

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ETANÓLISE DO ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO SÍLICA MESOPOROSA MODIFICADA COM LANTÂNIO COMO CATALISADOR

AUTORES:

Davi C. Salmin, Rosana M.A. Saboya, Solange A. Quintella, Mônica C.G. Albuquerque, Célio L. Cavalcante Jr.

INSTITUIÇÃO:

Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção (GPSA), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará-UFC, Campus do Pici, Bl. 709, 60455-760, Fortaleza-CE, Brasil

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

ETANÓLISE DO ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO SÍLICA MESOPOROSA MODIFICADA COM LANTÂNIO COMO CATALISADOR

Abstract

Mesoporous silica catalyst was evaluated in the ethanolysis of soybean oil. Ethanol can be environmentally advantageous over methanol (more frequently used as reagent in biodiesel production) because it can be obtained from renewable sources; on the other hand, methanol is usually derived from mineral sources. A silica molecular sieve containing lanthanum oxide as active phase (La₅₀SBA-15) was obtained by isomorphous substitution into the SBA-15 network. Transesterification of soybean oil was evaluated for ethyl ester conversion after 6 h. The ethyl esters content was measured using low frequency ¹H NMR spectroscopy (60MHz). The conversion of soybean oil to ethyl esters was as high as 80% after reaction time of 6h, comparing well with previous reports for methanolysis of soybean oil. Moreover, leaching of the active phase was not observed.

Keywords: Biodiesel, transesterification, ethanol, mesoporous silica, La₅₀SBA-15.

Introdução

O processo para produção de biodiesel consiste na reação transesterificação. Nesta reação, uma fonte de triglicerídeos (as mais comum sendo óleo vegetal ou gordura animal) reage na presença de um álcool de cadeia curta, normalmente metanol, na presença de um catalisador [1-3]. Como o etanol é largamente produzido no Brasil a partir da biomassa, pode ser vantajoso substituir o metanol na reação de transesterificação para produção de biodiesel [4].

A reação de transesterificação pode ser catalisada por ácidos, bases ou enzimas [5]. Catalisadores básicos homogêneos como metóxido de potássio ou metóxido de sódio demonstram alta reatividade, baixo custo e condições brandas de reação. Entretanto são necessárias etapas de lavagem posteriores ao processo para separação de subprodutos e catalisador residual aumentando a complexidade e custos do processo [6-9]. Sendo assim, desenvolvimento de processos que utilizam catalisadores heterogêneos está sendo largamente estudado [5,6,10-12]. Albuquerque *et al.* [11] estudaram as propriedades catalíticas do óxido de cálcio suportado em várias sílicas mesoporosas SBA-15 na transesterificação do óleo de mamona e de girassol com metanol. Yan *et al.* [6] estudaram o uso do óxido de cálcio modificado com lantânio na transesterificação com metanol. A mistura CaO-La₂O₃ apresentou maior atividade catalítica do que quando utilizado óxido de cálcio ou óxido de lantânio puro. Yan *et al.* [7] também estudaram o uso de ZnO-La₂O₃ como catalisador heterogêneo na transesterificação de óleo não refinado ou óleo já utilizado na presença de metanol com uma forte interação entre as espécies de zinco e lantânio. A amostra de catalisador com uma razão molar de zinco e lantânio de 3:1 mostrou maior atividade catalítica quando comparado com os óxidos dos metais puros. Sun *et al.* [13] estudou as propriedades do ZrO₂ impregnado com La₂O₃ como catalisador na transesterificação do óleo de girassol com metanol. A melhor conversão de metil éster foi observada quando utilizada uma concentração de catalisador de 21% p/p La₂O₃ em ZrO₂.

O presente estudo avalia o uso de La₅₀SBA-15 na transesterificação do óleo de soja utilizando etanol como agente transesterificante.

