

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

APLICAÇÃO DE PENEIRAS MOLECULARES MESOPOROSAS COMO CATALISADORES
NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE GIRASSOL

AUTORES:

Luzia P. F. C. Galvão, Marcela N. Barbosa, Anne G. D. Santos, Antonio S. Araujo, Valter J.
Fernandes Júnior

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN

APLICAÇÃO DE PENEIRAS MOLECULARES MESOPOROSAS COMO CATALISADORES NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE GIRASSOL

Abstract

Biodiesel is a mixture of ethyl or methyl esters of fatty acids obtained by transesterification reaction of any Triglycerides with a short chain alcohol in the presence of a catalyst. The synthesis of biodiesel was made by the transesterification reaction of sunflower oil at different reaction conditions: ratio methanol / oil 15:1 at 65 ° C under reflux in constant agitation, varying the concentration of catalyst and reaction time. Potassium iodide was impregnated to the materials of type MCM-41 and SBA-15 with the aim of using them as basic heterogeneous catalysts mesopores, for obtaining biodiesel. After incorporating the catalysts were submitted to calcination at 500 ° C for 3 hours in synthetic air. The materials were characterized by techniques of X-ray diffraction, nitrogen adsorption and test basicity. The catalytic activity of materials was evaluated by the reaction of transesterification, in which the best SBA-15/KI presented in esters, compared with MCM-41/KI. In relation to the influence of reaction conditions used, we observed that 2% of catalyst and reaction time of 8h as the best condition for synthesis. The physical and chemical parameters of biodiesel are obtained as the limits established by ANP. It was observed that KI/SBA-15 had better result in the conversion of esters than KI/MCM-41, which was evidenced by the content of esters and for thermogravimetric profile.

Introdução

O biodiesel é um combustível limpo, do ponto de vista ambiental, uma vez que é renovável e menos poluente. Quando queimado no motor a diesel, libera 50% menos material particulado e 98% menos enxofre que o diesel de petróleo, além de ser biodegradável e atóxico (Dantas, 2006). Devido às propriedades físico-químicas semelhantes ao diesel de petróleo, o biodiesel é uma evolução na tentativa de substituição do óleo diesel em motores convencionais, necessitando de mínima ou nenhuma modificação.

O biodiesel é definido pela “National Biodiesel Board” (EUA) como mono-álquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ciclo diesel (National Biodiesel Board).

O processo mais utilizado para a obtenção do biodiesel é a transesterificação dos triglicerídeos com um álcool, formando ésteres, que constituem o combustível, e glicerol por meio de catálise básica homogênea (Hanna, 1999). Este processo é extremamente simples e permite a utilização de baixas temperaturas e catalisadores baratos, com conversões próximas a 100%. No entanto, esta apresenta o problema da difícil separação do catalisador ao final da reação e a indesejável formação de sabões, os quais são responsáveis pela diminuição do rendimento da reação, dificultando os processos de separação do glicerol e a purificação do biodiesel (Blandy et al., 1994; Cantrell, 2005).

As vantagens do processo catalítico heterogêneo é a redução significativa do número de etapas de purificação, minimizando os custos de produção e o fato do catalisador ser recuperado e reutilizado em reações posteriores. Atualmente, pesquisas têm se voltado para a busca de catalisadores que apresentem propriedades básicas conforme o processo tradicional e com as características do processo heterogêneo no intuito de elevar os níveis de conversão a biodiesel, utilizando metais alcalinos. Desta forma, materiais mesoporosos do tipo MCM-41 e SBA-15 se destacam por possuírem alta área

superficial, boa estabilidade térmica, além de serem excelentes suportes catalíticos quando são gerados sítios ácidos, básicos ou metálicos em suas estruturas (Zhao et al., 1998; Segura et al., 2005; Wang et al., 2005; Han et al., 2006; Wu et al., 2006; Sawant et al., 2007). Assim, a incorporação de certos metais alcalinos pode promover uma alta basicidade nesses materiais, tornando-se catalisadores promissores na transesterificação via catálise heterogênea.

O rendimento da reação de transesterificação depende do deslocamento do equilíbrio em favor dos ésteres, através da otimização de parâmetros como a temperatura, a concentração de catalisador em relação ao óleo, a natureza do catalisador usado no processo, no intuito de aumentar a atividade catalítica, seletividade e longo tempo de vida do catalisador, e, principalmente, a razão molar álcool: óleo empregado no mesmo (Gerpen, 2005; Zagonel & Ramos, 2001).

