

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Síntese, Caracterização e Avaliação de Catalisadores Sólidos Básicos para a Produção de Biodiesel

AUTORES:

Suellen D. F. Tozetti, Paola E. Gama, Rosane A. S. San Gil e Elizabeth R. Lachter

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Síntese, Caracterização e Avaliação de Catalisadores Sólidos Básicos para a Produção de Biodiesel

Abstract

This study aims to report the preliminary results of the transesterification of soybean oil with methanol and esterification of lauric acid with butylic alcohol using different mesoporous catalysts. Mesoporous silica loaded with Zn or Mg and alumina loaded with Zn were synthesized, characterized and the catalytic activity evaluated. The catalysts were characterized by conventional techniques such as FRX and nitrogen physisorption. The esterification reactions of the lauric acid (C12) with butylic alcohol were carried out at the reflux temperature of the mixture and the products were characterized by ^1H NMR. Best results were achieved with MgO/NaSBA-15 as catalysts and the conversion in ester was superior to 60%.

Introdução

A reação de transesterificação de óleos vegetais para a produção de biodiesel é geralmente catalisada por base como o hidróxido de potássio, devido ao seu baixo custo, ou ácidos e 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 e dificuldade de reciclagem do catalisador) ou problemas químicos (reações secundárias). 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 [1- 4]. Na transesterificação de óleos vegetais podemos citar o uso de zeólitas [5], catalisadores à base de zircônio [6] e iodeto de potássio suportado em gama alumina [7]. No entanto a utilização de catalisadores heterogêneos ainda é limitada devido à dificuldade de difusão dos reagentes, e consequentemente maior tempo reacional. Em função disso, materiais mesoporosos, como aluminas e sílicas com alta área específica e diâmetro de poros compatíveis com moléculas volumosas como a do triglicerídeo são promissores na substituição de sólidos ácidos ou básicos tradicionais. Vários catalisadores básicos, suportados em materiais porosos tem sido avaliados em reações de transesterificação [8]. Sal de magnésio foi impregnado em uma sílica mesoporosa e o material obtido (MgO/SBA-15) foi avaliado na transesterificação de óleo vegetal com etanol em reator sob pressão [9]. Óxidos de zinco em alumina foram avaliados na transesterificação do óleo de soja com metanol e as conversões em ésteres metílicos foram em torno de 84% [10]. Neste trabalho sílica mesoporosa (SBA-15) e alumina mesoporosa foram sintetizadas pelo método da síntese hidrotérmica na presença de um surfactante. Os materiais obtidos foram impregnados com acetato de zinco ou magnésio, caracterizados e avaliados como catalisadores na reação de transesterificação de óleo de soja com metanol e esterificação do ácido láurico com álcool butílico.

Metodologia

Síntese hidrotérmica da sílica mesoporosa (SBA-15) e impregnação com ZnO

A metodologia empregada na síntese foi a descrita na literatura [11]. Em um recipiente de polipropileno, colocou-se uma solução 1,7M de ácido clorídrico, o copolímero P123 e tetraetil-orto-silicato (TEOS) como fonte de silício da SBA-15. A mistura ficou sob agitação por 4h a 40°C, após a completa solubilização do polímero. Transferiu-se a solução para uma autoclave. O tratamento térmico foi feito em estufa a 100°C por 48h. Após este tempo, filtrou-se e lavou-se o sólido obtido, e em seguida, calcinou-se o mesmo a 600°C por 4h.

A impregnação com zinco foi realizada em um balão de 50 mL no qual se adicionou 2,0g de SBA-15, 0,2g de acetato de zinco e etanol como solvente. A mistura ficou sob agitação por 1h. Evaporou-se o solvente em evaporador-rotatório. O sólido obtido foi calcinado a 200°C.

Síntese hidrotérmica e impregnação com MgO da sílica mesoporosa (NaSBA-15)

Em um recipiente de polipropileno, colocou-se o copolímero P123 e água, a mistura ficou sob agitação por 30 minutos a 50°C, então, adicionou-se $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ como fonte de silício, deixou-se a mistura sob agitação por mais 30 minutos [9,11]. Adicionou-se 20 mL de HCl concentrado, deixou-se a mistura sob agitação por 2h. Transferiu-se a mistura para uma autoclave a qual ficou numa estufa a 100°C por 48h. O sólido obtido foi lavado, e em seguida, calcinou-se o mesmo a 540°C por 3h.

