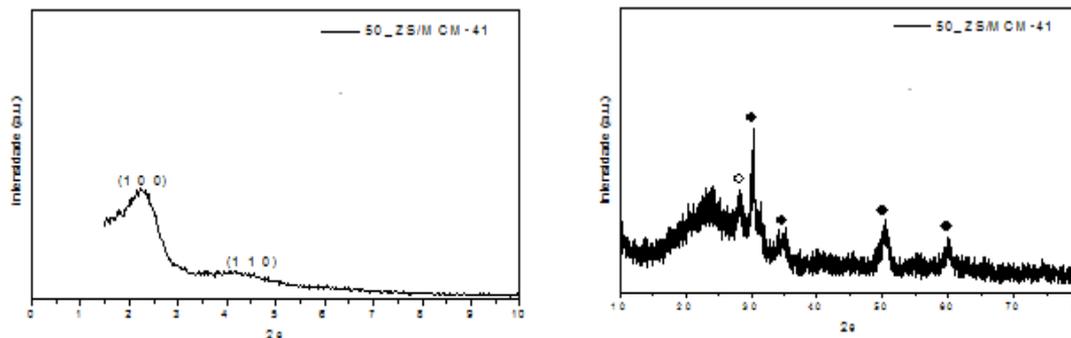
Resultados e Discussão

Caracterização dos catalisadores X_ZS/MCM-41

Os resultados dos difratogramas dos catalisadores X_ZS/MCM-41 estão apresentados nas Figuras 1 em baixo ângulo ($2\theta = 1,5^\circ - 10^\circ$), onde foram avaliados a estrutura cristalina da peneira molecular MCM-41 e em alto ângulo ($2\theta = 10^\circ - 80^\circ$) para a identificação das fases cristalinas do óxido de zircônia, em que X = 10, 30, e 50 (%) em relação a massa da peneira molecular.

Figura 1 - Difratogramas da peneira molecular MCM-41 incorporada com diferentes percentuais de zircônia sulfatada a baixo e em alto ângulo.





A Figura 1, possuem picos de difração (1 0 0) e pico de difração de baixa intensidade em 2θ (1 1 0), o que indica que as amostras apresentam estrutura mesoporosa hexagonal típica da peneira molecular MCM-41. Nota-se que, o aumento da porcentagem de zircônia sulfatada incorporada a peneira molecular causou uma diminuição na intensidade do pico de difração (1 0 0).

O catalisador 10_ZS/MCM-41 é possível observar os picos referentes às fases tetragonal próximos de $2\theta = 30,43^\circ$ (1 0 1), $50,36^\circ$ (1 1 2) e $59,98^\circ$ (2 1 1). No entanto, não foram evidenciados os picos da fase monoclinica, o que podem estar oclusos na área superficial da peneira molecular devido ao processo de recristalização ocorrido durante o processo de impregnação da zircônia no suporte. Pode-se observar nos difratogramas a alto ângulo que os picos característicos da fase tetragonal (●), fase desejada ao catalisador, confere maior acidez e estabilidade, como também, a presença de fase monoclinica (○). Todos esses picos referenciados foram identificados com o auxílio da carta cristalográfica JCPDS Padrão Nº 01-070-7359 a fase tetragonal e 01-078-0048 a fase monoclinica.

Caracterizações do óleo obtido

O potencial catalítico da ZS suportada na peneira molecular MCM-41 em diferentes percentuais foi avaliado na reação de transesterificação de óleo de fritura. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 1 para os resultados de cromatografia gasosa, densidade e índice de acidez.

Tabela 1 - Resultados de cromatografia gasosa, densidade e índice de acidez.

Catalisadores	Cromatografia gasosa (%)	Densidade 20 °C (Kg/m ³)	Índice de acidez (mg KOH/g)
10_ZS/MCM-41	53,5	896,00	1,63
30_ZS/MCM-41	66,2	891,3	1,87
50_ZS/MCM-41	12,3	921,9	1,37

De acordo com a resolução da ANP que estabelece normas para uso, produção e comercialização, as taxas mínimas de conversão aceitáveis de ésteres metílicos para a produção de biodiesel são de 96,5 %. Como pode ser

observado, o rendimento de ésteres metílicos estão relacionados com os sítios ácidos de Lewis e Brönsted provenientes das diferentes percentagens da ZS incorporada na peneira molecular, o que vem afetando de forma significativa a sua atividade catalítica. Para o catalisador 50_ZS/MCM-41 ter apresentado uma conversão de 12,3% de ésteres metílicos, pode ter ocorrido a oclusão de aglomerados da zircônia sulfatada nos poros da peneira molecular impedido o processo difusão das moléculas de ésteres. No entanto, para os valores obtidos de ésteres metílicos para todos os catalisadores, constata-se que os óleos obtidos não estão em conformidade com a especificação estabelecida pela norma da ANP N°51, de 25/11/2015.

