

EMPREGO DE KF/(CCA, ALUMINA E MCM-41) NA ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO

Jadson Zeni dos Reis (PIBITI / CNPq), Ana Brígida Soares

Coordenadoria de Ciências e Tecnologias Químicas
Campus Vitória
Instituto Federal do Espírito Santo - Ifes

jadson_z@hotmail.com, brigida@ifes.edu.br

Resumo - Este trabalho buscou encontrar um suporte adequado para o catalisador de fluoreto de potássio (KF) para obter a melhor conversão na da esterificação do ácido oleico. A relação catalisador/suporte foi de 2/3, sendo estudados os suportes: Cinzas das Cascas de Arroz (CCA), o MCM-41 e a Alumina. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X e área específica BET. A casca de arroz foi submetida à análise termogravimétrica apresentando resultado (470 °C) próximo da temperatura usada (500 °C). Obtiveram-se as áreas de 2,3 m²/g e 3,243 m²/g para as CCA e o MCM-41 suportados, respectivamente. E verificou-se a fase de KF sobre as CCA por meio da Difração de Raios-X. Por fim a Fluorescência de Raios-X serviu para identificar a presença do potássio. Seguiu-se para a síntese e avaliação do biodiesel, com análises que avaliaram tanto qualitativamente, cromatografia em camada delgada, quanto quantitativamente, índice de acidez, a conversão em biodiesel. Os resultados foram promissores, uma vez que o suporte pôde aumentar em cerca de 10% a taxa de conversão do biodiesel. A cromatografia em camada delgada provou a existência de biodiesel em todas as amostras, e o índice de acidez quantificou a taxa de conversão alcançando valores próximos a 50%.

Palavras-chave: Esterificação, Cinzas das cascas de arroz, MCM-41 e Biodiesel.

Abstract - This study aimed to find a suitable support for the catalyst of potassium fluoride (KF) to get the best conversion in the esterification of oleic acid. The ratio catalyst/support was 2/3, the brackets being studied: Ashes of rice hulls (CCA), the MCM-41 and Alumina. The catalysts were characterized by X-ray diffraction and BET specific area. Rice husk was subjected to thermogravimetric analysis presenting results (470 °C) near the temperature used (500 °C). Areas of 2,3 m²/g and 3,243 m²/g were obtained for MCM-41 and the CCA supported, respectively. And the phase of KF on the CCA was checked through the X-ray diffraction. Finally, the X-ray fluorescence was used to identify the presence of potassium. Followed for the synthesis of biodiesel and appraisal, with analysis that evaluated both qualitatively, thin layer chromatography, and quantitatively, acid value, the conversion into biodiesel. The results were promising, since support could increase about 10% conversion rate of biodiesel. The thin layer chromatography proved the existence of biodiesel in all samples, and the acidity index quantified the conversion rate reaching values close to 50%.

Key-words: Esterification, Ashes of rice hulls, MCM-41 and Biodiesel.

INTRODUÇÃO

A sociedade decorre de muitos problemas, os rejeitos produzidos tornam-se um estorvo perante as necessidades de um mundo em evolução. Um exemplo é o óleo residual de fritura, esse dejetos sem utilidade tornou-se um incômodo para todos. Cabe então à busca por uma saída a fim de encontrar uma solução, pesquisas revelam que o óleo de fritura pode ser usado como matéria-prima para a síntese de biodiesel. No entanto, as mesmas revelam que o óleo de fritura possui alta acidez fazendo-se necessário neutralizá-la primeiramente, sendo o meio mais viável a esterificação, sendo que a comparação mais próxima é a reação com o ácido oleico. Esta reação pode ser facilitada por meio do uso de um catalisador, contudo a literatura revela que uma catálise heterogênea é a mais viável para este processo. Este projeto buscou

encontrar um suporte adequado para a impregnação do Fluoreto de potássio, com a intenção de intensificar a conversão do ácido oleico em biodiesel.

