

Artigo

Aluminato de Potássio: Um Catalisador Sintético e Reutilizável para Uso na Produção de Biodiesel

Santos, L. K; Cestari, A.*

Rev. Virtual Quim., 2014, 6 (4), 1021-1032. Data de publicação na Web: 8 de maio de 2014<http://www.uff.br/rvq>**Synthetic and Reusable Potassium Aluminate Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production**

Abstract: The objective of this work was the synthesis of a heterogeneous catalyst ($K_2O:Al_2O_3$ mixed oxide), for use in biodiesel production through refined soybean oil transesterification. The catalyst was analyzed by FTIR and by basic sites titration. In the transesterification reaction it was used 17.5 % w/w of catalyst compared to soybean oil, molar ratio methanol:oil equal to 9.4:1, with 6 hours of reaction time at 60 °C and 250 rpm. The obtained biodiesel showed specific gravity at 20 °C of 881.53 kg/m³, ester content above 96.5 % w/w (correlated to specific mass) and water content of 236.73 mg/kg. It was possible to perform a reaction and 3 recycles with the catalyst without catalytic activity apparent loss.

Keywords: Heterogeneous catalyst; transesterification; biodiesel.

Resumo

O objetivo deste trabalho foi a síntese de um catalisador heterogêneo (óxido misto de $K_2O:Al_2O_3$) para uso na produção de biodiesel, através da reação de transesterificação do óleo de soja refinado. O catalisador foi caracterizado por FTIR e titulação de sítios básicos. Na reação de transesterificação, utilizou-se 17,5 % m/m de catalisador em relação ao óleo de soja, razão molar metanol:óleo igual à 9,4:1, com tempo de reação de 6 horas, a 60 °C e 250 rpm. O biodiesel obtido apresentou uma massa específica a 20 °C de 881,53 kg/m³, teor de ésteres acima de 96,5 % m/m (correlacionado com a massa específica) e teor de água de 236,73 mg/kg. Foi possível realizar uma reação e 3 reciclos com o catalisador sem perda aparente de atividade catalítica.

Palavras-chave: Catalisador heterogêneo; transesterificação; biodiesel.

* Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, Campus Matão, CEP 15990-040, Matão-SP, Brasil.

✉ alexandre.ifsapaulo@gmail.com

DOI: [10.5935/1984-6835.20140064](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140064)

Aluminato de Potássio: Um Catalisador Sintético e Reutilizável para Uso na Produção de Biodiesel

Letícia Karen Santos, Alexandre Cestari*

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, Campus Matão, CEP 15990-040, Matão-SP, Brasil.

* alexandre.ifsapaulo@gmail.com

Recebido em 18 de dezembro de 2013. Aceito para publicação em 8 de maio de 2014

1. Introdução

2. Experimental

2.1. Materiais

2.2. Preparo e caracterização do catalisador $K_2O:Al_2O_3$

2.3. Reações de transesterificação

2.4. Análise do biodiesel

3. Resultados

3.1. Catalisador heterogêneo

3.2. Reações de transesterificação

3.3. Estudo da lixiviação do catalisador

4. Conclusões

1. Introdução

O consumo mundial de energia proveniente dos combustíveis fósseis apresentou um aumento nas últimas décadas em uma proporção muito maior que o ritmo de produção, devido ao crescimento econômico mundial. A alta dependência desta energia está causando impactos ambientais negativos, como o aquecimento global, poluição e chuvas ácidas, originados da emissão de gases, produtos da queima de combustíveis fósseis.^{1,2}

Neste cenário caracterizado pela incerteza do preço do barril de petróleo e seu recurso

limitado, buscas por novas fontes de energia e desenvolvimento de novas tecnologias estão sendo propostas. A substituição gradual dos combustíveis fósseis, associada ao desenvolvimento sustentável, torna as fontes de energia renováveis extremamente necessárias, principalmente as que provocam menor impacto ao meio ambiente. Por estes motivos, os biocombustíveis são de grande interesse para a sustentabilidade global.²

Os biocombustíveis são produzidos a partir de uma biomassa e suas principais fontes de matérias-primas são a soja, cana de açúcar, semente de milho e girassol. Além de serem provenientes de fontes renováveis, ajudam a reduzir as emissões de gases

poluentes no ar (SO_x e NO_x).³⁻⁵

O biodiesel, que é uma mistura de ésteres derivados de ácidos graxos, tornou-se recentemente uma alternativa ecologicamente correta, pois prejudica menos o meio ambiente. Com uma potencialidade de redução do nível de poluentes e agentes cancerígenos, produz menos emissões de monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) e partículas que contém enxofre.⁴

