

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Esterificação de Ácidos Graxos com Álcoois na presença de Catalisadores à Base de Nióbio para a produção de Biodiesel

AUTORES:

Íria Almeida Leal Bassan, Arnaldo C. Faro Jr, Elizabeth Roditi Lachter.

INSTITUIÇÃO:

Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro

ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS COM ÁLCOOIS NA PRESENÇA DE CATALISADORES À BASE DE NIÓBIO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Abstract

This work it presents the comparison of the commercial niobium oxide with a niobium oxide impregnated with phosphoric acid as catalyst in the esterification reaction of fatty acids. The catalysts were characterized by conventional techniques such as XRD, FRX, FTIR, and nitrogen physisorption. The esterification reactions of the lauric acid (C12) with alcohol (butylic, isobutylic and isopentyllic) were carried out at the reflux temperature of the mixture and the products were characterized by ^1H NMR. Best results were achieved with a niobium oxide impregnated with phosphoric acid as catalysts and the conversion in ester was superior to 60%.

Introdução

A reação de transesterificação, para a produção de biodiesel, consiste na reação de um óleo vegetal com um álcool na presença de um catalisador ácido ou básico. Como resultados obtêm-se ésteres e glicerina [1]. Estes ésteres podem ser usados como combustíveis puros ou misturados com óleo diesel, sem a necessidade de alterações na estrutura dos motores. Sendo um combustível renovável, produzido a partir de insumos amplamente disponíveis no País, o biodiesel possibilita a economia de divisas, geração de empregos e a redução da emissão de gases que provocam o efeito estufa.

Diversos aspectos, incluindo o tipo de catalisador (ácido ou base), relação molar álcool/óleo vegetal, temperatura, pureza dos reagentes e teor de ácidos graxos livres, têm influência no curso da transesterificação [1]. A reação de transesterificação é geralmente catalisada por base, como o hidróxido de potássio, devido ao seu baixo custo, ou ácidos, sendo que os mais comumente usados são o ácido sulfúrico e o ácido clorídrico. Entretanto, o uso de tais catalisadores cria problemas ambientais (efluentes prejudiciais ao ambiente, corrosão, dificuldade de reciclagem do catalisador) ou problemas químicos (reações secundárias) [2]. Consequentemente, o uso dos catalisadores sólidos ácidos ou básicos tem vantagens como: a fácil separação do meio, ausência de problemas de corrosão e podem ser reutilizados [2]. A escolha da catálise ácida ou básica depende da matriz energética escolhida.

O Brasil apresenta uma grande biodiversidade e vários óleos podem ser utilizados para a produção de biodiesel [2]. Óleos com alto teor de ácidos graxos livres, como óleo de palma ou gordura animal, produzem alta quantidade de sabão quando a reação de transesterificação é catalisada por base. Neste caso a catálise ácida é a mais adequada, pois possibilita a obtenção dos ésteres tanto pela transesterificação dos triésteres, como pela esterificação dos ácidos graxos livres e isso aumenta o rendimento em relação à catálise básica.

Alguns catalisadores ácidos incluindo zeólitas, resinas de troca iônica, misturas de óxidos metálicos, e Cs-trocado com polioxometalato (POM) ($\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$), têm sido reportados como ativos para reações de transesterificação ou esterificação [3,4,5,6]. No entanto, catalisadores com poros pequenos, como as zeólitas, não são adequados para produção de biodiesel, porque há limitações quanto a difusão das grandes moléculas de ácidos graxos. Resinas de troca catiônica possuem sítios ácidos fortes e ativos, entretanto apresentam baixa estabilidade térmica. Os catalisadores do tipo $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ $x = 2.0-2.3$, têm alta atividade para esterificação, mas a separação destes do meio reacional é problemática. POMs mostraram alta atividade catalítica, entretanto são inadequados para reações de esterificação devido a sua alta solubilidade em meio polar, o que resulta em problemas de separação. Além disso, possuem baixo número de sítios ácidos acessíveis devido a sua baixa área específica ($1-10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) [7]. Óxido de tântalo foi avaliado na reação de esterificação do ácido láurico

com etanol na temperatura de refluxo do álcool, e a conversão do ácido após três horas foi inferior a 40% [7]. A atividade catalítica de catalisadores de nióbio foi avaliada na esterificação do ácido acético com vários alcoóis [8]. Na reação do ácido acético com 1-butanol conversões superiores a 90% foram alcançadas. Na reação do ácido acético com 1-decanol a conversão em éster, após 2h de reação foi de 27,1 com o catalisador calcinado a 300^o [8]. Óxido de nióbio e óxido de nióbio impregnado com ácidos minerais foram utilizados como catalisadores na reação de esterificação de ácidos graxos com metanol a temperatura de 160^oC e as conversões em ésteres foram inferiores a 57%.

