

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



TÍTULO DO TRABALHO:

APLICAÇÃO DE SÍLICA MESOPOROSA MODIFICADA COM LANTÂNIO COMO CATALISADOR PARA PRODUÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS VIA ESTERIFICAÇÃO

AUTORES:

Rosana M. A. Saboya, Davi C. Salmin, 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, bloco 709, CEP 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.

APLICAÇÃO DE SÍLICA MESOPOROSA MODIFICADA COM LANTÂNIO COMO CATALISADOR PARA PRODUÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS VIA ESTERIFICAÇÃO

Abstract

This study evaluates the use of mesoporous silica SBA-15 modified with lanthanum, using Si/La = 50, called La₅₀SBA-15, in the esterification reaction of oleic acid with ethanol at 60°C and 130°C. Before the reaction the catalyst La₅₀SBA-15 was activated at 650°C and 800°C for 1h at inert atmosphere (N₂). For the reaction was used 3 and 10wt% catalyst mass relative to total oleic acid and a molar ratio ethanol:oleic acid of 20:1 and 60:1. The ethyl esters content was measured using low frequency ¹H NMR spectroscopy (60MHz). A conversion of oleic acid in ethyl esters (biodiesel) of 88,55% after 24 h of reaction time was obtained when using mild reaction conditions. When severe conditions were applied a conversion of 77,83% was obtained with 5 h of reaction time.

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

Introdução

O diesel é um combustível utilizado em ônibus, tratores, geradores elétricos entre outros, tendo uma função muito importante na economia industrial de um país [1]. O consumo desse combustível fóssil tem um significativo impacto na qualidade do meio ambiente. Tendo em vista esse aspecto, a busca por fontes alternativas de energia tem sido crescente nos últimos anos. Surge então o biodiesel, um combustível alternativo para motor a diesel, biodegradável, não tóxico e renovável [2-4]. Normalmente produzido a partir da reação de transesterificação que consiste na reação de triglicerídeos, oriundo de óleos vegetais ou gorduras animais, com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador básico homogêneo para formar monoalquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa (biodiesel) e glicerol como coproduto [2,4]. A reação de transesterificação é afetada pela presença de água e ácidos graxos livres (AGL), geralmente presente nos óleos vegetais, que favorecem a reação paralela de saponificação dificultando a separação do produto (biodiesel) da glicerina [5]. Por isso a necessidade de se utilizar óleos refinados que possuem baixa quantidade de AGL. Entretanto, o uso de óleos refinados não é economicamente viável, representando o maior de custo da produção total do biodiesel [6].

Reações de esterificação, assim como a de transesterificação, tem sido largamente aplicada na produção de biodiesel [7] com a vantagem de permitir o uso de matérias-primas residuais, a não formação de sabões e a obtenção de água como coproduto [3,8]. A reação de esterificação para a produção de biodiesel consiste na reação de ácidos carboxílicos de cadeia longa (ácidos graxos) com um álcool produzindo éster e água [9]. A reação de esterificação é catalisada por ácidos inorgânicos homogêneo sendo o ácido sulfúrico o mais empregado [9,10]. A reação de esterificação é reversível e o ácido catalisa tanto a reação direta (a esterificação) como a reação inversa (a hidrólise do éster). Assim, para deslocar o equilíbrio para o lado dos produtos um dos métodos é utilizar excesso de um dos reagentes, como o álcool.

Logo, o uso da catálise homogênea na produção de biodiesel apresenta como desvantagens a impossibilidade de reutilização do catalisador e a elevada geração de efluentes e resíduos. Assim, o emprego da esterificação para produção de biodiesel utilizando catalisadores heterogêneos poderá solucionar os problemas ocasionado pelo meio homogêneo, pois os catalisadores não são consumidos ou dissolvidos na reação, sendo mais facilmente separados do produto. Como resultados, os produtos

não contêm resíduo do catalisador. Possibilitando o reaproveitamento do catalisador, além de serem mais ambientalmente corretos, por não haver necessidade de tratamento com água ou ácido após a separação do catalisador [11].

Alguns pesquisadores têm estudado a aplicação de peneiras moleculares do tipo SBA-15 como catalisador para a produção de biodiesel. Albuquerque *et al.* [12] estudou as propriedades catalítica do óxido de cálcio suportados em sílica mesoporosa SBA-15 no processo de transesterificação do óleo de mamona e girassol com metanol.

A peneira molecular SBA-15 apresenta alta estabilidade térmica e hidrotérmica além de uma grande área superficial e grande volume de poros [13]. Por outro lado, demonstra baixa atividade catalítica devido a não existência de sítios ativos. Lantânio tem sido largamente utilizado para tal fim e verificou-se um acréscimo na estabilidade da peneira além do aumento das características ácidas da mesma [14].

