



PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE RESÍDUOS SÓLIDOS DE ESGOTO VIA CATÁLISE ÁCIDA COM Al SBA- 15.

Francisco Gustavo Hayala Silveira Pinto¹, Márcio Cleivo de Moraes Souza², Hilquias Sabino Barros³, Anne Gabriella Dias Santos⁴

gustavo_sk13@hotmail.com¹ Curso de Graduação em Química, Faculdade de Ciências Exatas e Naturais (FANAT), Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN)^{2:3} Departamento de Química (DG)/Mestrado em Ciências Naturais (PPGCN), Faculdade de Ciências Exatas e Naturais (FANAT), Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN)⁴

Abstract

For this work was carried out a study on what method would be most suitable for extraction of lipid present sewage sludge materials and reactions transesterifications situ using sludge as the catalyst sulfuric acid and Al / SBA-15. For measures carried out caracterizações TG and DTG, x-ray diffraction (XRD) reactions were performed with different reaction times in order to compare what the best. Results for sludge biodiesel production with sulfuric acid were quite satisfactory, since for the Al / SBA-15 more studies will be conducted in order to find the best conditions.

Keywords: Sewage Sludge, Transesterification, Catalyst, biodiesels

Introdução

Que os combustíveis fósseis são os mais utilizados para produção de energia para automóveis, isso todos já sabem, porém, só que junto a essa energia produzida vem as consequências, que são as emissões de gases poluentes que acabam por degradar o ambiente em que vivemos (BARROS, 2013). Outra limitação pelo uso dessa fonte de energia é o fato dela ser

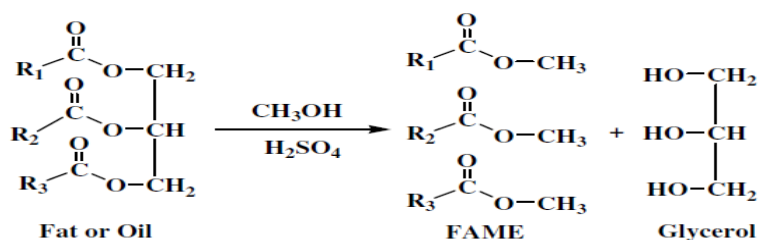
limitada, pois a mesma não é renovável, daí a preocupação de se achar meios viáveis de se produzir energia sem que aja uma degradação do ambiente em que vivemos e que essa mesma fonte de energia seja renovável.

A produção de biodiesel no Brasil é derivada majoritariamente da soja, sendo que, o emprego desta matéria prima corresponde a 70 – 85% do custo total da produção de biodiesel. Esse custo tem influenciado diretamente no valor comercial do biodiesel que no Brasil, seu crescimento tem ocorrido de forma lenta. No ano de 2005, foi promulgada a obrigatoriedade da adição de 2% e permitiu a adição de 5% deste biocombustível ao diesel de petróleo. Em 2010, foi que se obrigou a adição dos 5% e somente em 2014 esta adição passou para os 7%. Em 9 anos, houve o incentivo de implementar apenas 6% de biodiesel, dificuldade esta impulsionada por vários motivos, dentre eles o alto custo na sua produção (BARROS, 2015).

Visando encontrar uma forma de se produzir biocombustíveis que sejam economicamente mais viáveis as pesquisas partiram em busca de novas matérias primas para produção de biodiesel. O lodo encontrado nas estações de tratamento dos esgotos, surgem como uma boa alternativa, pois apresentam cerca de 20% de óleos e graxas residuais (OGRs) (OLIVEIRA, 2014). O lodo também é de fácil acesso e seria um destino adequado dado a esse tipo de material visto que ele será descartado. Dependendo da fonte, e da forma que se foi utilizado o lodo obtido a partir do tratamento de águas de esgoto podem obter composições variáveis, assim o mesmo se apresenta como matéria prima rica em compostos orgânicos. (FERNANDES, 2010). Fernandes ainda diz que cerca de 70% a 80% dos compostos sólidos encontrados no lodo são materiais orgânicos, nos quais podem ser inclusos óleos e graxas.

