



# ADSORÇÃO DE ÓLEO DE SOJA, BIODIESEL E ÓLEO DIESEL POR MATERIAIS OBTIDOS PELO MÉTODO SOL-GEL HIDROLÍTICO.

G. B. Shimada<sup>1</sup>; C. O. Souza<sup>1</sup>; Y. F. T. Araújo<sup>1</sup>; A. Cestari<sup>1</sup>

1- Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo  
Rua José Bonifácio, 1176 – CEP: 15990-040 – Matão - SP – Brasil  
Telefone: (16) 3394-1591 – E-mail: shimadagui@gmail.com

**RESUMO:** Este trabalho refere-se à síntese de materiais adsorventes pelo método sol-gel hidrolítico para adsorção de óleo de soja, biodiesel ou óleo diesel presente em águas de lavagem ou de derramamentos. Os materiais foram preparados utilizando-se como precursor o tetraóxido de silício (TEOS), com efeito “footprint” dos adsorbatos. Os sólidos foram tratados a 600 °C durante 4 horas para a retirada das moléculas dos adsorbatos retidas nos poros (trap) e analisados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR). A determinação dos teores de contaminantes após percolação de soluções padrões pelas colunas de adsorção foi realizada através de curva analítica pelas leituras de absorbâncias por espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta e visível (UV-Vis).

**PALAVRAS-CHAVE:** sol-gel; biodiesel; diesel; óleo de soja; adsorção; TEOS.

**ABSTRACT:** This work report the synthesis of adsorbent materials by hydrolytic sol-gel method for adsorption of soybean oil, biodiesel or diesel present in wastewaters. The materials were prepared using tetraethylorthosilicate (TEOS) as precursor. The solids were heated at 600 °C, during 4 hours to remove trapped molecules and analyzed by infrared spectroscopy (FTIR). The determinations of the contaminants after percolation through the adsorption columns were performed by analytical curve and readings of molecular absorbance spectroscopy in the ultraviolet and visible regions (UV-Vis).

**KEYWORDS:** sol-gel; biodiesel; diesel; soybean oil; adsorption; TEOS.

## 1. INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis representam a maior parte da matriz energética mundial, sendo responsáveis por aproximadamente 87% do total (BP – 2012). Já na matriz energética brasileira, estas mesmas fontes limitadas e não renováveis, totalizam 56% de acordo com o Balanço Energético Nacional de 2012. Surge a necessidade da busca por novas alternativas energéticas renováveis. (RATHMANN et al., 2005).

Neste contexto, os óleos vegetais aparecem como uma alternativa para substituição ao óleo diesel em motores de ignição por compressão, já

sendo testados e produzindo resultados satisfatórios. (FERRARI et al. 2005).

Os óleos vegetais contêm geralmente triglicerídeos, ácidos graxos livres, fosfolípidos, água, aromas e impurezas. Assim, não podem ser utilizados diretamente como combustível. Para superar estes problemas o óleo requer uma modificação química (MEHER et al. 2006). A principal reação utilizada é a de transesterificação na presença de um catalisador e um álcool de cadeia curta, formando uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, chamada de biodiesel.

A Resolução ANP N° 14, de 11 de maio de 2012 (DOU - 18 de maio de 2012) define biodiesel como combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa.

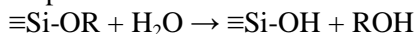


O biodiesel substitui total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores de ciclo diesel automotivos ou estacionários (geradores de eletricidade, calor, etc) podendo ser usado puro ou misturado ao diesel em diversas proporções.

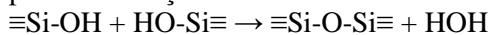
O óleo diesel é um combustível derivado do petróleo, constituído basicamente por hidrocarbonetos, que variam de 8 a 38 átomos de carbono em sua cadeia tendo sua composição variada de acordo com a fonte do petróleo, do método de produção e dos processos de destilação.

Problemas ambientais, ocasionados por acidentes com o transporte, armazenamento e manuseio de combustíveis, têm aumentado, juntamente com a demanda de combustíveis, nas últimas décadas acarretando em poluição do solo e de águas – superficiais ou freáticas – e causando prejuízos à biota e à população do entorno.

