

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível renovável obtido a partir de óleos vegetais tais como girassol, mamona, soja, babaçu e demais oleaginosas.

A reação para obtenção deste combustível nesta pesquisa se deu por reações de transesterificação, que ocorrem pela mistura de um éster, normalmente óleo de soja, e um álcool em excesso, para aumentar o rendimento da reação, aqui utilizamos o metanol. Desta obtemos um novo éster, nosso biodiesel e o glicerol, mais conhecida como glicerina.

Quando o éster original reage com um álcool, o processo de transesterificação é denominado alcoólise. Esta reação é reversível e prossegue essencialmente misturando os reagentes. Contudo, a presença de um catalisador (ácido ou base) acelera consideravelmente esta conversão, como também contribui para aumentar o rendimento da mesma (GERIS et al., 2007).

Os catalisadores aqui sintetizados são todos a base de Óxido de Bismuto que é o principal reagente.



Figura 1 - Este recipiente de vidro contém biodiesel. Girassóis são fonte de óleo para fazer biodiesel.

2. OBJETIVO

Este trabalho tem como principal objetivo sintetizar um catalisador a base de Óxido de Bismuto que no final nos apresente uma maior conversão do óleo inicial em biodiesel.

3. METODOLOGIA

A pesquisa foi dividida em duas etapas: a primeira consiste em sintetizar os catalisadores para depois por fim testar a sua capacidade de conversão sintetizando o próprio biodiesel.

-Síntese dos Catalisadores:

Os reagentes foram Nitrato de Bismuto, Ácido Ascórbico (VC) e Polivinilpirrolidona (PVP), estes foram misturados em 100 ml de água deionizada e colocados em banho de óleo, em um autoclave de 500 ml.

A temperatura do banho foi medida em mais ou menos 80°C. O tempo de reação variou em cada síntese entre 2 e 3 horas. Depois de terminada a solução resultante foi lavada, colocada por mais ou menos 3 minutos no aparelho de ultrassom e por fim colocada na centrifuga para a separação do sólido obtido da solução, este processo é repetido 3 vezes com água DI e feito uma vez com etanol para a retirada de substâncias solúveis em etanol e uma lavagem completa.

O sólido é filtrado por mais ou menos 1 dia e colocado na estufa por no mínimo 2 horas a 120°C para a evaporação de materiais voláteis. Após a amostra é peneirada e pesada para um controle de massa e uma diferenciação de qualidade das amostras. As amostras que demonstraram massa superior a 0,8 g foram testadas como catalisadores nas reações de biodiesel.

-Síntese de Biodiesel

As reações de transesterificação do óleo foram realizadas utilizando 1% de catalisador, sendo que a proporção de óleo:metanol foi de 1:10. O tempo de reação foi de 2 horas e a temperatura de 80°C e o sistema reacional foi mantido a pressão atmosférica. Ao término da reação o catalisador foi recuperado através de centrifugação, realizada durante 10 min (aqui de nota uma enorme diferença em utilizar catalisadores heterogêneos em vez de homogêneos, pois as reações de transesterificações conduzidas com um catalisador heterogêneo é considerada como uma tecnologia verde pois o catalisador pode ser recuperado e reciclado, e a separação entre o biodiesel, o glicerol e o catalisador é mais facilmente realizada. Além disso, o glicerol produzido é de maior pureza do que o obtido com catalisadores homogêneos, o que diminui o número de etapas posteriores de purificação dos produtos obtidos).

A solução foi lavada três vezes com água DI quente e o metanol remanescente foi evaporado. O catalisador foi lavado com etanol e guardado para reutilização posterior. O produto da reação foi caracterizado através de Ressonância Magnética Nuclear de próton (¹H-RMN).

-Preparação das amostras para análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN):

A preparação dessas amostras consiste em pesarmos aproximadamente 5mg de biodiesel diluímos a amostra pesada em 1 ml de (CDCl₃) Clorofórmio Deuturado (0,5ml de cada vez) e fazemos a filtragem dessa solução para um tubo próprio para RMN. A solução do tubo tem que ter mais do que 4 cm para uma boa análise.

