

## Substratos de resíduos vítreos dopados com óxido de estrôncio para aplicações biotecnológicas

### Vitreous waste substrates doped with strontium oxide for biotechnological applications

#### RESUMO

Matheus Belchior Ramires  
[matheusbelchior@hotmail.com](mailto:matheusbelchior@hotmail.com)  
Universidade Tecnológica  
Federal do Paraná, Toledo,  
Paraná, Brasil.

Rafael Admar Bini  
[rafaelbini@utfpr.edu.br](mailto:rafaelbini@utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica  
Federal do Paraná, Toledo,  
Paraná, Brasil.

Kelen M.F.R de Aguiar,  
Universidade Tecnológica  
Federal do Paraná, Toledo,  
Paraná, Brasil.

Ricardo Schneider  
Universidade Tecnológica  
Federal do Paraná, Toledo,  
Paraná, Brasil.

Guilherme F. Lenz  
Departamento de Química –  
Universidade Federal do Paraná –  
Setor Palotina.

Rodrigo Sequinel  
Departamento de Química –  
Universidade Federal do Paraná –  
Setor Palotina.

**Recebido:** 19 ago. 2019.

**Aprovado:** 01 out. 2019.

**Direito autoral:** Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



Uma grande problemática na síntese do biodiesel se refere às etapas dispendiosas de purificação necessárias após a transesterificação do óleo vegetal via catalisadores homogêneos ou heterogêneos em pó. O presente trabalho visa avaliar o processo de transesterificação/esterificação do óleo de soja e ácido oleico respectivamente, utilizando moldes a base de resíduos vítreos de soda lima dopados com 3% (m/m) de óxido de estrôncio. Para as amostras investigadas, utilizou-se metanol como solvente na razão molar ao óleo de 10:1. Para o biodiesel metílico de soja a transesterificação realizada com SrO em pó apresentou 100% de conversão de ésteres graxos, contudo três centrifugações de 10 minutos a 4000 rpm foram realizadas para a retirada do material disperso no biodiesel. Para o substrato vítreo dopado com SrO, picos discretos no cromatograma foram verificados, indicando uma conversão menor que 2% em ésteres graxos. Para a amostra de ácido oleico, obteve-se um teor de conversão de aproximadamente 10% a ésteres graxos. Esta baixa conversão está associada com uma pequena quantidade de SrO disponível na superfície do substrato, uma vez que, apenas o pó obteve elevada conversão. Entretanto, os substratos vítreos dopados apresentaram grande facilidade na remoção do catalisador do óleo.

**PALAVRAS-CHAVE:** Biodiesel. Catalisadores. Esterificação.

#### ABSTRACT

*A major problem in biodiesel synthesis refers to expensive purification steps required after vegetable oil transesterification using homogeneous/ heterogeneous powder catalysts. The present work aims to evaluate the process of transesterification/esterification of soybean oil and oleic acid respectively using molds based on soda lime residues doped with 3% (w/w) of strontium oxide. For the investigated samples, methanol was used as a 10: 1 oil molar ratio. For soybean methyl biodiesel, transesterification with SrO powder showed 100% conversion of fatty esters, however three centrifugations of 10 minutes at 4000 rpm were performed to remove the dispersed material in the biodiesel. In the case of SrO doped vitreous substrate, discrete peaks in the chromatogram were verified, indicating less than 2% of conversion in fatty esters. For the oleic acid sample, a conversion content of approximately 10% to fatty esters was obtained. This low conversion is associated with a small amount of SrO available on the substrate surface since only the powder obtained high conversion. However, the doped vitreous substrates showed facility to remove the catalyst from the oil.*

**KEYWORDS:** Biodiesel. Catalysts. Esterification.

## INTRODUÇÃO

É evidente que os recursos energéticos vêm aumentando e se desenvolvendo cada vez mais, e a demanda atual cresce continuamente. O transporte rodoviário é, no Brasil, o setor de maior crescimento de emissão de gases do efeito estufa devido ao uso de combustíveis fósseis, causa de diversos problemas ambientais. Por conta disso, se tem intensificado as pesquisas sobre diferentes fontes de energias que possam substituir aquelas usadas em grande escala atualmente, as chamadas energias renováveis. Dentre essas, destaca-se o biodiesel, sendo este uma boa alternativa para veículos baseados em motores a diesel.