O biodiesel pode ser produzido pela transesterificação de triacilglicerídeos ou esterificação de ácidos graxos livres, mediante a utilização de um catalisador. O catalisador pode ser classificado em homogêneo ou heterogêneo e subdividido como ácido, básico ou enzimático.⁴⁻⁶

Os catalisadores homogêneos (metóxidos de sódio ou de potássio, gerados a partir dos respectivos hidróxidos e metanol) são os mais utilizados no processo industrial convencional. Entretanto apresentam algumas desvantagens, como corrosão dos equipamentos, difícil separação no processo final da reação, sendo inevitável a produção de águas residuais de lavagem para retirar resíduos de catalisador.⁷

A transesterificação produz a glicerina como subproduto e demais contaminantes, como sabões e acilgliceróis, sendo o processo de purificação bastante oneroso.^{8,9}

Já o uso do catalisador heterogêneo é uma alternativa limpa para a produção de biodiesel, pois é insolúvel no meio de reação e pode ser facilmente separado ao final do processo, além de ser reutilizável. Com isso, a etapa de lavagem é mais simples, diminuindo-se a quantidade de água residual produzida e a glicerina pode apresentar um maior grau de pureza.⁹

Para superar as limitações dos catalisadores homogêneos, existem muitas pesquisas para o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos, como exemplo, dos seguintes óxidos: MgO , CaO , SrO , ZnO .¹⁰

A alumina é utilizada frequentemente

como suporte para a produção de diversos catalisadores heterogêneos, devido à sua característica anfótera e estabilidade físico-química. Os óxidos básicos suportados em alumina possuem atividade catalítica similar à de um catalisador homogêneo, produzindo biodiesel por transesterificação.^{11,12}

Catalisadores heterogêneos aplicados na produção de biodiesel podem contribuir para o melhoramento dos métodos de síntese desse combustível, beneficiando o meio ambiente e diminuindo os custos.

O objetivo deste trabalho foi a síntese de um catalisador heterogêneo (óxido misto de potássio e alumínio) pelo método da coprecipitação, para uso na produção de biodiesel. Avaliou-se a sua capacidade de reciclo e comparou-se a sua eficiência com o catalisador homogêneo metóxido de potássio.

2. Experimental

2.1. Materiais

Para a realização dos testes de transesterificação utilizou-se óleo de soja vegetal refinado comercial (Marca Lisa®) e os demais reagentes foram adquiridos e usados sem tratamento prévio: hidróxido de potássio (85% Vetec); ácido clorídrico (37% Dinâmica); cloreto de sódio (99,5% Dinâmica); hexano (99,9% Sigma-Aldrich); álcool metílico (99,9% Sigma-Aldrich); álcool etílico (99,8% Sigma-Aldrich); nitrato de alumínio nonoidratado (99,9% Synth); óxido de alumínio (99,9% Sigma-Aldrich); fenolftaleína (1% Vetec); biftalato de potássio (99,7% Dinâmica); carbonato de sódio (99,0% Dinâmica), brometo de potássio (99% Sigma-Aldrich).

2.2. Preparo e caracterização do catalisador $\text{K}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$

O catalisador foi sintetizado utilizando-se

o método de coprecipitação, a partir de 3,0 g de nitrato de alumínio nonoidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), que foi solubilizado em 30 mL de água destilada. Adicionou-se 3 gotas de fenolftaleína a 1% m/m e solução padronizada de KOH 0,1 mol/L (gota a gota), sob agitação magnética, monitorando-se o aumento gradativo do pH até atingir $\text{pH} > 10$, indicado pela coloração rosa. A razão molar entre K:Al foi definida em 2,05:1.

A mistura foi deixada em repouso por 24 horas à temperatura ambiente (“envelhecimento”) e após esse período observou-se a formação de um precipitado de coloração branca (gel). O material foi seco em estufa a 100 °C, por 18 horas e, em seguida, calcinado a 600 °C por 6 horas. Após a calcinação, o material foi macerado e armazenado.¹³

Os espectros na região do infravermelho do catalisador foram registrados entre 4000 e 400 cm^{-1} em um espectrofotômetro de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier Perkin Elmer (FTIR), a partir de pastilhas contendo uma mistura da amostra com KBr, na concentração de 1 % m/m. A resolução utilizada foi de 4 cm^{-1} e os espectros foram obtidos com 16 varreduras.