As amostras são analisadas em um único equipamento(no nosso caso, Equipamento Inova), a zona de espectro solicitada é de 0 ~ 15 ppm, o tipo de análise dentro do RMN é Próton (H¹), tudo isso é feito exatamente igual em todas as amostras, para mantermos um padrão nas análises.

Após analisadas, as amostras são colocadas em uma garrafa de descarte especial para substâncias com CDCl₃ e os gráficos obtidos são observados para verificarmos se houve ou não uma conversão significativa do óleo de soja em biodiesel.

4. RESULTADOS

Na reação de transesterificação do óleo em éster metílico há perda da molécula de glicerina. O desaparecimento ou diminuição das ressonâncias da glicerina é observado comparando o espectro do óleo de soja na parte superior da Figura 1 com o espectro da mistura de ésteres e óleo não reagido (parte central da Figura 1) identificado como biodiesel, observar a região entre 4,0 ppm e 4,2 ppm. Ao mesmo tempo em que se observa o desaparecimento dessas ressonâncias pela transformação do óleo em éster, observa-se o aparecimento de uma ressonância entre 3,6 e 3,8 ppm relativa ao grupo metila (-CH₃ indicado como I), do éster formado (Figura 2).

6. REFERÊNCIAS

- GUZATTO, Rafael. Otimização da Metodologia TDSP para Produção de Biodiesel e Projeto de Planta Piloto. Porto Alegre, junho 2010.
- C. ARAUJO, Carlos; S. INACIO, Harlen. Análise do método da transesterificação no processo de fabricação do biodiesel de soja, Goiânia.
- A. FARIAS, Leonardo. BIODIESEL: Históricos, usos e impactos ambientais. In *Portal Educação*, setembro de 2012. Disponível em: <<http://www.portaleducacao.com.br/biologia/artigos/16994/biodiesel-historico-uso-e-impactos-ambientais#!1>>

