



16º CBCat
Congresso
Brasileiro
de Catálise



2 A 6 DE OUTUBRO DE 2011 - CAMPOS DO JORDÃO/ SP

Seleção de catalisador heterogêneo ácido para a reação de hidrólise de óleo de soja

Marília M. S. Pupo¹, André R. Almeida¹, Wendel A. Maia¹, Mariana M. V. M. Souza² e André L. D. Ramos^{1*}

¹Universidade Federal de Sergipe, Departamento de Engenharia Química, Laboratório de Produção de Combustíveis, aldramos@ufs.br

²Escola de Química/Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

Resumo-Abstract

RESUMO – Buscando atender a demanda de suprimento energético crescente, o desenvolvimento de rotas para a produção de biodiesel tem sido bastante estudado. A hidroesterificação, consistindo de uma etapa de hidrólise de óleos vegetais, seguida de posterior esterificação dos ácidos graxos produzidos, apresenta diversas vantagens, dentre elas a possibilidade de trabalhar com matérias-primas com alta acidez. O presente estudo busca analisar catalisadores heterogêneos ácidos para aplicação na etapa de hidrólise de óleo de soja de forma a obter ácidos graxos e glicerol como produtos da reação. Os catalisadores utilizados foram a zircônia, zircônia sulfatada, titânia, óxido de nióbio e a resina ácida comercial Amberlyst-15. Os mesmos foram caracterizados por difração de raios-X, fisissorção de N₂ e quantidade de sítios ácidos. A reação foi conduzida em reator de aço inox pressurizado, na condição padrão de 230°C, 5% de catalisador e razão volumétrica água/óleo de 1:1. A zircônia sulfatada se mostrou o catalisador mais ativo, justificado pela sua maior acidez. A resina Amberlyst-15, embora mais ácida, apresentou atividade inferior, provavelmente devido à degradação na temperatura utilizada.

Palavras-chave: hidrólise, catalisadores heterogêneos, catálise ácida, biodiesel.

ABSTRACT – In the quest to supply the growing demand of energy sources the development of paths to obtain biodiesel is of increased interest. Among the various ways to obtain biodiesel, hydroesterification has represented a very viable commercial route due to several process advantages. Hydroesterification consists of a previous hydrolysis followed by a later esterification. The present study seeks to assess acid heterogeneous catalysts applied in the hydrolysis step of the process, in a manner to obtain fatty acids and glycerol as products. Zirconia, sulfated zirconia, titania, niobium oxide and the commercial acid resin Amberlyst-15 were applied in the process. They were characterized by X-ray diffraction, N₂ physisorption and amount of acid sites. Reaction was performed in a stainless steel reactor, in the default condition of 230°C, 5% w/w catalyst and water/oil volumetric ratio of 1:1. Sulfated zirconia was the most active catalyst, justified by its higher acidity. Despite the higher acidity, Amberlyst-15 resin has present lower activity, probably due to its degradation in the reaction conditions applied.

Keywords: hydrolysis, heterogeneous catalysts, acid catalysis, biodiesel.

Introdução

O crescimento da população nos últimos anos e o aumento na demanda energética exigida pela mesma gera um quadro cada dia mais agravante que lentamente levará ao fim da disponibilidade dos recursos energéticos da forma como se conhece hoje.

Estudos como o Pico de Hubbert prevêem que o ápice da produção do petróleo será atingido por volta de 2020, vindo a declinar e se extinguir lentamente (1).

Neste cenário, torna-se de crescente importância o desenvolvimento de rotas alternativas para o suprimento da demanda energética. Com este intuito, estudos enfocando o uso de energias renováveis e fontes

energéticas menos agressivas ao meio estão em alta e ganhando espaço nos meios acadêmicos.