O presente trabalho tem como objetivo sintetizar, caracterizar e investigar a incorporação do iodeto de potássio nos suportes mesoporosos MCM-41 e SBA-15, bem como, avaliar suas atividades catalíticas na reação de transesterificação do óleo de girassol, em diversas condições reacionais. No intuito de encontrar o melhor catalisador e condições reacionais.

Metodologia

Síntese dos Catalisadores

Os suportes, MCM-41 e SBA-15, foram sintetizados segundo os métodos hidrotérmico (Araujo & Jaroniec, 2000; Coutinho et al., 2004). Os mesmos foram utilizados como suportes para a incorporação de uma solução aquosa de iodeto de potássio a 35% em massa em suas estruturas. As misturas ficaram sob agitação constante e aquecimento na temperatura de 80°C durante 4 horas, até a evaporação parcialmente da água. Posteriormente, os materiais foram secos na estufa a 100°C e em seguida calcinados a 500°C durante 3 horas em ar sintético sob fluxo de 100mL/min. Esses catalisadores foram denominados de KI/MCM-41 e KI/SBA-15.

Caracterização dos Catalisadores

As caracterizações físico-químicas dos catalisadores foram realizadas através das técnicas de difração de raios-X e adsorção/dessorção de nitrogênio. A basicidade dos catalisadores em estudo foram determinadas utilizando o método de titulação, com uma solução padrão de biftalato ácido de potássio 0,1mol.L⁻¹ e fenolftaleína como indicador (Araujo et al., 1999).

Reação de Transesterificação

A reação de transesterificação via catálise heterogênea básica, através da rota metílica, foi conduzida na razão metanol/óleo de 15:1, na temperatura de 65°C sob refluxo em constante agitação. No intuito de avaliar a influência da concentração do catalisador e o tempo reacional, usamos as seguintes condições reacionais: 1% e 2% de catalisador e o tempo de reação de 4, 6 e 8 horas. Após esse período houve o processo de separação e purificação do biodiesel.

Caracterização Físico-química do Biodiesel

Inicialmente, foi realizada a caracterização do óleo de girassol para verificar as condições físico-químicas do mesmo, se está conveniente para a reação de transesterificação. O monitoramento quantitativo da conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos, segundo a NBR 15343, foi feito pela Cromatografia Gasosa com injetor split, da marca THERMO, modelo TRACE CG ULTRA, acoplado a um amostrador automático.

A análise termogravimétrica (TG/DTG) foi realizada usando uma termobalança Mettler-STGA 851, sob fluxo de He a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até 600°C. No intuito de avaliar qualitativamente a conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos.

Resultados e Discussão

Caracterização dos Catalisadores

As amostras, KI/SBA-15 e KI/MCM-41, foram analisadas por DRX de alto ângulo, para visualizar a presença de KI, assim como a formação de K_2O decorrentes da decomposição do KI durante a etapa de calcinação. De acordo com a figura 1, observou-se uma diminuição dos picos de difração, que possivelmente as estruturas cristalinas de ambos foram destruídas com a presença do KI e K_2O . A formação do K_2O pode ser observada melhor no difratograma do KI/SBA-15, que é indicado pela maior intensidade dos picos referente ao K_2O em comparação a KI/MCM-41.

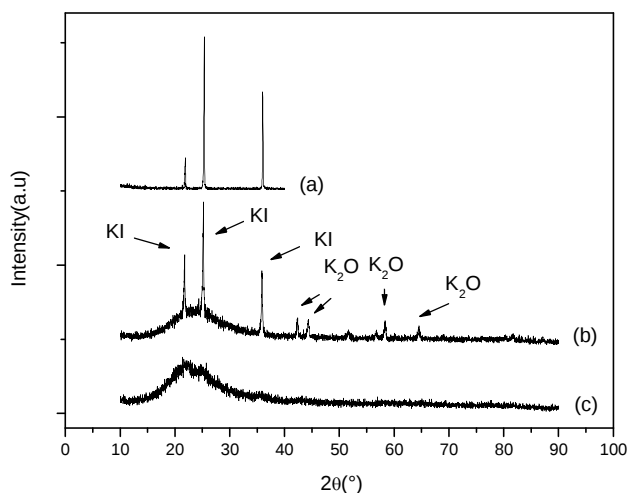


Figura 1 Difratoograma de raio-X, no ângulo entre 10–90° das amostras calcinadas a 500°C por 3h. (a) KI, (b)35%KI/SBA-15 e (c)35%KI/MCM-41.