Este trabalho teve como objetivo investigar a atividade catalítica de sílica mesoporosa do tipo SBA-15 modificado com lantânio com razão Si:La igual a 50 na reação de esterificação do ácido oléico com etanol. O catalisador possui como fase ativa o óxido de lantânio que foi inserido na rede do material mesoporoso SBA-15 por substituição isomórfica.

Metodologia

Reagentes

Os reagentes utilizados na reação de esterificação foram: Ácido oléico PA Vetec (Rio de Janeiro, Brasil), etanol da Sigma-Aldrich, 99,8% de pureza. Os reagentes utilizados na preparação do catalisador foram: Copolímero tribloco Pluronic P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) da Sigma-Aldrich, ácido clorídrico (HCl) da Vetec, 37% de pureza, tetraetilortossilicato (TEOS) da Sigma-Aldrich, e cloreto de lantânio heptahidratado (LaCl₃.7H₂O) da Vetec, 98% de pureza.

Preparação do catalisador La₅₀SBA-15

O SBA-15 modificado com lantânio foi sintetizado pelo método hidrotérmico de acordo com Quintella [15] utilizando 4,0 g de copolímero tribloco Pluronic P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀), 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 a 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 horas 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 6h a 60°C, e finalmente calcinado a 550°C por 2 h (taxa de aquecimento 10°C/min). As amostras foram designadas de La₅₀SBA-15 (onde 50 representa a razão Si/La).

Análises do ácido oléico e dos ésteres etílicos

A massa específica a 20°C e a viscosidade cinemática a 40°C do ácido oléico foram determinadas segundo a norma ASTM D-7042 [16]. Utilizou-se um viscodensímetro digital Antor Paar (Áustria) modelo SVM 3000-Stabinger que analisa tanto a massa específica quanto a viscosidade cinemática. O índice de acidez do ácido oléico foi determinado conforme a metodologia oficial sugerida pela American Oil Chemists Society (A.O.C.S) utilizando o método Ca 5a-40 [17]. Analisou-

se os ésteres etílicos por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) com frequência de 60 MHz utilizando o equipamento Varian EM-360 e CDCl_3 como solvente [7].

Reação de esterificação

Um esquema do sistema onde foram realizadas as reações de etanólise está mostrado na Figura 1. O sistema é constituído por um balão de fundo redondo de 100 mL com 3 saídas, imerso num banho de glicerina. No balão de reação foram acoplados: um termômetro, para controle da temperatura da reação; um condensador, para minimizar as perdas de etanol por evaporação e a última saída do balão foi utilizada para introdução do catalisador e retiradas de alíquotas para acompanhamento da reação. A agitação e o aquecimento foram mantidos através do uso de um agitador magnético com controle de temperatura.

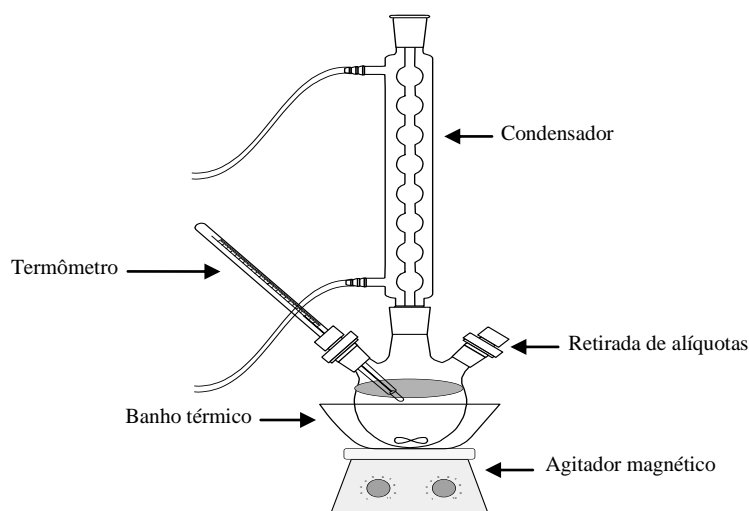


Figura 1. Esquema de sistema reacional de esterificação heterogênea.

Antes de iniciar a reação, o catalisador foi ativado a 650°C e 800°C , sob fluxo de nitrogênio, durante 1 hora [18]. Para as reações de esterificação utilizou-se uma razão molar etanol:ácido oléico de 20:1 e 60:1 e 3% e 10% de catalisador ($\text{La}_{50}\text{SBA-15}$) em relação à massa de ácido oléico. As reações foram conduzidas utilizando temperaturas de 60°C e 130°C por um período de 24 horas. A remoção do catalisador foi realizada por centrifugação a 10000 rpm por 10 minutos.