Metodologia

Reagentes para síntese de catalisador

Para a síntese do catalisador foram utilizados os seguintes reagentes: Copolímero tribloco Pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) da Sigma-Aldrich, ácido clorídrico (HCl) da Vetec, 37% (pureza), tetraetilortossilicato (TEOS) da Sigma-Aldrich, e cloreto de lantânio heptahidratado ($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) da Vetec, 98% (pureza).

Reagentes para reação

Para o procedimento reacional foram utilizados os seguintes reagentes: óleo de soja comercial, etílico 99,6% (J.T. Baker, ME) e o catalisador $\text{La}_{50}\text{SBA-15}$.

Preparação do catalisador $\text{La}_{50}\text{SBA-15}$

O SBA-15 modificado com lantânio foi sintetizado pelo método hidrotérmico de acordo com Quintella et al. [17] utilizando 4,0 g de copolímero tribloco Pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$), 10,3 mL de HCl PA e água destilada onde foram misturados até a completa dissolução do P123. Em seguida 10,3 mL de tetraetilortossilicato (TEOS) e 0,3342 g de cloreto de lantânio heptahidratado, relativo à quantidade para que se obtivesse uma razão Si/La igual a 50, foram previamente dissolvidos, e adicionados. A solução resultante permaneceu sob agitação durante 22 h a temperatura de 60°C. O gel formado foi transferido para um recipiente de teflon e submetido a um tratamento hidrotérmico por 48 h a 100°C. O sólido foi então filtrado a temperatura ambiente e lavado com uma solução 2% m/m de ácido clorídrico em etanol, seco por 6 h a 60°C, e finalmente calcinado a 550°C por 2 h (taxa de aquecimento 10°C/min). As amostras foram designadas de $\text{La}_{50}\text{SBA-15}$ (50 representa a razão Si/La).

Reação

O sistema reacional é constituído por um balão de fundo redondo de 100 mL com 4 saídas imerso num banho de glicerina aonde foram acoplados: um termômetro, um condensador, entrada de fluxo de nitrogênio e a última saída do balão foi utilizada para introduzir o catalisador e retirar alíquotas para acompanhamento da reação. A agitação de 1000 rpm e o aquecimento à 70°C foram mantidos através do uso de um agitador magnético com controle de temperatura.

Antes de iniciar a reação, o catalisador foi ativado a 800°C, sob fluxo de nitrogênio, durante 1h. No reator foram adicionados 30,3g de óleo de soja comercial juntamente com álcool etílico 99,6% (J.T. Baker, ME) A razão molar utilizada de etanol e óleo foi de 20:1. A reação foi conduzida sob atmosfera inerte e agitação de 1000 rpm. Quando a mistura óleo de etanol atingiu a 343K o catalisador foi inserido. Foi utilizada uma razão catalisador/óleo de 0,01 m/m. Amostras foram retiradas após 6 horas de reação e o catalisador foi extraído da mistura. Para melhorar a separação de fases, diclorometano foi adicionado ao meio e posteriormente removido da mistura através de vaporização a 100°C.

A presença de catalisador na solução pode implicar em contribuições de catálise homogênea, o que requer passos adicionais de lavagem e purificação da fração de biodiesel [16]. Por essa razão, um procedimento experimental para estudo da lixiviação foi empregado [11,14,15]. Para isto, Uma mistura catalisador/álcool reagiu à 70°C sob agitação de 1000 rpm durante 6 h. Então, o catalisador foi rapidamente retirado por filtração e o etanol foi misturado com um volume suficiente de óleo para manter a proporção de 20:1. A mistura foi mantida a 70°C por 6 h, sob atmosfera inerte. Caso o catalisador tenha sofrido lixiviação, alguma conversão é observada nesse processo devido à contribuição homogênea.

