

Desenvolvimento de Catalisador Heterogêneo Derivado de Glicose para Produção de Biodiesel

Isabella M. B. Lulu, Julio L. de Macedo*

Universidade de Brasília, Instituto de Química, Grupo de Novos Materiais para Catálise Química Sustentável, Brasília, DF.
e-mail: julio@unb.br.

Resumo/Abstract

RESUMO – O desenvolvimento de biocombustíveis pode criar alternativas tecnológicas que permitam competir com os combustíveis convencionais. Neste trabalho, foi utilizado a esterificação do ácido oleico com etanol e um catalisador heterogêneo derivado da glicose na produção de biodiesel. Um estudo da temperatura e tempo de tratamento térmica da glicose revelou que a 300 °C por 3 h foi obtido um material insolúvel em etanol e com menor perda de massa. O material assim obtido foi impregnado com $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (7,9%, m/m) e aplicado como catalisador na produção de biodiesel, apresentando 94% de conversão após 1 h.

Palavras-chave: glicose, heteropoliácido, catálise, biodiesel, esterificação.

ABSTRACT - The development of biofuels could create technological alternatives that could compete with conventional fuels. In this work, a heterogeneous catalyst derived from glucose was used in the oleic acid esterification with ethanol to produce biodiesel. An investigation of temperature and time revealed that the glucose heat treatment at 300 °C for 3 h resulted in an insoluble material with lower mass lost. The obtained material was impregnated with $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (7.9%, w/w) and used as catalyst in biodiesel production, showing 94% conversion after 1 h.

Keywords: glucose, heteropolyacid, catalysis, biodiesel, esterification

Introdução

O desenvolvimento de biocombustíveis pode criar alternativas tecnológicas que permitam competir com os combustíveis convencionais. Dentre os biocombustíveis, o biodiesel tem destaque no cenário mundial devido aos seus benefícios, *e.g.*, biodegradabilidade, baixa toxicidade, *etc.* A metodologia mais utilizada para produção de biodiesel é a transesterificação de óleos vegetais com metanol utilizando catalisadores alcalinos homogêneos. [1] Essa requer matéria-prima de alta pureza para inibir a formação de sabão, encarecendo o valor de mercado do biodiesel. Além disso, catalisadores homogêneos produzem resíduos indesejados, são corrosivos e exigem etapa de neutralização. [2] Suportes derivados de matéria-prima orgânica (*e.g.*, glicose, sacarose, celulose, *etc.*) ou residual (*e.g.*, cascas de ostras, cascas de camarões, *etc.*) podem ser utilizados para gerar caatalisadores heterogêneos de baixo custo. Neste trabalho, foi utilizada a esterificação do ácido oleico com etanol na produção de biodiesel utilizando um catalisador heterogêneo derivado da pirólise da glicose e impregnação com um heteropoliácido.

Experimental

Inicialmente, foi realizado um estudo da temperatura (200 a 500 °C) e tempo (1 a 4 h) para determinar as

condições ideais de tratamento da glicose utilizando um cadinho tampado em uma mufla para gerar condições de pirólise. O material obtido na condição ideal foi modificado com o heteropoliácido $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (HPW) utilizando impregnação úmida. O material obtido foi caracterizado por análises térmicas (TG/DTA) e difração de raios X (DRX). A atividade catalítica do material foi testada na reação de esterificação do ácido oleico com etanol (razão molar ácido:álcool de 1:6) utilizando 10 ou 20% em massa de catalisador a 90 °C por 1 h. As reações foram realizadas em reatores de vidro fechados em um bloco de aquecimento de alumínio posicionado em uma placa de agitação e aquecimento. As medidas de conversão foram realizadas por RMN de ^1H . [3]

Resultados e Discussão

As amostras de glicose tratadas nas temperaturas 200, 300, 400 e 500 °C por 1 h foram analisadas quanto à perda de massa e solubilidade em etanol. Em temperaturas abaixo de 300 °C, o material não era insolúvel, e acima de 300 °C, a perda de massa passou de 80%. Desse modo, a temperaturas de 300 °C foi escolhida para dar continuidade ao trabalho. O estudo da perda de massa a 300 °C em função do tempo (1, 2, 3 e 4 h) revelou que 3 h de aquecimento foi a condição ideal para obter um material insolúvel em etanol e com menor perda de massa (68%),

identificado como GP300-3. EM seguida, o material GP300-3 foi utilizado como suporte para impregnação de HPW, identificado como HPW@GP300-3.

Após o processo de impregnação, foram identificados picos em 10,3; 20,7; 25,4; 29,4; 34,6; 37,7 e 53,3° (Figura 1) associados aos planos (110), (220), (222), (400), (332), (510) e (550) da fase cúbica do HPW (ICSD 92217), respectivamente.