A conversão da reação foi calculada de acordo com Oliveira *et al.* [7] utilizando a Equação 1 com base nos espectros de RMN ^1H .

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{A_{\text{QUARTETO}}}{A_{\text{TRILETE}}} \times 100 \quad (1)$$

Onde A_{QUARTETO} representa a área do sinal do quarteto relativo aos dois hidrogênios presentes no grupo O-CH_2- dos ésteres etílicos produzidos e A_{TRILETE} representa a área do sinal do triplete associado com dois hidrogênios do grupo $\text{R-CH}_2\text{-CO}$ (em posição α em relação à carbonila) presentes tanto nos ésteres etílicos quanto no ácido oléico.

Resultados e Discussão

Caracterização do ácido oléico

A Tabela 1 apresenta os resultados dos parâmetros físico-químicos do ácido oléico PA (VETEC) utilizado nas reações de esterificação.

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos do ácido oléico.

Parâmetros físico-químicos	Ácido oléico
Índice de acidez (mg KOH/g)	196,38
Densidade 20°C (kg/m ³)	894,9
Viscosidade cinemática 40°C (mm ² /s)	20,15

Observando a Tabela 1 verificamos, como esperado, que a amostra apresenta um elevado índice de acidez, devido à presença de ácidos graxos. Isso faz com que a esterificação seja o método mais adequado para a produção de ésteres etílicos a partir dessa matéria-prima.

Reação de esterificação

Para avaliar a atividade catalítica do La₅₀SBA-15 na reação de esterificação do ácido oléico com etanol foram testadas duas condições reacionais diferentes. Na primeira utilizou-se condições de reação mais severas como razão molar etanol:ácido oléico de 60:1, 10% de catalisador em relação a massa de ácido oléico, temperatura de 130°C e ativação do catalisador a 650°C. A Figura 2 faz uma comparação entre os espectros de RMN ¹H do ácido oléico utilizado como matéria-prima nas reações e do produto obtido com 5 horas de reação.

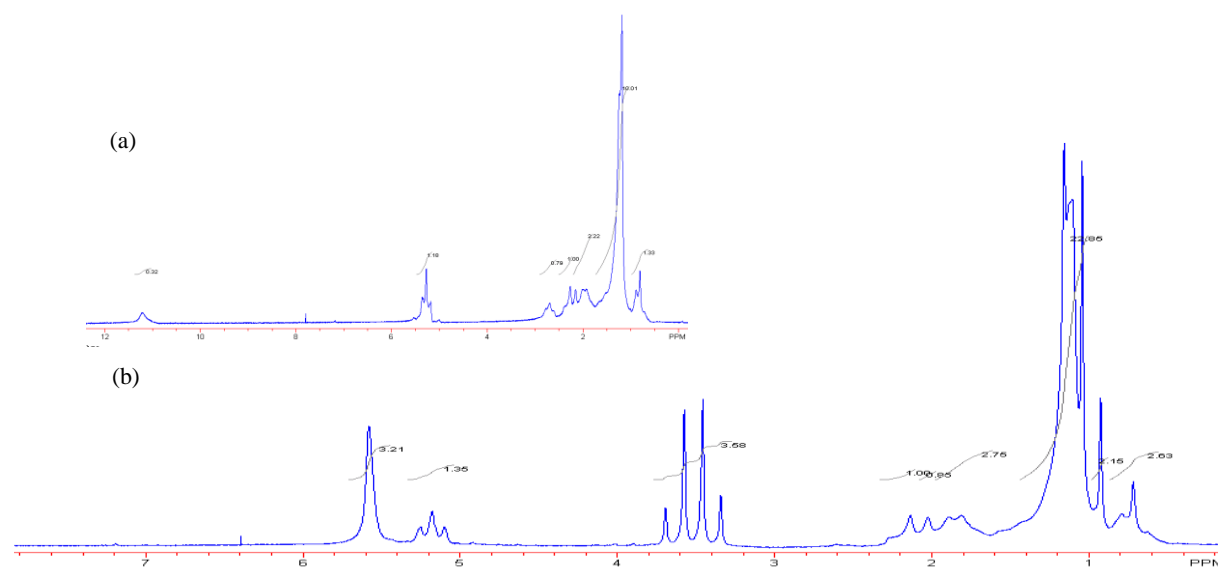


Figura 2. Espectro de RMN ¹H do (a) ácido oléico puro (b) reação de esterificação com 5h, razão molar 60:1, 10% m/m La₅₀SBA-15, 130°C e ativação do catalisador a 650°C.

