

TRANSESTERIFICAÇÃO ETILICA DO ÓLEO DE SOJA POR CATALISADOR SBA-15

Erivaldo Genuino Lima (1), Janaina Constantino Marinho (1), Tellys Lins de Almeida Barbosa (1), Patrícia Noêmia Mota Vasconcelos (2), Meiry Gláucia Freire Rodrigues (1)

(1) Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais/Unidade Acadêmica de Engenharia Química/Universidade Federal de Campina Grande/ Campina Grande, Brasil.

(2) RHI Magnesita, Brumado, Bahia

*E-mail: tellyslins@hotmail.com

Resumo: O trabalho teve como objetivo preparar a peneira molecular mesoporosa SBA-15 e utilizá-la na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol para produção do biodiesel. O método hidrotérmico, em condições estáticas, foi utilizado para sintetizar a peneira molecular SBA-15. A peneira molecular SBA-15 foi caracterizada quanto à sua estrutura e textura por DRX, Microscopia Eletrônica de Varredura e Adsorção física de N₂. A reação de transesterificação do óleo de soja foi conduzida em reator batelada, sem agitação, durante diferentes tempos de reação, 6, 12, 24 e 48 horas a 200°C, utilizando uma relação óleo/álcool etílico 12:1 e 5% de catalisador (SBA-15). O resultado da viscosidade cinemática obtido para SBA-15 com 48 horas de reação (6,5 mm²/s) está próximo à faixa de valores obtido pela norma da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e os padrões internacionais de biodiesel ASTM D6751-02 e EN 14214. Conclui-se que a peneira molecular SBA-15 foi ativa para a reação de transesterificação do óleo de soja com etanol, onde essa maior redução em elevados tempos reacionais (48 horas) foi ocasionada pelo maior contato do catalisador com a mistura óleo/álcool e pela elevada temperatura (200°C) adotada para desenvolvimento desta pesquisa.

Palavras-chave: Óleo de Soja, SBA-15, Transesterificação, Etanol.

Abstract: The objective of this work was to prepare a mesoporous molecular sieve SBA-15 and to use the transesterification reaction of soybean oil with ethanol to produce biodiesel. The hydrothermal method, under static conditions, was used to synthesize an SBA-15 molecular sieve. The SBA-15 molecular sieve was characterized by its structure and texture by XRD, Scanning Electron Microscopy and Physical adsorption of N₂. The transesterification reaction of the soybean oil was conducted in a batch reactor, without agitation, during different reaction times, 6, 12, 24 and 48 hours at 200°C, using a 12: 1 all-time solution and 5% of catalyst (SBA-15). The result of the kinematic viscosity obtained for SBA-15 with 48 hours of reaction (6.5 mm²/s) is close to the nitrogen pump temperature (ANP) standard and the international biodiesel standards ASTM D6751-02 and EN 14214 (SBA-15) was used for the reaction of transesterification of soybean oil with ethanol, with higher intensity in reactional free times (48 hours) was caused by the higher contact of the catalyst with the oil / alcohol mixture and the strong temperature (200 ° C) adopted for the development of this research.

Keywords: Soybean Oil, SBA-15, Transesterification, Ethanol.

1. INTRODUÇÃO

A utilização de combustíveis renováveis é, portanto, cada vez mais atraente. Para atender a esta preocupação da escassez de combustíveis fósseis, é também crucial encontrar uma nova fonte de energia que possa ser sustentável e que atenda as exigências ambientais. Muitas tentativas têm sido desenvolvidas e uma delas, particularmente, tem atraído à atenção dos cientistas e industriais, que são os biocombustíveis [1].

O biodiesel é um combustível não tóxico e biodegradável. Existem vários métodos de produção do biodiesel, mas o principal é a transesterificação dos óleos vegetais (triglicerídeos) com álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador [2]. A rota pode ser homogênea ou heterogênea. A rota homogênea tem muitas desvantagens e pode-se destacar a separação do catalisador. Portanto, a rota heterogênea é mais interessante, uma vez que os catalisadores podem ser facilmente removíveis, reutilizados e não são corrosivos. A transesterificação de triglicerídeos pode ocorrer via catálise ácida ou básica [3].