Um dos principais entraves enfrentados na expansão e produção de biodiesel no Brasil, esta relacionado, diretamente, com o seu custo final, ocasionado pela matéria prima utilizada ou pelo processo empregado na sua produção. Como forma de reduzir seu custo, uma série de esforços tem sido realizada, sendo que a transesterificação *in situ* aparece como um modelo de simplificação do processo de síntese do biodiesel pelo fato de descartar uma das etapas do processo (a extração do óleo), o que resulta em redução significativa no custo final do biodiesel. (KARGBO, 2010; MONDALA et al., 2009; POKOO-AIKINS et al., 2010). A figura a seguir demonstra o mecanismo da reação.

FIGURA 1. Mecanismo de reação de transesterificação de biodiesel.



FONTE (MONDALA et al., 2009)

Novos catalisadores estão sendo desenvolvidos com a finalidade de se melhorar os rendimentos envolvidos nas reações de biodiesel e dentre esses materiais catalíticos esta o SBA-15, da família SBA, os mesmo ainda apresentam a possibilidade de se inserir heteroatomas em sua estrutura (SANTOS, 2013). O sólido SBA-15 é um material sintetizado na forma sílica. Portanto, são de uso limitado para aplicações catalíticas devido à falta de sítios ativos, os quais

podem ser gerados pela introdução de heteroátomo na estrutura (FIGUEIROA et al, 2012,; OLIVEIRA, 2014). O método de ajuste de pH, tem-se apresentado bastante eficaz quando se trata da inserção de heteroátomos, como o alumínio, em materiais de sílica mesoporosa num meio fortemente ácido e com um elevado teor de alumínio na rede (OLIVEIRA, 2014, p.2). Entretanto, a incorporação de alumínio em sílicas mesoporosas não é tão simples. O principal problema para a obtenção da SBA-15 contendo alumínio é que a síntese ocorre em pH baixo, de aproximadamente 1, em que o alumínio encontra-se somente na sua forma catiônica (Al^{3+}), e assim, não pode ser inserido efetivamente na estrutura da SBA-15. De uma maneira geral, a fácil dissociação das ligações Al-O-Si sob condição hidrotérmica ácida e a diferença entre as taxas de hidrólise do silício e alumínio, torna a inserção deste ainda mais difícil. Várias abordagens tem sido adotadas para desvendar alguns desses problemas causados pela diferença de reatividade para hidrólise e condensação do silício e alumínio.

Este trabalho tem como finalidade aproveitar as características ácidas da Al/SBA-15 e utilizá-las para transesterificação in situ do lodo de esgoto e comparar os resultados obtidos com os resultados da transesterificação catalisado pelo ácido sulfúrico.

Metodologia

Obtenção e extração do material lipídico

A matéria prima foi coletada na estação de tratamento do baldo. Após isto houve a purificação dos resíduos, no qual o lodo foi desidratado em uma estufa a 110°C por 24 horas. Foi utilizado diferentes métodos para extração do material lipídico. A citar:

- No método de extração a frio com hexano e etanol foram pesadas 100 gramas da amostra em um becker com 300mL de solvente(hexano ou etanol), em seguida foi posto pra agitar por 5 minutos e deixado em repouso por 24 horas a temperatura ambiente, a mistura passou por uma filtragem. Por fim o ML foi submetido a uma temperatura de 65°C, durante 24 horas, para eliminação de água e solventes ainda presentes no meio;
- No método Bligh&Dyer utilizou-se 50 gramas do lodo com as soluções dos solventes constituídas por 125mL de clorofórmio, 250mL de etanol e 50mL de água agitadas por 30 minutos;
- Para o método com hexano e auxilio da centrifuga Utilizou-se 10 gramas da amostra com 30 mL de hexano em um becker de 100 mL e deixou em agitação mecânica por 20 minutos. Após esse tempo deixou-se em repouso por 5 minutos e em seguida agitou-se por mais 5 minutos. Depois dessa primeira etapa, a amostra já homogeneizada no solvente foi acondicionada em tubos de ensaio e centrifugada por 5 minutos a uma rotação de 1300 rpm;
- Já no método com hexano e auxílio de banho ultrassom, colocou-se 3 gramas do lodo em um erlenmeyer, acrescida de 100 ml de hexano e submeteu-se essa mistura ao ultrassom por 120 minutos. Posteriormente, removeu-se o solvente com o rotaevaporador e em seguida realizou-se o mesmo processo de extração da água e solvente residual, descrito nos métodos citados anteriormente;