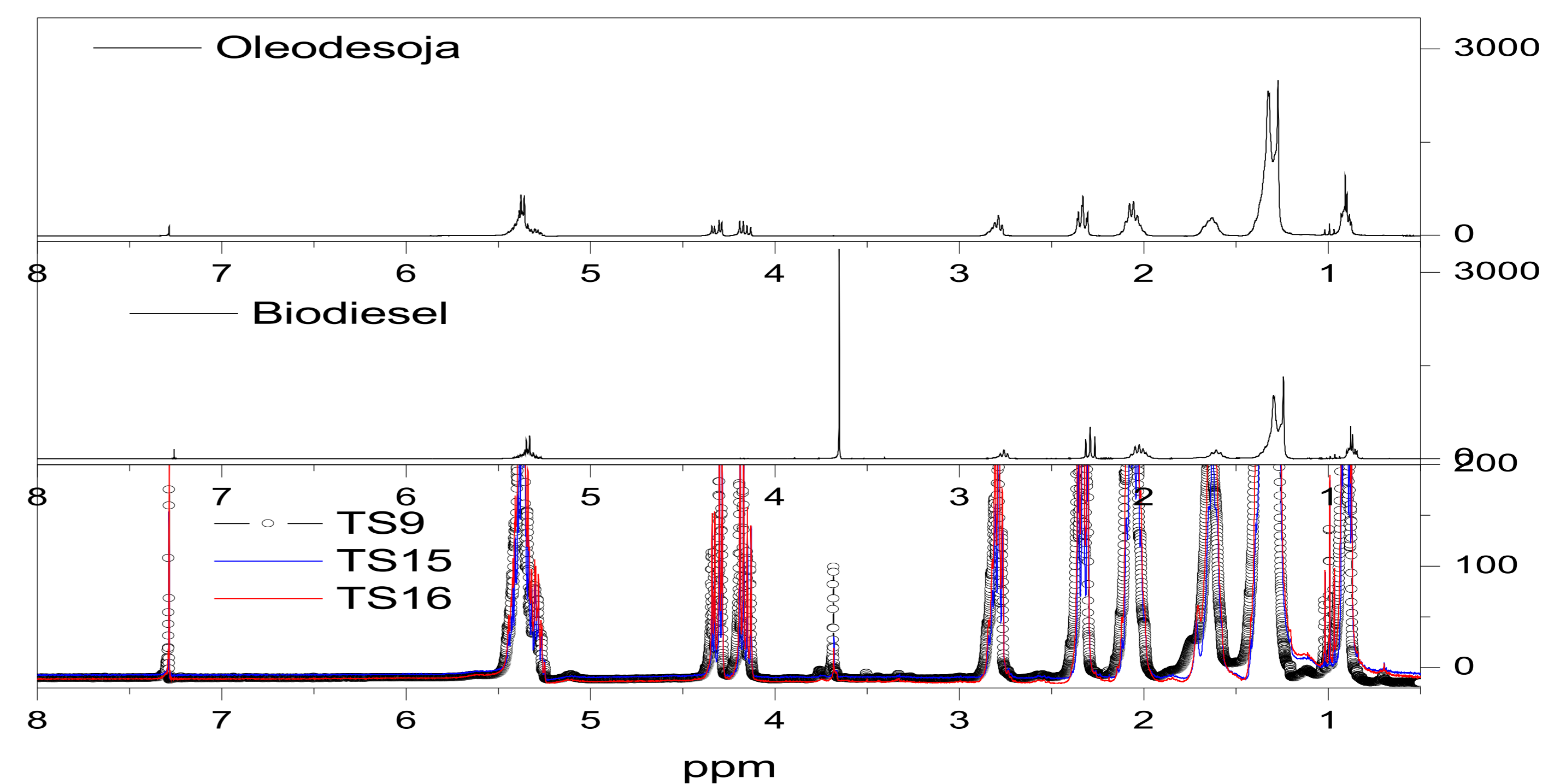


Figura 2 - Espectros de RMN ¹H do óleo de soja, do biodiesel e resultados da mistura de óleo refinado/Éster para os catalisadores TS9, TS15 e TS16 realizadas sob pressão.

O rendimento de ésteres metílicos consiste na análise direta das áreas integradas das ressonâncias do espectro de RMN de hidrogênio do produto da reação, a partir da proporção relativa das áreas referentes aos hidrogênios do grupo metileno α-carboxila (D) e dos hidrogênios do grupo metóxi (I) (Figura 2). Os hidrogênios D participam tanto da molécula de triglicerídeo quanto da molécula de monoglicerídeo, de diglicerídeos e de ésteres metílicos correspondentes. Entretanto a ressonância relativa dos hidrogênios I é característica somente dos espectros com formação de ésteres metílicos. Assim a área dos hidrogênios D pode ser usada como fator de normalização na quantificação do produto após a reação de transesterificação.

Desta forma, a conversão em ésteres metílicos pode ser determinada pela razão dos valores de integração destes sinais, conforme a equação que segue: Rendimento (%) = 100xI/D