A conversão de ésteres etílicos foi avaliada através da ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) com frequência de 60 MHz e utilizando o equipamento Varian EM-360 e CDCl_3 como solvente [18,19]. A técnica de RMN ^1H baseia-se na determinação de três grupos dos sinais: (A_1) representa a área do sinal do quarteto no espectro de ^1H RMN entre 4,20-4,25 ppm associada com os dois hidrogênios do grupo $-\text{O}-\text{CH}_2-$ presentes apenas nos ésteres etílicos produzido; (A_2) representa a área relativa ao sinal dos duplos dubletes entre 4,20-4,50 ppm associado com os quatro hidrogênios dos dois CH_2 terminais da molécula de glicerol presente no óleo; (A_3) representa a área relativa ao sinal do triplete no espectro de RMN ^1H entre 2,40-2,50 ppm associada com os dois hidrogênios do grupo $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CO}$ (em posição α em relação à carbonila) presente em mono, di- e triglicerídeos tanto do óleo vegetal como do éster [20]. A conversão do óleo de soja em ésteres etílicos (EE) foi obtida da técnica de RMN ^1H usando a equação (1):

$$EE (\%) = \frac{(A_1 - A_2)}{A_3} \times 100 \quad (1)$$

Resultados e Discussão

Caracterização do catalisador

Os difratogramas do SBA-15 e $\text{La}_{50}\text{SBA-15}$ são mostrados na Figura 1. Os três maiores picos, referindo-se ao índice de Miller de planos cristalinos (100), (110) e (200), são característicos de simetria hexagonal $p6mm$, comum em materiais mesoporosos similares ao SBA-15 [21-23]. Pode ser observado que a incorporação do lantânio não afetou a estrutura hexagonal típica do SBA-15.

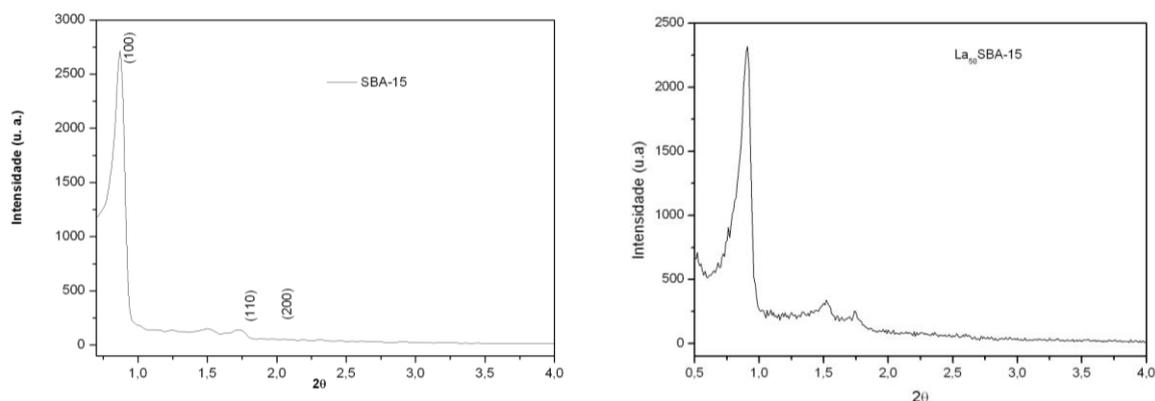


Figura 1. Difratogramas de Raio-X (a) SBA-15; (b) $\text{La}_{50}\text{SBA-15}$.

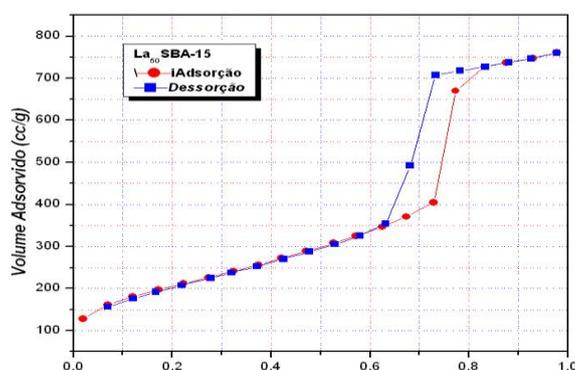


Figura 2. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77K.