Síntese do AL/SBA-15

O Al/SBA-15 foi sintetizado utilizando comoreferência a patente desenvolvida por SANTOS,2014. O direcionador orgânico (P123) e misturado junto a solução com o pH definido

e deixado sob agitação por 2 horas a uma temperatura de 35°C a 40°C, em seguida é adicionado a fonte de silício (TEOS) e a fonte de alumínio (Pseudoboemita) então a mistura foi novamente mantida sob agitação a uma temperatura de 35°C a 40°C e então a mistura passa por um tratamento hidrotérmico, onde é levado a um autoclave e aquecido a 100°C por 48 horas. Por fim o material é seco e calcinado a 550°C por 6 horas e caracterizado. As sínteses foram realizadas no pH 2 e 3.

Transesterificação *in situ*

Para a reação de transesterificação *in situ* pegou-se o lodo seco e pesou-se 10 gramas, junto ao lodo foram adicionados 5% do H₂SO₄, 150mL de etanol e 50mL de hexano em seguida a mistura foi mantida sob agitação e aquecimento (70°C) por 4 horas. Por fim a mistura foi filtrada e posta na estufa a 70°C para remoção do solvente. Foram feitos testes iniciais na reação de transesterificação usando como catalisador o Al/SBA-15. Para isto foram pesadas 10 gramas do lodo, 0,5 gramas de Al/SBA-15 (5%), em seguida acrescida de 150 mL de etanol e 50mL de hexano, a mistura foi levada ao aquecimento de 70°C por 4 horas com agitação após resfriar a mistura foi filtrada e levada para estufa que estava a uma temperatura de 70°C, onde foi-se retirada o solvente presente no meio. A razão do catalisador usado foi 1/50 de Al, os Al/SBA-15 utilizados foram sintetizados em pHs de 2,0 e 3,0.

Após a extração foram feitas as análises de caracterização, por análises térmicas TG e DTG. Para isso, foi empregando um analisador térmico marca STA 449F3-Júpiter, com variação de temperatura de 30 a 600°C e razão de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera inerte de nitrogênio utilizando cadinho de alumina e aproximadamente 5 mg da amostra.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos para o lodo via transesterificação *in situ* com ácido sulfúrico estão apresentados na tabela.

Tabela 1: Percentual do material lipídico extraído do lodo úmido e seco

Amostra	Hexano	Etanol	Blig&Dyer	Hexano (centrifuga)	Hexano (ultrassom)
Úmido(g)	0,06	0,18	1,15	SE*	0,02
Seco(g)	SE*	1,73	4,95	0,50	3,44

SE*: Sem extração

Como pode ser visto o lodo apresenta um percentual considerável de Material lipídico (ML) e que pode ser utilizado como fonte de produção de bicomustíveis, é possível notar a partir da tabela 1 que os valores da conversão em bicomustíveis do lodo seco foram melhores do que para o lodo úmido, vale a pena chamar atenção também para o método Blig&Dyer, onde o mesmo apresenta os melhores resultados de conversão.

Na análise de TGA seguir (figura 3), é possível notar que para a MP_L houve uma perda de massa de aproximadamente 41% essa perda de massa é pequena se comparada com a do ML_L que é de aproximadamente 94%, vale lembrar que na matéria prima a mesma se encontra em estado sólido o que o mesmo possui em sua composição materiais que não são orgânicos, esses materiais não orgânicos não sofrem vaporização em temperaturas inferiores a 550°C. Porém a

MP_L sofre duas perdas de massa uma vai de 30°C até 120°C no qual SILVA, 2010 diz ser devido a presença de água residual e materiais de baixa massa molar e apresenta ainda uma outra perda de massa numa faixa de temperatura que vai de 220°C a 450°C na qual se atribui a vaporização dos materiais orgânicos (GARCIA et al., 2007, GOMES, 2013.)