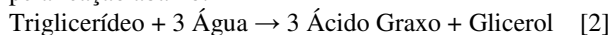
Dentre os combustíveis, o biodiesel tem encontrado seu espaço no mercado atual, principalmente devido as suas inúmeras vantagens, tais como biodegradabilidade, sua origem renovável e o fato de gerar emissões muito menores de uma série de poluentes (2).

Uma das principais rotas comerciais de produção do biodiesel é a transesterificação alcalina, que, embora aplicada em larga escala, apresenta alguns problemas operacionais, tais como a formação de sabão com a reação dos ácidos graxos livres com o catalisador básico, conforme a reação descrita abaixo:



A hidroesterificação se mostra como uma rota alternativa promissora. Ela consiste em um processo em duas etapas: primeiramente ocorre a hidrólise do óleo vegetal, seguido da esterificação dos ácidos graxos produzidos. Ambas as etapas podem ser aceleradas na presença de catalisadores ácidos. A grande vantagem da hidroesterificação em relação à transesterificação é que o ácido graxo livre é reagente da mesma, não sendo, portanto, uma limitação em termos de especificação de matéria-prima. Isto faz com que seja possível a utilização de matérias-primas de alta acidez, tais como o biodiesel de algas, óleos e gorduras residuais e óleos vegetais com acidez acima de 1% (Ex: óleo de dendê e pinhão manso), sem a necessidade de um pré-tratamento da matéria-prima através de uma reação de neutralização. A rota se torna ainda mais atrativa se conjugada ao uso de catalisadores heterogêneos, eliminando a formação de sabão, diminuindo o número de operações unitárias de separação, tornando possível a reutilização do catalisador e produzindo uma glicerina de alta pureza, livre de sais (3).

A hidrólise de óleos vegetais pode ser representada pela reação abaixo:



Industrialmente ela ocorre em condições operacionais severas: temperatura em torno de 300°C, pressão de até 7000 KPa e com grande excesso molar de água, na ausência de catalisador. Embora haja diversos artigos na literatura com a utilização de catalisadores heterogêneos na reação de esterificação, o mesmo não ocorre com a reação de hidrólise. Pode-se citar o trabalho de Ngaosuwan *et al.* (4), que estudaram a hidrólise da tricaprilina usando a zirconia tungstênio (WZ) e o ácido sólido SAC-13 (resina de nanopartículas de Nafion em sílica mesoporosa) como catalisadores, com uma temperatura variando entre 110-150°C, em um reator semibatelada com adição contínua de água a baixas taxas

de fluxo. No entanto baixas conversões foram obtidas (<40%), mesmo trabalhando com a triglicerina, um triglicerídeo de baixa massa molar (C₇). Outro trabalho que pode ser citado é o de Rocha *et al.* (5), que utilizaram o óxido de nióbio tanto para a hidrólise quanto para esterificação. Os autores obtiveram conversões de até 85% para a hidrólise, mas em temperaturas elevadas (até 300°C).

Neste contexto, o presente trabalho busca selecionar um catalisador heterogêneo ácido ativo para a reação de hidrólise de óleo de soja, em condições operacionais mais brandas que a hidrólise não catalítica.

Experimental

Materiais

Os catalisadores sintetizados para o experimento foram elaborados a partir do óxido de titânia (P 25 - Evonik), hidróxido de zircônia (97% Aldrich) e óxido de nióbio (HY 340 - CBMM), com sulfatação a partir do sulfato de amônia (99% Sigma) para a zircônia e do ácido sulfúrico para a titânia. a resina ácida comercial Amberlyst-15 foi adquirida da Fluka Analytical. O óleo de soja (Liza tipo 1) utilizado no experimento foi obtido em estabelecimentos de varejo local

Preparo dos catalisadores.

A resina Amberlyst-15 (A15) foi colocada em estufa a 120 °C por 3 horas anteriormente à reação no intuito de retirar a umidade contida no material.