Em um balão, adicionou-se NaSBA-15 e $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, utilizou-se metanol como solvente, deixou-se a mistura sob agitação por 2h e evaporou-se o solvente em evaporador-rotatório, o sólido foi transferido para um cadinho de porcelana e calcinado em mufla a 300°C por 16h [9].

Síntese da alumina mesoporosa impregnada com óxido de zinco ($\text{ZnO} / \text{Al}_2\text{O}_3$)

Em um erlenmeyer verteu-se água destilada, $\text{AlNO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ como fonte de alumínio e ZnSO_4 como fonte de zinco, a mistura ficou sob agitação até ficar límpida. Após, adicionou-se uma solução 2M de NH_4OH , agitou-se a mistura e em seguida adicionou-se uréia e CTAB. O gel formado foi transferido para uma autoclave, o tratamento hidrotérmico foi feito em estufa pré-aquecida a 100°C por 48h. O sólido obtido foi filtrado, lavado, seco em estufa a 80°C e calcinado a 550°C por 4h.

Reações de transesterificação

As reações de transesterificação do óleo de soja com metanol foram realizadas a temperatura de refluxo da mistura variando-se a relação molar álcool: óleo. Na catálise heterogênea utilizaram-se os catalisadores preparados no laboratório e para efeito de comparação, fez-se catálise homogênea, utilizando-se acetato de zinco e magnésio como catalisadores. Através da análise dos espectros de RMN de ^1H do óleo vegetal 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 do glicerídeo (multipeto na região de 4,1 – 4,4 ppm). O teor em éster para as reações de transesterificação foi obtido diretamente a partir das áreas dos sinais considerados relevantes [12].

Reações de esterificação

Nas reações de esterificação, utilizou-se ácido láurico como substrato, o álcool butílico e NaSBA-15/MgO, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ como catalisadores. Através da análise dos espectros de RMN de ^1H do ácido graxo 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 (tripeto 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 [12,13].

Resultados e Discussão

Caracterização dos catalisadores

As isotermas adsorção-dessorção de N_2 da SBA-15 e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ apresentaram do tipo IV, com histerese e distribuição de tamanhos de poros na faixa de mesoporosos (20-500 Å). A área

específica Brunauer-Emmett-Teller (BET), o diâmetro de poro feito pelo modelo Barrett-Joyner-Halenda (BJH) e o volume de poro estão apresentados na tabela 1.

Tabela 1. Propriedades Texturais dos catalisadores

Catalisador	S_{BET} (m ² /g)	$D_{\text{p}}^{\text{médio}}$ (Å)	V_{p} (cm ³ /g)
SBA-15	556	76	1,09
ZnO /AL ₂ O ₃	177	36	0,19
ZnO/ SBA-15	261	91	0,59

Os resultados da tabela 1 mostram que houve uma perda de área após a impregnação da sílica mesoporosa com sal de zinco.

Os resultados da análise de fluorescência de Raio X estão apresentados na tabela 2.

Tabela 2. Análise por Fluorescência de Raio X

Catalisador	Si (%)	Al (%)	Zn (%)
AL ₂ O ₃ /ZnO	-	20	79
ZnO/ SBA-15	95,38	-	4,62

As análises mostram que a impregnação de zinco na alumina e na sílica foi efetiva.

Reações de transesterificação do óleo de soja homogênea e heterogênea

Os resultados das reações de transesterificação do óleo de soja com metanol na presença de acetato de zinco e acetato de magnésio estão apresentados na tabela 3.

Tabela 3. Transesterificação do óleo de soja com metanol via catálise homogênea

Catalisador	Tempo (h)	Óleo de soja/MeOH	Conversão em ésteres metílicos (%)
acetato de zinco (3%p/p)	4	1:12	19
acetato de zinco (3%p/p)	4	1:24	12
acetato de zinco (3%p/p)	4	1:48	5
acetato de zinco (5%p/p)	4	1:12	20
acetato de zinco (5%p/p)	24	1:12	43
acetato de magnésio (5%p/p)	28	1:24	12

Os resultados apresentados na tabela 3 mostram que um aumento da relação molar álcool/ óleo na reação com acetato de zinco diminuiu o teor em éster metílico, o aumento da concentração do catalisador de 3% para 5% não alterou o rendimento da reação e um aumento no tempo de reação levou a uma conversão de 43%. No caso do acetato de magnésio os resultados foram inferiores aos obtidos com acetato de zinco, o rendimento em éster após 28h de reação foi de 12%. Este resultado se deve provavelmente, a baixa solubilidade do acetato de magnésio e zinco no óleo vegetal e está de acordo com os resultados relatados na literatura [14].