Já o ML_L apresenta apenas uma perda de massa, onde acredita-se que seja apenas devido a presença de compostos orgânicos já que a faixa onde essa perda ocorre é de 220°C a 450°C.

Figura 3 e 4. TG e DTG para o material lipídico do lodo (ML_L) e para a da matéria prima do lodo (MP_L)

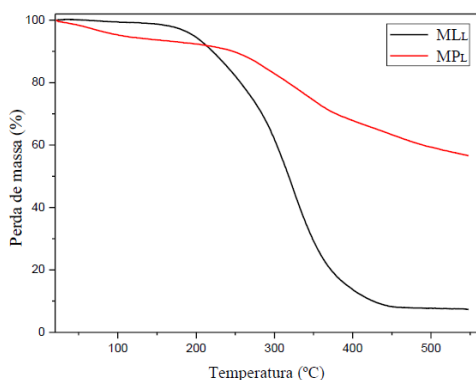


Figura 3. TG do ML_L e MP_L

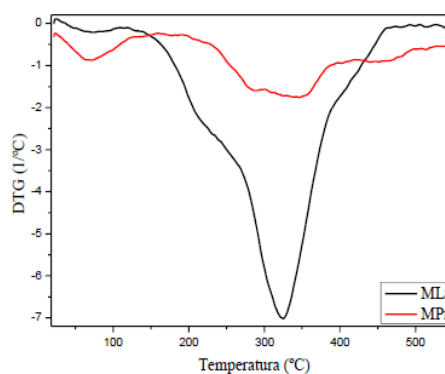


figura 4. DTG o ML_L e MP_L

No gráfico da DTG é possível ver melhor essas perdas de massa, onde podemos atribuir o primeiro evento a perda de água residual presente nas amostras. A presença de material lipídico se evidencia pela presença do segundo e quarto evento, que se apresentam como ombros do terceiro evento, o terceiro evento pode ser considerado como o principal evento de degradação.

A tabela 3 a seguir deixa clara as temperaturas em que ocorrem as perdas de massa residual.

Tabela 3. Dados termogravimétricos do MP_L e ML_L

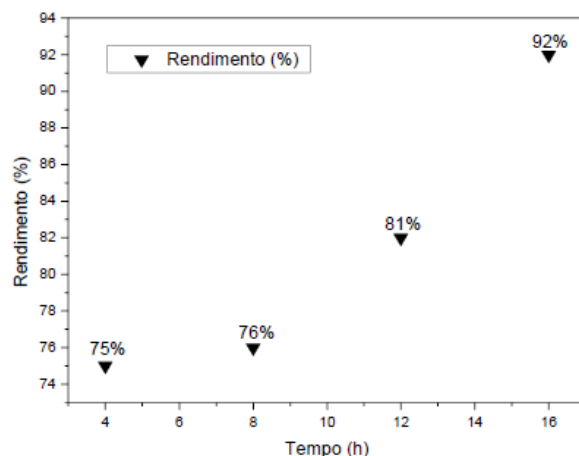
AMOSTRAS	EVENTOS	T(°C)	Tmáx(°C)	PERDA DE MASSA(%)	MASSA RESIDUAL
	1	24 – 158	71	6,6	58,74
	2	185 – 299	289	10,88	
	3	299 – 421	346	16,86	
	4	421 – 506	451	6,95	
	1	27 – 121	76	0,77	8,09
	2	121 – 269	269	23,49	
	3	268 – 388	324	59,70	
	4	388 – 426	462	7,95	

Os dados da tabela mostram que entre as temperaturas de 121 a 426 °C, na amostra do ML_L, ocorrem os eventos de maior perda de massa, com aproximadamente 91% de ML distintos e 8% de massa residual. As perdas de massa mais significante da MP_L ocorrem

entre as temperaturas de 185 a 506, com um percentual de aproximadamente 41% de ML distintos e 58% de massa residual.

Para a síntese do biodiesel foram realizadas transesterificações *in situ* com diferentes tempos de reações, pois a matéria prima apresentava características (alta viscosidade, elevada acidez e elevada quantidade de ácidos graxos livres), que diminuíam as velocidades das reações. Os tempos das reações foram de 4, 8, 12 e 16 horas e as reações foram catalisadas pelo H_2SO_4 . A figura 5 mostra os valores em rendimento obtido para cada conversão.