O biodiesel é um grande aliado para a redução da intensidade do aquecimento global. Biodegradável e renovável, é capaz de promover o desenvolvimento econômico sustentável, reduzindo assim a dependência pelos combustíveis fósseis. De acordo com Camila M. Garcia (2006, p.11) a adição do biodiesel ao diesel é vantajosa quando comparado ao uso do diesel puro, pois o biodiesel apresenta redução na emissão de poluentes, biodegradabilidade, maior ponto de fulgor e maior lubrificidade do que o diesel mineral. No Brasil passou-se a valer desde o dia 03 de março de 2018 a lei nº 13.263/16, aprovada pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), tornando obrigatória a mistura de no mínimo 10% de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final (ANP, 2019).

O processo de síntese do biodiesel acontece pela transesterificação de óleos vegetais, onde um triglicerídeo reage com um álcool de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol, na presença de um catalisador para produzir ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol (FROEHNER, S.; JÚNIOR, L. p. 2016). A utilização de catalisadores homogêneos nessas reações envolve um maior número de etapas para a produção, elevando os custos e a geração de resíduos. Dessa forma, os catalisadores heterogêneos são amplamente usados para viabilizar o processo.

Dentre os diversos catalisadores heterogêneos utilizados industrialmente, destaca-se o óxido de estrôncio, devido sua baixa alcalinidade em comparação aos demais (XUEJUN, L.; HUAYANG, H.; YUJUN, W.; SHENLIN, Z. p.1108). No entanto, uma grande problemática tanto para os catalisadores homogêneos quanto para os heterogêneos na forma de pó se refere às etapas dispendiosas de purificação necessárias após a reação de transesterificação do óleo vegetal, o que aumenta ainda mais os custos do processo. Assim, este trabalho teve como objetivo utilizar vidro soda-lime reciclado como suporte poroso para materiais ativos, como o óxido de estrôncio, e utilizá-los para síntese de biodiesel.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização do presente trabalho utilizou-se vidro moído de origem de janela reciclada (< que 250 mesh); Nitrato de estrôncio anidro (99.99 Suprapur<sup>®</sup>. CAS 10042-76-9); Tetraborato dissódico decahidratado ( $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , Certipur<sup>®</sup> CAS 1303-96-4); Carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ , EMSURE<sup>®</sup> CAS 471-34-1); Óleo de soja comercial (Leve); Ácido Oleico (Synth).

A preparação dos substratos vítreos foi realizada preparando-se moldes circulares, de aproximadamente 0,75 cm de raio e 0,50 cm de altura, a partir de uma solução sólida com nitrato de estrôncio, carbonato de cálcio, bórax e o vidro com as composições desejadas de cada elemento. Essa solução sólida foi homogeneizada e, em seguida, os moldes foram calcinados a 800 °C por 1 hora, e resfriados lentamente a temperatura ambiente. Os substratos vítreos foram caracterizados por difração de raio X e microscopia eletrônica de varredura.

Para a síntese do biodiesel adicionou-se à um balão de fundo chato (500 mL) o óleo de soja (in natura) e metanol, na proporção de 10:1 (metanol:óleo), e aqueceu-se o material em banho-maria, sob agitação com o auxílio de uma barra magnética, até atingir a temperatura de 60 °C. Em seguida adicionou-se o catalisador específico para cada amostra, e a mistura reacional permaneceu 2 horas a 60 °C sob agitação.

Posteriormente, transferiu-se a mistura reacional para um funil de separação a fim de permitir a decantação e separação das fases, sendo a fase superior composta pelo biodiesel, e a fase inferior sendo uma mistura de glicerol, sabões, excesso de base e álcool. A fase inferior foi removida com uma proveta de 50 mL e o volume obtido foi anotado.