Nosso grupo vem trabalhando na atividade catalítica de catalisadores de nióbio em reações de esterificação de ácidos graxos com alcoóis como butanol e os resultados mostram alta atividade catalítica desses materiais e a possibilidade de reutilização [10]. Dando continuidade a esses estudos o objetivo desse trabalho foi caracterizar e avaliar a atividade catalítica em reações de esterificação do ácido láurico com os alcoóis butílico, isobutílico e isopentílico dos seguintes materiais: óxido de nióbio e do óxido de nióbio impregnado com ácido fosfórico,

Metodologia

Materiais

Os reagentes utilizados no trabalho, ácido láurico (VETEC), ácido fosfórico (VETEC), álcool butílico (VETEC), álcool isobutílico (VETEC) e álcool isopentílico (VETEC) foram usados como recebidos. O óxido de nióbio ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) foi cedido pela CBMM e foi calcinado antes de ser empregado nas reações de esterificação.

Preparação dos catalisadores

A impregnação do óxido de nióbio se deu como descrito por Santos [11]. Preparou-se uma suspensão na qual se adicionou 3 mL de solução aquosa 1 mol/L de ácido fosfórico para cada grama de óxido de nióbio. Essa suspensão permaneceu sob agitação por 48 h, para posterior centrifugação, secagem e calcinação.

Já o óxido de nióbio, cedido pela CBMM, foi apenas calcinado a uma temperatura de 300^o C por duas horas.

Caracterização dos catalisadores

As propriedades texturais dos materiais foram analisadas por adsorção de nitrogênio a 77 K, em equipamento volumétrico da Micromeritics, modelo ASAP 2010. Antes das análises as amostras foram pré-tratadas a 673 K sob vácuo.

As medidas de difração de raios-X foram realizadas em difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6000 usando radiação $K\alpha$ do Cu, na faixa de 5 a 80^o em 2 θ , com passo de 0,05^o a cada 2 segundos. A análise de fluorescência de Raio X foi obtida em equipamento de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDFRX) da Shimadzu-EDX 800HS.

Os espectros de infravermelho na região estrutural foram obtidos em espectrofotômetro da Perkin Elmer, modelo Spectrum One, na forma de pastilhas diluídas em KBr.

Reação de esterificação

No presente trabalho foram testados o óxido de nióbio comercial ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e o óxido de nióbio impregnado com ácido fosfórico ($\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$). Ambos foram empregados em reações de esterificação do ácido láurico com os alcoóis butílico, isobutílico e isopentílico, e em uma proporção de 10% p/p em relação ao ácido láurico. A relação molar álcool/ácido láurico utilizada foi de 7/1. As

reações foram feitas em um balão de fundo redondo com três bocas, equipado com condensador de refluxo e Dean Stark. A mistura ácido graxo e o catalisador, foi aquecido até à temperatura de ebulição do álcool a ser utilizado, e posteriormente este foi adicionado. Alíquotas foram retiradas em tempos pré-determinados para posterior análise por RMN ^1H . Através da análise dos espectros de RMN de ^1H do ácido láurico e das alíquotas da reação, foi possível acompanhar o andamento da reação e calcular o teor em ésteres na reação. Os sinais relevantes escolhidos para o cálculo de teor em ésteres na reação são aqueles dos grupos OCH_3 (simpleto em 3,7 ppm) e os sinais referentes aos grupos CH_2 vizinho a carbonila (triplete na região de 2,6 ppm). O teor em éster para as reações de transesterificação foi obtido diretamente a partir das áreas dos sinais considerados relevantes.

Resultados e Discussão

Caracterização dos catalisadores

As análises por difração de Raios-X (Fig. 1 e 2) das duas amostras indicam que os materiais são amorfos.