Os catalisadores heterogêneos vêm sendo alvo de diversos estudos [4] de pesquisadores por possuírem facilidade de separação do catalisador no meio reacional, possibilitando o reaproveitamento do catalisador e diminuição dos problemas de corrosão, para produzir ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos [5].

É interessante combinar as características de acidez e porosidade do catalisador na transesterificação do óleo de soja com álcool para produção do biodiesel. Do exposto acima, a peneira molecular SBA-15 com a incorporação de alumínio é um bom candidato para catalisador de transesterificação ácida.

A peneira molecular SBA-15 é uma classe de silicato mesoporoso, caracterizada pelos poros tubulares uniformes e arranjo de canais ordenados hexagonalmente, estabilidade térmica mais elevada, elevado grau de ordenação estrutural, com área superficial elevada de 500-1000 m²/g, espessura de paredes e diâmetros de poros maiores que os poros característicos da estrutura MCM-41 [6].

Este trabalho visa a produção da peneira molecular SBA-15 e avaliá-la na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol visando à produção do biodiesel, com tempos de reação de 6, 12, 24 e 48 horas, utilizando um reator batelada, sem agitação.

2. METODOLOGIA

2.1 Síntese da Peneira Molecular SBA-15

A peneira molecular do tipo SBA-15 foi sintetizada partindo do direcionador que é o copolímero tribloco Pluronic P123, ácido clorídrico

37% (HCl), água deionizada, tetraetilortosilicato (TEOS), como fonte de sílica, e utilizando o método hidrotérmico proposto por [7]. Estes reagentes foram misturados, respectivamente, para obter um hidrogel reativo com composição molar: 1.0 SiO₂: 0.017 P123: 5.7 HCl: 193 H₂O. Para a preparação de 1 grama de SBA-15, em base seca, foram necessárias as seguintes quantidades de reagentes: Sílica: 5,3358 g; P123: 2,4535 g; HCl: 11,86034 mL e água deionizada: 79,7080 g. A síntese iniciou-se com a dissolução do direcionado copolímero tribloco Pluronic P123 em um meio fortemente ácido, em seguida adicionou-se água deionizada, sob agitação e aquecimento a 35 °C, permanecendo por 6 horas para total dissolução do pluronic P123. A esta solução foi adicionado o tetraetilortosilicato sob agitação a 35 °C. E permaneceu sob envelhecimento por 24 horas, em um Becker coberto com papel filme. A mistura final foi levada a estufa para tratamento hidrotérmico a 100 °C durante 48 horas, em cadinho de teflon envolvido em uma autoclave de aço inoxidável. Concluída esta etapa o material obtido, com pH próximo de 1, foi filtrado a vácuo e lavado com água deionizada. O produto obtido foi colocado em estufa a 60 °C por 24 horas para a secagem. Após esse processo o material obtido foi calcinado para total remoção do direcionador copolímero tribloco Pluronic P123 dos poros da peneira molecular mesoporosa, em uma mufla, a temperatura de 550 °C com rampa de aquecimento de 10 °C/min permanecendo nesta temperatura por 8 horas.

2.2 Caracterização

Difração de raios X (DRX): Os dados coletados das amostras utilizando o método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação CuK α , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2 θ e tempo por passo de 1,000s, com velocidade de varredura de 2°(2 θ)/min, com ângulo 2 θ percorrido de 0,5° a 10°. *Adsorção Física de N₂:* As características texturais das amostras analisadas foram investigadas mediante isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a -196°C, utilizando equipamento Micromeritics ASAP 2020. As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ foram obtidas na faixa de pressão relativa (P/P₀) entre de 0,006 e 0,977. *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):* Para avaliação da estrutura morfológica foi utilizado Microscópio eletrônico de varredura, TESCAN, modelo VEGA3, onde, foi utilizado ouro no recobrimento da amostra. Foi utilizada a micrografia com aumento 5000x.