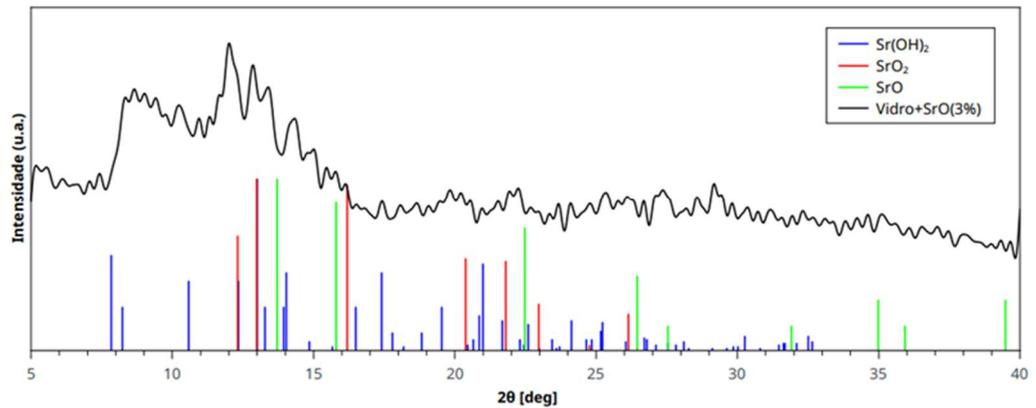
A lavagem do material foi realizada inicialmente com 50 mL de solução aquosa de ácido clorídrico a 0,5% (v/v) e, em seguida, com 50 mL de solução saturada de NaCl. Por fim, lavou-se com 50 mL de água destilada e confirmou-se a ausência de catalisador básico através da medida do pH da última água de lavagem, alcançando a neutralidade da mesma.

Para a remoção dos traços de umidade do biodiesel, este foi filtrado utilizando-se sulfato de sódio anidro e armazenado para análise posterior. Este aparece como um líquido límpido de coloração amarela. O procedimento descrito foi repetido utilizando-se o ácido oleico como reagente de partida, a fim de se comparar os resultados obtidos.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente os substratos vítreos foram testados com os agentes espumantes (foaming agents), como o carbonato de cálcio e bórax, para encontrar as melhores composições a fim de se obter resistência mecânica adequada para a operacionalidade laboratorial na síntese de biodiesel. As composições utilizadas no molde inicialmente foram de 10% de  $\text{CaCO}_3$  e 15% de bórax. As massas de nitrato de estrôncio foram ajustadas para se obter no molde final a composição de 3% de SrO. A Figura 1 mostra o difratograma da amostra de vidro com SrO. Pode-se observar a presença de picos referentes ao SrO conforme ficha #00-001-0886, contudo, também foram observados picos referentes a fase  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  (ficha #00-027-0847). O hidróxido de estrôncio pode ser formado via absorção de água da atmosfera, devido a sua propriedade higroscópica.

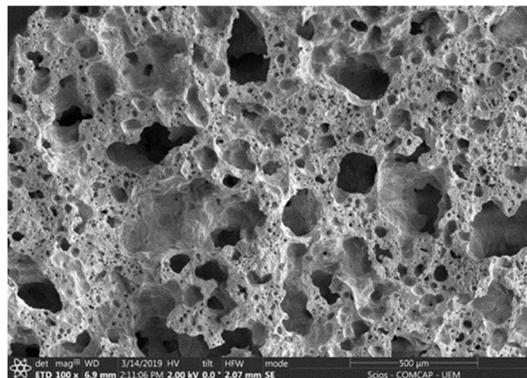
Figura 1 - Difratoograma da amostra do substrato vítreo dopado com SrO.



Fonte: Autor.

A Figura 2 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de varredura do substrato vítreo dopado com SrO, o qual pode-se observar uma grande quantidade de poros de diversos tamanhos. Mesmo com uma certa quantidade de poros, o molde final apresentou elevada resistência mecânica.

Figura 2 - Imagem de microscópio eletrônico de varredura do substrato vítreo dopado com SrO.