A basicidade do catalisador foi verificada através de uma titulação com solução padronizada de HCl 0,05 mol/L (volumetria de neutralização). O catalisador foi dissolvido em 40 mL de água destilada e a titulação foi controlada com um pHmetro MS-Tecnopon, previamente calibrado com tampões pH 4,01; pH 6,89; pH 10,01. O pH inicial da água era de 7,0 e após a adição de 1,0 g do catalisador, alterou-se para $\text{pH} = 13,0$. Titulou-se, então, até o retorno do pH para 7,0.

2.3. Reações de transesterificação

As reações de transesterificação foram realizadas em duplicata, com razão molar metanol:óleo de soja de 9,4:1. Introduziu-se inicialmente 800 mg de catalisador (17,5%

m/m, em relação ao óleo) e 2 mL de metanol. Posteriormente, adicionou-se 5 mL de óleo de soja, permanecendo em sistema fechado, sob agitação (250 rpm), temperatura de 60 °C, por 6 horas.

Foi realizado um ensaio comparativo com o catalisador homogêneo metóxido de potássio (KOH e metanol), utilizando-se a mesma razão molar metanol:óleo de soja e 0,132 g de KOH (0,93% m/m, em relação à massa de óleo), sob as mesmas condições da catálise heterogênea. A massa de KOH foi selecionada pelo valor médio das massas aplicadas na produção de biodiesel com o uso de KOH.

Um ensaio com óxido de alumínio comercial (Al_2O_3) também foi realizado, utilizando-se 800 mg de óxido (17,5% m/m, em relação ao óleo), 2 mL de metanol e 5 mL de óleo de soja, utilizando-se a mesma razão molar álcool:óleo de soja.

Após a transesterificação, a mistura biodiesel, glicerol e catalisador foram filtrados, e o catalisador ficou retido no filtro. O biodiesel e o glicerol foram separados em um funil de separação. O biodiesel foi lavado com solução aquosa de HCl 5,0%, solução saturada de NaCl e água destilada (duas vezes) para retirar eventuais traços de metanol e glicerina, sendo seco em estufa a 80 °C por 1 hora.

O catalisador foi lavado com 30 mL de álcool etílico e 10 mL de hexano para retirada de glicerol, biodiesel, triglicerídeos e ácidos graxos impregnados na superfície e nos poros do mesmo.

2.4. Análise do biodiesel

As análises da massa específica e teor de água das amostras obtidas foram determinadas segundo a metodologia recomendada pela ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível – Resolução n° 14/2012) para caracterização do biodiesel, norma ABNT NBR 7148, realizada em um densímetro digital de bancada da

Rudolph Research Analytical, modelo DDM29 automatic density meter e norma ASTM D 6304 realizada em um Karl Fischer coulométrico da Metrohn modelo 756 KF.

As análises semi-quantitativas dos ésteres foram realizadas por uma metodologia desenvolvida pelos autores, alternativa à exigida pela ANP.

Utilizou-se um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa (CG-EM), da marca SHIMADZU modelo QP2010 Plus, com uma coluna RTX-5Ms da marca RESTEK: 5% difenildimetilpolissiloxano, com 30 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e diâmetro de filme de 0,1 μm . O gás de arraste utilizado foi hélio 5.0, com velocidade linear de 45,0 cm/seg. O modo de injeção selecionado foi *split*, com razão de 100:1, com volume de injeção de 1 μL de amostra, utilizando-se hexano como solvente, na proporção de 100:1 em relação à amostra.

A temperatura inicial do forno foi de 120 °C seguida por três rampas de aquecimento: a primeira a taxa de aquecimento foi de 10 °C.min⁻¹ até 180 °C; a segunda de 5 °C.min⁻¹ até 230 °C; e a terceira de 20 °C.min⁻¹ até 300 °C, permanecendo nesta temperatura por 5 min. O tempo total de análise foi de 30 min.

3. Resultados

3.1. Catalisador heterogêneo

O catalisador foi analisado por FTIR (Figura 1). Para efeito de comparação, analisou-se também o óxido de alumínio comercial (Al_2O_3), o hidróxido de potássio (KOH) tratado a 600 °C por 6 h e o nitrato de alumínio nonohidratado tratado a 600 °C por 6 h.

Pode-se observar, na Figura 1, que a banda de absorção em 1385 cm^{-1} está presente na amostra de hidróxido de potássio tratado a 600 °C e no catalisador sintetizado. A formação do óxido ocorre devido à decomposição térmica do KOH acima de 600 °C e pela reação de policondensação, levando à formação de K_2O , liberando água. Esta banda pode ser atribuída à ligação entre o potássio e oxigênio.