2.3 Transesterificação do óleo de soja

A Reação de transesterificação do óleo de soja com etanol para produção do biodiesel foi baseada na metodologia de [8]. O catalisador

preparado SBA-15 foi avaliado na reação de transesterificação do óleo de soja (síntese do biodiesel). A reação foi realizada em um reator batelada (polifluoretano encamisado por uma autoclave de aço inoxidável de 70 mL, com as seguintes dimensões: 59 mm de diâmetro e 115 mm de altura, sem agitação, pressão autógena e temperatura ajustável pela estufa). As condições reacionais utilizadas foram: temperatura de reação de 200 °C, tempo de reação de 6, 12, 24 e 48 horas, razão molar óleo de soja/etanol 1:12 com 5% de catalisador relacionado a massa do óleo de soja usado. Ao término do tempo reacional, o reator foi resfriado, posteriormente a mistura foi lavada com água deionizada aquecida a $26,5^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ e com o auxílio de um funil de separação ocorreu à remoção do catalisador e da glicerina formada durante a reação. As amostras foram colocadas em beakers e levadas à estufa a temperatura de 110 °C por aproximadamente 1 hora para a completa remoção de água.

2.4 Viscosidade Cinemática

A viscosidade das amostras foi determinada utilizando o viscosímetro de Cannon Fenske, este equipamento utiliza de um banho a 40°C com um tubo capilar de numeração 300, a determinação da viscosidade é resultado do escoamento total do líquido presente no bulbo do tubo no capilar, multiplicado pelo tempo gasto para esse escoamento, conforme a Equação 1:

$$V = K \cdot t \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que, $K=0,2407 \text{ mm}^2/\text{s}^2$, é a constante; t (s) é o tempo de escoamento do líquido pelo capilar.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O difratograma de raios X da peneira molecular SBA-15 preparada está apresentado na Figura 1.

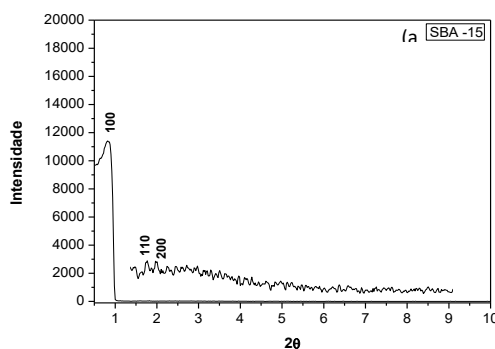


Figura 1. Difratograma de raios X da peneira molecular SBA-15.

Pela análise da Figura 1, é possível verificar um perfil de difração típico característico da rede altamente ordenada, contendo três picos, em baixo ângulo, dentre eles um pico principal em torno de 2θ igual a $0,82^\circ$. Três sinais de difração correspondentes aos planos com índices de Miller (hkl) de (100), (110) e (200) foram observados. O primeiro pico apresenta uma elevada intensidade e os outros dois com menores intensidades. Isto está em concordância com a literatura [7].

Este comportamento do difratograma (Figura 1) reflete a dissolução do direcionador copolímero tribloco Pluronic P123 em ácido clorídrico concentrado, e depois a adição da água deionizada, sob agitação magnética e aquecimento a 35°C são formadas as interações copolímero/solvente, permanecendo por 6 horas para total dissolução do copolímero tribloco Pluronic P123. Após a adição da fonte de sílica (TEOS) originam-se interações sílica/solvente para em seguida formar as interações sílica/copolímero. O hidrogel obtido quando submetido ao processo de envelhecimento por 24 h, sob agitação, pode resultar dependendo das condições da solução (neste caso específico temperatura de 35°C , pH com valor igual a 1) em uma fase siloxana pela condensação das espécies de sílica sobre as micelas direcionadoras do copolímero, e assim, o hidrogel pode ser submetido a um tratamento hidrotérmico (neste caso, Temperatura igual a 100°C e tempo de 48 horas), para que aumente a espessura da parede de sílica, formando a peneira molecular mesoporosa SBA-15 [9].

A caracterização correta das propriedades texturais de materiais porosos é muito útil para verificar o sucesso do processo de síntese (MARSH e REINOSO, 2006). Além disso, o conhecimento exato dos poros (microporos, mesoporos e macroporos) será útil para compreender o comportamento de um novo material numa aplicação futura.

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados obtidos pelas medidas de adsorção de N_2 , tais como Área Superficial Específica (S_{BET}), Área externa (A_{ext}) volume de poros (V_{p}), volume de microporos (V_{micro}), diâmetro de poros (D_{p}) e espessura da parede (e). Além destes resultados, os valores dos parâmetros de célula unitária (a_0) e espaçamento interplanar obtidos a partir das análises de DRX.