A zircônia sulfatada (S-ZrO₂) foi obtida a partir de uma mistura de 10g de Zr(OH)₄ suspensas em 200 mL de água deionizada. Em seguida foi adicionada certa quantidade de sulfato de amônia ((NH₄)₂SO₄) numa razão molar Zr(OH)₄/((NH₄)₂SO₄) de 1:6. A mistura foi agitada à temperatura ambiente por 2 horas, sendo posteriormente filtrada e seca numa estufa a 100°C por aproximadamente 12 horas. Em seguida a amostra foi calcinada durante 5h a uma temperatura de 500°C utilizando uma rampa de aquecimento de 5°C/min com fluxo de ar. Essa metodologia foi adaptada do trabalho de Stichert *et al.* (6). A zircônia não sulfatada foi obtida a partir da calcinação do hidróxido de zircônio, nas mesmas condições da zircônia sulfatada.

A titânia sulfatada (S-TiO₂) foi sintetizada a partir de uma mistura de 20 g de óxido de titânio e aproximadamente 20,83 mL de uma solução 0,5 M de H₂SO₄. Foram adicionados 100 mL de água deionizada para promover uma melhor agitação na mistura. O volume de sulfato adicionado foi de 5% em relação à massa do óxido de titânio. A mistura foi preparada na temperatura de 100°C sob refluxo e agitação constante por 3 horas. Em seguida, foi lavada com água deionizada e filtrada com um funil de vidro sintetizado. O material

filtrado foi seco na estufa por 12 horas a 100°C. Logo após foi calcinado por 4 horas a uma temperatura de 400°C, utilizando uma rampa de aquecimento de 5°C/minuto com fluxo de ar de 5 mL/minuto (7). A titânia sem sulfatar foi apenas calcinada, nas mesmas condições.

O processo de calcinação do nióbio (Nb₂O₅) foi realizado em calcinador a uma temperatura 300 °C por 3 horas utilizando uma rampa de aquecimento de 5°C/min com fluxo de ar.

Medida de acidez

A quantidade de sítios ácidos de Bronsted dos catalisadores foi estimada por meio de uma técnica de titulação ácido-base. Cerca de 0,2 g de catalisador foi pesado e imerso em 10 mL de uma solução de cloreto de sódio (NaCl) 3,42 M sob agitação por 30 horas. Durante esse período ocorre uma troca de íons entre o H⁺ da superfície do catalisador e o Na⁺ na solução. Em seguida a mistura foi filtrada e a solução titulada com uma solução de hidróxido de sódio 0.05 N, sendo monitorada por um pHmetro. O ponto final da titulação era determinado quando com o pH era igual a 7 (8).

Análise textural

Foram feitas em colaboração com a Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, no equipamento ASAP 2000 MICROMERITICS, usando um sistema desgaseificante de vácuo (10⁻⁵ Torr). Após a etapa de secagem a 200°C por 24 h, a amostrada foi resfriada até -196°C e isotermas de absorção de N₂ foram coletadas, de p/p₀=10⁻⁶ até p/p₀=1. O método BET foi aplicado para determinação da área superficial.

Difratometria de raios-X

Por meio de colaboração com a Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, os testes de DRX foram realizados em um difratômetro da marca Rigaku modelo Miniflex II com radiação de CuK (30 kV e 15 mA). O intervalo analisado foi de 5° a 90° com passo de 0,05°, utilizando um tempo de contagem de 1 segundo por passo.

Reação de hidrólise

Os catalisadores heterogêneos sintetizados durante etapa prévia à reação de hidrólise foram mantidos em condições ambientes, em recipiente lacrado dentro de um ressecador. Antes do uso na hidrólise, o mesmo foi posto em estufa por cerca de 3 horas a uma temperatura de 120°C, para que a umidade presente fosse removida.

Para a reação de hidrólise, água foi adicionada ao óleo de soja em razão volumétrica 1:1 (razão molar de 52:1) e finalmente adicionado o catalisador em uma relação de 5% referente à massa de óleo de soja.