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para as amostras apresentam a forma tipo IV (ver Figura 2). A Tabela 1 sumariza as propriedades texturais das duas amostras (SBA-15 e La₅₀SBA-15).

Tabela 1. Características texturais do material sintetizado.

Amostra	a ₀ (nm)	D _p (nm)	V _p (cm ³ g ⁻¹)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)
SBA-15	11.88	4.33	0.95	931.3
La ₅₀ SBA-15	11.88	7.29	1.09	735.2

A micrografia eletrônica de varredura (MEV) é mostrada na Figura 3. O SBA-15 demonstra morfologia não uniforme apresentando esferas irregulares (Figura 3a). Para o La₅₀SBA-15 (Figura 3b) é possível notar regiões com áreas mais claras do que outras, indicando a presença de outro material, provavelmente lantânio, o qual não foi observado na Figura 3a. A adição de lantânio à estrutura do suporte causou mudanças morfológicas indicadas pelos notáveis picos em forma de bastão

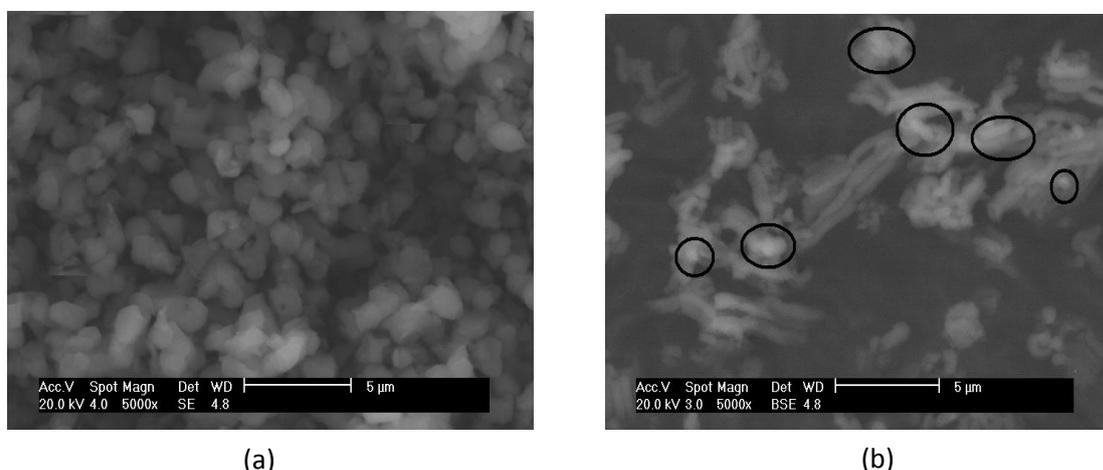


Figura 3. Micrografia eletrônica das amostras deste trabalho (a) SBA-15 e (b) La₅₀SBA-15.

Atividade Catalítica

O espectro de RMN ¹H do óleo de soja puro que foi utilizado nos procedimentos está exposto na Figura 4. Os oito grupos de sinais descritos por Miyake *et al.* [24] podem ser observados: um hidrogênio oleofínico e um hidrogênico metilênico do glicerol, quatro hidrogênios de glicerol; hidrogênios dimetilênicos; três grupos CH₂ α-carboxílico; grupos carbônicos CH₂ vizinhos dos carbonos insaturados; grupos carbônicos CH₂ vizinhos do carbonos saturados; carbonos CH₂ ligados a dois átomos de carbonos saturados e três grupos metil terminais.