Tabela 1 - Propriedades texturas da peneira molecular SBA-15.

Amostra	2θ	Hkl	d(hkl) (Å)	a_0 (nm)	D_{p} (nm)	e (nm)	V_{p} (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	S_{BET} (m^2/g)	A_{ext} (m^2/g)
SBA-15	0.8600	100	102,72	11,86	6,63	5,23	1,06	0,046	814	695
	1,5931	110	55,45							

O valor de Área Superficial Específica (S_{BET}) encontrada para a amostra calcinada foi na 814 m²/g, enquanto o valor do volume de poros variam entre 1,06 cm³/g. E se apresentam de comum acordo com valores obtidos na literatura [10]. Além disso, essa amostra exibe valor de área externa 695 m²/g, isto é, aproximadamente 85% da área superficial específica podem ser atribuídas à Área Superficial Externa.

Na Figura 2 estão apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção da peneira molecular SBA-15.

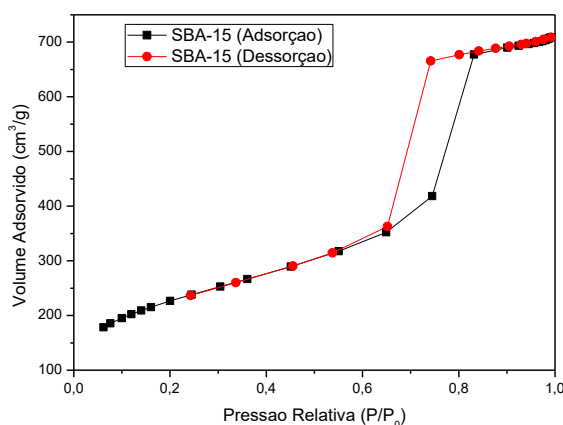


Figura 2. Isotermas de adsorção e dessorção da peneira molecular SBA-15.

As análises das isotermas indicam que trata-se de um sólido mesoporoso, apresentando isotermas do tipo IV, características de materiais mesoporosos de acordo com a classificação BDDT (Braunauer, Deming, Deming e Teller) e exibem histerese do tipo H1, segundo a IUPAC. Essas características são relacionadas aos materiais com poros de seção transversal constante (cilíndrico ou hexagonal, por exemplo). A posição P/P₀ de inflexão entre 0,6 e 0,8 confirma esta característica estrutural de poros [11].

Os resultados obtidos a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura para a peneira molecular SBA-15 se encontra na Figura 3 com ampliação de 5000x.

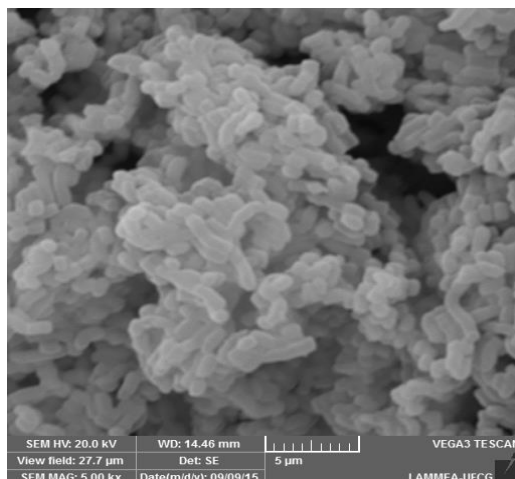


Figura 3. Micrografia da peneira molecular SBA-15.

Pela análise da micrografia observa-se que as partículas apresentam fibras de sílica com dimensões micrométricas. São formadas a partir da adesão linear de nódulos de partículas sub-micrométricas. Em todos os casos foram observadas fibras não uniformes, dando o aspecto de “colares entrelaçados”, estruturas similares as encontradas na literatura [12], indicando ser essa a fase correspondente a SBA-15.

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados de viscosidade cinemática e redução.

Tabela 2 - Viscosidade cinemática e redução do óleo de soja e dos produtos oriundos da reação de transesterificação do óleo de soja com metanol para produção de biodiesel.

t(h)	μ	RV (%)
6	31,6	7,7
12	20,1	41,4
24	8,7	74,1
48	6,5	81,1

Analisando os dados apresentados na Tabela 2, verifica-se que o valor da viscosidade para o óleo de soja foi de 34,3 mm²/s (40 °C). Este valor está de acordo com dados encontrados na literatura [13], 35,0 mm²/s, (40 °C). O comportamento para a peneira molecular mesoporosa SBA-15 é uma diminuição da viscosidade cinemática com o transcorrer da reação. Nesse sentido a redução da viscosidade no decorrer do tempo indica a quebra das cadeias dos triglicerídeos em cadeias menores de di, monoglicerídeos e ésteres.