Observando os resultados apresentados na Tabela 1 nota-se que o catalisador 50_ZS/MCM-41 apresentou 921,9 kg/m³ superior as especificações para o biodiesel, 850 à 900 kg/m³, que pode ser atribuído a presença de impurezas, como, por exemplo, o álcool ou substâncias adulterantes, que são capazes de influenciar na densidade.

De acordo com a resolução da ANP, tem-se que o índice de acidez deve ter o máximo de 0,5 mg KOH/g. Conforme mostrado na Tabela 1, os óleos obtidos apresentam fora da norma estabelecida. Esta propriedade está relacionada com a propensão para o envelhecimento do combustível. A deposição de partículas no sistema de distribuição de combustível, reduzindo o tempo de vida das bombas de combustível, mangueiras e dos filtros pode estar associada à elevada acidez.

Conclusões

Através dos difratogramas foi possível confirmar a obtenção da fase hexagonal da peneira molecular MCM-41 bem como a presença das fases tetragonal e monoclinica presente na zircônia sulfatada. Nas condições de tempo, temperatura, razão óleo: álcool, % catalisador estabelecido verifica-se que os catalisadores não se apresentaram de acordo com resolução da ANP N°51, de 25/11/2015. No entanto, esta conversão obtida em única batelada não especifica o óleo obtido como biodiesel para as especificações do percentual de ésteres metílicos e índice de acidez.

Agradecimentos

Os autores agradem à CAPES e CNPQ pelo apoio financeiro, ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste, Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química e ao Laboratório de Caracterização, Catálise e Biocombustíveis.

Referências

ABBASZAADEH, A.; GHOBADIAN, B.; OMIDKHAH, M. R.; NAJAFI, G., **Current biodiesel production technologies: A comparative**

review, *Energy Conversion and Management*, v. 63, p. 138–148, 2012.

ALMEIDA, T. A.; RODRIGUES, I. A.; ESTRELA, T. S.; NUNES, C. N. F.; MACHADO, L. L.; LEÃO, K. V.; BARROS, I. C. L.; AMORIM, F. A. C.; BRAGA, V. S., **Synthesis of ethyl biodiesel from soybean oil, frying oil and chicken fat, using catalysts based on vanadium pentoxide**, *Energy*, v. 97, p. 528-533, 2016.

CRUZ, T. F., **Efeito das condições de preparação da [CTA⁺]-SiMCM-41 na atividade da transesterificação**, Dissertação de Mestrado da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

DID, F. H., **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um motor-generador**. Mestrado em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista, 2010.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. **Desafios da acidez na catálise em estado sólido**. *Química Nova*, v. 32, p. 538, 2009.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P., **Manual do Biodiesel**. São Paulo: Blücher, 2006. 352 p.

HOCEVAR, L. **Biocombustível de óleos e gorduras residuais – a realidade do sonho**. Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Varginha Minas Gerais, 2005.

SILVA, M. A. V.; FERREIRA, B. L. G.; MARQUES, L. G. C.; MURTA, A. L. S.; FREITAS, M. A. V., **Comparative study of NO_x emissions of biodiesel-diesel blends from soybean, palm and waste frying oils using methyl and ethyl transesterification routes**, *Fuel*, v. 194, p. 144–156, 2017.

SILVA, A. S., **Avaliação de catalisadores de NiO e MoO₃, suportados em MVM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão**. Tese Doutorado em Engenharia de Processos – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2011.

PEREIRA, C. E.; ANDRADE, M. R. A.; RAMOS, I. B. M.; SILVA, M. A.S.; ALVES, J. J.N.; BARBOSA, B. V. S. **Produção de biocombustível a partir de catalisadores heterogêneo tipo MCM-41 suportada com óxido de zircônia e na zircônia sulfatada**. 19º Congresso Brasileiro de Catálise e IX Congresso Mercosul de Catálise, 2017.

ZALEWSKI, D. J.; ALERASOOLB, S.; DOOLINA, P. K., **Characterization of catalytically active sulfated zirconia**, *Catalysis Today*, v. 53, p. 419–432, 1999.