O ensaio volumétrico para a avaliação da basicidade determinou que o $\text{K}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ possui 6,79 mmols de sítios básicos de Lewis por grama de material. Este valor é condizente com dados da literatura para outros catalisadores heterogêneos.

O $\text{KNO}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$, por exemplo, apresenta 6,67 mmols de sítios básicos por grama de material. Utilizando-se 6,5 % m/m deste catalisador e uma razão metanol:óleo de 15:1, em 7 horas de reação a 65 °C, a conversão em ésteres foi de 87%.¹⁵

Outro exemplo é o catalisador $\text{ZnO}/\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, que apresenta 10,8 mmols de sítios básicos por grama de material. Utilizando-se 5 % m/m deste catalisador e uma razão metanol:óleo de 12:1, em 5 horas de reação a 65°C, a conversão em ésteres foi de 93%.¹⁶

Os sítios básicos possibilitam a formação de adutos de Lewis entre o catalisador e o metanol. Durante a formação do aduto, a energia liberada pela formação da ligação entre o hidrogênio do metanol e o oxigênio da superfície da alumina possibilita a quebra da ligação entre o mesmo átomo de hidrogênio e o átomo de oxigênio do metanol, formando o ânion metóxido. O ânion metóxido formado catalisa a reação de transesterificação.¹⁷

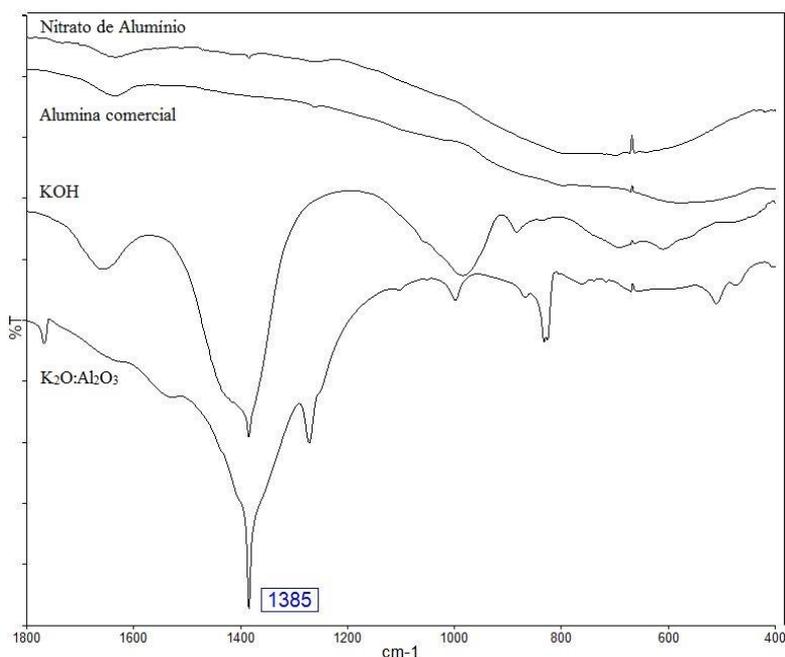


Figura 1. Espectros de FTIR do óxido de alumínio comercial (Al_2O_3), hidróxido de potássio (KOH) tratado a 600 °C por 6 h, nitrato de alumínio nonohidratado tratado a 600 °C por 6 h e do $\text{K}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$

3.2. Reações de Transesterificação

Para a obtenção do biodiesel, utilizou-se o valor de 17,5 % m/m, pois é a porcentagem média das massas de catalisadores heterogêneos usados na produção de biodiesel.

O produto da reação de transesterificação utilizando-se o catalisador $\text{K}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ foi analisado por CG-EM, e teve massa específica a 20 °C e teor de água determinados. As mesmas análises foram realizadas para os produtos de reação obtidos na presença de metóxido de potássio e Al_2O_3 .

A média dos resultados da análise de massa específica está apresentada na Tabela 1. As massas específicas do ensaio comparativo entre Al_2O_3 e o metóxido de potássio foi de aproximadamente 881 kg/m³,

indicando que estes catalisadores têm desempenhos semelhantes.

O Al_2O_3 não apresentou atividade catalítica para a reação de transesterificação, pois a densidade do produto da reação foi semelhante à do óleo de soja refinado comercial (919,88 kg/m³).

