



Eficiência química do catalisador heterogêneo à base de sílica, KI e Fe_2O_3 sob ciclos reacionais subsequentes de transesterificação de triacilglicerídeos com metanol para a produção de biodiesel

Alice Lopes Macedo¹, Ednéia Lordeiro de Macedo², Wanessa Lima de Oliveira³, Rafael Mendes Coelho⁴, José Domingos Fabris⁵

¹Universidade federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri- UFVJM (alicelopesm@hotmail.com), ²UFVJM (edneialordeiro@yahoo.com), ³UFVJM (wanessalimaoliveira@gmail.com), ⁴UFVJM (rafaelmendes.itabira@hotmail.com), ⁵UFVJM (jdfabris@gmail.com)

Resumo

A busca por combustíveis ambientalmente mais limpos tem requerido esforços crescentes de pesquisa e desenvolvimento tecnológico de processos químicos voltados à conversão catalisada de triacilglicerídeos ou de ácidos graxos de óleos ou gorduras em biodiesel. A transesterificação homogênea é a reação mais comumente utilizada para a conversão de triacilglicerídeos a ésteres. Entretanto, os produtos assim, homogeneamente, obtidos ainda concentram elevado teor de impurezas, gera efluentes tóxicos e a separação do catalisador é economicamente inviável. Os problemas identificados com o uso da catálise homogênea podem ser minimizados com a catálise heterogênea. O presente trabalho consistiu no uso de um catalisador heterogêneo à base de iodeto de potássio e óxido de ferro magnético suportados em sílica em reações de transesterificação, que permitiu a recuperação e a reutilização do catalisador em outros ciclos reacionais subsequentes. Para tanto, as reações foram realizadas com 4% p/p do catalisador, metanol e óleo de soja na razão molar de 35:1 e monitoradas por cromatografia em camada delgada. Completada a reação, a mistura foi filtrada, o catalisador foi recuperado, lavado, seco e usado em novos ciclos reacionais. Os resultados apontam que o catalisador desenvolvido foi efetivo em cinco ciclos, sem perda significativa da atividade químico-catalítica. Além de ser preparado a partir de materiais de fácil obtenção e de relativamente baixo custo, é ambientalmente interessante, por ser reutilizável, promovendo a redução da geração de resíduos e custos de produção.

Palavras-chave: Biocombustível, Reaproveitamento de Catalisador, Processo Sustentável .

Área Temática: Tema 2- Biocombustíveis.



Chemical efficiency of the heterogeneous catalyst based on sílica, KI and Fe₂O₃ under subsequent reaction cycles of transesterification of triacylglycerides with methanol to produce biodiesel

Abstract

The search for environmentally cleaner fuels has been resulting in increasing efforts directed to the research and technological developments for the conversion of triacylglycerides and free fatty acids in bio-oils and fats into biodiesel. The homogeneous transesterification route is the most commonly used for this purpose due to its chemical fast rate and efficiency. However, the products so obtained usually concentrate high content of impurities, generates toxic wastes and the separation of the catalyst is economically not feasible for industrial purposes. The problems identified with the use of homogeneous catalysis can be mitigated through the heterogeneous catalysis. This work was devoted to the use of a heterogeneous catalyst based on potassium iodide and magnetic iron oxide supported on silica to the transesterification reaction. The catalyst was recovered and reused several subsequent reaction cycles. The reactions were carried out with 4 mass% of the catalyst, methanol and soybean oil in a molar ratio of 35: 1 and monitored by thin layer chromatography. After reaction completion, the mixture was filtered; the recovered catalyst was washed, dried and used in the new reaction cycle. These results evidence that the developed catalyst was chemically effective for five subsequent reaction cycles without significant loss of its catalytic activity. Besides being prepared from easily accessible materials, it is environmentally friendly because it is reusable, promoting the reduction of waste and production costs.

Key words: Biofuel, Catalyst Reuse, Sustainable Process.

Theme Area: Theme 2- Biofuel



1 Introdução

O biodiesel é um combustível derivado de fontes renováveis, que gera diminuição da poluição de gás carbônico e óxido de enxofre. Além disso, pode ser utilizado em motores do ciclo diesel. Possui boas características de armazenamento e transporte, é biodegradável e atóxico ao meio ambiente (FAGUNDES, 2011).