Segundo Nassar et al. (2007), os processos químicos básicos para formação de materiais obtidos pelo método sol-gel envolvem a hidrólise do precursor:



E subsequente formação da rede do óxido de silício através de reações de condensação e policondensação:



Esse trabalho objetiva os estudos da adsorção de óleos de soja, biodiesel e diesel por materiais obtido por sol-gel hidrolítico, com efeito “footprint” das espécies de interesse em suportes de sílica, com poros moldados de acordo com o tamanho molecular do adsorbato.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Preparação dos materiais adsorventes

Os materiais foram sintetizados através do processo de sol-gel hidrolítico, com a adição de tetraetóxido de silício (Sigma-Aldrich, 98%) em etanol (CRQ, 99,5%) e água destilada, na razão molar de 1:6:6. A solução foi colocada sob agitação magnética branda até completa homogeneização. Em seguida, adicionou-se 10% (mol/mol) de óleo de soja comercial (Liza), óleo diesel combustível ou biodiesel, em relação ao TEOS. A agitação foi mantida por um período de 48 horas. O material foi seco a 60 °C por 4 horas. As amostras receberam tratamento térmico por 4 horas, na temperatura de 600 °C. Realizou-se a

síntese de um ensaio branco, sem os adsorventes de interesse, para efeito de comparação.

### 2.2. Caracterização dos sólidos sintetizados

Os materiais foram analisados, antes e após a passagem dos adsorventes nas colunas de adsorção, por espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier. Foram preparadas pastilhas de brometo de potássio (SpectroL BDH) com aproximadamente 2% (m/m) dos materiais. O espectrofotômetro utilizado foi o de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) (PerkinElmer – Frontier – região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , resolução 4  $\text{cm}^{-1}$ , 16 varreduras).

### 2.3. Preparação das colunas de adsorção

As colunas foram preparadas utilizando tubos cilíndricos com algodão na extremidade inferior e adição do material de adsorção na proporção de 1,5 g para cada 10 mL de amostra. A Figura 1 ilustra o modelo da coluna utilizada.

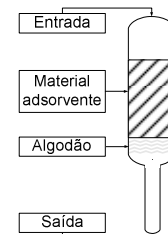


Figura 1. Esquema da coluna utilizada.

### 2.4. Análise das amostras após a passagem pelas colunas de adsorção

Foram preparadas amostras de 50 mg/L de cada substância (óleo de soja, biodiesel e óleo diesel) para serem percoladas pelas colunas de adsorção. Em seguida, foram analisadas por espectroscopia de varredura e absorção molecular na região do ultravioleta e visível (PerkinElmer – Lambda 35).

### 2.5. Construção das curvas analíticas

Para cada substância, óleo de soja, óleo diesel e biodiesel, foram preparados soluções-estoque. A partir destas soluções foram preparadas soluções padrões de 20, 30, 40, 50 e 60 mg/L para a construção das curvas analíticas. As leituras de absorbância das amostras de óleo de soja e



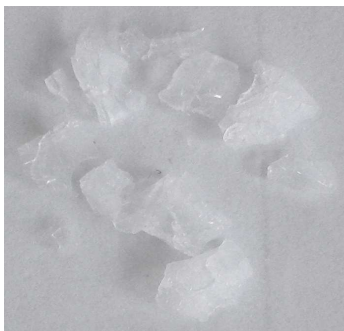
biodiesel foram realizadas em 200 nm, já para o óleo diesel, em 221 nm.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1. Materiais adsorventes

Pelo processo de sol-gel hidrolítico foram sintetizados 4 tipos de materiais adsorventes. Um contendo apenas sílica (Figura 2) e os outros utilizando-se a técnica de "footprint" para as amostras com a adição de óleo de soja (Figura 3), biodiesel (Figura 4) e óleo diesel (Figura 5). As sínteses destes materiais foram realizadas em duplicata.

Na Figura 2, os monolitos do material com apenas a presença de sílica ficaram com a aparência entre incolor e levemente esbranquiçada.