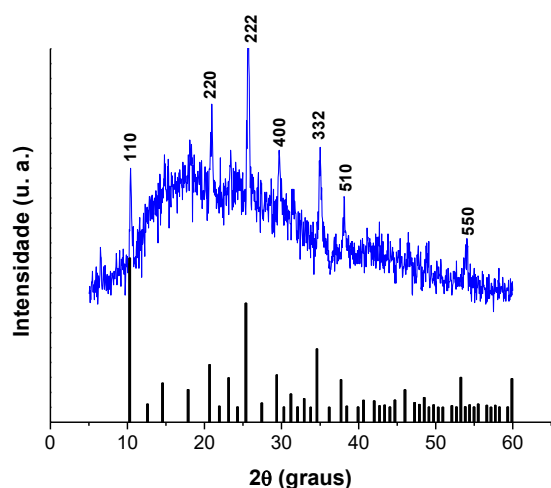


Figura 1 - DRX da amostra HPW@GP300-3 (linha azul) e do padrão da fase cúbica do HPW (ICSD 92217, linhas pretas).

A análise por TG/DTA dos materiais GP300-3 (Figura 2) e HPW@GP300-3 (Figura 3) apresentou duas perdas de massa: (i) a primeira, endotérmica, ocorreu entre a temperatura ambiente em 150 °C, sendo atribuída à evolução de moléculas de água de hidratação; e (ii) a segunda, exotérmica, ocorreu entre 300 e 600 °C, sendo atribuída à combustão da matéria orgânica presente nos materiais. Vale ressaltar que o ombro observado na segunda perda de massa da amostra impregnada pode estar associada com a decomposição do HPW.

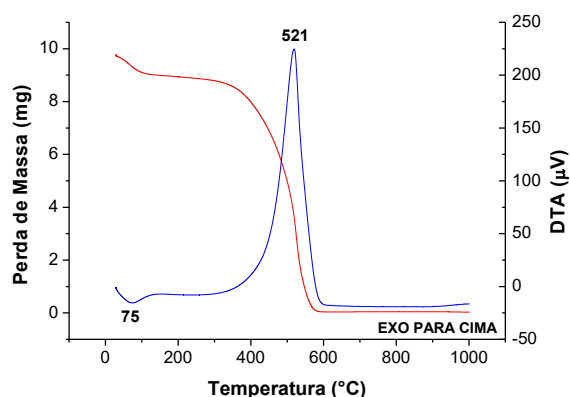


Figura 2 – TG (linha vermelha) e DTA (linha azul) da amostra GP300-3.

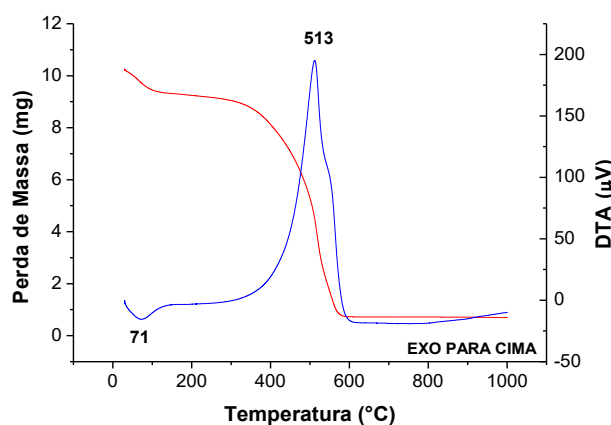


Figura 1 – TG (linha vermelha) e DTA (linha azul) da amostra HPW@GP300-3.

Em adição, a análise térmica permitiu determinar que a partir do resíduo, assumindo WO_3 , que a amostra HPW@GP300-3 apresenta 7,9% (m/m) de HPW no suporte. A diferença entre o valor de síntese e o experimental pode ser atribuída à hidratação no HPW.

O material HPW@GP300-3 foi utilizado como catalisador na esterificação do ácido oleico com etanol em dois testes diferentes: (i) no primeiro, utilizou-se 10% de catalisador, apresentando conversão de 27%; (ii) no segundo, utilizou-se 20% de catalisador, obtendo-se uma conversão de 94%.

Conclusões

No presente trabalho estudou-se o tratamento térmico da glicose, sendo possível desenvolver um material heterogêneo a 300 °C por 3 h para ser utilizado como suporte. A caracterização do suporte impregnado revelou 7,9% do HPW e sua aplicação na produção de biodiesel apresentou 94% de conversão após 1 h, indicando que o material é um catalisador promissor.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Monique F. Messias (mãe de I. B. M. L.); ao CNPq e FAPDF, pelos recursos financeiros; ao Programa de Iniciação Científica da Universidade de Brasília (ProIC/UnB); e aos funcionários da Central Analítica do Instituto de Química (CAIQ/IQ), Dra. Lennine R. de Melo, Dr. Cléber L. Filomeno e Dr. Luíz E. C. Benedito, pelas análises de TG//DTA, DRX e RMN, respectivamente.

Referências

1. Knothe, G.; J. Am. Oil Chem. Soc. 1999, 76, 795.
2. Corma, A.; Chem. Rev. 1995, 95, 559.
3. Ghesti, G. F.; Macedo, J. L.; Parente, V. C. I.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L. Appl. Catal. A 2009, 355, 139.