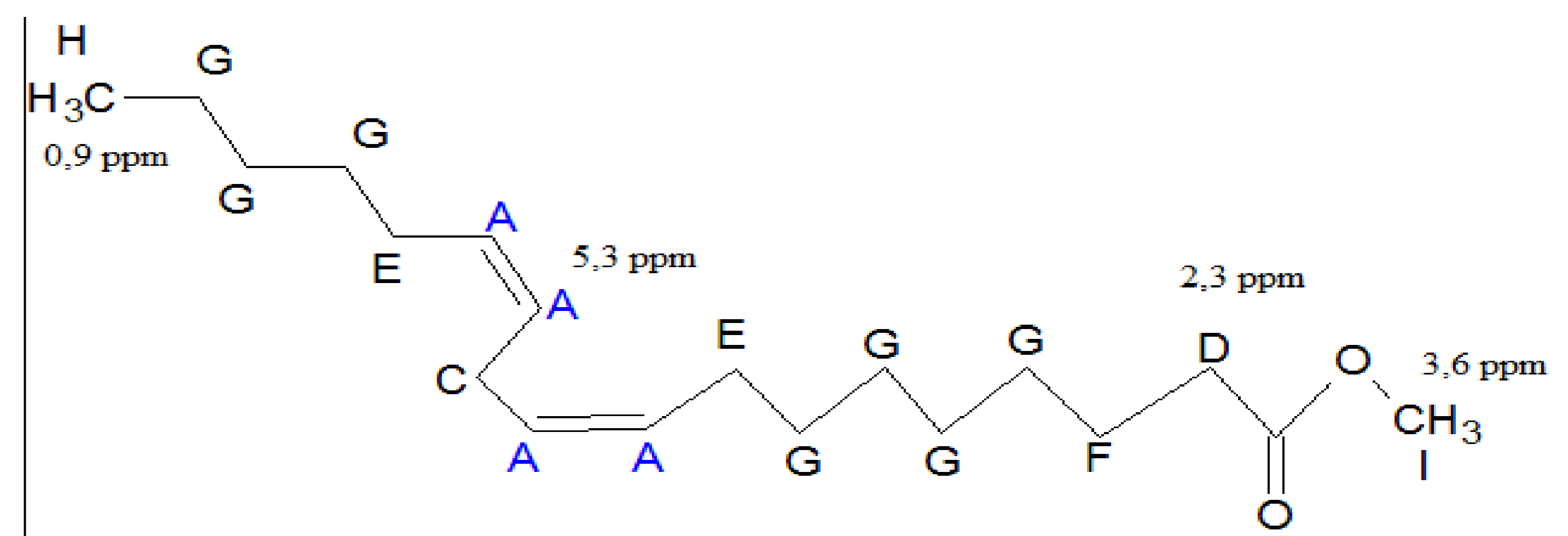


Figura 3 - Representação de uma molécula de éster metílico (biodiesel metílico).

A Tabela I apresenta as condições utilizadas nas reações de produção de biodiesel para várias amostras preparadas. Até o momento o máximo de conversão obtido foi da ordem de 3% sendo que se faz necessário otimizar as condições da reação para aumentar o rendimento da produção de biodiesel. Novas amostras devem ser sintetizadas.

Tabela 1 – Condições reacionais para os diferentes catalisadores estudados e % de conversão para a reação de transesterificação.

Catalisador	T (°C)	t (h)	Óleo	Catalisador (g)	MeOH (ml)	Óleo (g)	Cat/óleo % (m/m)	Razão Molar MeOH/óleo	% conversão
TS9	80	2	refin	0,1258	5,8	12,506	10	10:1	0
TS10	80	2	refin	0,1254	5,8	12,509	10	10:1	0
TS10	80	2	refin	0,1256	5,8	12,506	10	10:1	0
TS11	80	2	refin	0,1251	5,8	12,506	10	10:1	0
TS11	80	2	refin	0,1259	5,8	12,502	10	10:1	0
TS12	80	2	refin	0,1258	5,8	12,505	10	10:1	0
TS12	80	2	refin	0,1253	5,8	12,503	10	10:1	0
TS13	80	2:30	refin	0,1258	5,8	12,504	10	10:1	0
TS13	80	2	refin	0,1254	5,8	12,504	10	10:1	0
TS14	80	2	refin	0,1254	5,8	12,502	10	10:1	0
TS14	80	2	refin	0,1254	5,8	12,504	10	10:1	0
TS15	80	2	refin	0,1254	5,8	12,503	10	10:1	0
TS15	80	2	refin	0,1256	5,8	12,508	10	10:1	0
TS16	80	2	refin	0,1257	5,8	12,501	10	10:1	0
TS16	80	2	refin	0,1253	5,8	12,505	10	10:1	0

Experimentos realizados com pressão:

TS9	148	2	refin	0,1651	20,97	16,601	10	30:1	3
TS15	131-152	2	refin	0,1649	20,97	16,604	10	30:1	0
TS16	152	2	refin	0,1656	20,97	16,587	10	30:1	0

5. CONCLUSÕES

No presente trabalho foram preparadas amostras a base de óxido de bismuto. Estas amostras foram testadas frente à reação de transesterificação. Uma das amostras apresentou um rendimento baixo para a produção de biodiesel as demais não foram ativas para a produção de biodiesel.