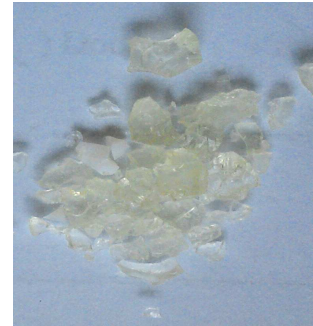
**Figura 2.** Material adsorvente de sílica.

Os monolitos do material em que foi adicionado óleo de soja (Figura 3) adquiriram aparência opaca, com coloração amarelada.



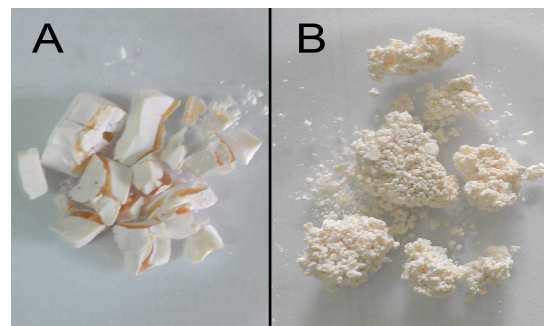
**Figura 3.** Material adsorvente com óleo de soja.

Diferente do material com óleo de soja, os monolitos com a presença de biodiesel (Figura 4) ficaram amarelados e translúcidos.



**Figura 4.** Material adsorvente com biodiesel.

O material adsorvente com a adição de óleo diesel teve comportamento diferente durante as duas reações de síntese. Na primeira reação (Figura 5-A), formaram-se monolitos com uma fina camada na cor laranja, já na outra reação (Figura 5-B), ocorreu a formação de material com grande porosidade.



**Figura 5.** Materiais adsorventes com óleo diesel.

Cada material foi macerado e após o tratamento térmico todos ficaram como um fino pó branco.

#### 3.2. Curvas analíticas

A construção das curvas analíticas do teor de óleo de soja (Figura 6) e do biodiesel (Figura 7) foram realizadas utilizando soluções padrões de 20, 30, 40, 50 e 60 mg/L.

Para o teor de óleo diesel (Figura 8), foram usados os pontos de 20, 30, 40 e 60 mg/L.

Através das curvas analíticas foi possível determinar as equações das retas.

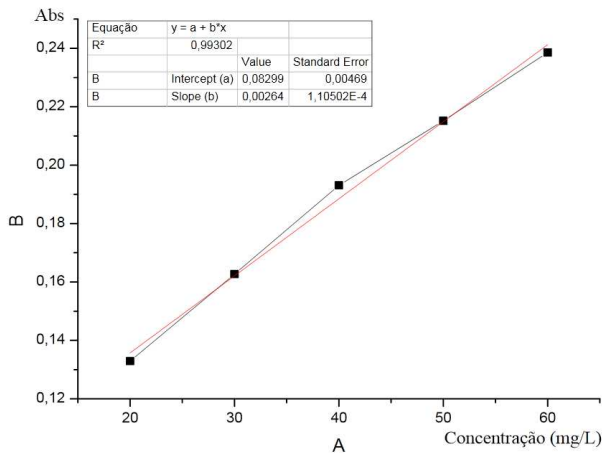
A Equação 1 refere-se à equação para determinação do teor de óleo, com coeficiente de correlação ( $R^2$ ) igual a 0,99302.

$$C = 378,78 \times Abs - 31,436 \quad (01)$$

Onde:

C: Concentração de óleo de soja (mg/L);

Abs: Absorbância.



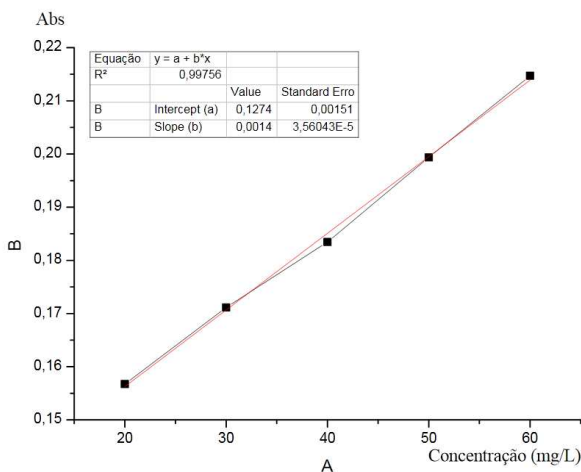
**Figura 6.** Curva analítica para determinação do teor de óleo de soja.