Industrialmente, o biodiesel é obtido a partir da reação de transesterificação de óleos e gorduras, acompanhado com um álcool de cadeia curta e catalisador para gerar ésteres de ácidos graxos e glicerol, sendo este último um subproduto (GALVÃO et al., 2012).

Segundo a Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), a produção de biodiesel em solo brasileiro cresceu aproximadamente 17% somente em 2014, devido principalmente a implantação do B6 e B7 (mistura de biodiesel ao diesel de petróleo comercializado em postos de combustível de 6% e 7%, respectivamente) (BRASIL, 2014).

Certamente o grande benefício de se utilizar o biodiesel está relacionado a uma redução dos impactos ambientais, principalmente no que se refere aos gases causadores do efeito estufa. Porém, os processos convencionais usados na produção de biodiesel são baseados em catalisadores homogêneos, responsáveis por gerar grande quantidade de resíduos de neutralização e efluentes, sendo então agressivos ao meio ambiente (CARDOSO et al., 2011).

Neste contexto, como alternativa aos tradicionais catalisadores homogêneos, surgem os catalisadores heterogêneos, que podem ser utilizados na produção do biodiesel com notórias vantagens técnicas e ambientais, pois facilitam a purificação dos monoésteres, possibilitam a reutilização do catalisador e minimizam a geração de resíduos. Além disso, a recuperação e purificação da glicerina produzida são simplificadas (RAMOS et al., 2011). A maior vantagem dos catalisadores heterogêneos sobre os homogêneos está relacionada ao tempo de vida prolongado. No entanto, a lixiviação do componente ativo do catalisador pode causar sua desativação (CARDOSO et al., 2011).

Mesmo com o volume de trabalhos descritos na literatura, que exploram a transesterificação com catálise heterogênea, não existe descrição concisa sobre o tempo de vida de catalisadores, regeneração e reciclo. Alguns artigos descrevem sobre a natureza química dos catalisadores e sua relação com a variação de temperatura, tempo, razão molar álcool/óleo e concentração do catalisador, mas, na sua maioria, não caracterizam o catalisador quanto ao tempo de atividade catalítica e à capacidade de recuperação e consequente reutilização (BORGES et al., 2012). Em reações de transesterificação, os catalisadores heterogêneos básicos são mais ativos comparados aos de caráter ácido, principalmente quando se trata de óleos com menores proporções de ácidos graxos livres (CORDEIRO et al., 2011).

Neste contexto, o trabalho proposto foi de avaliação da recuperação e reutilização do catalisador sintetizado à base de sílica, solução de iodeto de potássio (KI) e óxido de ferro magnético. O catalisador desenvolvido foi testado mediante ensaios experimentais para verificar a efetividade de conversão do óleo de soja em biodiesel e em seguida foi recuperado e reutilizado em reações posteriores, a fim de verificar a durabilidade de sua eficiência catalítica.

2 Metodologia

A matéria-prima utilizada como fonte de triacilglicerídeo foi o óleo de soja comercial.

A sílica foi preparada conforme metodologia descrita por Prado e colaboradores (2005). Em um cadinho de porcelana foram misturados areia fina de construção com carbonato de sódio, na proporção de 1:2. A mistura foi colocada em uma mufla a 850⁰ C durante 4 h. O material transferido ainda quente para um filtro e lavado com água fervente. O produto solúvel foi acidificado com ácido clorídrico (HCl) até pH 1. O precipitado formado



foi filtrado com auxílio de uma bomba a vácuo e colocado em uma estufa à 150 °C para secagem e ativação da sílica gel.

O óxido de ferro foi obtido através do método de coprecipitação de Fe II e Fe III em meio alcalino conforme descrito por Bedê (2010). Cerca de 50 mL FeCl_2 e FeCl_3 foram misturadas e mantidas sob agitação mecânica e temperatura de 60°C durante 15 minutos. Posteriormente, foi gotejado hidróxido de amônio 18% (NH_4OH) à mistura, até que o pH 11 fosse atingido. Ao término do gotejamento, a solução permaneceu mais 15 minutos a 60°C. A suspensão contendo o óxido de ferro foi resfriada até a temperatura ambiente, centrifugada por 10 minutos a 3000 rpm. Todo o sobrenadante foi descartado, e o precipitado lavado com água destilada e centrifugado novamente. Por fim, o precipitado foi liofilizado.