O espectro de RMN ¹H do éster etílico produzido é mostrado na Figura 5. O sinal do quarteto relativo ao hidrogênio do grupo -O-CH₂-, o qual aparece exclusivamente no espectro das moléculas ésteres etílicos, e pode ser observado na região entre 3,8-4,2 ppm. Também, o sinal do triplete relativo aos grupos α-CH₂-, os quais podem ser encontrados tanto no espectro do óleo vegetal como do éster etílico, são vistos na região entre 2,2-2,5 ppm.

O valor calculado de conversão foi de 80% v/v. Há registros do processo clássico catalisado por KOH utilizando etanol como álcool transesterificante que apresenta conversões de até 96% v/v

(Tabela 2). Entretanto as etapas de separação ao final do processo para purificar o produto é muito mais difícil quando comparada ao sistema heterogêneo.

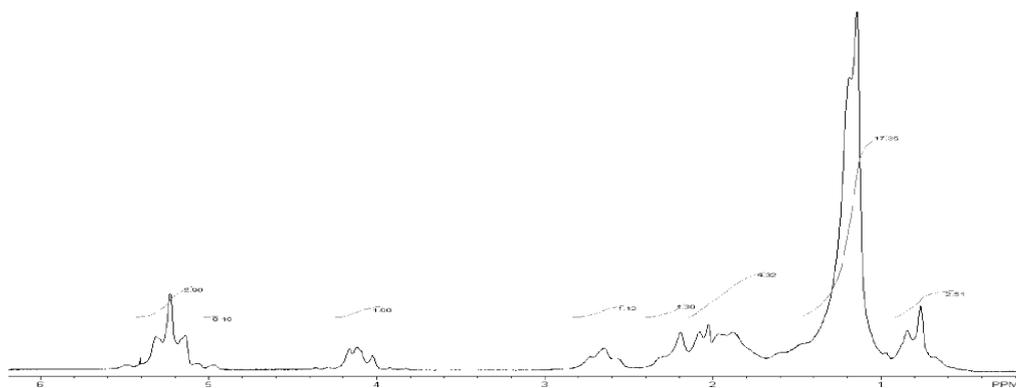


Figura 4. Espectro de RMN ^1H do óleo de soja puro.

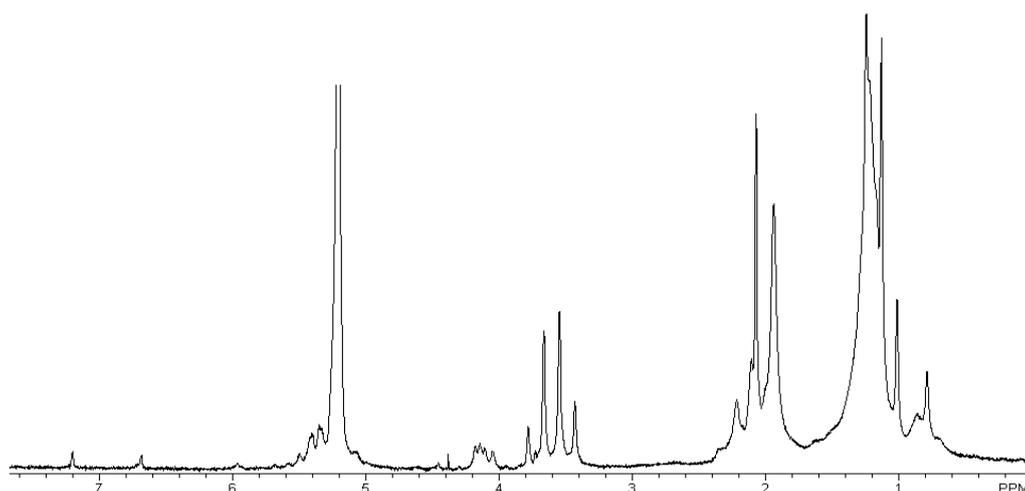


Figura 5. Espectro de RMN ^1H após 6 horas de reação.