A Equação 2 refere-se a equação para determinação do teor de biodiesel, com coeficiente de correlação igual a 0,99756.

$$C = 714,28xAbs - 91 \quad (02)$$

Onde:

C: Concentração de biodiesel (mg/L);  
Abs: Absorbância.



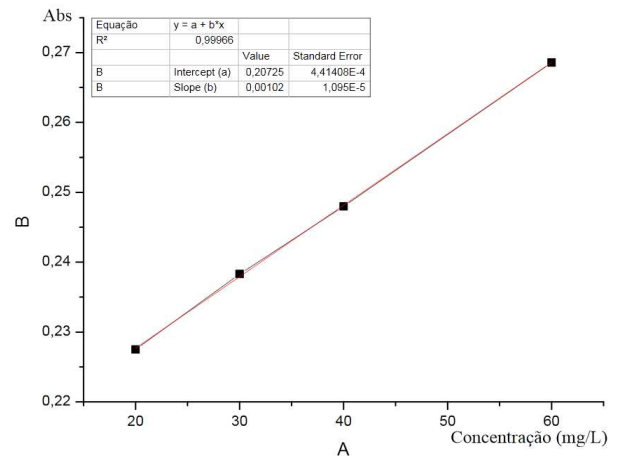
**Figura 7.** Curva analítica para determinação do teor de biodiesel.

A Equação 3 refere-se à equação para a determinação do teor de biodiesel, com coeficiente de correlação igual a 0,99966.

$$C = 980,40xAbs - 203,18 \quad (03)$$

Onde:

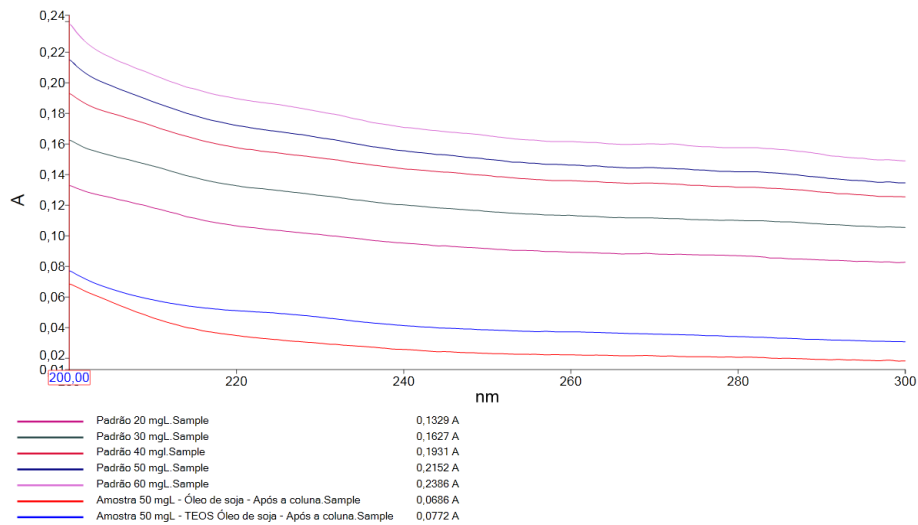
C: Concentração de óleo diesel (mg/L);  
Abs: Absorbância.



**Figura 8.** Curva analítica para determinação do teor de óleo diesel.

Após a preparação das curvas analíticas, iniciou-se a percolação das amostras. Para facilitar a passagem das amostras de água pela coluna de adsorção, foi utilizado sistema de pressão. Em seguida, realizou-se a leitura de absorbância de cada amostra para determinar o quanto cada material foi capaz de reter durante a percolação.