Biodieseis que estejam fora das especificações provocam problemas de entupimento do sistema de injeção dos veículos e a formação de depósitos na câmara de combustão.¹⁸ A resolução da ANP¹⁴ determina que a massa específica do biodiesel deve estar entre 900 – 850 kg/m³ a 20 °C, com teor de éster mínimo de 96,5%. De acordo com os resultados da Tabela 1, os valores para a reação com o catalisador heterogêneo sintetizado $\text{K}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ e com o catalisador homogêneo estão dentro das especificações.

Tabela 1. Valores de massa específica a 20 °C dos produtos da reação de transesterificação

	$K_2O:Al_2O_3$	KOH	Al_2O_3
Tempo (h)	ρ (kg/m ³)	ρ (kg/m ³)	ρ (kg/m ³)
6	881,53	881,21	919,03
Razão molar MeOH:Óleo = 9,4, 60 °C, 250 rpm.			

Segundo Froehner *et al.* (2007), pode-se relacionar a massa específica do biodiesel com a porcentagem de ésteres, pois está diretamente relacionada com suas estruturas moleculares, que formam um líquido menos denso do que o óleo.¹⁸

Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquil-éster, maior a densidade. No entanto, este valor diminui quanto maior o número de insaturações presentes na molécula, devido às menores superfícies de interações de van der Waals (dipolo induzido).¹⁹

Froehner *et al.* (2007) observaram, através de diversos experimentos correlacionando massa específica e o teor de éster, que quando um biodiesel apresenta uma massa específica inferior a 887,80 kg/m³, possui porcentagem superior a 96 % m/m de biodiesel.¹⁸

O teor de água é um parâmetro importante para o monitoramento da qualidade do biodiesel durante o processo de armazenamento, pois o biodiesel apresenta certo grau de higroscopicidade, o que pode elevar consideravelmente o seu teor de água apenas com um simples contato com a umidade de ar. A presença da água pode promover a reação de hidrólise no biodiesel, resultando na formação de ácidos graxos livres. Também está associada à proliferação de micro-organismos e corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos.¹⁹

A norma da ANP determinou que no ano de 2013 o teor de água deveria ter limite máximo igual a 350 mg/kg de amostra e que a partir de 1º de janeiro de 2014 o limite máximo aceitável passa a ser igual a 200 mg/kg. No ano de 2012, esse limite era de 500 mg/kg, o que acarretou alguns problemas em relação à estabilidade do biodiesel (hidrólise), associados à formação de resíduos sólidos.

A média dos resultados das amostras utilizando-se $K_2O:Al_3O_2$ como catalisador foi de 236,73 mg/kg e com o catalisador homogêneo metóxido de potássio foi de 105,1 mg/kg, atendendo à especificação da norma para o ano de 2013, com teor de umidade bem abaixo do limite.¹⁴

Entretanto, o biodiesel obtido utilizando-se o $K_2O:Al_3O_2$ não estaria de acordo com a especificação da ANP para teor de água para o ano de 2014, sendo assim o biodiesel obtido por transesterificação heterogênea deveria ser submetido a um processo de secagem mais eficiente, com maior tempo de permanência, para adequar este parâmetro.

Após a utilização do catalisador, este foi lavado, calcinado a 600 °C e reutilizado na reação de transesterificação. Na Tabela 2, pode-se observar os resultados da massa específica de cada reciclo, comparando-os com a primeira reação e com metóxido de potássio.

Tabela 2. Valores de massa específica a 20 °C dos produtos da reação de transesterificação obtidos com catalisador reutilizado

Ensaio	Massa específica a 20 °C (kg/m ³)
1 ^a Reação ^{*1}	881,53
1° Reciclo	881,22
2° Reciclo	881,49
3° Reciclo	881,96
KOH ^{*2}	881,21

^{*1}Primeira utilização do catalisador; ^{*2} Reação feita na presença de KOH em metanol

Através dos resultados apresentados na Tabela 2, pode-se verificar que o aluminato de potássio apresentou atividade catalítica na primeira reação e em três reciclos, mantendo a massa específica do biodiesel dentro da especificação da ANP e com valores próximos à reação com o metóxido de potássio.

Por meio do monitoramento cromatográfico das amostras foi possível confirmar a formação de ésteres, utilizando-se as porcentagens das áreas dos picos (estudo semi-quantitativo). Como estudo qualitativo, os espectros de massa foram comparados com a Biblioteca Nist 08.

Na Tabela 3, estão apresentadas as porcentagens dos principais ésteres metílicos produzidos. Os principais ésteres formados foram: palmitato (C₁₇H₃₄O₂), linoleato (C₁₉H₃₄O₂), oleato (C₁₉H₃₆O₂) e estearato (C₁₉H₃₈O₂).