Os resultados da conversão em éster com a variação da relação molar óleo/MeOH estão apresentadas na figura 1.

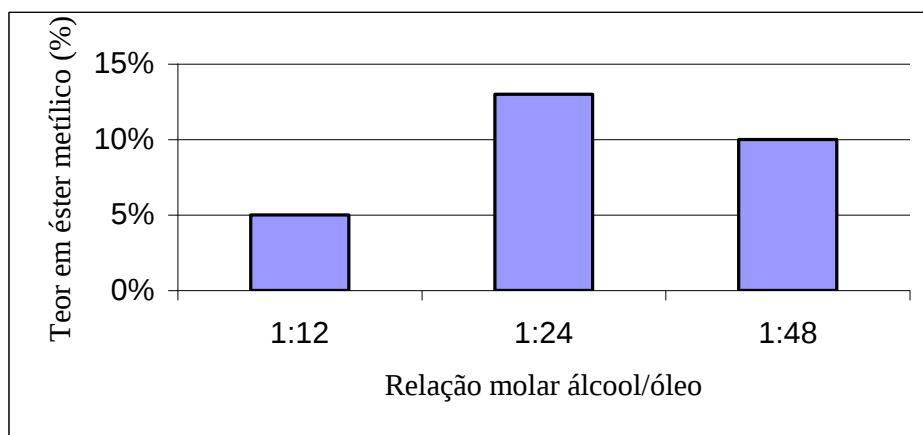


Figura1. Conversão (%) do óleo de soja em ésteres metílicos, utilizando-se MgO/NaSBA-15 como catalisador, variando-se a relação molar óleo/MeOH.

Na reação de transesterificação do óleo de soja como fonte de triglicerídeo, metanol e MgO /NaSBA-15 como catalisador heterogêneo básico as conversões em éster metílico foram inferiores a 15%. Quando se empregou o catalisador de Zn suportado em sílica as conversões não passaram de 20%. A reação de transesterificação de óleos vegetais com etanol catalisada por MgO em diferentes suportes mesoporosos foi avaliada a temperatura de 220°C em reator Paar. Verificaram que a atividade catalítica depende do suporte e do método de impregnação do sal de magnésio no suporte [9]. Estão em andamento as análises texturais do catalisador de Mg bem como a avaliação da basicidade do material para esclarecer a baixa atividade encontrada para a reação de transesterificação.

Reações de Esterificação Heterogênea

Os catalisadores MgO/ NaSBA-15 e ZnO /AL₂O₃ foram avaliados na reação de esterificação do ácido láurico com álcool butílico a temperatura de refluxo da mistura e os resultados estão apresentados na figura 2.

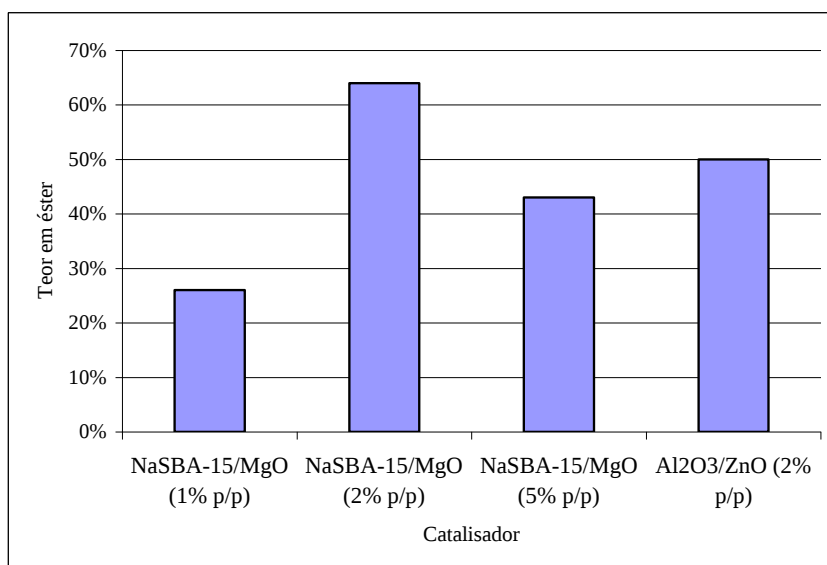


Figura 2. Conversão (%) em ésteres butílicos na reação de esterificação do ácido láurico via catálise heterogênea.