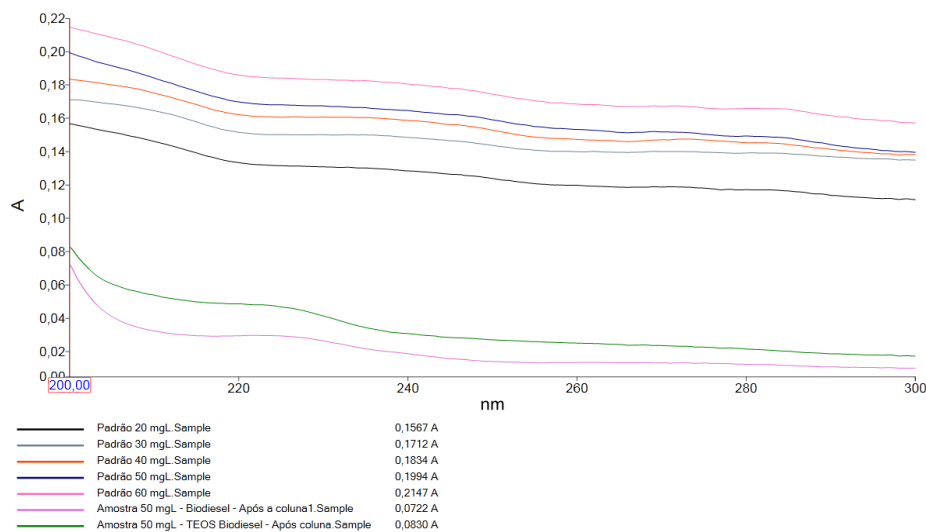
A Figura 9 apresenta os espectros de absorção na região do ultravioleta e visível das amostras de água e óleo de soja após as percolações em dois materiais. A amostra obtida do material sintetizado com TEOS apenas apresentou absorbância de 0,0772, enquanto que a amostra obtida do material sintetizado com TEOS+Óleo de soja mostrou melhor retenção do óleo, com absorbância de 0,0686.



**Figura 9.** Espectros com amostras utilizadas para a preparação da curva analítica e amostras após as colunas de TEOS e TEOS+Óleo de soja.

Para os materiais preparados para adsorção de biodiesel presente em água, a amostra preparada com TEOS apresentou absorvância de 0,0830,

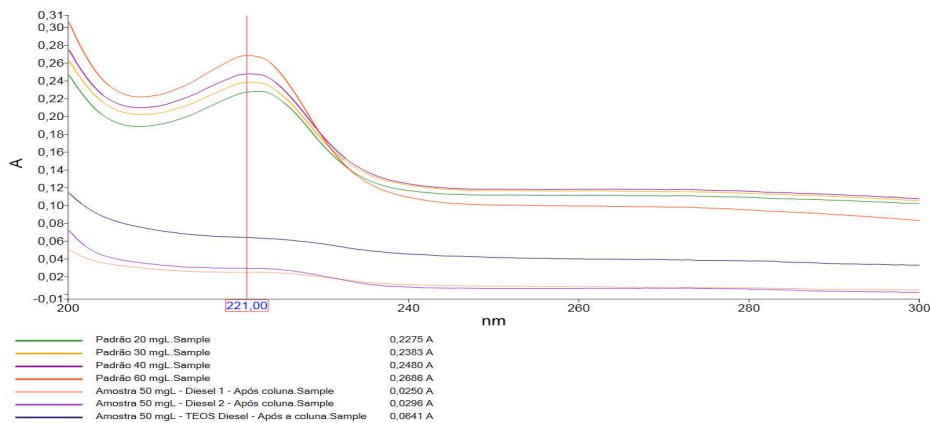
enquanto que a amostra de TEOS+Biodiesel absorvância de 0,0722, como pode-se observar na Figura 10.



**Figura 10.** Espectros com amostras utilizadas para preparação da curva analítica e amostras após as colunas de TEOS e TEOS+Biodiesel.

As leituras das amostras de água e óleo diesel foram realizadas em 221 nm. Na Figura 11, estão apresentados os espectros dos padrões da curva analítica, amostra de água após percolação pelo material de TEOS e TEOS com adição de

óleo diesel. O último separado como Diesel 1 e Diesel 2 na Figura 11, sendo os materiais apresentados na Figura 5-B e Figura 5-A, respectivamente.