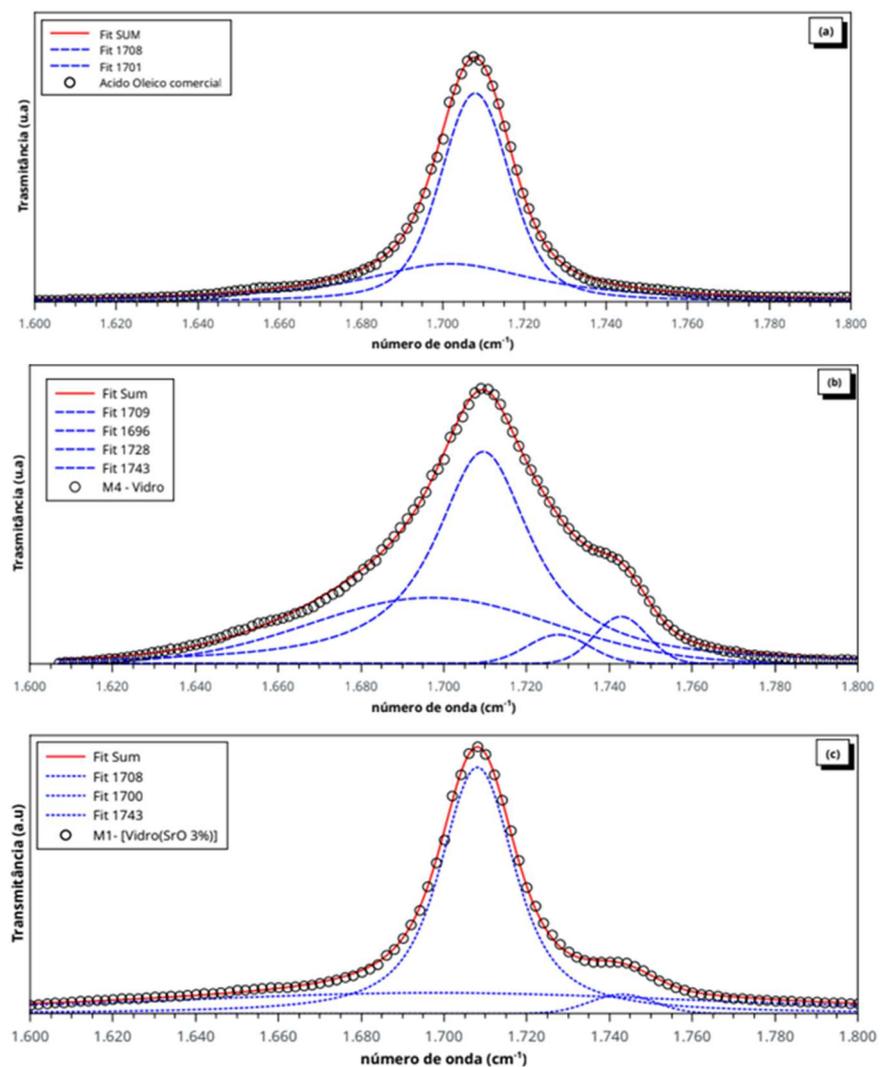


Fonte: Autor.

Para todos os testes de transesterificação dos óleos de soja e ácido oleico utilizou metanol como solvente na razão molar ao óleo de 10:1. A determinação do teor de ésteres graxos em biodiesel metílico de soja foi realizada via cromatografia gasosa, enquanto que para o ácido oleico utilizou-se o método tradicional de titulação com KOH. Para o biodiesel metílico de soja a transesterificação realizada do pó do SrO apresentou 100% de conversão teor de ésteres graxos, contudo três centrifugações de 10 minutos a 4000 rpm foram realizadas para retirar todo material disperso no biodiesel. Para o substrato vítreo dopado com SrO, picos discretos no cromatograma foram verificados, indicando uma conversão menor que 2% em ésteres graxos. Esta baixa conversão está associada à uma pequena quantidade de SrO disponível na superfície do substrato, uma vez que apenas o pó obteve elevada formação de ésteres graxos.