Comparando-se as porcentagens de ésteres metílicos, pode-se confirmar a atividade catalítica do aluminato de potássio. Como apenas os picos mais intensos foram analisados, pois trata-se de um estudo semi-quantitativo (sem padrão interno) em função da atividade dos catalisadores, a somatória do teor de ésteres total não foi aplicada.

Tabela 3. Comparação da porcentagem dos principais de ésteres metílicos formados

Pico	Éster	1 ^a Reação (%)	KOH (%)
1	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	14,97	15,27
2	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	42,11	43,06
3	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	30,91	28,02
4	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	6,03	6,52

A análise cromatográfica dos produtos obtidos dos três reciclos do catalisador heterogêneo K₂O:Al₂O₃ também foi realizada e o resultado encontra-se na Tabela 4. A

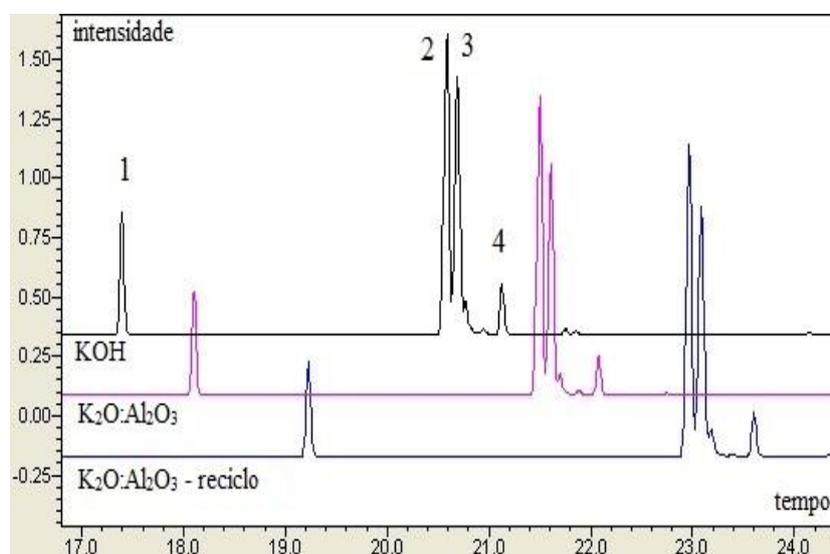
porcentagem de ésteres metílicos produzida se manteve semelhante com a primeira reação, confirmando a capacidade de reciclo do catalisador.

Tabela 4. Principais ésteres metílicos formados utilizando catalisador $K_2O:Al_2O_3$ - reciclou

Éster	1ª Reação (%)	1º Reciclo (%)	2º Reciclo (%)	3º Reciclo (%)
$C_{17}H_{34}O_2$	14,97	14,94	14,43	14,64
$C_{19}H_{34}O_2$	42,11	42,97	41,55	44,26
$C_{19}H_{36}O_2$	30,91	30,52	31,01	30,45
$C_{19}H_{38}O_2$	6,03	6,43	5,94	6,43

Na Figura 2, estão sobrepostos e deslocados os cromatogramas da reação de transesterificação com metóxido de potássio, com $K_2O:Al_2O_3$ e do primeiro reciclo com $K_2O:Al_2O_3$. Os ésteres metílicos obtidos

foram: pico 1 - palmitato ($C_{17}H_{34}O_2$), pico 2 - linoleato ($C_{19}H_{34}O_2$), pico 3 - oleato ($C_{19}H_{36}O_2$) e pico 4 - estearato ($C_{19}H_{38}O_2$). Nota-se que no reciclo (Tabela 4), o teor de ésteres se mantém semelhante à primeira reação.

**Figura 2.** Cromatogramas obtidos por CG-EM dos produtos da reação de transesterificação

Realizou-se também um teste de reciclo sem calcinação do catalisador e este não apresentou atividade, devido à impregnação de material orgânico em sua superfície.

Foi efetuado um estudo da cinética da reação com o catalisador $K_2O:Al_2O_3$, utilizando-se o mesmo procedimento, mas modificando-se o tempo de reação (1, 2, 4 e 6 horas). Os resultados das análises de massa específica dos produtos obtidos em cada um dos tempos de reação estão apresentados na Tabela 5.

