

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



TÍTULO DO TRABALHO:

SÍNTESE DE BIODIESEL VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA UTILIZANDO DIFERENTES CATALISADORES BÁSICOS DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

AUTORES:

Aline A. Alves*, Luzia P.F.C. Galvão, Marcela N. Barbosa, Antonio S. Araujo, Valter J. Fernandes Jr.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Química, 59078-970, Natal, RN.

SÍNTESE DE BIODIESEL VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA UTILIZANDO CATALISADORES BÁSICOS DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDL)

Abstract

The synthesis of biodiesel was carried out by transesterification reaction of sunflower oil using heterogeneous catalysis, and methanol/oil ratio of 15:1 and 2% of catalyst. The system was maintained at 65 °C under reflux for 4 hours. The basic catalysts used were magnesium oxide derived from lamellar double hydroxide (LDH) and alumina, both impregnated by the wet method with an aqueous solution of 35% weight of potassium iodide, in order to provide the basic sites on the catalysts. They were signed as KI-HDL and KI-Al₂O₃, respectively. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TG/DTG) and test of basicity. The TG analysis was performed using a termobalance with helium as gas carrier in the temperature range from 25 to 900 °C and a heating rate of 10 °C/min. The quantitative monitoring of the conversion of triglycerides into methyl esters, was performed by gas chromatography. The KI-HDL and KI-Al₂O₃ catalysts were very efficient in converting to biodiesel, showing a conversion of *ca.* 96-98%.

Introdução

O biodiesel constitui na atualidade uma das mais importantes alternativas para os combustíveis derivados do petróleo. A produção de biodiesel a partir dos óleos e gorduras ricas em triglicerídeos pode se dar por meio de reação com metanol ou etanol, sendo que os ésteres (etílicos ou metílicos) têm características físico-químicas muito similares ao óleo diesel derivado do petróleo. Apresenta também vantagens do ponto de vista ambiental, uma vez que ele é praticamente isento de enxofre, não tóxico, biodegradável, sendo ainda menores as emissões de partículas poluentes, hidrocarbonetos, monóxido de carbono e PAH (hidrocarbonetos poli-aromáticos) (Blandy *et al*, 1994; Mazzocchia *et al*, 2004). A reação de transesterificação pode ser conduzida tanto via catálise homogênea quanto heterogênea utilizando catalisadores ácidos ou básicos. A catálise homogênea em meio alcalino é o processo mais comumente empregado devido a sua rapidez e eficiência. Porém, esta apresenta o problema da difícil separação do catalisador ao final da reação e a indesejável produção de sabões, os quais, são responsáveis pela diminuição do rendimento da reação, dificultando os processos de separação do glicerol e a purificação do biodiesel (Cantrell *et al*, 2005). Assim, uma das 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.

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL's), ou hidrotalcitas (HTlcs), conhecidas como argilas aniônicas, são materiais multifuncionais que são largamente utilizados como adsorventes, trocadores de íon de base, catalisadores e precursores de óxidos mistos para diversas aplicações catalíticas (Braterman *et al*, 2004). A fórmula geral desses compostos é: $M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$, onde o M^{+2} e M^{+3} são os cátions bivalentes e trivalentes respectivamente, A^{n-} é o ânion de compensação e x a relação Al/(Al+Mg) que pode variar de 0,1 a 0,33 e, sua forma estrutural assemelha-se a da brucita, Mg(OH)₂. Nos HDL's, parte dos cátions Mg²⁺ são substituídos por íons Al³⁺ conferindo um excesso de carga positiva às lamelas, que é compensada pelos ânions CO₃²⁻ situado entre as lamelas. O caráter básico pode ser variado por modificações da razão molar de cátions Mg/Al (Vaccari *et al*, 1991). O tratamento térmico destes compostos acima de 200 °C resulta na formação de óxidos mistos com alta área superficial através da condensação de grupos hidroxila e da decomposição dos ânions de compensação. Os óxidos metálicos obtidos têm sido estudados como catalisadores básicos para reações de transesterificação, pois apresentam vantagens, tais como: baixo custo e tempo operacional. A alumina tem sido normalmente escolhida como suporte por possuir características estruturais

adequadas que permitem a ocupação de suas vacâncias catiônicas pelo metal alcalino, podendo aumentar a basicidade superficial (Suzukamo *et al*, 1987; Wenlei *et al*, 2006; Suppes *et al*, 2001; Kim *et al*, 2004).

