

# MONITORAMENTO EX SITU DA SÍNTESE DE BIODIESEL POR CATÁLISE HETEROGÊNEA EMPREGANDO RMN

Palavras-Chave: RMN, biodiesel, cinética

Autores(as):

JULIA SILVA SOUZA, IQ – UNICAMP

CASSIA CHIARI, IQ – UNICAMP

JOÃO PEDRO BRUSSOLO DA SILVA, IQ - UNICAMP

Prof. Dr. CLÁUDIO FRANCISCO TORMENA, IQ – UNICAMP

## INTRODUÇÃO:

O biodiesel é um biocombustível derivado de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, que pode ser obtido a partir da reação de transesterificação entre óleo e álcool por meio da catálise homogênea ou heterogênea.<sup>1</sup> Atualmente o biodiesel representa 2% do PIB brasileiro onde 70% da produção nacional é proveniente do óleo de soja, e diversas pesquisas têm sido desenvolvidas ao redor do mundo para aprimorar sua produção em questões como custo, rendimento e pureza.<sup>2,3</sup> Uma das principais problemáticas está relacionada com a catálise homogênea, que é utilizada majoritariamente na indústria, porém apresenta um aumento de custo na produção devido à dificuldade de separar o catalisador do produto.

Esse projeto tem como objetivo estudar a eficiência de um catalisador heterogêneo composto por óxido de cálcio derivado de cascas de ovos de galinha na formação de biodiesel, aplicando metanol e óleo de soja como reagentes de partida e utilizando a técnica de monitoramento *ex situ* por Ressonância Magnética Nuclear (RMN). A reação de transesterificação do óleo de soja pode ser observada na Figura 1 abaixo.

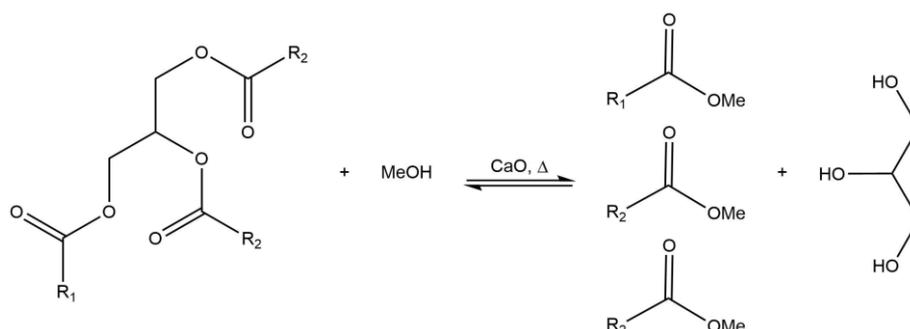
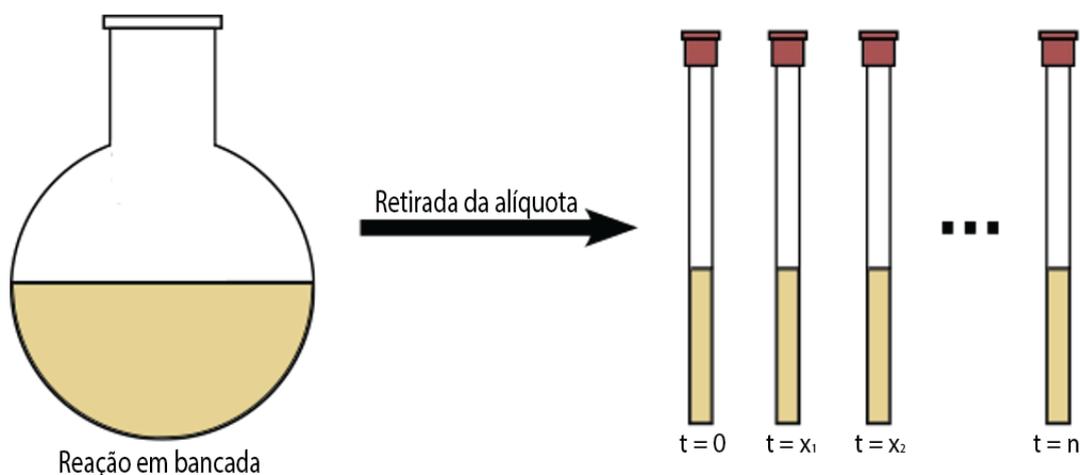


Figura 1. Reação de transesterificação do óleo de soja para a formação de biodiesel.