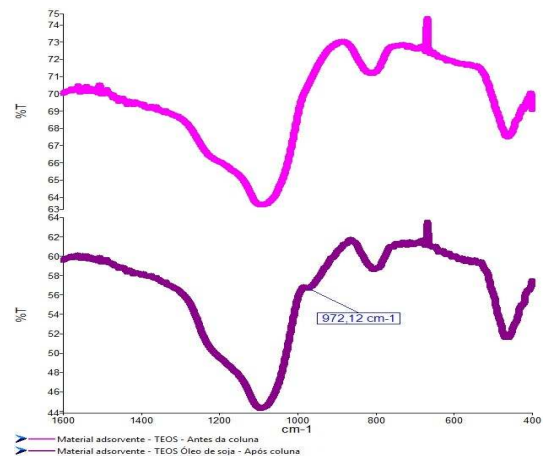
**Figura 11.** Espectros com amostras utilizadas para preparação da curva analítica e amostras após as colunas de TEOS e TEOS+Óleo diesel.

Nos três casos apresentados, os materiais sintetizados com a técnica de “*footprint*” apresentaram resultados mais satisfatórios que os materiais preparados apenas com TEOS. Porém, todas as amostras mostraram-se eficazes na retenção dos contaminantes com sucesso.

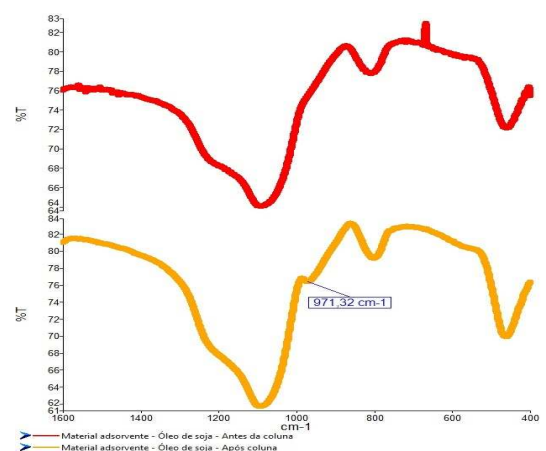
Após a percolação das amostras de água com contaminantes, os materiais adsorventes foram analisados por espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

As Figuras 12 e 13 apresentam os espectros de infravermelho das amostras sintetizadas com TEOS e TEOS+Óleo de soja, respectivamente. Verificou-se pequena diferença entre os espectros, antes e após a coluna, em relação à presença da banda de absorção de  $970\text{ cm}^{-1}$ , relativa à hidratação dos materiais (banda da ligação Si-O-H). O mesmo ocorre nos materiais de adsorção para biodiesel (Figuras 14 e 15) e para óleo diesel (Figuras 16 e 17).

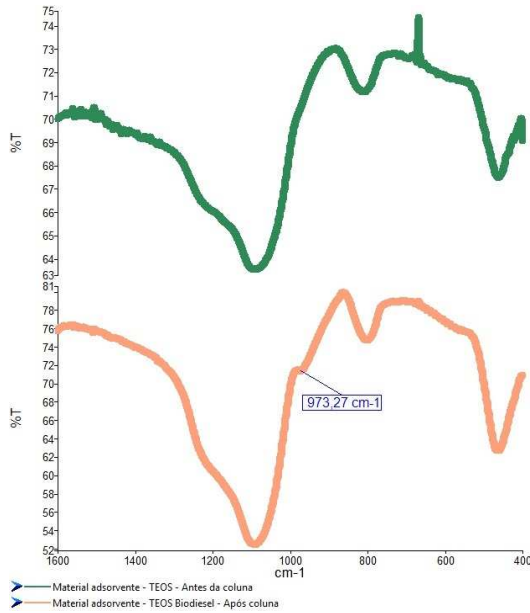
Para todos os materiais, pode-se observar a presença e a manutenção, após a adsorção, das bandas próximas de  $1100\text{ cm}^{-1}$  (estiramento assimétrico axial da ligação Si-O-Si),  $800\text{ cm}^{-1}$  (estiramento tipo tesoura de tetraedro ligado a outro tetraedro por átomo de oxigênio) e em  $470\text{ cm}^{-1}$  (estiramento tipo tesoura da ligação Si-O-Si). Essas bandas indicam que as reações sol-gel ocorreram e formaram um polímero inorgânico composto por diversos tetraedros de silício interligados entre si.