O objetivo deste trabalho foi sintetizar, caracterizar e avaliar a atividade catalítica dos catalisadores, após a impregnação com a solução de iodeto de potássio, o que está relacionado aos prováveis sítios básicos que são gerados após a calcinação dos catalisadores impregnados. A fácil decomposição térmica do KI em óxido de potássio, deverá funcionar como um facilitador, uma vez que aumenta os sítios básicos necessários para a reação de transesterificação. A taxa de conversão do óleo de girassol em ésteres metílicos, bem como, as caracterizações dos parâmetros físico-químicos do biodiesel também foram avaliadas.

Metodologia

Síntese dos Catalisadores

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL), tipo hidrotalcita, foram sintetizados conforme o procedimento de co-precipitação descrito por Reichle, *et al* (Reichle *et al*, 1985,1986) em condições que favorecem a formação de cristais de alta área superficial. Adicionou-se uma solução A, contendo $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ em uma outra solução B com NaOH e Na_2CO_3 sob vigorosa agitação de 500rpm. Essa agitação foi mantida por 24 horas a 65°C, aproximadamente. Em seguida, a suspensão foi filtrada e o sólido foi lavado com água deionizada até alcançar o pH = 8. Posteriormente, o material foi seco a 105°C por 2 horas na estufa e pulverizado. A hidrotalcita foi calcinada a temperatura de 550°C por duas horas, sob fluxo de ar. Em seguida, pesou-se 10 g de $\gamma-Al_2O_3$ para 30 mL de solução de iodeto de potássio a 35% em peso. Ambos os materiais foram impregnados com solução de KI a 35% em peso em sua estrutura pelo método de impregnação úmida, sendo após calcinados a 550°C por três horas, no intuito da formação de K_2O . Estes foram identificados como KI-HDL e KI- Al_2O_3 , respectivamente.

Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X, usando um equipamento da Shimadzu, modelo XRD-6000, com fonte de radiação de $CuK\alpha$ e voltagem de 30 kv, corrente de 300 mA e com filtro de Ni. Os dados foram coletados na faixa de 2θ de 5-80 graus com velocidade de goniômetro de $2^\circ min^{-1}$ com um passo de 0,02 graus. A basicidade do catalisador foi determinada utilizando o método de titulação, com uma solução padrão de biftalato ácido de potássio $0,1 mol. L^{-1}$ e fenolftaleína com indicador, de acordo com o método reportado por Araújo *et al* (Araújo *et al*, 1998). O ponto de viragem correspondeu à quantidade de ácido consumida pelo catalisador para neutralizar seus centros básicos.

Reação de Transesterificação

A reação de transesterificação via catálise heterogênea, através da rota metílica, foi realizada conforme o sistema representado na figura 1. A reação foi executada sob as seguintes condições: razão metanol/óleo de 15:1 e 2% do catalisador. O sistema manteve-se a 65°C sob refluxo por 4h, com constante agitação. Em seguida, o biodiesel obtido foi separado, purificado e seco, a fim de determinar o rendimento da síntese com dado qualitativo, as propriedades físico-químicas do mesmo, bem como à análise cromatográfica como dado quantitativo, visto que determina a conversão de triclicerídeos em ésteres metílicos.

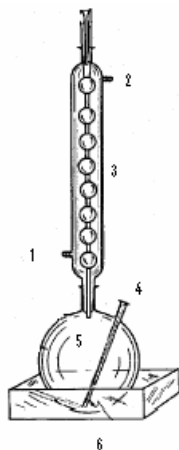


Figura 1 - Sistema utilizado para a reação de transesterificação. 1- entrada de água, 2- saída de água, 3- condensador, 4- termômetro digital, 5- solução (óleo-álcool-catalisador), 6- manta de aquecimento.

Caracterização Físico-química do Biodiesel

As caracterizações físico-químicas do óleo de girassol e dos biodieseis foram realizadas a fim de avaliar o índice de acidez, a viscosidade cinemática e o rendimento do processo. A viscosidade cinemática das amostras foi medida em um viscosímetro da marca ISL, modelo TVB445, na temperatura de 40°C, mantida constante, seguindo a norma ASTM D 445. Esta foi realizada como método analítico para determinar a conversão do óleo vegetal em ésteres metílicos (Felippis *et al*, 1995) Para monitorar a conversão dos triglicerídeos em ésteres, foram realizadas análises por espectroscopia do infravermelho próximo (NIR) na faixa espectral de 2240 a 2270nm, resolução de 8cm⁻¹, média de 16 varreduras. O Espectrômetro de infravermelho utilizado foi da marca Perkin-Elmer, modelo Spectrum GX. O monitoramento quantitativo da conversão dos triglicerídeos em ésteres, segundo a NBR 15343, foi feito pela cromatografia gasosa com injetor *split*, da marca THERMO, modelo TRACE CG ULTRA, acoplado com um amostrador automático. As análises termogravimétricas (TG/DTG) foram realizadas via equipamento da termobalança Mettler-STGA 851, sob fluxo de He a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até 900°C.