## METODOLOGIA:

Para a produção do catalisador, inicialmente foram coletadas cascas de ovos de galinhas provenientes de descarte residencial devidamente lavadas com água corrente seguida de água destilada. Em seguida, as cascas foram secas em estufa a aproximadamente 150°C, trituradas utilizando um moinho de facas e calcinadas a 900°C por 3 horas em uma mufla. Ao final, o pó obtido foi submetido a um processo de hidratação por refluxo a 60°C, seguido de desidratação em estufa e uma segunda calcinação nas mesmas condições citadas anteriormente, chegando ao óxido de cálcio final.<sup>4</sup>

Com o catalisador pronto, seguiu-se então para a realização da reação utilizando a proporção óleo:metanol de 1:12, 2,5% (m/m) de catalisador e temperatura de aproximadamente 60°C. A reação foi deixada sob agitação constante e, para traçar o perfil cinético, foram retiradas alíquotas de 350 µL de 30 em 30 minutos e transferidas para um microtubo, sendo centrifugadas em seguida para separar o óxido de cálcio e interromper a reação. Após o final da reação, foram preparadas amostras de cada alíquota em tubos próprios para RMN de 5mm de diâmetro utilizando 600 µL de  $\text{CDCl}_3$  como solvente e 1,3,5-trimetoxibenzeno como padrão interno para a quantificação do biodiesel (Figura 2).<sup>5,6</sup>