METODOLOGIA

O procedimento iniciou pela lavagem das vidrarias a serem utilizadas, elas foram lavadas com detergente e água milikê (ultrapura), na sequência as vidrarias foram deixadas de molho em ácido nítrico a 10% v/v e novamente lavadas. O próximo passo foi a lavagem das cascas de arroz com água destilada, em seguida elas foram lixiviadas com ácido clorídrico 20% v/v, e alguns grãos foram isolados para análise termogravimétrica (ATG). Parte das cascas de arroz foi calcinada a 500 °C por 3h, e as cinzas das cascas de arroz foram selecionadas por uma peneira de 60 mesh. O MCM-41 foi preparado usando a proporção molar de H₂O: NaOH: CTBA: TEOS de 615: 0,32: 0,125: 1. Inicialmente, o NaOH e o brometo de cetiltrimetilamônio (CTBA- Sigma-Aldrich) foram adicionados à água e agitados energeticamente. Quando a mistura tornou-se homogênea, adicionou-se o tetraetoxisilano (TEOS- Sigma-Aldrich), ainda sob agitação. Após a filtração a vácuo do resultado, houve a calcinação deste a 550 °C por 4h, seguido de peneiração com a mesma peneira de 60 mesh. Já a alumina foi obtida comercialmente. A impregnação dos suportes se procedeu pela adição mecânica de KF a cada suporte na proporção de 4:6 em massa, seguida da adição de 10 mL de água ultrapura. Sendo que essa solução foi levada a “vácuo baixo” para a remoção do excesso de água, e essa última foi levada a 100 °C por 3h em uma estufa. A análise dos catalisadores foi feita por área específica BET, Fluorescência de Raios-X e Difractometria de Raios-X, de acordo com a necessidade de cada catalisador. Para a síntese do biodiesel montou-se um sistema com uma chapa de aquecimento e agitação magnética, um balão de fundo redondo de 250 mL, uma coluna de refluxo, um béquer, um termômetro e glicerina. Adicionou-se ácido oleico e metanol ao sistema na proporção 1:2 e catalisador a 1% em massa, a temperatura de 60°C e agitação por 8 horas.



Figura 1: Sistema de esterificação

A análise da parte orgânica foi feita por índice de acidez e cromatografia em camada delgada, a fim de avaliar quantitativamente e qualitativamente, respectivamente.

RESULTADOS

A lixiviação das cascas de arroz (CA) fez com que essas assumissem uma coloração num tom mais amarronzado, provavelmente em virtude do ataque ácido à estrutura das cascas.

A Análise Termogravimétrica (ATG) demonstrou que a melhor temperatura de oxidação final da matéria orgânica foi de 470°C, sendo ideal visto que neste trabalho a calcinação se fez a 500°C. A calcinação das CA removeu todos os compostos orgânicos tendo um aproveitamento de cerca de 20% de formação de compostos silicatos. Pela análise de área específica BET pôde-se observar que inicialmente as Cinzas das Cascas de Arroz (CCA) apresentavam 230,2 m²/g, distinguindo bem as etapas de degradação da matriz carbonosa. No entanto, após a impregnação com o KF a área específica decaiu para 2,3 m²/g, devido a deposição do catalisador no suporte. Segundo Lachter, *et al.*,2006 [1], isso indica a formação de fortes sítios básicos, supostamente comprovando o sucesso da impregnação. A análise de Difração de Raios X (DRX) pôde comprovar, pelos picos de cristalinidade na fase amorfa da sílica, a formação de KF.