Resultados e Discussão

Caracterização dos Catalisadores

Os difratogramas de raios-X dos materiais, KI-HDL e KI-Al₂O₃, estão apresentados nas figuras 2 e 3, respectivamente. De acordo a figura 2, observa-se picos característicos de Al₂O₃, KI e K₂O na amostra calcinada a 550°C. A presença de K₂O (2θ = 42,35 e 58,31) evidência que houve uma boa dispersão do KI na alumina, influenciando na basicidade e atividade catalítica. Os resultados levam à evidência que a basicidade e atividade catalítica do KI/Al₂O₃, pode ser atribuída à fase do óxido observado no difratograma de raios-X. Já para a figura 3, o difratograma mostra a estrutura do HDL puro e KI-HDL. Para o HDL puro calcinado, ocorre uma ruptura parcial da estrutura básica do HDL, dando lugar a uma estrutura de fase pouco cristalina de óxido de magnésio ou uma solução sólida de magnesia-alumina (Belloto *et al*, 2002). Já para o KI-HDL há, além da formação dos óxidos de magnesia-alumina, há formação do K₂O, e nesse instante, a atividade catalítica é otimizada, se tornando altamente viável para a síntese de biodiesel, já que o óxido de magnésio juntamente com óxido de potássio formados tem características básicas (Xie *et al*, 2006). Com relação à basicidade, foi considerado que de 1 mol de biftalato ácido de potássio corresponde a 1 mol de centros básicos. Com isso, verificou-se que o material KI-Al₂O₃ apresentou 0,45 mmol de centros básicos por grama de catalisador, enquanto que o KI-HDL apresentou 0,51 mmol. Percebe-se um aumento do teor de centros básicos, corroborando os difratogramas.

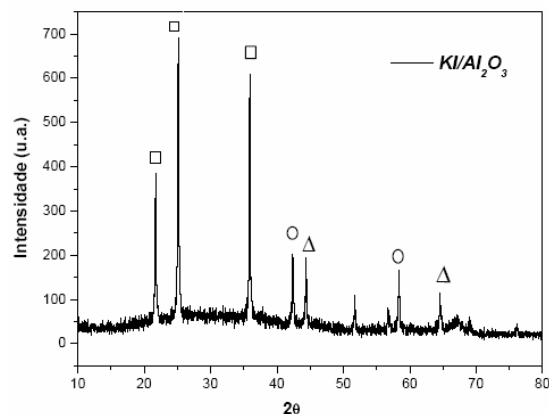


Figura 2 – DRX de 35% KI- Al_2O_3 calcinado a 550°C por 3h. (Δ) Al_2O_3 ; (□) KI; (O) K_2O .

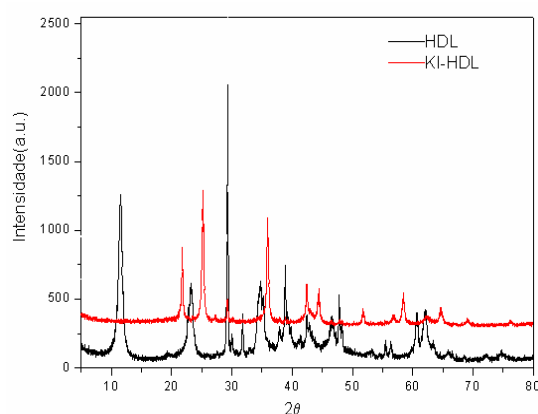


Figura 3 – DRX dos materiais dos HDL calcinado puro (preto) e com KI-HDL (vermelho).