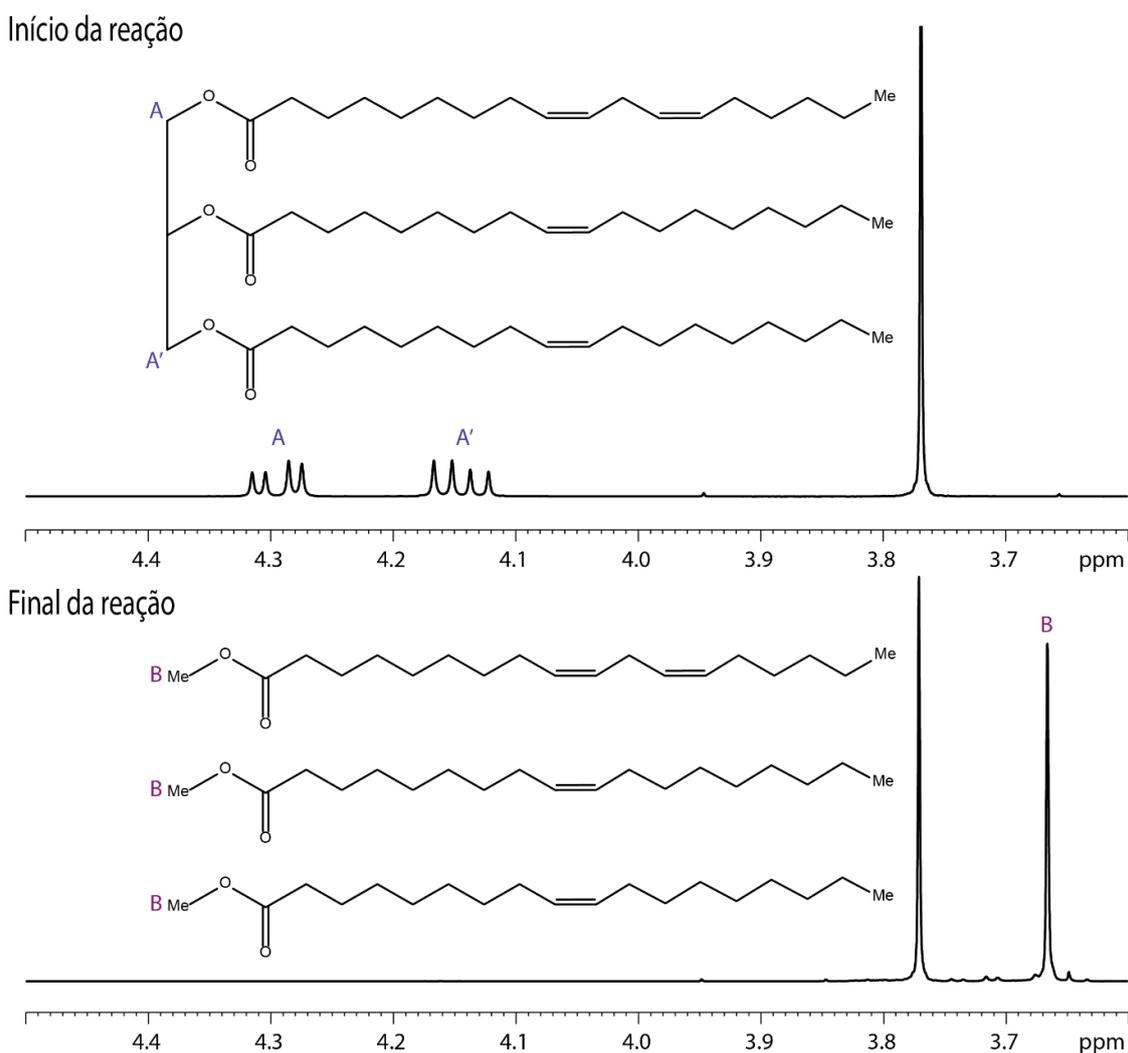


**Figura 2.** Esquema de retirada de alíquotas para monitoramento *ex situ* por RMN.

As análises foram realizadas utilizando a sequência de pulso zg no equipamento Bruker Avance III de 400 MHz ( $^1\text{H}$ ) disponível no Laboratório Institucional de RMN do Instituto de Química (LIRMN/UNICAMP). Os cálculos de quantificação foram feitos seguindo as recomendações fornecidas pela Sigma Aldrich.<sup>7</sup>

## RESULTADOS E DISCUSSÃO:

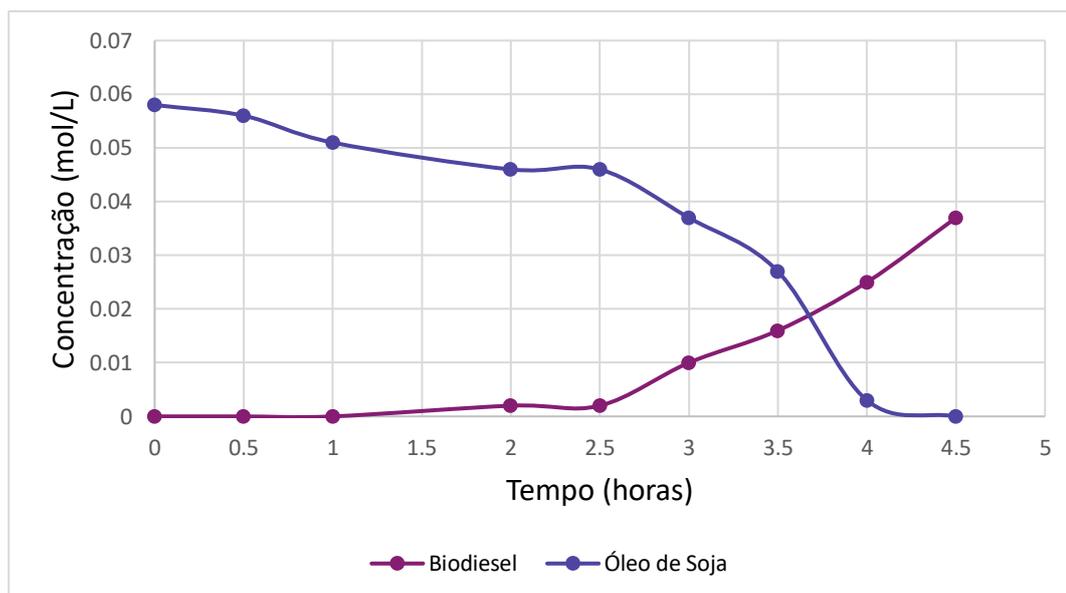
A partir dos espectros obtidos, foi feita a caracterização dos sinais apresentados aos seus respectivos hidrogênios na molécula para conseguir identificar a formação do produto. Como pode ser observado na Figura 3, na região entre 3,6 e 4,5 ppm encontramos a principal diferença entre o óleo de soja e o biodiesel que confirma a ocorrência da reação com o desaparecimento dos sinais referentes aos carbonos *alfa* do triglicerídeo (4,10 a 4,35 ppm) e o surgimento de um sinal referente à entrada do grupo metóxi (aprox. 3,66 ppm), evidenciando a formação do éster característico do biodiesel.