A tabela 1 apresenta os valores das propriedades superficiais dos materiais mesoporosos. Com base nestes resultados observou-se que as áreas superficiais e o volume poroso de ambos os suportes, diminuiram significativamente com a incorporação do KI em suas estruturas.

Tabela 1 Propriedades físico-químicas dos materiais mesoporosos.

Amostras	Dp (nm)	Vp (cm ³ .g ⁻¹)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)
MCM-41	2,00	0,13	998
SBA-15	4,33	1,08	932
KI/MCM-41	2,00	0,04	14
KI/SBA-15	1,60	0,05	25

Com relação à basicidade das amostras, verificou-se que o KI/SBA-15 apresentou 0,75mmol/g enquanto o KI/MCM-41 apresentou 0,31mmol/g. Este valor pode ser devido ao volume dos poros da SBA-15 ser superior ao do MCM-41.

Caracterização Físico-química do biodiesel

Na caracterização físico-química do óleo de girassol de acordo com as normas da American Oil Chemists Society (AOCS), constatou-se que este encontra-se de acordo com os parâmetros permitidos.

Através da cromatografia à gás, mostrado na tabela 2, observou-se que quando aumentamos a concentração do catalisador no meio reacional, houve um aumento da conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos para ambos os suportes. Em relação a variação do tempo, constatou-se que com o aumento do mesmo, houve um aumento também da conversão em ésteres metílicos. No entanto, para o catalisador 2%KI/MCM-41 a melhor conversão obtida foi 6h de reação, devido provavelmente a lixiviação do óxido de potássio, e consequentemente, diminuindo sua atividade catalítica. Com isso, o catalisador 2%KI/SBA-15 por 8h de reação, apresentou melhor conversão dos ésteres principais do que os demais biodiesel.

Tabela 2 Composição de ésteres metílicos do biodiesel de girassol.

Catalisadores	Ésteres (%)
1%KI/SBA-15 4h	17,86
2%KI/SBA-15 4h	42,84
2%KI/SBA-15 6h	66,52
2%KI/SBA-15 8h	73,7
1%KI/MCM-41 4h	9,7
2%KI/MCM-41 4h	29,5
2%KI/MCM-41 6h	55,26
2%KI/MCM-41 8h	46,76

A figura 2 e 3 apresentam as curvas termogravimétricas (TG/DTG) das amostras de biodiesel metílicos obtidas pelo catalisador 2%KI/SBA-15, variando o tempo reacional. Observou-se que o processo de conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos, aumenta à medida que o tempo reacional aumenta também, dos biodiesel obtido por 2%KI/SBA-15.

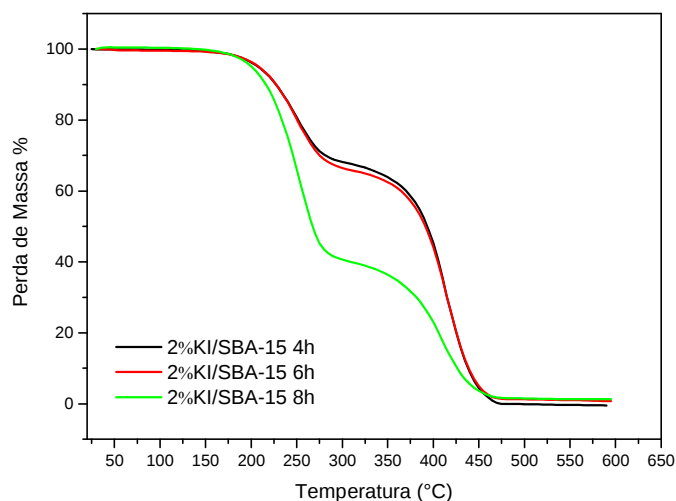


Figura 2 Curvas da TG dos biodiesel obtidos pelo 2%KI/SBA-15.