Para o preparo do catalisador heterogêneo, foram pesados sílica e óxido de ferro na proporção de 10:1. Para cada grama de sílica pesados, foram adicionados 20 mL de uma solução de KI 35%. A mistura foi homogeneizada, filtrada com auxílio de bomba a vácuo, seca em estufa por 4h a 150°C e calcinada a 500°C por 2 horas. O catalisador formado, denominado Si/KI- Fe_2O_3 , foi armazenado em dessecador e utilizado nos processos reacionais.

As amostras de sílica, óxido de ferro e Si/KI- Fe_2O_3 foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), pelo método de pó, utilizando um difratômetro Shimadzu XRD 6000 (tubo de radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.541838 \text{ \AA}$) equipado com um monocromador de grafite.

As reações de transesterificação foram conduzidas em sistema de refluxo e manta com aquecimento e agitação magnética, com metanol e óleo de soja na razão molar 35:1 e 4% de catalisador em relação à massa do óleo utilizado. Todas as reações foram acompanhadas por cromatografia de camada delgada (CCD), tendo como eluente acetato de etila: hexano (9:1 v/v) e iodo para revelação. Após o término reacional, o catalisador foi separado por filtração com o auxílio de uma bomba a vácuo, lavado com pequenas frações de metanol e seco a temperatura ambiente em capela de exaustão. Em seguida teve sua massa determinada e foi aplicado em outros ciclos reacionais, obedecendo às mesmas proporções da primeira reação. O final de cada reação foi determinado pelo consumo total do óleo de soja. A fase líquida foi rotaevaporada e o metanol recuperado. A separação da glicerina e biodiesel foi feita em funil de decantação. O biodiesel foi lavado e seco com sulfato de magnésio.

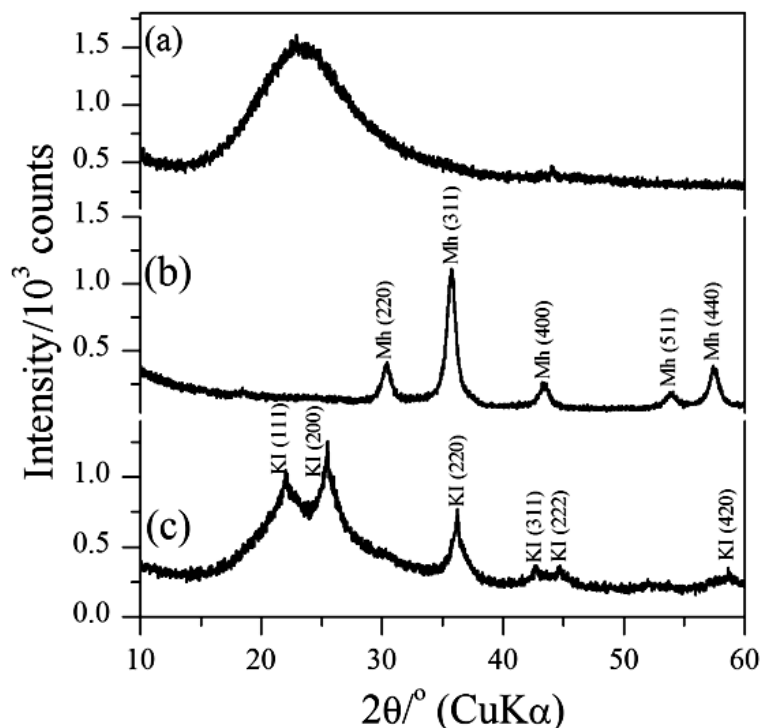
3 Resultados e discussão

A Figura 1 apresenta os padrões de DRX dos materiais preparados, sílica, óxido de ferro e catalisador Si/KI- Fe_2O_3 . O padrão de DRX do óxido de ferro puro (Figura 1B) mostrou reflexões de Bragg características de uma única fase cristalográfica, a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (JCPDS cartão # 4-755). Ajustando o padrão de DRX através do algoritmo de Rietveld, o valor estimado da dimensão média da célula cristalográfica cúbica foi de 8,3324(2) Å, coerente com maghemita. O padrão de DRX do catalisador (Figura 1C) apresenta um pico de reflexão amplo, de 15-35 2 θ °, devido à contribuição da estrutura amorfa do suporte de sílica (Figura 1A). Também é constituído de KI, que foi identificado pelos picos máximos de difração (111), (200), (220), (311), (222), (420). O pico largo na região de 30-40 2 θ ° pode indicar a sobreposição dos picos de KI (220) e de maghemita (311), impregnada no suporte de sílica.