No espectro de RMN ¹H da Figura 2b observa-se na região entre 3,2-3,8 ppm a presença do sinal quarteto referente aos hidrogênios do grupo OCH₂-, que aparece exclusivamente nos espectros das moléculas dos ésteres etílicos.

Durante as 24 horas de acompanhamento da reação foi possível verificar o efeito que a água formada ao longo da reação provoca. Depois das 5 horas de reação houve uma redução brusca da conversão (Figura 3). Isto pode ser justificado pelo aumento da concentração de água no meio

reacional à medida que reação prossegue, promovendo o deslocamento do equilíbrio químico da reação para o lado da reação inversa, a reação de hidrólise, que consome os ésteres etílicos formando ácidos graxos.

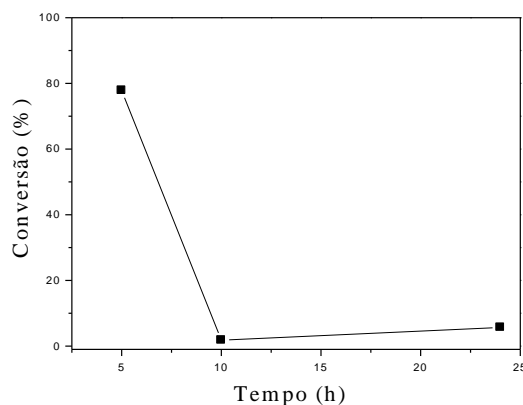


Figura 3. Reação de esterificação do ácido oléico com etanol . Condições da reação: Razão molar etanol:ácido oléico = 60:1, 10% m/m La₅₀SBA-15, 130°C e ativação do catalisador a 650°C.

A maior conversão da reação de esterificação nas condições descrita acima foi encontrada com 5h de reação e apresentou um valor de 77,83%.

Na segunda condição reacional estudada foi utilizado condições mais branda em relação à primeira reação. Utilizou-se para a reação razão molar etanol:ácido oléico de 20:1, 3% de catalisador em relação á massa de ácido oléico, temperatura de 60°C sob atmosfera inerte e ativação do catalisador a 800°C. A Figura 4 mostra os espectros de RMN ¹H do produto obtido com 24 horas de reação nas condições descrita acima.

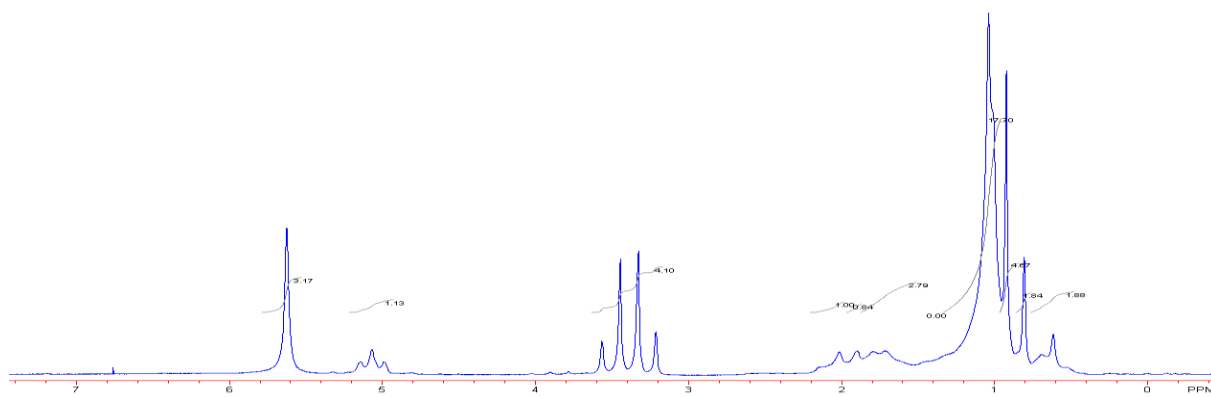


Figura 4. Espectro de RMN ¹H da reação de esterificação com 24h, razão molar 20:1, 3% m/m La₅₀SBA-15, 60°C sob atmosfera inerte e ativação do catalisador a 800°C.

A maior conversão da reação de esterificação foi encontrada com 24h de reação nas condições acima descrita e apresentou um valor de 88,55%. A Figura 5 mostra o progresso da reação durante as 24 h.