Esta mistura foi colocada em um reator pressurizado de aço inox, com controle microprocessado de temperatura (através de um forno de cerâmica) e agitação, que permitia a retirada de alíquotas durante a reação sem a necessidade de abertura do mesmo, onde se elevou a temperatura até 230 °C com uma agitação de 1000 rpm, por cerca de 2 horas. A partir do momento quando se atingiu a temperatura de 230 °C considerou-se o início da reação.

Alíquotas foram retiradas do reator nos tempos de 0, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. Estas foram filtradas por meio de filtração à vácuo com o uso de uma bomba de vácuo (SI 61 Bolab), e as amostras resultantes analisadas através de titulação ácido-base. Antes da titulação as amostras eram lentamente aquecidas até cerca de 110 °C em uma chapa aquecedora de forma a eliminar por meio de evaporação qualquer resíduo de água contida em cada amostra.

O intuito da análise final era obter o índice de acidez e a conversão da reação em termos de ácidos graxos produzidos. Para a titulação fez-se necessário a padronização da solução de NaOH a 0,25N utilizada na titulação, utilizando o biftalato de potássio (C₈H₅KO₄). O índice de acidez foi determinado utilizando a equação, descrita abaixo.

$$IAA = \frac{N_{NaOH} \times V_{NaOH} \times M}{10 \times m_A} \quad [3]$$

Onde m_A é a massa das amostras, V_{NaOH} é o volume de NaOH gasto em cada titulação ácido-base, utilizando fenolftaleína como indicador, e M é a média ponderada das massas moleculares da mistura de ácido formada na reação. Para o cálculo da média ponderada das massas molares foi utilizado os dados da Tabela 1.

Tabela 1. Porcentagem e massas molares dos ácidos graxos para o óleo de soja.

Acido Graxo	Porcentagem	Massa Molar (g/mol)
C14:0	0,1	228,36
C16:0	10,5	256,42
C18:0	3,2	284,48
C18:1	22,3	282,47
C18:2	54,5	280,46
C18:3	8,3	278,44
C20:0	0,2	312,53
C20:1	0,9	310,51

As conversões foram estimadas a partir da equação abaixo:

$$C(\%) = \frac{IAA}{IAB} \times 100 \quad [4]$$

Onde, *IAA* seria o índice de acidez obtido e *IAB* o índice de acidez do branco (ácido oléico puro). À medida que a reação prossegue, ácidos graxos são produzidos, gerando amostras de maior índice de acidez. Através das curvas cinéticas de conversão x tempo, determina-se qual catalisador apresenta maior capacidade de converter óleo em ácido na etapa de hidrólise, processo intermediário que poderá ser futuramente estudado na aplicação de um sistema de hidroesterificação.

Resultados e Discussão

Caracterização dos Catalisadores

A Tabela 2 mostra os resultados de área superficial BET de alguns catalisadores. Não foi possível obter a área superficial da Amberlyst-15, por problemas de degaseificação. Nota-se que o óxido de nióbio apresenta uma área bem superior aos outros dois sólidos.

Tabela 2. Área superficial dos catalisadores utilizados

Catalisador	$S_{BET} - m^2/g$
Nb_2O_5	111,49
S - ZrO_2	12,45
S - TiO_2	55,93

Estudos anteriores (9,10) apontam que mesmo para catalisadores com áreas superficiais pequenas, nas reações que exigem sítios ácidos, obtêm-se, em certas condições, resultados significativos. Assim, conclui-se que atividade catalítica do catalisador não depende apenas da sua área superficial mas principalmente da quantidade de sítios ácidos superficiais.

A Figura 1 mostra os espectros de difração de raios-X da titânia sulfatada e sem sulfatação.

