

Esterificação de ácido oleico com catalisadores ácidos como estratégia para redução de acidez em bio-óleos

Mayza Silva de Lima^{1*}, Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa¹, José Geraldo de Andrade Pacheco¹, Santiago Arias¹

¹Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química, Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia, Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas, Recife/PE, Brasil.

*mayza.silva@ufpe.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Este trabalho investigou a esterificação do ácido oleico com etanol utilizando catalisadores sólidos ácidos derivados de heteropoliácidos e zeólitas, CsHPW, ZSM-5 e CsHPW/ZSM-5, visando reduzir a acidez de bio-óleos. Os catalisadores foram caracterizados por DRX e FT-IR, as análises confirmaram a estrutura Keggin nos catalisadores e a deposição do CsHPW no suporte zeolítico. O CsHPW apresentou maior conversão (36,4%) após a reação de esterificação, seguido de CsHPW/ZSM-5 (18,2%) e ZSM-5 (3,6%). Os resultados demonstram a viabilidade do uso de catalisadores de heteropoliácido para melhorar a qualidade de bio-óleos por meio de esterificação, contribuindo para sua valorização e co-processabilidade em unidades de refino. *Palavras-chave:* bio-óleo, esterificação, catálise heterogênea, heteropoliácido, CsHPW.

ABSTRACT - This work investigated the esterification of oleic acid with ethanol using solid acid catalysts derived from heteropoly acids and zeolites, CsHPW, ZSM-5, and CsHPW/ZSM-5, with the aim of reducing the acidity of bio-oils. The catalysts were characterized by XRD and FT-IR analyses, which confirmed the Keggin structure in the catalysts and the deposition of CsHPW on the zeolitic support. CsHPW showed the highest conversion (36.4%) after the esterification reaction, followed by CsHPW/ZSM-5 (18.2%) and ZSM-5 (3.6%). The results demonstrate the feasibility of using heteropoly acid-based catalysts to improve the quality of bio-oils through esterification, contributing to their valorization and co-processing in refining units.

Keywords: bio-oil, esterification, heterogeneous catalysis, heteropolyacid, CsHPW.

Introdução

O bio-óleo obtido por meio de pirólise ou liquefação hidrotérmica (HTL) de biomassa é uma alternativa promissora aos combustíveis fósseis, mas apresenta elevada acidez, alta corrosividade e instabilidade térmica devido ao alto teor de compostos oxigenados (1). A esterificação catalítica de ácidos presentes no bio-óleo, como o ácido oleico, é uma estratégia eficaz para reduzir sua acidez e melhorar suas propriedades como combustível (2).

Catalisadores à base de heteropoliácidos (HPAs) apresentam alta acidez de Brønsted e podem ser precipitados na forma de sais insolúveis com alta estabilidade química ou suportados em materiais como zeólitas para aumentar a área específica e reduzir a lixiviação, mantendo alta atividade em condições brandas (3). Entre esses catalisadores, destaca-se o ácido fosfotúngstico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) modificado com cério (Cs), que apresenta excelente estabilidade térmica e baixa solubilidade, sendo apropriado para processos de esterificação (4). Já a zeólita ZSM-5 é valorizada por sua estrutura porosa, alta área específica e acidez ajustável (5), sendo um suporte promissor para sistemas catalíticos.

Neste contexto, este trabalho investiga a esterificação do ácido oleico com etanol utilizando os catalisadores sólidos

CsHPW, ZSM-5 e CsHPW/ZSM-5, visando a redução da acidez de bio-óleos para transição energética.

Experimental

Preparação dos catalisadores

A zeólita ZSM-5 (Sentex) na sua forma amoniacal foi convertida à forma ácida por calcinação a 500 °C por 3 h (10 °C min⁻¹).

O catalisador CsHPW ($\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$) foi preparado por coprecipitação, misturando 40 mL de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (PA, Êxodo científica) 0,08 mol L⁻¹ e 32 mL de Cs_2CO_3 (Sigma-Aldrich, 99%) 0,1 mol L⁻¹ sob agitação, envelhecendo por 24 h (25 °C). A água foi evaporada em chapa aquecida, o sólido seco a 100 °C por 16 h, moído e calcinado a 300 °C por 2 h com taxa de 5 °C min⁻¹.

O catalisador CsHPW/ZSM-5 foi obtido adicionando 20 mL de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 0,08 mol L⁻¹ gota a gota a uma suspensão de ZSM-5 em 36 mL de água sob agitação, seguido da adição gradual de 16 mL de Cs_2CO_3 0,1 mol L⁻¹ para obter 50% m/m de CsHPW sobre ZSM-5. O sólido foi seco e calcinado nas mesmas condições do CsHPW.

Caracterização dos catalisadores

Os materiais foram caracterizados via difração de raios-X (DRX) (Rigaku Smartlab SE) e espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) (Spectrum 3 da PerkinElmer).