Como pode ser observado nos resultados apresentados na Tabela 5, a massa específica

em função do tempo, após 2 horas de reação, entra em equilíbrio e mantém-se aproximadamente em $881,30 \text{ kg/m}^3$, até 6 horas. Com isso, pode-se concluir que o catalisador apresentou desempenho satisfatório na produção de ésteres metílicos com apenas 2 horas de reação, correlacionando a massa específica com o teor de éster superior a 96 % m/m. Em comparação com outros catalisadores heterogêneos, utilizando-se a mesma temperatura, o $Al_2O_3:K_2O$ apresentou uma cinética com menor tempo de reação.¹⁹

Tabela 5. Valores de massa específica a 20 °C dos produtos da reação de transesterificação com o catalisador $K_2O:Al_2O_3$ em diferentes tempos de reação

Tempo (h)	Massa específica a 20 °C (kg/m^3)
1	882,12
2	881,25
4	881,23
6	881,53

3.3. Estudo da lixiviação do catalisador

O catalisador $K_2O:Al_2O_3$ mostrou considerável atividade catalítica, transformando os triglicerídeos em ésteres metílicos após os ciclos. Para avaliar a efetividade do material, realizou-se um estudo de lixiviação, utilizando-se a técnica de espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho.

Observa-se no espectro de infravermelho (Figura 3) uma banda de absorção em $1384cm^{-1}$, indicando que a ligação O-K

persiste após os ciclos do catalisador, não apresentando lixiviação de potássio.

O espectro de infravermelho antes do 1º Reciclo apresenta várias bandas de absorção (aproximadamente em 500, 1000, 1550, 1600 e 1700 cm^{-1}) que não estão presentes nos demais. Essas bandas de absorção são de contaminantes orgânicos, indicando que o material não foi bem lavado e/ou calcinado. Mesmo com os resíduos orgânicos, o catalisador apresentou a mesma atividade que os demais materiais. O espectro do antes do 3º Reciclo não foi adicionada à Figura 3, pois apresentou muita semelhança com o do 2º Reciclo.

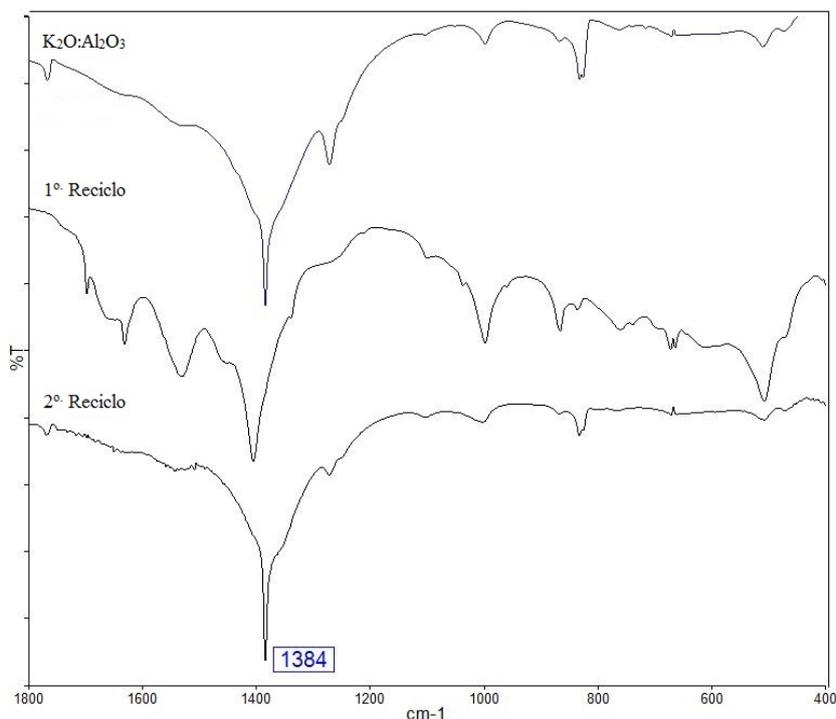


Figura 3. Espectros de infravermelho do material $K_2O:Al_2O_3$ antes da primeira reação, antes do 1º reciclo e antes do 2º reciclo

4. Conclusões

Por meio das análises dos resultados obtidos, foi possível observar que o uso do material sintetizado $K_2O:Al_2O_3$ como catalisador heterogêneo para a produção de biodiesel gerou produtos com composições semelhantes às obtidas com o emprego de catalisadores básicos homogêneos industriais, de acordo com as análises de cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massa.