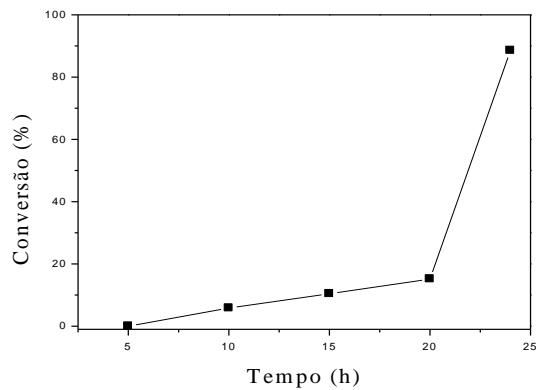


Figura 5. Cinética da reação de esterificação do ácido oléico com etanol utilizando La₅₀SBA-15 como catalisador. Condições da reação: Razão molar etanol:ácido oléico = 20:1, 3% m/m La₅₀SBA-15, 60°C, atmosfera inerte, ativação do catalisador a 800°C.

Conclusões

Os resultados de conversão mostram que o La₅₀SBA-15 pode ser utilizado como catalisador na reação de esterificação do ácido oléico com etanol. Mais estudos precisam ser realizados para verificar a influência de fatores como: temperatura de ativação do catalisador, desativação do catalisador sob atmosfera ambiente, concentração de álcool e catalisador no meio reacional, tempo de reação, influência da água formada no meio reacional, temperatura de reação, entre outros. A melhor conversão em éster etílico encontrada foi de 88,55% sob condições brandas de reação (razão molar etanol:ácido oléico = 20:1, 3% m/m La₅₀SBA-15, 60°C, atmosfera inerte, ativação do catalisador a 800°C) em 24 horas e 77,83% quando utilizou-se condições mais severas (razão molar etanol:ácido oléico = 60:1, 10% m/m La₅₀SBA-15, 130°C, ativação do catalisador a 650°C) de reação em 5 horas.

Agradecimentos

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

Referências Bibliográficas

- [1] 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.
- [2] MA, F.; HANNA, M.A. Biodiesel production: A Review. *Bioresource Technology*, v. 70, p.1-15, 1999.
- [3] CANAKCI, M.; GERPEN, J.V. Biodiesel production from oil and fats with high free fatty acids. *Transactions of the ASAE*, v. 44, n. 6, p.1429-1436, 2001.

- [4] MEHER, L.C.; SAGAR, D.V.; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 10, p.248-268, 2006.
- [5] TESSER, R.; DI SERIO, M.; GUIDA, M.; NASTASI, M.; SANTACESARIA, E. Kinetics of oleic acid esterification with methanol in the presence of triglycerides. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 2005, p.7978-7982, 2005.
- [6] CARMO JR., A.C.; DE SOUZA, L.K.C.; DA COSTA, C.E.F.; LONGO, E.; ZAMIAN, J.R. Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicata Al-MCM-41. *Fuel*, v. 88, p.461-468, 2009.
- [7] OLIVEIRA, C.F.; DEZANETI, L.M.; GARCIA, F.A.C.; DE MACEDO, J.L.; DIAS, J.A.; DIAS, S.C.L.; ALVIM, K.S.P. Esterification of oleic oil with ethanol by 12-tungstophosphoric acid supported on zirconia. *Applied Catalysis A: General*, v. 372, p.153-161, 2010.
- [8] LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D.E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D.A.; GOODWIN JR., J.G. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, p.5353-5363, 2005.
- [9] RONNBACK, R.; SALMI, T.; VUORI, A.; HAARIO, H.; LEHTONEN, J.; SUNDQVIST, A.; TIRRONEN, E. Development of a kinetic model for the esterification of acetic acid with methanol in the presence of a homogeneous acid catalyst. *Chemical Engineering Science*, v. 52, n. 19, p.3369- 3381, 1997.
- [10] LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN JR., J.G. Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification. *Journal Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 245, p.132-140, 2006.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G.H.; CHMELKA, B.F.; STUCKY, G.D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous sílica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, v. 279, p.548-552, 1998.
- [14] LUZ JR., G.E.; LIMA, S.H.; MELO, A.C.R.; ARAUJO, A.S.; FERNANDES JR., V.J. Direct synthesis and characterization of LaSBA-15 mesoporous molecular sieves. *Journal of Materials Science*, v. 45, p.1117-1122, 2010.
- [15] QUINTELLA, S.A. Síntese, caracterização e propriedades catalíticas da peneira molecular SBA-15 nanoestruturada modificada com lantânio. 2009, 88f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.
- [16] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D-7042 - Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity).
- [17] AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. AOCS. Official Method Ca- 5a-40- Free Fatty Acids, 1997. 2p.
- [18] HATTORI, H. Heterogeneous basic catalysis. *Chemical Review*, v. 95, p.537-558, 1995.