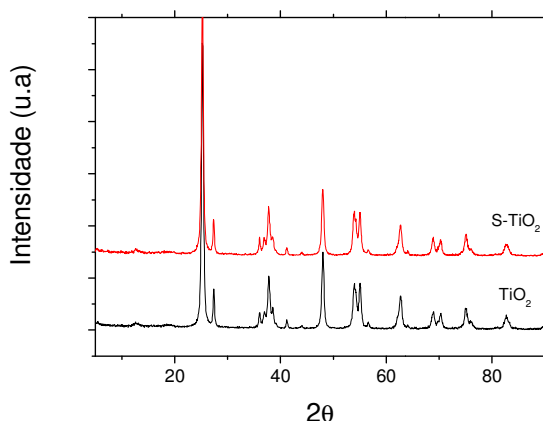


Figura 1: Espectros de DRX obtidos para titânia sulfatada e sem sulfatação.

Observa-se que não houve alteração significativa da cristalinidade com o processo de sulfatação.

A Figura 2 mostra que houve alteração da estrutura cristalina da zircônia sulfatada em decorrência do processo de sulfatação, com perda de cristalinidade. Em relação ao óxido de nióbio e a resina Amberlyst-15, não houve picos de difração destes materiais, confirmando que se trata de materiais amorfos.

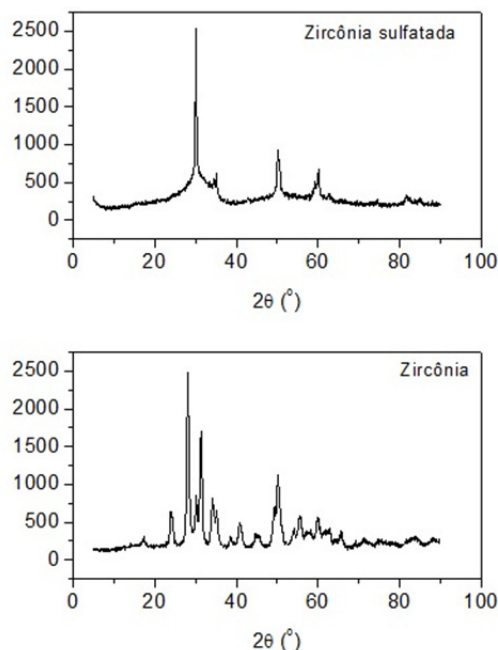


Figura 2: Espectros de DRX obtidos para zircônia sulfatada e sem sulfatação.

Os resultados de densidade de sítios ácidos encontram-se na Tabela 3. Observa-se que a resina comercial Amberlyst-15 apresenta acidez muito superior aos catalisadores sintetizados. Dentre estes, a zircônia sulfatada foi o catalisador de maior acidez, enquanto o óxido de nióbio e a titânia sulfatada apresentaram acidez similares. Nota-se, também, comparando-se a acidez das amostras sem e com sulfatação, a eficiência do processo de sulfatação no aumento da acidez dos catalisadores, em especial a da zircônia.

Tabela 3. Densidade dos sítios ácidos.

Catalisadores	Sítios ácidos ($\mu\text{mol/g cat}$)
Nb_2O_5	49 ± 7
ZrO_2	$7 \pm 0,3$
S- ZrO_2	295 ± 6
TiO_2	17 ± 1
S- TiO_2	68 ± 4
A15	1896 ± 50

A literatura mostra (11,12) que tanto os sítios ácidos de Lewis quanto os de Bronsted podem catalisar as reações de hidrólise e esterificação. No entanto, os sítios ácidos de Bronsted apresentam maior atividade, visto que promovem a reação através da protonação do grupo ácido, gerando um íon carbônio que facilmente sofre ataque de uma molécula de álcool, formando uma molécula de éster após perder um próton.