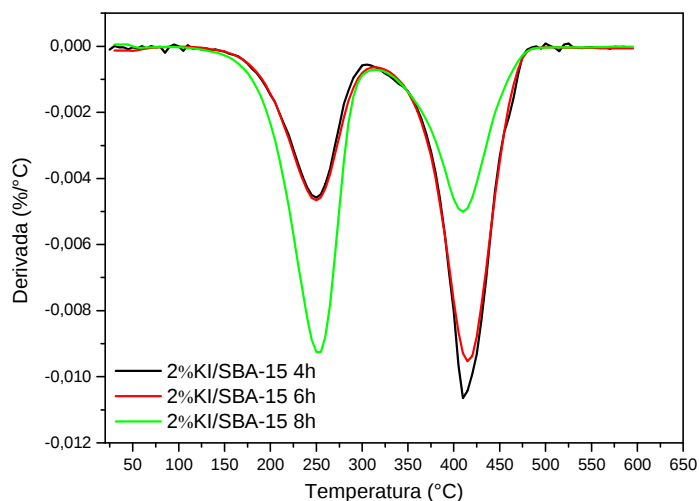


Figura 3 Curvas da DTG dos biodiesel obtidos pelo 2%KI/SBA-15.

As figuras 4 e 5 apresentam as curvas termogravimétricas (TG/DTG) das amostras de biodiesel metílicos obtidas mediante o uso do catalisador 2%KI/MCM-41 no processo de síntese, variando somente o tempo reacional. Observou-se que o mesmo obtido no tempo de 6h apresentou melhor conversão dos ésteres metílicos em relação aos demais biodiesel. No entanto, o catalisador 2%KI/MCM-41 com 8h de reação, teve uma perda do processo de conversão. Isso pode estar relacionada a uma possível lixiviação do K_2O no suporte.

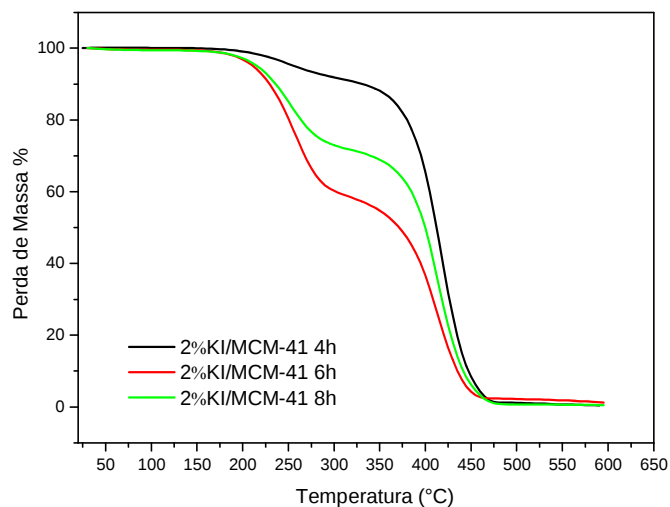


Figura 4 Curvas da TG dos biodiesel obtidos pelo 2%KI/MCM-41.

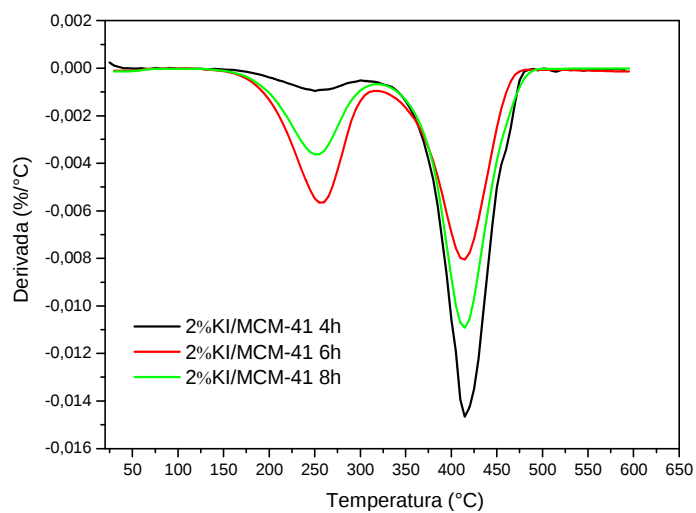


Figura 5 Curvas da DTG dos biodiesel obtidos pelos 2%KI/MCM-41.