Para amostra de ácido oleico, obteve-se um teor de conversão de aproximadamente 10% a ésteres graxos. A Figura 3 apresenta espectros na região do infravermelho (transmitância vs número de onda) na faixa de 1800 a 1600  $\text{cm}^{-1}$ . A Figura 3(a) mostra o espectro para o ácido oleico comercial, enquanto os espectros 3(b) e 3(c) mostram o ácido oleico submetido aos substratos vítreos (branco) e dopado com estrôncio, respectivamente. As Figuras 3(a) e 3(b) mostram duas principais bandas, a primeira no número de onda na faixa de 1700  $\text{cm}^{-1}$  indica a presença do grupo R-COOH, enquanto aquela na faixa de 1743  $\text{cm}^{-1}$  indica a presença de grupo éster (R-COO-R). Verificou-se que apenas o substrato vítreo sem estrôncio já apresentou certa conversão para éster. Essa conversão pode ser devido a presença de óxido de cálcio formado pelo processo de calcinação, originado pela decomposição do agente espumante carbonato de cálcio.

Figura 3. Espectros de FTIR do ácido oleico comercial (a), da síntese de transesterificação na presença substrato vítreo (branco) (b) e substrato vítreo dopado com estrôncio (c).



Fonte: Autor.

## CONCLUSÃO

A partir do uso de agentes espumantes, o vidro soda-lime reciclado foi preparado em moldes porosos, o qual verificou-se que pode ser utilizado como material para suporte de outros materiais ativos, como o óxido de estrôncio, permitindo sua utilização em diversas aplicações. Os substratos dopados com óxido de estrôncio apresentaram baixa porcentagem de transesterificação para o óleo de soja comercial. Para o ácido oleico apenas o substrato vítreo com os agentes espumantes já apresentou atividade para a conversão de éster. Contudo, os substratos vítreos dopados apresentaram grande facilidade na remoção do catalisador do óleo.

Assim, este trabalho inicial abre duas novas perspectivas, melhor disponibilidade de SrO na superfície dos poros do molde, uma vez que o material na forma de pó apresentou elevada conversão; e um planejamento fatorial em óleos ácidos apenas com o substrato vítreo, tentando melhorar a porcentagem de conversão.

## REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). PERCENTUAL OBRIGATÓRIO DE BODIESEL PASSA PARA 10%. FEV, 2019. DISPONÍVEL EM:<[HTTP://WWW.ANP.GOV.BR/NOTICIAS/4333-PERCENTUAL-OBRIGATORIO-DE-BODIESEL-PASSA-PARA-10](http://www.anp.gov.br/noticias/4333-percentage-obrigatorio-de-biodiesel-passa-para-10)>. ACESSO EM: 10 JUN. 2019.

GARCIA, 2006. TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS. 2006. DISSERTAÇÃO DE MESTRADO –UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, INSTITUTO DE QUÍMICA, CAMPINAS, SP, 2006. DISPONÍVEL EM:<[HTTP://TAURUS.UNICAMP.BR/BITSTREAM/REPOSIP/249523/1/GARCIA\\_CAMILA MARTINS\\_M.PDF](http://taurus.unicamp.br/bitstream/reposip/249523/1/garcia_camila_martins_m.pdf)>. ACESSO EM: 05 JUN.2019.

XUEJUN; HUAYANG; YUJUN; SHENLIN, 2007. TRANSESTERIFICATION OF SOYBEAN OIL TO BODIESEL USING SRO AS A SOLID BASE CATALYST. 2007, V.8, N.7, P.1107-1111. DISPONÍVEL EM:<[HTTPS://WWW.SCIENCEDIRECT.COM/SCIENCE/ARTICLE/PII/S1566736706003931](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736706003931)>. ACESSO EM: 12 MAI. 2019.

FROEHNER; JÚNIOR, 2007. TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS: CARACTERIZAÇÃO POR CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA E DENSIDADE. 2007, QUÍMICA NOVA, V.30, N.8, P. 2016-2019. DISPONÍVEL EM:<[HTTP://WWW.SCIOLO.BR/SCIOLO.PHP?SCRIPT=SCI\\_ARTTEXT&PID=S010040422007000800037](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010040422007000800037)>. ACESSO EM: 12 MAI. 2019.