

# Produção de Biodiesel a Partir da Esterificação de Borra Ácida com Catalisadores Ácidos

Ana B. do A. Cotrim (IC), Maria G. L. da Silva (IC), Joina A. da S. de Souza (IC), Flávia C. G. de Mattos (IC), Libna A. P. Santos (IC), Claudinei F. de Oliveira (PG), Grace F. Ghesti (PG), Julio L. de Macedo (PQ)\*, José A. Dias (PQ), Sílvia C. L. Dias (PQ)\*

Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília-DF, e-mail: [jlmacedo@gmail.com](mailto:jlmacedo@gmail.com) e [scdias@unb.br](mailto:scdias@unb.br).

Palavras Chave: Biodiesel, esterificação, borra ácida, ácido oléico, etanol, heteropoliácidos.

## Introdução

Biocombustíveis derivados de fontes renováveis têm se tornado cada vez mais atraentes devido a seus benefícios ambientais.<sup>1</sup> Refinarias de óleos vegetais geram um subproduto barato, conhecido como borra ácida, rico em ácidos graxos.<sup>2</sup> Neste trabalho, serão discutidos testes reacionais realizados com catalisadores homogêneos e heterogêneos utilizando a esterificação do ácido oléico com etanol como reação modelo.

## Resultados e Discussão

As reações de esterificação foram realizadas em reator de batelada a 100 °C por 4 h, utilizando-se 10 % m/m de catalisador. Os materiais utilizados, com exceção do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, foram ativados a 200 °C. A quantidade de etanol variou de forma a obterem-se razões molares de ácido oléico para etanol de 1:1, 1:3 e 1:6. As medidas de rendimento foram feitas utilizando-se CG-FID.

Os resultados obtidos com os heteropoliácidos (HPAs) H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (HPW) e H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (HPMo) mostraram que estes apresentam atividade catalítica correspondente à do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Tabela 1). No entanto, se considerarmos a densidade ácida destes materiais (a do HPW e HPMo são 1,04 e 1,64 mmol g<sup>-1</sup>, respectivamente, enquanto a do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é 20,39 mmol g<sup>-1</sup>), os HPAs apresentam atividade catalítica bem superior. Devido a sua solubilidade em solventes polares, os HPAs atuam como catalisadores homogêneos.

Nas reações com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> observou-se que a água gerada como subproduto da esterificação provocava uma separação de fases após o término da reação. Desse modo, a fase inferior da reação 1:6, contendo água, etanol e catalisador, foi reutilizada adicionando-se novas quantidades de reagentes. O resultado apresentou 100% de conversão e uma nova separação de fase.

As reações com HPW apresentaram um precipitado escuro. O material foi recuperado e o espectro de FTIR apresentou bandas características do ânion de Keggin. O catalisador recuperado de uma reação 1:6 foi purificado e ativado nas mesmas

condições do HPW inicial. O resultado mostrou uma conversão similar à do HPW inicial. A atividade dos HPAs também foi estudada suportando-se 20% em massa de HPW em ZrO<sub>2</sub> (20HPW/ZrO<sub>2</sub>). Nas mesmas condições reacionais, o material heterogêneo atinge 88% de conversão e 47% quando reutilizado. Esta queda de atividade pode estar relacionada à lixiviação do HPW.

**Tabela 1** Conversão de ácido oléico em oleato de etila obtido para os heteropoliácidos e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Amostras	Razão molar ácido oléico:etanol	Rendimento do éster (% m/m)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1:1	83
	1:3	98
	1:6	100
	1:6 - R <sup>a</sup>	100
HPW	1:1	82
	1:3	92
	1:6	93
	1:6 - R <sup>a</sup>	95
HPMo	1:1	88
	1:3	100
	1:6	99
20HPW/ZrO <sub>2</sub>	1:6	88
	1:6 - R <sup>a</sup>	47

<sup>a</sup>Reutilização do catalisador.

## Conclusões

O resultado dos testes catalíticos mostrou ótimos resultados com os HPAs (homogêneos e heterogêneos), onde se obteve valores de conversão similares ao do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em diversas razões molares estudadas. A esterificação de ácidos graxos é uma alternativa atraente para obtenção de biodiesel. Não só pelo emprego de catalisadores ácidos, mas também pela menor geração de resíduo, visto que o subproduto da reação é água.

## Agradecimentos

MCT/CNPq, FINATEC, FINEP-CTPetro e UnB-IQ.

<sup>1</sup> Ma, F.; Hanna, M. A., *Bioresource Technol.* **1999**, 70, 1.

*Sociedade Brasileira de Química (SBQ)*

<sup>2</sup> Haas, M. J.; Scott, K. M.; Alleman, T. L.; McCormick, R. L.,  
*Energy Fuels* **2001**, *15*, 1207.