O catalisador heterogêneo possui alguns benefícios, tais como a facilidade de separação, purificação mais simples do biodiesel, não há necessidade de lavagem para neutralização do produto e a possibilidade de reciclagem dos catalisadores (GALVÃO et al., 2012). Essas são razões pelas quais os processos químicos envolvendo catalisadores heterogêneos estão, hoje em dia, em ordem prioritária de desenvolvimento tecnológico para a produção de biodiesel.



Figura 1-Padrões de XRD em pó de: (a) suporte de sílica, (b) óxido de ferro magnético, e (c) catalisador multifuncional.



O preparo do catalisador utilizado neste trabalho envolveu a sílica como suporte inorgânico, óxido de ferro magnético e solução de KI 35%. Smart e colaboradores (2009) relatam um processo semelhante de impregnação de KI em sílica mesoporosa para utilização em reações de transesterificação.

A propriedade magnética atribuída ao catalisador, através da maghemita, tem por finalidade tornar a separação ao final do processo simples. No trabalho publicado por Hu e colaboradores (2011), foi preparado um nanocatalisador-magnético de $\text{KF}/\text{CaO}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ utilizado em reações de transesterificação. Neste trabalho, optou-se por fazer a separação através de filtração, mesmo observando que o catalisador estava aderido a barra magnética utilizada para agitação (Figura 2). Esse processo objetivou, principalmente, recuperar o máximo de catalisador de cada processo, já que estudos mais aprofundados de separação magnética ainda serão necessários.

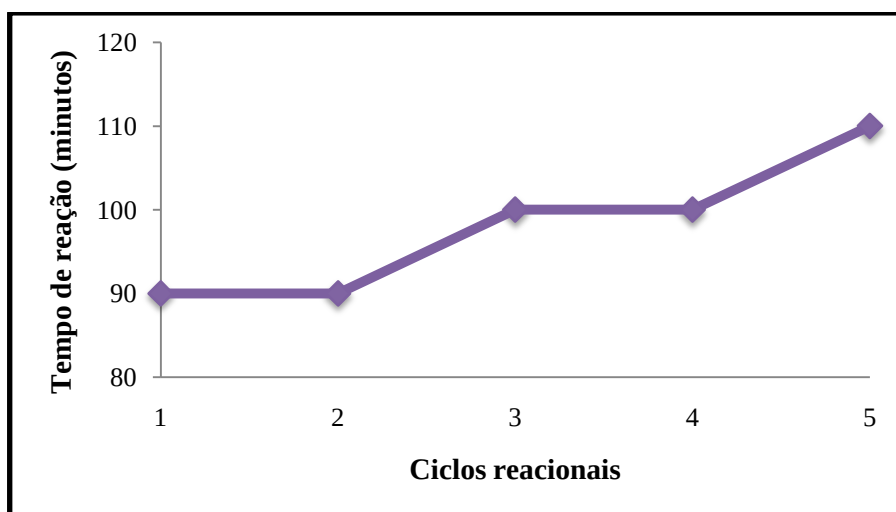
Figura 2-Catalisador heterogêneo Si/KI- Fe_2O_3 aderido à barra magnética utilizada para agitação da mistura reacional.





O catalisador Si/KI- Fe_2O_3 foi aplicado em reações de transesterificação com óleo de soja, utilizando-se 4% de catalisador em relação a massa do óleo e razão molar metanol:óleo 35:1. Após o término da reação o catalisador separado por filtração foi lavado com metanol e seco a temperatura ambiente, para eliminar todo solvente residual. A presença de solvente no catalisador interfere no seu peso total, prejudicando a reação de transesterificação. Após seco, o catalisador foi pesado e a massa de óleo e volume de metanol foram determinados, seguindo sempre as mesmas proporções definidas na primeira reação. Esse procedimento foi repetido a cada ciclo reacional. Ao fim da reação, registrou-se o tempo de conversão de triglicerídeos em ésteres de ácidos graxos. Os resultados são apresentados na Figura 3.

Figura 3- Tempo de reação em cada ciclo de reaproveitamento do catalisador Si/KI- Fe_2O_3 .