Os valores de conversão encontrados a partir do estudo da lixiviação do catalisador foram muito pequenos e considerados desprezíveis, assim confirmando a estabilidade da fase ativa no suporte SBA-15, o qual previne sua lixiviação. Outros estudos utilizando catalisadores heterogêneos com metanol, ao invés de etanol, foram relatados (veja a Tabela 2) apresentando valores de conversão levemente superiores (até 98% v/v de éster metílico), entretanto utilizaram condições de reação mais severas (temperatura e tempo reacional) e maiores razões molares entre álcool/óleo e razão mássica catalisador/óleo.

Tabela 2. Comparação da conversão em biodiesel dos estudos previamente reportados.

Óleo/álcool	Razão molar álcool/óleo	Catalisador	Razão molar catalisador/óleo	Temp. (°C)	Tempo (h)	Conv. (% vv)	Ref.
soja/EtOH	20	La ₅₀ SBA15	0.01	70	6	80.0	
soja/EtOH	18.8	KOH	0.01	n.a.	4	96.0	25

soja/MeOH	21	Ca ₃ La ₁	0.05	58	3	94.3	6
residual/MeOH	36	ZnO-La ₂ O ₃	0.023	200	2	95.0	7
girassol/MeOH	30	La ₂ O ₃ /ZrO ₂	0.05	200	5	98.1	13

Conclusões

Os resultados apresentados confirmam a possibilidade do uso do La₅₀SBA-15 na etanolise do óleo de soja sob condições mais brandas quando comparado com outros trabalhos já publicados anteriormente que utilizam metanol como álcool transesterificante. Uma conversão de 80,0% v/v pode ser obtida usando razão molar etanol/óleo de 20:1; razão mássica catalisador óleo de 0,01 e temperatura de 343K. Atmosfera Inerte e 6 horas de reação.

Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro; a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) pela bolsa de iniciação científica (PRH-31) e ao Grupo de Bioinorgânica da Universidade Federal do Ceará pelas análises de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H).

Referências Bibliográficas

- [1] MEHER, L.C.; SAGAR, D.V.; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v.10, p.248-268, 2006.
- [2] MA, F.; HANNA, M.A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, v.70, p.1-15, 1999.
- [3] BASHA, S.A.; GOPAL, K.R.; JEBARAJ, S. A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.13, p.1628-1634, 2009.
- [4] ENCIMAR, J.M.; GONZÁLEZ, J.F.; RODRÍGUEZ-REINARES, A. Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. *Fuel Processing Technology*, v.88, p.513-522, 2007.
- [5] HAMAD, B.; LOPEZ de SOUZA, R.O.; SAPALY, G.; ROCHA, M.G.C.; PRIES de OLIVEIRA, P.G.; GONZALEZ, W.A.; SALES, E.A.; ESSAYEM, N. Transesterification of rapeseed oil with ethanol over heterogeneous heteropolyacids. *Catalysis Communications*, v.10, p.92-97, 2008.
- [6] YAN, S.; KIM, M.; SALLEY, S.O.; SIMON NG, K.Y. Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum. *Applied Catalysis A: General*, v.360, p.163-170, 2009.
- [7] YAN, S.; SALLEY, S.O.; SIMON NG, K.Y. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v.353, p.203-212, 2009.
- [8] FREEDMAN, B.; PRYDE, E.H.; MOUNTS, T.L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v.61, n.10, p.1638-1643, 1984.
- [9] DI SERIO, M.; TESSER, R.; DIMICCOLI, M.; CAMMAROTA, F.; NASTASI, M.; SANTACESARIA, E. Synthesis of biodiesel via homogeneous lewis acid catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.239, p.111-115, 2005.
- [10] HATTORI, H. Heterogeneous basic catalysis. *Chemical Reviews*, v.95, p.537-558, 1995.