Comparando-se os materiais $K_2O:Al_2O_3$, metóxido de potássio e Al_2O_3 comercial, o catalisador sintético heterogêneo apresentou o mesmo desempenho que o catalisador homogêneo, conforme mostraram as análises de massa específica, associadas ao limite mínimo de teor de ésteres. O óxido de alumínio comercial, como esperado, não apresentou atividade catalítica na reação de transesterificação.

O estudo do catalisador $K_2O:Al_2O_3$, após reutilização, mostrou que não ocorreu lixiviação de átomos de potássio e foi possível efetuar três ciclos sem perda aparente da atividade catalítica. Como não houve alteração da massa específica e do perfil cromatográfico, demais ciclos não foram realizados.

O catalisador obtido pelo método de coprecipitação apresentou considerável quantidade de sítios básicos de Lewis por grama de material, de acordo com a volumetria de neutralização realizada. Esta característica é importante, pois indica que o material tem grande potencial para ser aplicado como catalisador para a reação de transesterificação.

Em suma, a transesterificação via catálise heterogênea com $K_2O:Al_2O_3$ mostrou ser uma alternativa interessante na síntese do biodiesel, com possibilidade de reciclo do catalisador heterogêneo.

Agradecimentos

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo - IFSP - Campus Matão.

Referências Bibliográficas

- ¹ Maia C.; *Dissertação de Mestrado*; Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2005. [Link]
- ² Schuchardt, U.; Ribeiro, M. L.; Gonçalves, A. R. A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima? *Química Nova* **2001**, *24*, 247. [CrossRef]
- ³ Lei Nº 11.097. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/ato2/004-2006/2005/Lei/L11097.htm>. Acesso 01 Julho 2013.
- ⁴ Knothe G. Em *Manual de Biodiesel*; Knothe G.; Gerpen, J. V.; Krahl, J.; Ramos, L. P., eds.; Blucher, 2006, cap.4.
- ⁵ Cortez, L. A. B. Em *Biomassa para energia*; Cortez, L. A. B.; Lora, E. E. S.; Gómez, E. O., eds.; Editora da Unicamp, 2008.
- ⁶ Garcia, C. M.; *Dissertação de Mestrado*; Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2006. [Link]
- ⁷ Macleod, C. S.; Harvey, P. A.; Lee, F. A.; Wilson, K. Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production. *Chemical Engineering Journal* **2008**, *135*, 63. [CrossRef]
- ⁸ Cordeiro, C. S.; Silva, F. R.; Wypych, F.; Pereira, L. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). *Química Nova* **2011**, *34*, 477. [CrossRef]
- ⁹ Mota, C. J. A.; Pestanha, C.F.M. Co-produtos da Produção de Biodiesel. *Revista Virtual de Química* **2011**, *3*, 416. [Link]

- ¹⁰ Zabeti, M.; Daud, W. M. A. W.; Aroua, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. *Fuel Processing Technology* **2006**, *90*, 770. [CrossRef]
- ¹¹ Kim, H.; BO-Seung, K.; BO-Seung, K., M.; Park, Y., M.; Kim, D.; Lee, J.; Lee, K. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. *Catalysis Today* **2004**, *93*, 315. [CrossRef]
- ¹² Santos, L. K.; Cestari, A.; *Resumos da 36a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Águas de Lindóia, Brasil, 2013. [Link]
- ¹³ Balsamo, N.; Mendieta, S.; Oliva, M.; Eimer, G.; Crivello, M. Synthesis and characterization of metal mixed oxides from Layered Double Hydroxides. *Procedia Materials Science*, **2012**, *506*, 513. [CrossRef]
- ¹⁴ Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº 14, de 11.5.2012. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml>. Acesso em: 13 Setembro 2013.
- ¹⁵ Xie, W., Peng, H.; Chen, L. Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst. *Applied Catalysis A: General* **2006**, *300*, 67. [CrossRef]
- ¹⁶ Zhenqiang, Y.; Wenlei X. Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals. *Fuel Processing Technology* **2007**, *88*, 631. [CrossRef]
- ¹⁷ Shriver, D. F. ; Atkins, P. W. *Química Inorgânica*, 3a ed., Bookman: Porto Alegre, 2003.
- ¹⁸ Froehner S.; Leithold, J.; Lima Júnior, L. F. Transesterificação de óleos vegetais: caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade. *Química Nova* **2007**, *30*, 2016. [CrossRef]
- ¹⁹ Lemos, G.M. Em *Bioenergia: desenvolvimento, pesquisa e inovação*; Cortez, Lemos, G.M.; Stradiotto, N. R., eds.; São Paulo: Cultura Acadêmica, 2012, cap.5.