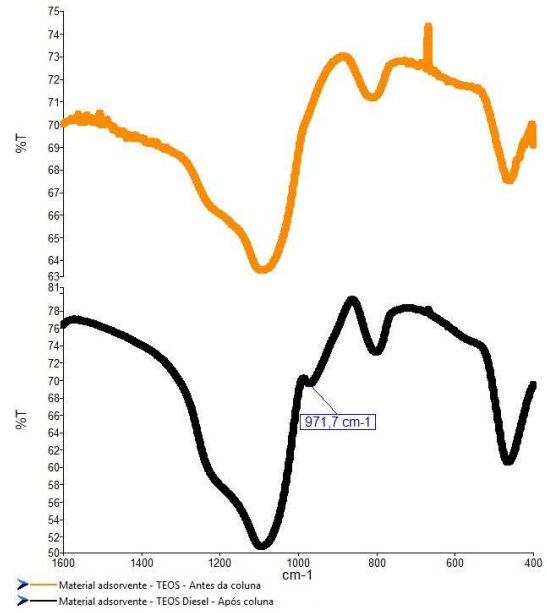
**Figura 12.** Espectros de infravermelho do material adsorbente de TEOS antes e após uso na coluna de adsorção para óleo de soja.



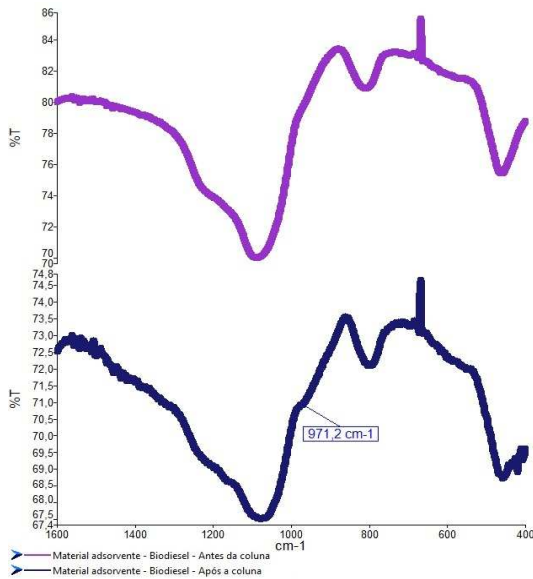
**Figura 13.** Espectros de infravermelho do material adsorbente de TEOS+Óleo de soja antes e após uso na coluna de adsorção para óleo de soja.



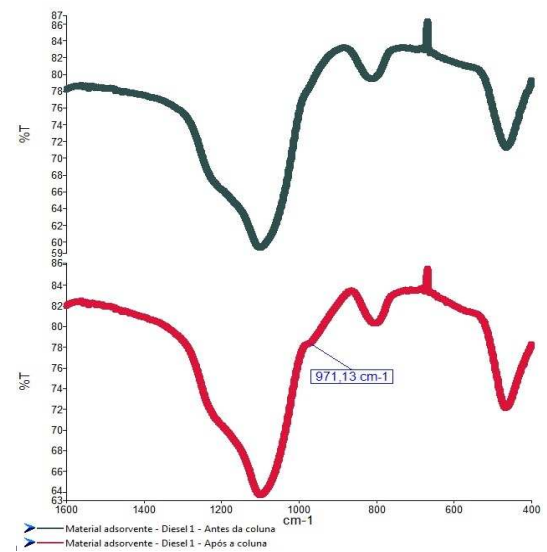
**Figura 14.** Espectros de infravermelho do material adsorvente de TEOS antes e após uso na coluna de adsorção para biodiesel.