Na tabela 3 apresenta os resultados obtidos pelas curvas termogravimétricas dos biodiesel correspondentes. Pode-se perceber que ambas as amostras evidenciaram dois eventos, no qual o 1º evento é atribuído, possivelmente, a volatilização dos ésteres metílicos sendo o 2º evento, referente à decomposição dos triclicerídeos. Constatou-se que no 1º evento da amostra 2%KI/SBA-15 8h, obteve-se uma maior volatilização dos ésteres (60,1%) do que 2%KI/MCM-41 (27,9%).

Tabela 3. Intervalo de temperatura, temperatura do pico máximo e massa residual correspondente às curvas TG/DTG das amostras de biodiesel.

Amostras	T(°C)		Perda de massa(%)		Massa Residual (%)
	1	2	1	2	
2%KI/MCM-41 8h	100-320	320-490	27,9	70,8	1,24
2%KI/SBA-15 8h	125-310	320-485	60,1	38,4	1,52

Conclusões

O catalisador KI/SBA-15 apresentou melhor atividade catalítica na reação de transesterificação do que o KI/MCM-41. Isso pode ser decorrente da formação de espécie K_2O , observado no difratograma de raios-X, através da decomposição térmica do KI, bem como pelo teste de basicidade, na qual a KI/SBA-15 apresentou maior valor de centros básicos do que o KI/MCM-41. Portanto, a interação sal-suporte nessas condições resultou na geração de sítios básicos superficiais, visto que, catalisadores com alta basicidade são promissores para reação de transesterificação de óleos vegetais. Em relação à reação de transesterificação, o catalisador 2%KI/SBA-15 8h apresentou melhor resultado na conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos, no qual foi comprovado pela Cromatografia Gasosa. No entanto, com relação à norma européia EN 1403, que exige teor de ésteres 96,5%, nenhuma amostra não se encontra dentro das especificações. Outra observação importante, que é possível fazer uma correlação qualitativa dos resultados da cromatografia à gás com a análise termogravimétrica.

Agradecimentos

Os autores agradecem a ANP, PRH-30, CNPq e FINEP pelo incentivo e apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- A. C. S. Coutinho, M. J. B Souza ; J. M. F. B Aquinio , A. O S. Silva, A. S. Araújo. Anais do Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2004, Natal. Livro de Resumos, 2004.
- A. S. Araujo Anais da Associação Brasileira de Química, 1999, 48 (3), 130-137.
- A. S. Araujo, M. Jaroniec , Thermogravimetric monitoring of the MCM-41 synthesis , Thermochim. Acta, v. 175, p. 363, 2000.
- C. Blandy; J. L. Pellegatta; B. Gilot J. Cata. 1994, 150, 150-154.

- D. G. Cantrell; L. J. Gillie; A. F. Lee; K. Wilson *Applied Catal. A general*. 2005, 287, 183-190.
- D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548.
- D.P. Sawant, A. Vinu, S.P. Mirajkar, E. Lefebvre, K. Ariga, S. Anandan, T. Mori, C. Nishimura, S.B. Halligudi, *J. Mol. Catal. A* 271 (2007) 46.
- J.V. Gerpen, *Fuel Process Technol.* 86 (2005) 1097.
- M. B. Dantas, *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba*, 2006.
- Ma, F. & Hanna, A. Biodiesel production: a review. *Biores. Technol.*, v. 70, p. 1-15, 1999.
- National Biodiesel Board; In: *Anais do Congresso Internacional de Biocombustíveis Líquidos; Instituto Tecnologia do Paraná; Secretária de Estado da Ciência. Tecnologia e Ensino Superior;*
- Ramos, L. P.; Zagonel, G. F. *Revista de Química Industrial*. 2001, 717, 17.
- Y. Segura, P. Cool, P. Kustrowski, L. Chmielarz, R. Dziembaj, E.F. Vansant, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 12071.
- Y.F. Han, F. Chen, Z.Y. Zhong, K. Ramesh, E. Widjaja, L.W. Chen, *Catal. Commun.* 7 (2006) 739.
- Y.M. Wang, Z.Y. Wu, Y.L. Wei, J.H. Zhu, *Micropor. Mesopor. Mater.* 84 (2005) 127.
- Z.Y. Wu, Q. Jiang, Y.M. Wang, H.J. Wang, L.B. Sun, L.Y. Shi, J.H. Xu, Y. Wang, Y. Chun, J.H. Zhu, *Chem. Mater.* 18 (2006) 4600.