Testes catalíticos

A esterificação foi realizada em balão de três gargalos com refluxo e agitação magnética, a 80 °C com banho de óleo por 2 h. Usou-se ácido oleico (Dinâmica), etanol (Neon, 99,5%) (razão molar 10:1) e 5% m/m de catalisador, baseado na massa de ácido oleico. Após a reação, o catalisador foi separado por centrifugação.

A conversão do ácido oleico em oleato de etila foi determinada por titulação em triplicata de 0,5 mL da amostra em etanol com NaOH 0,1 mol L⁻¹.

Resultados e Discussão

Caracterização dos catalisadores

Nos difratogramas de raios X dos catalisadores (Figura 1A) foi observado que a ZSM-5 apresentou picos intensos e definidos, característicos da estrutura da zeólita (5). O CsHPW exibiu picos menos intensos e alargados, indicando fase semicristalina típica de HPAs tipo Keggin com cério (4). No CsHPW/ZSM-5, os picos da ZSM-5 permaneceram, porém com menor intensidade devido à presença do CsHPW, sem formação de novas fases.

Em relação aos espectros de FTIR dos catalisadores, o CsHPW apresentou bandas típicas do heteropoliânion tipo Keggin, destacando-se as bandas em 1077, 980, 885 e 768 cm⁻¹ (4). No CsHPW/ZSM-5, observam-se as bandas características do CsHPW junto a bandas do suporte, indicando que houve a deposição sem comprometer a estrutura do catalisador. Leves deslocamentos em algumas bandas sugeriram interações entre o CsHPW e o suporte (3).

Esterificação catalítica do ácido oleico

A Figura 1B apresenta a conversão do ácido oleico em oleato de etila pela reação de esterificação com etanol, utilizando os diferentes catalisadores sob as mesmas condições.

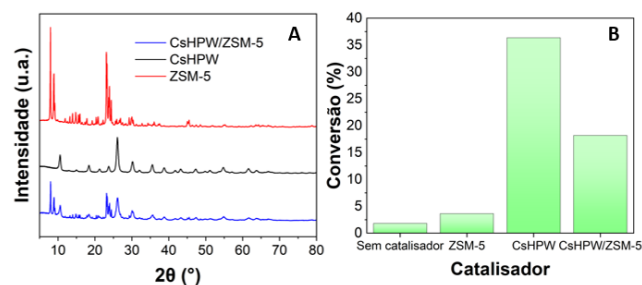


Figura 1. (A) DRX dos catalisadores CsHPW, ZSM-5 e CsHPW/ZSM-5 e (B) conversão do ácido oleico na reação de esterificação usando os catalisadores.

O catalisador CsHPW resultou na maior conversão (36,4%) entre os testados. A ZSM-5 mostrou baixa atividade (3,6%), possivelmente devido à dificuldade de acesso do ácido oleico aos sítios ácidos internos da zeólita. Com o catalisador CsHPW/ZSM-5, a conversão foi de 18,2%, inferior ao CsHPW puro, indicando que a combinação reduziu a atividade catalítica, possivelmente por obstrução parcial dos poros, menor dispersão do CsHPW e ao fato de conter apenas 50% em peso de CsHPW. Apesar disso, a separação de todos os catalisadores ao final da reação foi fácil, oferecendo vantagem prática para recuperação e possível reuso, além disso, os resultados destacam o CsHPW como catalisador promissor para reduzir a acidez de bio-óleos em condições brandas.

Conclusões

A caracterização dos catalisadores confirmou que ocorreu a precipitação do CsHPW sobre a ZSM-5 na forma de sal insolúvel, como foi verificado ao final da reação. Nos testes catalíticos, o CsHPW apresentou o melhor desempenho, seguido pelo CsHPW/ZSM-5 e pela ZSM-5 isolada. Os resultados demonstram que o CsHPW tem potencial para aplicações em processos de melhoria de combustíveis renováveis e confirmam a viabilidade do uso de catalisadores de heteropoliácido para a valorização do bio-óleo via esterificação.

Agradecimentos

Ao Programa de Recursos Humanos (PRH) da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), especialmente ao PRH30.1, pelo suporte financeiro desta pesquisa.

Referências

1. P. Prasertpong; N. Tippayawong, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, **2020**, DOI: 10.1080/15567036.2020.1746867.
2. R. P. Almeida; R. C. G. Aciole; A. Infantes-Molina; E. Rodríguez-Castellón; J. G. A. Pacheco; I. C. L. Barros, *J. Cleaner Prod.*, **2021**, 282, 124477.
3. K. Maheria; R. K. Chowdari; J. Kozinski; A. K. Dalai, *Catal. Surv. Asia*, **2024**, 28, 36-47.
4. M. A. Alotaibi; M. A. Bakht; A. I. Alharthi; M. H. Geesi; M. B. Alshammari; Y. Riadi, *Sustainable Chem. Pharm.*, **2020**, 17, 100279.
5. K. A. Ahmad; S. F. Elahi; H. Znad; E. Ahmad, *Sci. Rep.*, **2025**, 15, 9637.