Resultados da Hidrólise

Com o uso do reator pressurizado, seguindo a metodologia descrita anteriormente, as reações de hidrólise foram efetuadas. A Figura 3 mostra que todos os catalisadores foram ativos, com conversão superior à reação conduzida na ausência de catalisador. Nota-se que a zircônia sulfatada foi o catalisador que proporcionou maior conversão, em torno de 83% com duas horas de reação. A sulfatação da zircônia gerou um catalisador mais ativo que a zircônia calcinada sem sulfatação, mostrando a eficiência deste preparo. o segundo catalisador mais eficiente foi o óxido de nióbio. Já a titânia sulfatada atingiu a menor conversão, em torno de 68%. A atividade da reação mostrou boa relação com a acidez. A exceção foi a resina Amberlyst-15, que apresentou acidez muito superior, mas atividade menor que o óxido de nióbio e a zircônia com e sem sulfatação. No entanto, vale ressaltar que a temperatura máxima de operação desta resina, segundo o fabricante, é de 120°C, bem inferior à temperatura reacional empregada, o que pode significar que a resina pode estar parcialmente degradada nas condições reacionais.

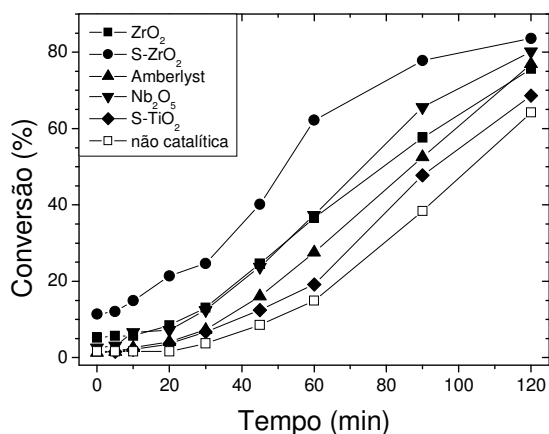


Figura 3: Conversão obtida para a reação de hidrólise com aplicação dos catalisadores estudados.

Uma questão que sempre vem à tona com o uso de superácidos obtidos por sulfatação é se o sulfato incorporado pode ser lixiviado durante a reação, com a

reação passando a ocorrer também em meio homogêneo. Alguns autores reportam uma grande desativação da zircônia sulfatada quando ela é reutilizada na reação de esterificação em modo batelada (10). Para tirar esta dúvida em relação ao catalisador empregado no presente trabalho, a zircônia sulfatada foi reutilizada duas vezes, sendo que, entre cada uso, a amostra era lavada, seca e reinserida no reator com reagentes frescos, mantendo-se a proporção mássica em relação ao óleo. A Figura 4 mostra os resultados obtidos. Nota-se que as curvas cinéticas praticamente coincidem, mostrando que a probabilidade de lixiviação é baixa, já que o catalisador manteve a atividade em novas bateladas, com reagentes novos. Resultado semelhante foi obtido por Melo Júnior et al. (9) com a zircônia sulfatada preparada pela mesma metodologia na esterificação de ácido oléico, donde pode-se concluir que a metodologia de preparo é importante para manter os grupos sulfato na superfície da zircônia.

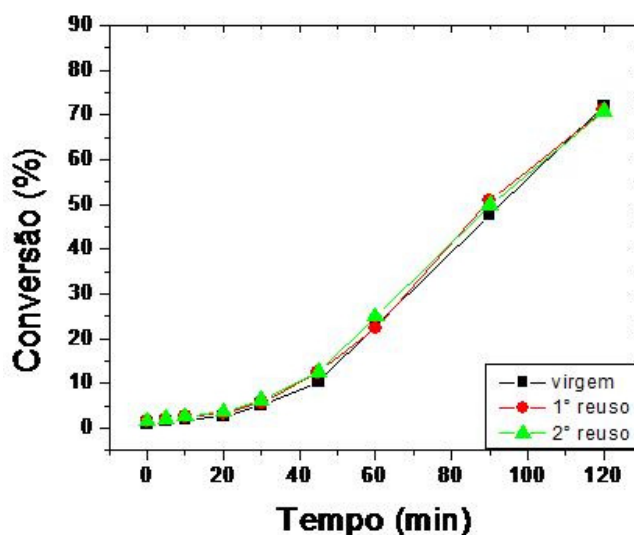


Figura 4: Atividade da zircônia sulfatada virgem e após reusos. T=230°C, 3% cat, razão volumétrica óleo/água = 1:1