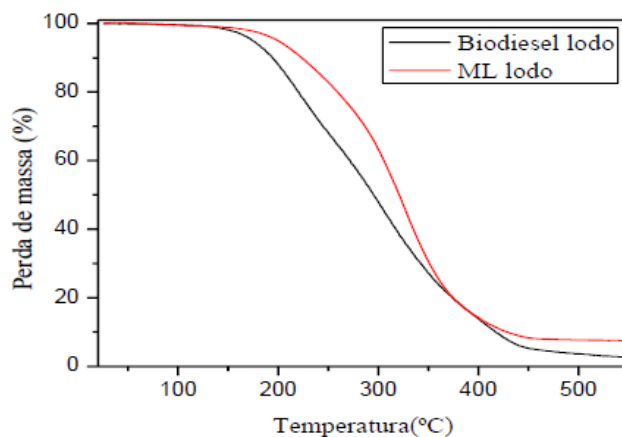
Figura 5. Rendimento do biodiesel em função do tempo de reação.



Os resultados nos mostram que a medida que aumentamos o tempo de reação/extração, aumenta-se o rendimento do ML/biodiesel. O tempo de extração que envolveu maior rendimento foi o de 16 horas, a 65°C. Os valores obtidos condizem com os que foram apresentados por Mondala et al., (2009) onde o mesmo analisou a influência da concentração do catalisador, proporções do álcool e a temperatura.

Com o intuito de se analisar as perdas de massas envolvidas no biodiesel do lodo foi realizada uma TG para o mesmo e comparada com a TG do ML. A figura 6 faz a comparação.

Figura 6. Curva de TG do biodiesel e do lodo.



Analisando as curvas de TG percebe-se que a temperatura de volatilização máxima, é menor no biodiesel do que no ML, isso é possível a volatilização dos materiais ocorre em

temperaturas menores, o que nos indica ser de compostos com menor massa molar no biodiesel do que os presentes do ML.

Nas figuras a seguir é apresentado as análises de difração de raio-x (DRX), para os catalisadores Al/SBA-15 em dois pHs de síntese

Figura 7 e 8. Difratomogramas de raio-x do Al/SBA-15

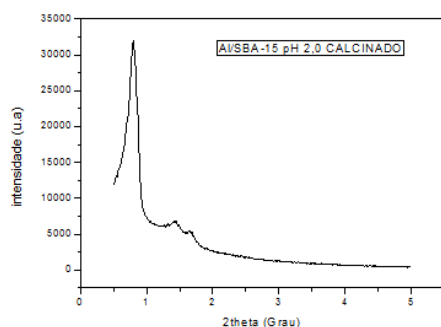


Figura 7. Al/SBA-15 pH 2,0

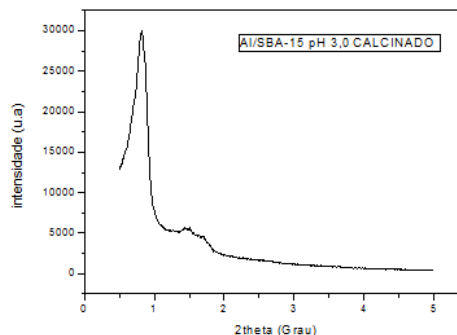


figura 8. Al/SBA-15 pH 3,0

A partir dos DRX é possível visualizar que o método utilizado para a síntese do catalisador se apresentou eficaz, para ambos os catalisadores foram apresentados os picos característicos citados por Zhao e seus colaboradores (1998), confirmando assim que sua estrutura cristalina foi formada, no que desrespeita a porcentagem inserida de Al no SBA-15, para o Al/SBA-15 pH 2,0 a porcentagem foi de 10,99% e para o Al/SBA-15 pH 3,0 foi de 11,24% . Para as reações de transesterificações envolvendo o Al/SBA-15 como catalisador houve uma baixa conversão, menor do que 20%, mostrando que nas condições testadas inicialmente que as conversões não foram satisfatórias, mostrando a necessidade em se otimizar as demais condições de síntese, como razão molar de álcool , tempo reacional e porcentagem de catalisador.