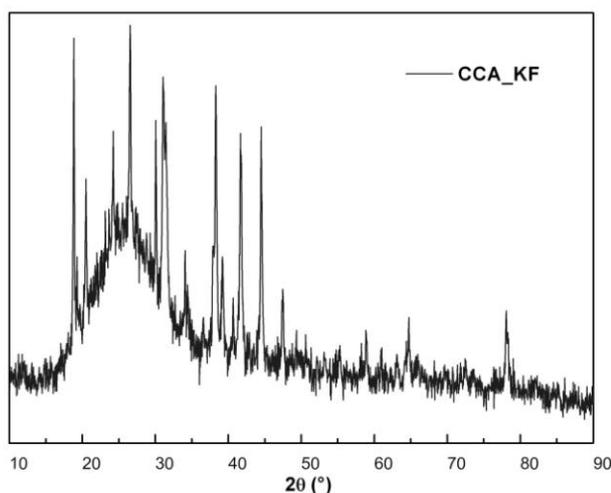


Figura 2: Difratograma de Raios-X para a CCA/KF

A síntese do MCM-41 também teve aproveitamento próximo de 20%, sofrendo o mesmo problema que as CCA, uma vez que a área após a impregnação (3,243 m²/g) foi menor que a inicial (~1000 m²/g), provavelmente pelo mesmo motivo. Este fato também observado na alumina. As análises da fase orgânica, cromatografia em camada delgada e índice de acidez, serviram para avaliar a presença e em que quantidade o biodiesel foi formado. A cromatografia em camada delgada provou que em todas as amostras houve a formação de biodiesel. Já o índice de quantificou essa presença encontrando valores significativos. O melhor resultado foi com as CCA, algo próximo de 55% de conversão.

Tabela 1. Resultados de Conversão em Biodiesel

Nome da amostra	Massa da amostra (gramas)	Volume gasto de KOH 0,00936 mol/L (mL)	Índice de Acidez (mg de KOH por g de amostra)	Conversão em Biodiesel (%)
Biodiesel com CCA impregnada	0,254	33,99	70,32	54,89
Biodiesel com MCM-41 impregnado	0,247	36,56	77,47	50,30

Biodiesel com Alumina impregnada	0,254	39,77	82,28	47,03
Biodiesel só com CCA	0,250	40,22	84,22	45,93
Biodiesel só com MCM-41	0,249	41,65	87,58	43,77
Biodiesel só com Alumina	0,251	42,69	89,05	42,83
Biodiesel sem suporte	0,252	40,81	84,78	45,57
Ácido oleico	0,247	73,40	155,76	—
Branco	—	0,05	—	—

E análises sem os suportes (Biodiesel só com CCA, Biodiesel só com MCM-41, Biodiesel só com Alumina e Biodiesel sem suporte) puderam provar que estes aumentaram a taxa de conversão em valores próximos de 10%, visto que suas conversões tiveram cerca de 10% a menos de rendimento se comparadas aos com suportes. Assim, este projeto serviu ao seu fim.

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Foi possível preparar o catalisador KF/CCA com área específica de $2,3 \text{ m}^2/\text{g}$ a fim de obter os ésteres metílicos com conversão de 55%. Já quanto ao MCM-41 obteve-se uma conversão próxima de 50%, e com a alumina cerca de 46%. Contudo, análises sem os suportes tiveram taxas de conversão cerca de 10% abaixo do alcançado com os suportes. Desta forma, todos os suportes podem ser considerados materiais promissores para emprego em catálise, uma vez que demonstraram alta taxa de conversão para a reação de esterificação.

AGRADECIMENTOS

À CNPq e a professora orientadora Ana Brígida Soares.

REFERÊNCIAS

- Lachter, Elisabeth R. et al. Uso de KF/Alumina como catalisador na produção de biodiesel. 2006. Trabalho acadêmico, UFRJ, XX Simpósio Ibero-americano de catálise.
- C. Smart. Heterogeneous catalysis of transesterification of soybean oil using KI/mesoporous silica. 2009. Fuel Processing Technology.
- Soares, Ana Brígida. Síntese, caracterização e avaliação na obtenção de Biodiesel de catalisadores de CaO e SnO₂ suportados em cinzas de casca de arroz. 2009. Tese. UENF.
- <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/diesel/diesel-combustivel.htm>
- <http://www.cnpso.embrapa.br>
- http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/folder_portarias_anp/portarias_anp_tec/2003/setembro/panp%20255%20-%202003.xml