- [11] ALBUQUERQUE, M.C.G.; JIMÉNEZ-URBISTONDO, I.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; MÉRIDA-ROBLES, J.M.; MORENO-TOST, R.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; AZEVEDO, D.C.S.; CAVALCANTE JR., C.L.; MAIRELES-TORRES, P. CaO supported on mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions. *Applied Catalysis A: General*, v.334, p.35-43, 2008.
- [12] ZABETI, M.; DAUD, W.M.A.W.; AROURA, M.K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. *Fuel Processing Technology*, v.90, p.770-777, 2009.
- [13] SUN, H.; DING, Y.; DUAN, J.; ZHANG, Q.; WANG, Z.; LOU, H.; ZHENG, X. Transesterification of sunflower oil to biodiesel on ZrO₂ supported La₂O₃ catalyst. *Bioresource Technology*, v.101, p.953-958, 2010.
- [14] ALBUQUERQUE, M.C.G.; SANTAMARÍA-GONZÁLES, J.; MÉRIDA-ROBLES, J.M.; MORENO-TOST, R.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; AZEVEDO, D.C.S.; CAVALCANTE JR., C.L.; MAIRELES-TORRES, P. MgM (M = Al and Ca) oxides as basic catalysts in transesterification processes. *Applied Catalysis A: General*, v.347, p.162-168, 2008.
- [15] LÓPEZ GRANADOS, M.; ZAFRA POVES, M.D.; MARTÍN ALONSO, D.; MARISCAL, R.; CABELLO GALISTEO, F.; MORENO-TOST, R.; SANTAMARÍA, J.; FIERRO, J.L.G. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.73, p.317-326, 2007.
- [16] ZHU, H.; WU, Z.; CHEN, Y.; ZHANG, P.; DUAN, S.; LIU, X.; MAO, Z. Preparation of Biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and its refining process. *Chinese Journal of Catalysis*, v.27, p.391-396, 2006.
- [17] QUINTELLA, S.A. Synthesis, characterization and catalytic properties of molecular sieve SBA-15 modified with nanostructured lanthanum. PhD dissertation, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brazil, Natal, 2009.
- [18] KNOTHE, G. Monitoring a progressing transesterification reaction by fiber-optic near infrared spectroscopy with correlation to ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v.77, n.5, p.489-493, 2000.
- [19] COSTA NETO, P.R.; CARO, M.S.B.; MAZZUCO, L.M.; NASCIMENTO, M.G. Quantification of soybean oil ethanolysis with ¹H NMR. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v.81, n.12, p.1111-1114, 2004.
- [20] SILVA, C.L.M. Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol. Master thesis, Universidade Estadual de Campinas, Brazil, Campinas, 2005.
- [21] DHAR, G.M.; KUMARAN, G.M.; KUMAR, M.; RAWAT, K.S.; SHARMA, L.D.; RAJU, B.D.; RAO, K.S.R. Physico-chemical characterization and catalysis on SBA-15 supported molybdenum hydrotreating catalysts. *Catalysis Today*, v.99, p.309-314, 2005.
- [22] KUMARAN, G.M.; GARG, S.; SONI, K.; KUMAR, M.; SHARMA, L.D.; DHAR, G.M.; RAO, K.S.R. Effect of Al-SBA-15 support on catalytic functionalities of hydrotreating catalysts: I. Effect of variation of Si/Al ratio on catalytic functionalities. *Applied Catalysis A: General*, v.305, p.123-129, 2006.
- [23] ZHAO, D.; HOU, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B.F.; STUCKY, D.G. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *Journal of the American Chemical Society*, v.120, p.6024-6036, 1998.
- [24] MIYAKE, Y.; YOKOMIZO, K.; MATSUZAKI, N. Determination of unsaturated fatty acid composition by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v.75, n.9, p.1091-1094, 1998.
- [25] BARBOSA, D.C.; SERRA, T.M.; MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R. Biodiesel production by ethanolysis of mixed castor and soybean oils. *Fuel*, v.89, p.3791-3794, 2010.