Pela análise da Figura 3, percebe-se que a atividade do catalisador Si/KI- Fe_2O_3 não sofreu declínio significativo com os ciclos de reutilização, aumentando o tempo de conversão de triglicerídeos em ésteres de ácidos graxos de 90 minutos (no primeiro ciclo) para 110 (no segundo ciclo). Essa característica é de extrema importância para processos industriais, uma vez que reutilização do catalisador, além ser um processo sustentável, também pode representar a redução de custos e da geração de efluentes tóxicos. Esse catalisador mostrou ser resistente a processos de lixiviação e mesmo sem tratamento após a utilização para retirada de contaminantes da sua superfície, como biodiesel e glicerina, preservou sua atividade por cinco ciclos.

Em trabalhos futuros, a utilização do catalisador em mais ciclos reacionais será avaliada. Processos otimizados de separação e tratamento após a recuperação poderão tornar o catalisador ativo por mais tempo e aumentar os ciclos de reutilização sem alteração significativa no tempo reacional. Os resultados apresentados destacam o grande potencial do Si/KI- Fe_2O_3 em reações de transesterificação para a produção de biodiesel, mostrando ser um composto que contribui para processos mais limpos.

4 Conclusão

O presente trabalho oferece uma proposta viável para a produção e reaproveitamento de um catalisador a partir da sílica, óxido de ferro e KI. Os ensaios experimentais possibilitaram explorar a reutilização de forma simples do catalisador na conversão de



triglicerídeos em ésteres de ácidos graxos, tendo como fator resposta o tempo de reação. O processo foi eficiente, pois o catalisador manteve sua atividade mesmo após cinco ciclos de utilização. A geração de efluentes tóxicos foi reduzida, o que atribuiu ao processo características sustentáveis, pois minimiza os impactos ambientais e os custos. Essa pesquisa possui perspectivas para a continuidade do desenvolvimento desses sistemas catalíticos sólidos para aplicação em reações de transesterificação. Os resultados demonstram a grande vantagem da catálise heterogênea para a produção de biodiesel, dando, assim, à pesquisa, grande relevância científica e tecnológica.

5 Agradecimentos

À Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri- UFVJM, especialmente ao Programa de Pós Graduação em Biocombustíveis, à Faculdade de Medicina e ao Instituto de Ciência e Tecnologia pelo apoio. À Capes, CNPq e Fapemig pelo financiamento da pesquisa.

6 Referências

BEDÊ, P. M.. **Produção e caracterização de nanopartículas polimérico-magnéticas para aplicações biomédicas**. Dissertação de Mestrado em Ciências dos Materiais. Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2010.

BRASIL. A Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014. Acessado em agosto de 2015. **2014**.

CARDOSO, A. L.. **Catalisadores heterogêneos a base de heteropoliácidos e estanho para produção de biodiesel**. Tese de Doutorado em Agroquímica. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.

BORGES, M.E.; DÍAZ, L. **Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews 16, 2839– 2849, 2012.

CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, W.; RAMOS, L. P. **Catalisadores heterogêneos para produção de monoésteres graxos (biodiesel)**. Química Nova. 34, 477-486, 2011.

FAGUNDES, C. A. M., 2011. Síntese e caracterização de biodiesel metílico e etílico a partir de blendas dos óleos de tungue e de soja. Dissertação de Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande, 2011.

GALVÃO, L. P. F. C.; BARBOSA, M. N.; ARAUJO, A. S.; FERNANDES, V. J.; SANTOS, A. G. D.; LUZ, G. E.. **Iodeto de potássio suportado em peneiras moleculares mesoporosas (sba-15 e mcm-41) como catalisador básico para síntese de biodiesel**. Química Nova. 35, 41-44, 2012.

HU, S.; GUAN, Y.; WANG, Y., HAN, H.. **Nano-magnetic catalyst KF/CaO–Fe₃O₄ for biodiesel production**. Applied Energy 88, 2685–2690, 2011.

PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A.. **Aplicação química da sílica gel obtida de areia**. Química Nova. 28, 544-547, 2005.



RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S.. **Tecnologias de Produção de Biodiesel**. Virtual de química 3 , 385-405, 2011.

SMART ,C.; SREETONGKITTIKUL, P.; SOOKMAN, C.. **Heterogeneous catalysis of transesterification of soybean oil using KI/mesoporous silica**. Fuel Processing Technology 90, 922-925, 2009.