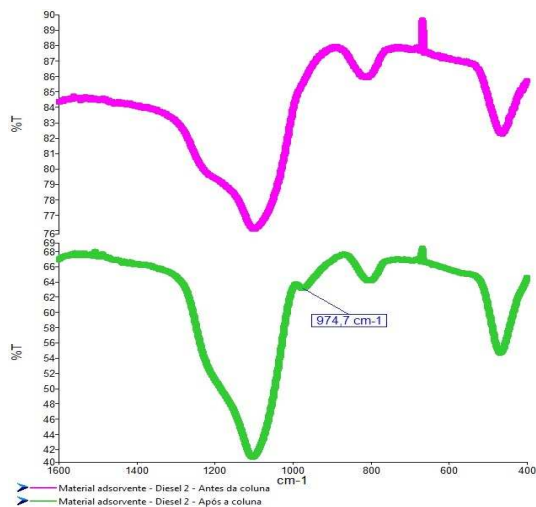
**Figura 16.** Espectros de infravermelho do material adsorvente de TEOS antes e após uso na coluna de adsorção para óleo diesel.



**Figura 15.** Espectros de infravermelho do material adsorvente de TEOS+Biodiesel antes e após uso na coluna de adsorção para biodiesel.



**Figura 17.** Espectros de infravermelho do material adsorvente de TEOS+Diesel (Figura 5-B) antes e após uso na coluna de adsorção para óleo diesel.



**Figura 18.** Espectros de infravermelho do material adsorvente de TEOS+Diesel (Figura 5-A) antes e após uso na coluna de adsorção para óleo diesel.

## 4. CONCLUSÃO

O presente trabalho demonstra a preparação de matrizes de adsorção de óleo de soja, biodiesel ou óleo diesel pelo processo sol-gel hidrolítico.

Através de curvas analíticas determinou-se a capacidade de retenção de substâncias que estavam como contaminantes na água. Os materiais provenientes da técnica de *footprint* apresentaram ser mais eficazes neste processo de adsorção, devido aos poros formados, indicando que além da adsorção superficial, ocorreu a retenção dos analitos nos poros. Em todos os materiais, os adsorbatos foram retidos totalmente.

A espectrometria de absorção molecular na região do infravermelho possibilitou verificar o aparecimento da banda de absorção em  $970\text{ cm}^{-1}$  em todos os materiais após a percolação das amostras de água, indicando a hidratação dos materiais, formando a espécie Si-OH. Como não são bandas muito intensas, podem ser posteriormente removidas por calcinação, sem deterioração dos adsorventes. As demais bandas mantiveram-se constantes, indicando que os materiais são estáveis em relação aos processos de adsorção.

Em suma, os materiais sintetizados apresentaram um grande potencial para serem aplicados para a purificação de efluentes industriais e para a reparação de ecossistemas afetados por derramamentos acidentais.

Como os resultados preliminares foram altamente positivos, o desenvolvimento deste

trabalho tem como objetivo a realização de futuros ensaios para determinar o limite máximo de adsorção de cada material e ensaios de dessorção para o reaproveitamento dos adsorventes e dos adsorbatos. Demais caracterizações dos materiais, como área superficial e porosimetria (ASAP), análises térmicas (TG/DSC/DTA) e difratometria de raios-X (XRD) também serão realizadas.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP N° 14, de 11 de maio de 2012. Brasília: ANP, 2012.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S. SCABIO, A. Biodiesel de soja: taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Quím. Nova**, v. 28, p. 19-23, 2005.

MEHER L.C.; SAGAR D. V.; NAIK S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. **Renew. and Sust. Energy Rev.**, v. 10, p. 246-268, 2004.

NASSAR E. J.; ÁVILA L. R.; PEREIRA P. F. S.; NASSOR E. C. O.; CESTARI A.; Ciuffi K. J.; CALEFI P. S. Fenilsilicato dopado com Eu III obtido pelo método sol-gel. **Quím. Nova**, v. 30, p. 1567-1572, 2007.

PEREIRA, C. A.; MARQUES, M. R. C.; PEREZ, D. V. Avaliação da potencialidade de processos pseudo-fenton para remediação de solos contaminados por diesel. **Quím. Nova**, v. 32, p. 2200-2202, 2009.

RATHMANN, R; SANTOS, O. I. B.; PADULA, A. D.; PLÁ, J. A. Biodiesel: Uma Alternativa Estratégica na Matriz Energética Brasileira?. Página Oficial do Biodiesel do Governo Federal do Brasil, 2005.