Vale ressaltar que a reação foi conduzida a 230°C, em temperatura bem inferior à normalmente utilizada em estudos em condições supercríticas, acima de 250°C (5, 13,14). Isto mostra o potencial destes catalisadores para promover a reação de hidrólise de óleos vegetais. Já se encontra em desenvolvimento a otimização das condições operacionais com o uso da zircônia sulfatada, em especial a temperatura, razão molar e a concentração de catalisador.

Conclusões

Uma série de catalisadores heterogêneos foi preparada e caracterizada, visando sua aplicação na hidrólise de óleo de soja. Observou-se uma correlação entre densidade de

sítios ácidos e atividade, desde que não haja degradação do material (caso da resina comercial Amberlyst-15). A zircônia sulfatada se mostrou o catalisador mais ativo, sendo que a sulfatação foi fundamental para aumentar a atividade do material e consequentemente a densidade de sítios ácidos. A conversão obtida (em torno de 83% com 2 horas de reação), a 230°C, é superior à reportada em condições supercríticas e mostra o potencial deste catalisador para ser aplicado em um processo industrial de hidroesterificação.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, pelas bolsas de Mestrado e Iniciação Científica e o apoio financeiro através de projeto aprovado no Edital MCT/CNPq/FNDCT N° 046/2009, em parceria com a Escola de Química da UFRJ.

Referências

1. G. Maggio; G. Cacciola; *Energy Policy* **2009**, 37, 4761.
2. E. Lotero; Y. Liu; D. E. Lopez, K. Suwannakarn; D. A. Bruce, J. G. Goodwin Jr., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 5353-5363.
3. D. A. G. Aranda; J. A. Gonçalves; J. S. Peres; A. L. D. Ramos; C. A. R. Melo-Júnior; O. A. C. Antunes; N. C. Furtado; C. A. Taft. *J. Phys. Org. Chem.* **2009**, 22, 709-716.
4. K. Ngaosuwan; E. Lotero; K. Suwannakarn; J. G. Goodwin Jr.; P. Praserttham, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48, 4757-4767.
5. L. L. L. Rocha; A. L. D. Ramos; N. R. Antoniosi Filho; N. C. Furtado; C. A. Taft; D. A. G. Aranda, *Lett. Org. Chem.* **2010**, 7, 571-578.
6. W. Stichert; F. Schüth; S. Kuba; H. Knözinger. *J. Catal.* **2001**, 198, 277-285.
7. R. M. Almeida; L. K. Noda; N. S. Gonçalves; S. M. P. Meneghetti; M. R. Meneghetti, *Appl. Catal. A*, **2008**, 347, 100-105.
8. D. E. López; J. G. Goodwin Jr.; D. A. Bruce. *J. Catal.*, **2007**, 245, 381-391.
9. C.A.R. Melo Jr.; J.S.A. Carneiro; C. Dariva; M. Fortuny; A.F. Santos; S.M.S. Egues; A.L.D. Ramos, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2010**, 49, 12135-12139.
10. M.C. Garcia; S. Teixeira; L.L. Marciniuk; U. Schuchardf; *Bioresource Technol.*, **2008**, 99, 6608-9913.
11. J. A. Melero; J. Iglesias; G. Morales, *Green Chem.* **2009**, 11, 1285-1308.
12. M. Zabeti; W. M. A. W. Daud; M. K. Aroua, *Fuel Process. Technol.* **2009**, 90, 770-777.
13. J. W. King; R. L. Holliday; G. R. List, *Green Chem.* **1999**, 1, 261-264.
14. D. Kusdiana; S. Saka, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2004**, 115, 781-791.