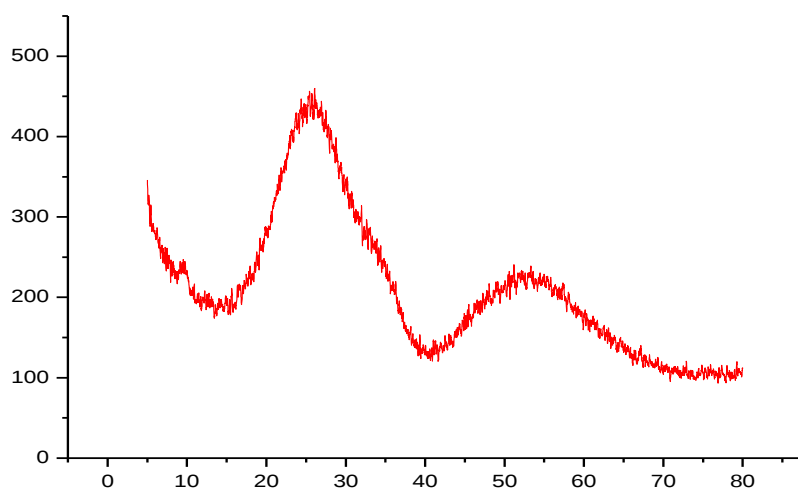


Fig. 1: Difratoograma de Raios X do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

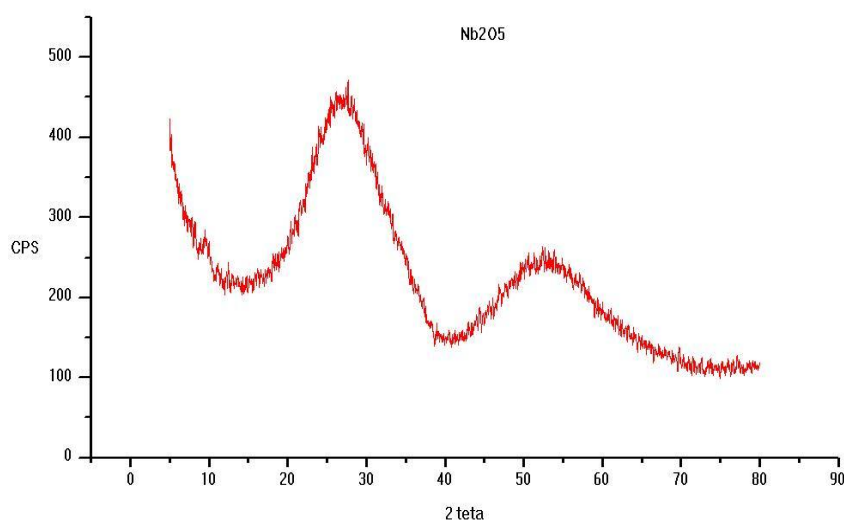


Fig. 2: Difratoograma de RaiosX do $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

Os espectro de IV dos catalisadores estão apresentados nas figuras 3 e 4:

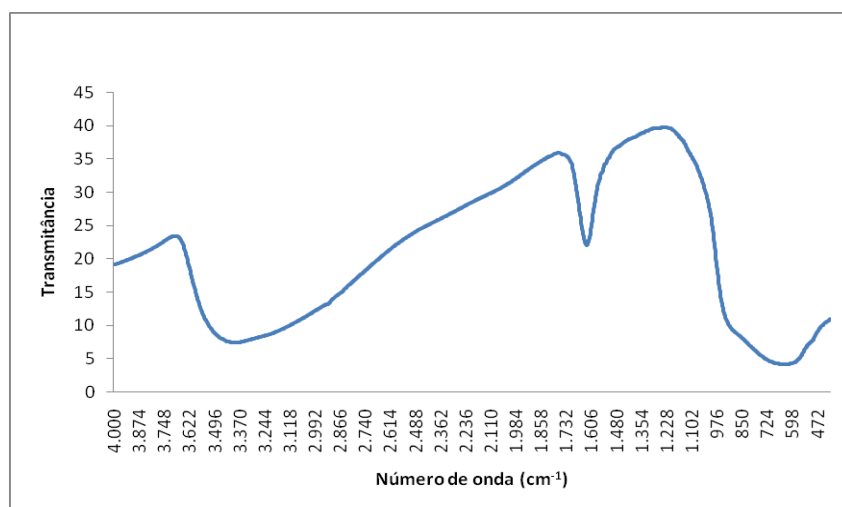


Fig. 3: Espectro de IV do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

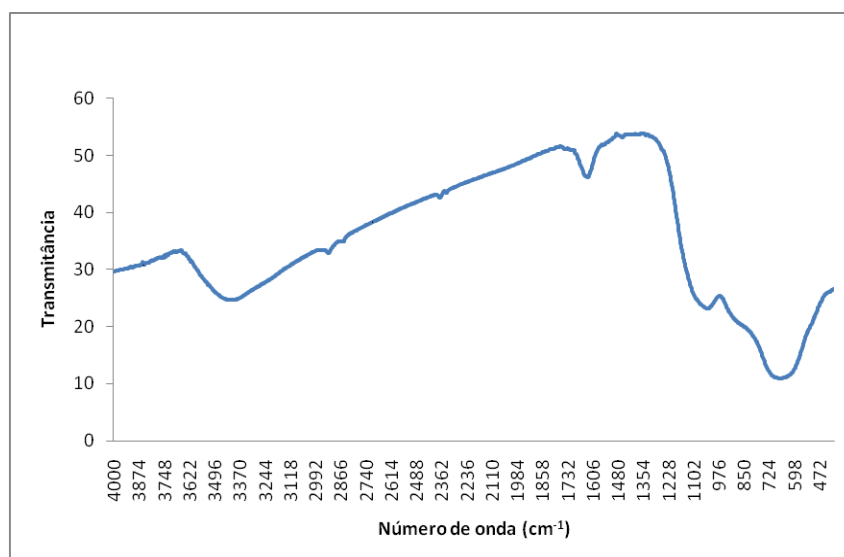


Fig. 4: Espectro de IV do $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$

O espectro na região do infravermelho do Nb_2O_5 mostra uma banda centrada em torno de 3400cm^{-1} , uma banda em torno de 1640 cm^{-1} devido a água adsorvida pelo catalisador e uma banda forte e larga em torno de 620 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação Nb-O-Nb [9,12]. A impregnação com ácido fosfórico levou a um material que apresentou no espectro de infravermelho uma banda aparentemente localizada em 1100 cm^{-1} devido, provavelmente, a vibração axial assimétrica da espécie fosfato ou polifosfato [9,12], além das bandas presentes no óxido de nióbio

Os resultados de fluorescência de Raios-X mostraram que o material impregnado possui 9% de P_2O_5 e 91% de Nb_2O_5 , o que demonstra que houve uma impregnação efetiva no material.

Os resultados obtidos a partir da caracterização textural das amostras estão apresentados na tabela 1.

Tabela 1: Propriedades texturais dos catalisadores.

Catalisador	Área específica (m ² /g)	Volume de poro (cm ³ /g)	Diâmetro de poro (nm)
Nb ₂ O ₅	132	0,16	5
H ₃ PO ₄ /Nb ₂ O ₅	67	0,15	8

Os resultados mostraram que houve perda de área após a impregnação. Esta diminuição na área específica se deve, provavelmente, a ligação dos íons PO₄³⁻ ao nióbio com formação de espécie fosfato que seriam responsáveis pelo aumento do diâmetro de poro [13].

Atividade catalítica

Os resultados da atividade catalítica do Nb₂O₅ e do H₃PO₄ / Nb₂O₅ nas reações de esterificação do ácido láurico com alcoóis estão apresentados na tabela 2 e 3 .

Tabela 2: Atividade catalítica do Nb₂O₅ na esterificação do ácido láurico.

Tempo	Álcool Butílico	Álcool IsoButílico	Álcool Isopentílico
1h	—	19%	55%
2h	—	22%	71%
4h	55%	51%	82%

Tabela 3: Atividade catalítica do H₃PO₄ /Nb₂O₅ na esterificação do ácido láurico.

Tempo	Álcool Butílico	Álcool IsoButílico	Álcool Isopentílico
1h	15%	13%	52%
2h	29%	30%	70%
4h	73%	60%	70%

Verifica-se que as conversões do ácido láurico nas reações com o álcool butílico e o álcool isobutílico, catalisada pelo Nb₂O₅/H₃PO₄ foram superiores as obtidas com o óxido de nióbio comercial. No caso do álcool isopentílico as conversões foram comparáveis. O aumento da atividade catalítica do H₃PO₄ /Nb₂O₅ se deve, provavelmente, a uma maior acidez conferida ao material após a impregnação [14]. Comparando-se os resultados obtidos com o álcool isopentílico e os alcoóis butílico e isobutílico os maiores rendimentos em éster foram obtidos com o primeiro. Este fato se deve a maior eficiência na retirada da água durante a reação através do Dean Stark.