**Figura 3.** Espectros do início e final da reação de transesterificação do óleo de soja com metanol para formação de biodiesel, utilizando cascas de ovo como catalisador.

Com a caracterização completa e utilizando os valores encontrados após os cálculos de quantificação, foi traçado o perfil cinético da reação encontrando-se um tempo reacional de 4 horas e 30 minutos para o consumo total do óleo de soja e um rendimento calculado de

aproximadamente 56%, chegando a uma concentração final de biodiesel de 0,037 mol/L como pode ser observado no Gráfico 1 abaixo.



**Gráfico 1.** Perfil cinético da reação de transesterificação do óleo de soja para síntese de biodiesel, utilizando 2,5% de óxido de cálcio obtido a partir de cascas de ovos de galinha como catalisador. O ponto 4 da reação foi retirado do gráfico pois a alíquota correspondente foi comprometida e não pode ser utilizada.

Percebe-se que por quase 1 hora não é observada atividade catalítica na reação, que pode ser explicado pois nesse período o pH da reação encontra-se próximo de 7 e, para essa reação, o sistema precisa estar básico para a ocorrência da transesterificação. Essa observação foi confirmada medindo o pH da reação no início e no final utilizando fitas de medição, que confirmaram que o pH se encontrava em 11 ao final da síntese. Além disso, percebe-se um consumo de óleo desproporcional à formação de biodiesel entre 1 e 2 horas de reação, indicando uma possível formação de subprodutos. Por fim, entre 4,0 e 4,5 horas ocorre o consumo total do óleo de soja chegando ao final da reação.

## CONCLUSÕES:

Assim, conclui-se que o catalisador obtido a partir das cascas de ovo é uma alternativa promissora à catálise básica heterogênea, apresentando reatividade consideravelmente boa além de ser fácil de ser produzido e necessitar de matéria-prima barata. Espera-se que com o desenvolvimento de novos estudos acerca desse tema seja possível encontrar as condições ideais para aumentar o rendimento da reação e, posteriormente, aplicar esse catalisador alternativo em escala industrial.

## BIBLIOGRAFIA

1. Jayakumar, M. *et al.* Heterogeneous base catalysts: Synthesis and application for biodiesel production – A review. *Bioresource Technology*, v. 331, p. 1-12, jul. 2021. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2021.125054>.
2. Tome, M. A. A.. Brasil é o segundo maior produtor de biodiesel do planeta. *Canal Bioenergia*, 2019. Disponível em: <https://www.canalbioenergia.com.br/brasil-e-o-segundo-maior-produtor-de-biodiesel-do-planeta/>. Acesso em: 19 julho 2024.
3. Vedana, J. C. S.. Biodiesel agregou R\$ 30,8 bilhões à economia brasileira em 2021. *BiodieselBR*, 2022. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/info/biodiesel-agregou-r-30-8-bilhoes-a-economia-brasileira-em-2021-230322>. Acesso em: 19 julho 2024.
4. Goli, J.; Sahu, O. Development of heterogeneous alkali catalyst from waste chicken eggshell for biodiesel production. *Renewable Energy*, v. 128, p. 142–154, dez. 2018. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2018.05.048>.
5. Morgenstern, M., et al. Determination of the kinetics of biodiesel production using proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (<sup>1</sup>H NMR). *Energy and Fuels*, v. 20, n. 4, p. 1350–1353, jul. 2006. <https://doi.org/10.1021/EF0503764>.
6. Erchamo, Y. S., et al. Improved biodiesel production from waste cooking oil with mixed methanol–ethanol using enhanced eggshell-derived CaO nano-catalyst. *Scientific Reports*, v. 11, mar. 2021. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-86062-z>.
7. Sigma-Aldrich. *Quantitative NMR - Technical Details and TraceCERT® Certified Reference Materials*, 2017.