Os resultados mostram que o catalisador de magnésio suportado na sílica mesoporosa (2% p/p) levou a conversões superiores a 60% após sete horas de reação e um aumento na concentração de magnésio levou a uma diminuição da conversão do ácido em éster. O aumento da concentração de magnésio no suporte pode levar a um bloqueio dos mesoporos dificultando a reação. O catalisador de zinco em alumina também se apresentou como um catalisador promissor para reações de esterificação de ácidos graxos.

Conclusões

Foi possível sintetizar os sólidos mesoporosos ZnO/AL₂O₃, SBA-15 e MgO/ NaSBA-15 através do tratamento hidrotérmico, com boas propriedades texturais.

Nas reações de transesterificação do óleo de soja com metanol os catalisadores heterogêneos apresentaram atividade catalítica, mas os rendimentos em ésteres metílicos foram inferiores a 43%. Nas reações com os acetatos de zinco e magnésio, os resultados foram similares aos de catálise heterogênea.

Nas reações de esterificação do ácido láurico com butanol catalisada por MgO /NaSBA-15, obteve-se o melhor resultado quando se utilizou 2% p/p de catalisador/óleo levando a 64% de conversão em ésteres butílicos. Na reação catalisada pela mistura de óxidos ZnO/AL₂O₃ a conversão foi de 50%. Estes catalisadores se apresentaram promissores para a produção de biodiesel.

Agradecimentos

Ao PRH01/ANP pela bolsa de graduação.

Ao LABRMN pelas análises de RMN-MAS no estado sólido de ²⁹Si e ²⁷Al, além das análises de RMN de ¹H.

Ao Grupo da Profa. Maria Isabel Pais da Silva do Dep. Química, PUC-Rio, pelas análises de adsorção de nitrogênio e FRX.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

Referências Bibliográficas

- [1] Ma, F.; Hanna, M. A., *Bioresour. Technol.*, 1999, 70, 1.
- [2] Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M., *J. Braz. Chem. Soc.* 1998, 9, 199-210.
- [3] Schuchardt, U.; Ribeiro, M. L.; Gonçalves, A.R., *Quím. Nova*, 2001, 24, 247.
- [4] Pinto, A.C.; Guariero, L. L. N.; Rezende, M. J. C. e colaboradores, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2005, 16, 1313-1330.
- [5] Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D. E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D. A.; Goodwin Jr, J. C., *Ind. End. Chen. Res.* 2005, 44, 5353.
- [6] Kiss, A.A.; Dimian, C.; Rothenberg, G. *Adv. Synth. Catal.* 2006, 348, 75-81.
- [7] Xie, W.; Peng, H.; Chen L., *Appl. Catal.A: Gen.*, 2006, 300, 67-74.
- [8] Helwani, H.; Othman, M.R.; Aziiz, N.; J. Kim; Fernando, W.J.N. *Appl. Catal.A: Gen.*, 2009, 363,1-10.
- [9] Li, E.; Rudolph, V. *Energy Fuels*, 2008, 22, 145-149.
- [10] Macedo, C.C.S.; Abreu, F.R.; Tavares, A.P.; Alves, M.B.; Zara, L.F.; Rubim, J.C.; Suarez, P.A.Z., *J. Braz. Chem. Soc.*, 2006, 17, 1291-1296.
- [11] Fulvio, P. F.; Pikus, S.; Jaroniec, M.; *J. of Colloid and Interface Science*, 2005, 287, 717-720.
- [12] Reis, M.C., Dissertação de Mestrado, UFRJ, 2008.
- [13] Meher, L. C.; Sagar, D. V.; Naik, S.N.; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2006, 10, 248-268.
- [14] Marcierzanka, A.; Szelag, H., *Ind. End. Chen. Res.* 2004, 43, 7744..