Caracterização do Biodiesel

Em relação ao biodiesel, constatou-se que os resultados do índice de acidez encontraram-se conforme a norma, no qual o limite máximo permitido é 0,5 mgKOH/g. Na tabela 1 apresentam-se a caracterização do óleo de girassol conforme as normas da AOCS (*American Oil Chemists Society*) e do biodiesel segundo a Resolução 07/08 da ANP. Observou-se que o óleo apresentou-se conforme os parâmetros permitidos. Quanto à viscosidade, notou-se que, houve uma diminuição da mesma em relação ao óleo de girassol com os biodiesel obtidos, mostrando assim, uma possível conversão dos triglicerídeos em ésteres. No rendimento da reação de transesterificação, observou-se que KI-HDL mostrou melhor rendimento, sendo este de 92%.

Tabela 1. Caracterização físico-química do Óleo de Girassol e do Biodiesel na rota metílica.

Amostras	Viscosidade ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Acidez (mgKOH/g)	Rend. (%)
Óleo de girassol	34,0	0,03	-
KI- Al_2O_3	5,09	0,26	92
KI-HDL	4,3	0,24	92

As curvas TG/DTG possibilitaram a verificação do comportamento térmico do óleo de girassol e das amostras de biodiesel metílico correspondentes, como mostrado na figura 4 e 5.

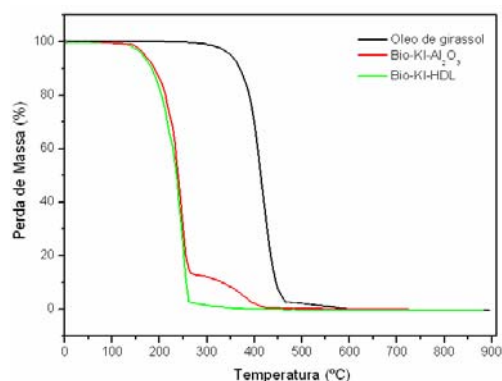


Figura 4 – Curvas termogravimétricas do óleo de girassol e dos biodieseis.

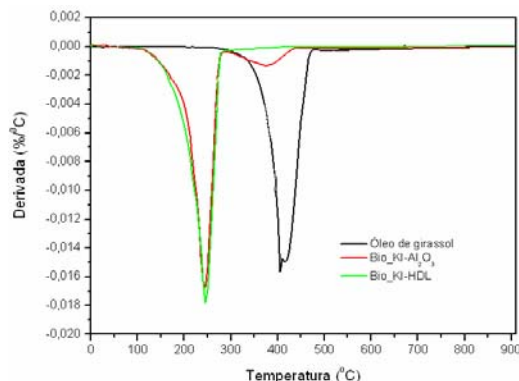


Figura 5 – Curvas DTG do óleo de girassol e dos biodieseis.

Através das curvas TG/DTG do óleo de girassol, observou-se que houve uma única etapa de decomposição, que pode ser atribuída a volatilização e/ou decomposição dos triglicerídeos. No entanto, as curvas TG/DTG dos biodiesel correspondentes, apresentaram diferentes comportamentos no seu perfil termogravimétrico, no qual está relacionado à atividade do catalisador no processo de transesterificação. As perdas de massa (%) foram observadas em dois eventos, o primeiro de 86% para o Bio-KI- Al_2O_3 e no segundo evento a perda foi de 23,5% para a amostra. Outra observação importante foi que para o catalisador KI-HDL, notou-se uma conversão completa dos triglicerídeos em ésteres. Para as perdas de massa, o Bio-KI-HDL apresentou apenas um evento, ocorrendo em 97,8%; evidenciando a melhor eficiência catalítica para o catalisador aplicado em Bio-KI-HDL do que em Bio-KI- Al_2O_3 .

A figura 6 apresenta os espectros do óleo de girassol e do biodiesel na região (2240- 2270) nm que é referente ao estiramento C=O e C-O, como indicado com (*) na figura abaixo. Ambos os espectros apresentam perfis muito similares. No entanto, verifica-se que os ésteres metílicos apresentam picos, enquanto os triacilglicerídeos exibem ombros. O método de avaliação baseado em NIR pode então ser estabelecido para indicar que a reação, sob os mesmos parâmetros de análise, atingiu uma conversão de triacilglicerol em ésteres, no qual se encontram conforme com as especificações.

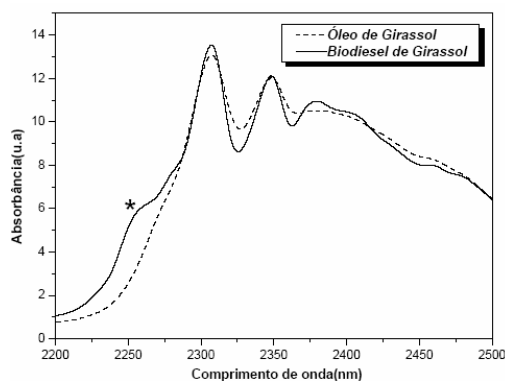


Figura 6. Infravermelho Próximo (NIR) do óleo de girassol e do biodiesel de girassol.