Considerando o valor d Viscosidade Cinemática obtido para a peneira molecular mesoporosa SBA-15 com 48 horas de reação (6,5 mm²/s) com a faixa de valores obtidos pela norma da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) que estabelece o valor da viscosidade cinemática entre 3,0

– 6,0 mm²/s e os padrões internacionais de biodiesel ASTM D6751-02 (1,9 – 6,0 mm²/s) e EN 14214 (3,5 – 5,0 mm²/s) conclui-se que este valor está próximo.

4. CONCLUSÕES

O resultado da viscosidade cinemática obtido para SBA-15 com 48 horas de reação (6,5 mm²/s) está próximo à faixa de valores obtido pela norma da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e os padrões internacionais de biodiesel ASTM D6751-02 e EN 14214. Conclui-se que a peneira molecular SBA-15 foi ativa para a reação de transesterificação do óleo de soja com etanol, onde essa maior redução em elevados tempos reacionais (48 horas) foi ocasionada pelo maior contato do catalisador com a mistura óleo/álcool e pela elevada temperatura (200°C) adotada para desenvolvimento desta pesquisa.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, v. 70, p.1-15. 1999.
- [2] FEYZI, M.; KHAJAVI, G. Investigation of biodiesel production using modified strontium nanocatalysts supported on the ZSM-5 zeolite. *Industrial Crops and Products*, v. 58, p. 298-204, 2014.
- [3] LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, v. 87, p. 1083-1095, 2010.
- [4] WANG, Y. Y.; WANG,H.; CHUANG,T.; CHEN,B.; LEE. D. Biodiesel produced from catalyzed transesterification of triglycerides using ion-exchanged zeolite Beta and MCM-22. *Energy Procedia*, v. 61, p. 933 – 936, 2014 .
- [5] RAMACHANDRAN, K.; SUGANYA, T.; NAGENDRA GANDHI, N.; RENGANATHAN, S. Recent developments for biodiesel production by ultrasonic assist transesterification using different heterogeneous catalyst: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 22, p. 410–418, 2013.

- [6] MEYNEN, V.; COLL, P.; VANSAT, E. F.; Verified syntheses of mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 125, p. 170-223, 2009.
- [7] ZHAO, D. Y., HUO, Q. S., FENG, J. L., CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. 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.
- [8] RODRIGUES, J. J. ; MARINHO, J. C.; EDUARDO, R. S.; LIMA, E. G.; RODRIGUES, M. G. F. Study of the application of Mo/SBA-15 and Ni/SBA-15 catalysts, prepared by microwave heating, in the synthesis of biodiesel. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*. v. 9, p. 11-18, 2015.
- [9] RODRIGUES, J. J.; FERNANDES, F.A.N.; RODRIGUES, M. G. F. Study of Co/SBA-15 catalysts prepared by microwave and conventional heating methods and application in Fischer–Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General*. v. 468, p.32-37, 2013.
- [10] KLIMOVA, T.; REYES, J.; GUTIERREZ, O.; LIZAMA, L. Novel bifunctional NiMo/Al-SBA-15 catalysts for deep hydrodesulfurization: Effect of support Si/Al ratio. *Applied Catalysis A: General*, v. 335, p. 159–171, 2008.
- [11] AMGARTEN, D. R. Determinação do Volume Específico de Poros de Sílicas Cromatográficas por Dessorção de Líquidos em Excesso. *Dissertação (Mestrado em Química) - UNICAMP*, 2006.
- [12] KATIYAR, A.; YADAV, S.; SMIRNIOTS, P. G.; PINTO, N. G. Synthesis of ordered large pore SBA-15 spherical particles for adsorption of biomolecules. *Journal of Chromatography A*, v. 1122, p. 13-20, 2006.
- [13] MACHADO, P. R. M. Avaliação de desempenho do óleo de soja como combustível para motores diesel. *Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria*, 2003.