Conclusões

Os resultados obtidos para a conversão do lodo para o biodiesel usando a ácido sulfúrico como catalisador foi satisfatório, e que os procedimento de transesterificação utilizando catalise ácida pode ser realizado com sucesso, a confirmação pode ser feita pelas análises de TG e DTG dos materiais. Para a transesterificação feita via catálise do Al/SBA-15 mais testes irão ser feitos para um melhor estudo sobre o comportamento do mesmo.

Agradecimentos

Agradecer ao Laboratório de Catálise Ambiente e Materiais (LACAM) por todo o suporte dos materiais e dos reagentes utilizados para essa pesquisa, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro e aos demais colegas envolvidos nesta pesquisa.

Referências Bibliográficas

BARROS, H.S.; MAIA, C.E.M. ; SOUZA, L.Z. **Extração do óleo presente na espuma de esgoto para uso na produção de biodiesel.** Revista Química: Ciência, Tecnologia e Sociedade. v. 2, 2013. p. 42-48.

BARROS, H.S. **Uso de resíduos sólidos de uma estação de tratamento do esgoto-ete, para a produção de biodiesel via catalise acida *in situ***. 2015. P.110 Dissertação- Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.

COSTA NETO, P.R.; ROSSI, L.F.S. **Produção de biocombustível alternativo ao óleodiesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras**. Química Nova.v.23. n. 4. 2000. p. 531-537.

FERNANDES, J. O. **Estudos de melhorias do processo de aproveitamento de resíduos do tratamento de esgotos sanitários para geração de biocombustíveis**. 2010, p.50. Monografia – Universidade Federal do Ceará.

FIGUEIROA, D. S.; SANTOS, J. O. P. N.; MEDEIROS, C. D.; SOUSA, B. V. **diferentes rotas de síntese destinadas a obtenção de peneiras moleculares do tipo Al-SBA-15**. 56ºcongresso Brasileiro de Cerâmica. 2012. P. 686-695 .

GARCIA, C.C.; FRANCO, P.I.B.M.; ZUPPA, T.O.; ANTONIOSI FILHO, N.R.; LELES, M.I.G. **Thermal stability studies of some cerrado plant oils**. Journal Termal Analysis Calorimetry.vol. 87. 2007. p. 645-648.

GOMES, A.F. **Extração e caracterização do material lipídico e biodiesel microalgal proveniente da *Monoraphidium sp.*** Dissertação (Mestrado de Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN. Natal. 2013.

KARGBO, D.M. **Biodiesel productionfrom municipal sewagesludges**. Energy & Fuels. v. 24. 2010. p. 2791-2794.

MONDALA, A.; LIANG, K.; TOGHIANI, H.; HERNANDEZ, R.; FRENCH, T.**Biodiesel prodction by in situ transesterication of municipal primary and secondary sludges**. Revista Bioresource Technology. 100, 2009. p. 1203-1210.

OLIVEIRA, M. S. M.; BIESEK, L.; PERGHER, S. B. C.; **Estudo dasíntese e caracterização de uma Al/SBA-15 através do método de ajuste de pH**. X Encontro Brasileiro sobre Adsorção. 2014 p. 1-7

POKOO-AIKINS, G.; HEATH, A.; MENTZER, R.A.; MANNAN, M.S.; ROGERS, W.J.; EL-HALWGI, M.M.A **multi-criteria approach to screening alternatives for converting sewage sludge to biodiesel**. Journal of Loss Prevention in the Process Industries. v.23, 2010. p. 412-420.

ZHAO, D.; SUN, J.; LI, Q.; STUCKY, G. D. **Morphological Control of Highly OrderedMesoporous Silica SBA-15**.American Chemical society published. 2000.Pag. 275-279
ZHAO, D. **Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica With Periodic 50 to 300 Angstrom pores**. Science, 1998. Pag. 548-552.

ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. D.; STUCKY, G. D. **Nonionic Triblock and Star iblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable,Mesoporous Silica Structures**. American Chemical society published. 1998. Pag. 6024-6036.