Conclusões

A atividade catalítica do óxido de nióbio ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n \text{H}_2\text{O}$) foi aumentada após a impregnação com ácido fosfórico. Foi possível obter rendimentos superiores a 70% nas reações de esterificação do ácido láurico com alcoóis (C4 e C5) a pressão ambiente. Os catalisadores se apresentaram promissores para a esterificação de ácidos graxos com alcoóis para a produção de biodiesel.

Agradecimentos

À ANP pela bolsa concedida;

Ao CNPq pelo auxílio financeiro;

Ao Sr. José Luiz Mantovano do IEN pelas análises de DRX e FRX.

Referências Bibliográficas

- [1] PINTO, A. C.; GUERREIRO, L. L. N.; RESENDE, M. J. C. e colaboradores, **Biodiesel: An Overview**, J. Braz. Chem. Soc. 2005, 16, 1313-1330.
- [2] LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN JR, J. C.; **Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis**, Ind. End. Chem. Res. 2005, 44, 5353.
- [3] LOPÉZ, D.E.; GOODWIN, J.G., Jr.; BRUCE, D.A.; LOTERO, E. **Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts**, Appl.Cat. A; Gen. 2005, 295, 97-105.
- [4] MACEDO, C.C.S.; ABREU, F.R.; TAVARES, A.P.; ALVES M.B.; ZARA, L.F.; RUBIM, J.C.; SUAREZ, P.A.Z., **New heterogeneous metal-oxides based catalyst for vegetable oil transesterification**, J. Braz. Chem. Soc., 2006, 17, 1291-1296.
- [5] LOPEZ, D.E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D.A.; GOODWIN, J.G. Jr., **Esterification and transesterification on tungstated zirconia: Effect of calcination temperature**, J.Catal., 2007, 247, 43.
- [6] NARASIMHARAO, K.; BROWN, D.R.; LEE, A.F.; SIRIL, P.F.; WILSON, K., **Structure–activity relations in Cs-doped heteropolyacid catalysts for biodiesel production** J.Catal. 2007, 248, 226.
- [7] XU, L.; YANG, X.; YU, X.; GUO, Y.; MAYNURKADER, **Preparation of mesoporous polyoxometalate–tantalum pentoxide composite catalyst for efficient esterification of fatty acid**, Catalysis Communications, 2008, 9, 1607–1611.
- [8] OKASAKI, S.; WAD, N., **Surface properties and catalytic activities of amorphous niobium phosphate and a comparison with those of H_3PO_4 -treated niobium oxide** Catalysis Today, 1993, 16, 349-359.
- [9] BRANDÃO, R.F.; QUIRINO, R. L.; MELLO, V. M.; TAVARES, A. P.; PERES, A. C.; GUINHOS, F. ; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Z., **Synthesis, Characterization and use of Nb_2O_5 based Catalysts in Producing Biofuels by Transesterification, Esterification and Pyrolysis**, J. Braz. Chem. Soc. 2009, 20, 954-966.
- [10] NASCIMENTO, D.R., BASSAN I.; LACHTER, E.R., **Esterificação de ácidos graxos com alcoóis na presença de catalisadores de nióbio**, 15 ° Congresso Brasileiro de Catálise, *aceito*.

- [11] SANTOS, A. C. B. **Estudos da Correlação entre Parâmetros Químicos de Catalisadores e sua Eficiência em Craqueamento**, Tese de Mestrado em Ciências, UFRJ, 1990.
- [12] Pereira, C. C. M.; Lachter, E. R., **Alkylation of toluene and anisole with 1-octen-3-ol over niobium catalysts**, Appl.Catal. A: Gen. 2004, 266, 67-72.
- [13] REGUERA, F. M.; ARAUJO, L. R.R.; PICARDO, M. C.; BELLO, F.O.; SCOFIELD, C. F.; PASTURA, N. M. R.; GONZALEZ, W. A., **The use of niobium based catalysts for liquid fuel production**, Mat. Res. 2004, 7, 343-48.
- [14] DOS SANTOS, A. C. B.; KOVER, W. B.; FARO, A. C., **Transition metal oxides additivated with sulphate or phosphate as catalysts for the cracking of cumene and supports for sulphided nickel-tungsten hydrocracking catalysts**, Appl.Cat. A; Gen. 1997, 153, 83-101.