O biodiesel foi analisado através de cromatografia à gás, objetivando verificar a conversão em ésteres metílicos, cujo resultado encontra-se na Tabela 2.

Tabela 2. Composição de ésteres metílicos do biodiesel de girassol.

<u>Ésteres</u>	<u>Biodiesel (%)</u>	
	KI- Al_2O_3	KI-HDL
<u>Palmitato (16:0)</u>	5,89	8,26
<u>Oleato (18:1)</u>	21,91	22,86
<u>Linoleato (18:2)</u>	46,86	50,58
<u>Linolenato (18:3)</u>	2,81	3,27
<u>Outros</u>	18,66	13,87
Total	96,13	98,84

O uso do KI-HDL como catalisador apresentou melhor resultado, sendo de 98,84% a conversão de ácidos graxos em ésteres metílicos do óleo de girassol pelo procedimento adotado. Considera-se que a cromatografia é uma técnica bastante eficiente para avaliar se a conversão em

ésteres metílicos foi completa e, conseqüentemente, se houve a formação de biodiesel. Desta forma, o biodiesel está dentro da norma européia EN 1403 que exige teor de ésteres acima de 96,5 %.

Conclusões

A impregnação de iodeto de potássio em alumina, assim como nos hidróxidos duplos lamelares (HDL's) e subsequente calcinação a 550°C por 3h, apresentaram uma alta atividade, decorrente da formação de espécie K_2O (observado por DRX) através da decomposição térmica do KI. 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. Pode-se verificar que os catalisadores utilizados foram bastante eficientes, promovendo um rendimento de 92% na transesterificação do óleo de girassol para o biodiesel correspondente. O catalisador KI-HDL apresentou melhor atividade catalítica na reação de transesterificação do óleo de girassol nas condições adotadas, tendo uma conversão de ésteres metílicos de 98,84%. Quanto aos parâmetros monitorados pode-se dizer que os biodieseis encontram-se dentro dos limites estabelecidos pela ANP.

Agradecimentos

Os autores agradecem à ANP, ao CNPq e à FINEP pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

- Araújo, A.S.; Júnior, V. J. F.; Araújo, S. A., *Anais Assoc. Bras. Quím.*, 47(2), p.96, 1998.
- Belloto M; Rebours B; Clause O; Lynch J; Bazin D; Elkaïn E. *J. Phys Chem.* v.100, p.8535-8542, 2002.
- Blandy, C.; Pellegatta J.L.; Gilot B. *J. Catal.* v.150,p. 150, 1994.
- Braterman, P. S.; Xu, Z. P.; Yarberry, F. *Handbook of Layered Materials*; New York, v.373, 2004.
- Cantrell, D. G.; Gillie, L. J.; Lee, A. F.; Wilson, K.. *Applied Cata. A general.* v.287, p.183-190, 2005.
- Felippis, De; Giavarini, P.C.; Scarsella, M.; Sorrentino, M., *J. Am. Oil Chem Soc.* v.72, p.1399, 1995.
- Kim, H. J.; Kang, B.S.; Park, Y. M.; Kim, D. K.; Lee, J. S.; Lee, K. Y., *Catal. Today.* v.315, p.93-95, 2004.
- Mazzocchia, C.; Módica, G.; Kaddouri, A.; Nannicini, R. *C. R. Chimie.* v.7, p.601, 2004.
- Reichle, W.T. *J. Catal.* v.94, p.547-557, 1985.
- Reichle, W.T. *Chemtec.* v.16, p.58-63, 1986.
- Suzukamo, G.; Fukao, M.; Minobe, M., *Chem Lett.* p.585-587, 1987.
- Suppes, G. J.; Bockwinkel, S.; Lucas, S.; Mason, J. B.; Heppert, J. A., *J. Am. Oil Chem. Soc.* v.78, p.139, 2001.
- Vaccari A; Cavani F; Trifiro F. *Catal. Today.* v.63, p.327, 1991.
- Xie W.; Li H. *J. Mol. Catal. A: Chem.* v. 255, p.1-9, 2006.
- Wenlei, X.; Haitao, L., *J. Mole. Catal. A Chem.* v.255, p.1-9, 2006.