

Catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel a partir de compostos derivados da hidrocalumita

Roberta Gomes Prado (UFV, robertaprado@ufv.br), Addila G. S. Corrêa (UFV, addilasalgado@live.com), Joyce F. Rodrigues (UFV, joyce.ufv@hotmail.com), Cristiane A. Scaldaferrri (UFMG, cristianescaldaferrri@gmail.com), Vânia M. D. Pasa (UFMG, vmdpasa@terra.com.br), Vera R. L. Constantino (USP-SP, veraconst@gmail.com), Frederico G. Pinto (UFV, fredericogarcia.ufv@gmail.com), Jairo Tronto (UFV, jairotronto@gmail.com).

Palavras Chave: hidrocalumita, transesterificação, catalisador heterogêneo.

1 - Introdução

A tecnologia de produção de biodiesel tem sido objeto de estudos de vários países (Kouzu et al. 2017). Estes estudos têm como finalidade, diminuir a dependência e o impacto ambiental do uso de combustíveis fósseis. O biodiesel é um combustível biodegradável produzido por meio de reação de transesterificação, a partir de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal. Para esta reação, o uso de catalisadores é altamente desejável (Avhad e Marchetti 2015).

Movidos pela necessidade de encontrar novos catalisadores, que apresentem alta eficiência, menor custo e que possam ser aplicados em processos ambientalmente corretos, vários pesquisadores têm trabalhado no desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos para serem aplicados em reações de transesterificação para produção de biodiesel (Centi and Perathoner 2008).

Os compostos do tipo da hidrocalumita e seus derivados de composição térmica têm sido testados como catalisadores heterogêneos em reações transesterificação (Prado et al. 2016). Quando tratados termicamente, os compostos do tipo da hidrocalumita perdem água e CO₂ e se decompõem em óxidos e, ou, oxihidróxidos mistos bastante dispersos. Quando comparados aos materiais lamelares precursores, estes derivados térmicos apresentam uma maior basicidade e uma maior área superficial específica, que são propriedades desejadas em um catalisador sólido.

Pertencentes a família dos HDL, os compostos do tipo da hidrocalumita possuem a fórmula geral [Ca₂Al(OH)₆](Aⁿ⁻)(1/n)·mH₂O, onde o Aⁿ⁻ representa o ânion intercalado (Díez et al., 2003). A estrutura da hidrocalumita é constituída pelo empilhamento periódico de camadas octaédricas [(Ca²⁺, Al³⁺)(OH)₆] do tipo da brucita, um mineral de Mg(OH)₂, onde os cátions Ca²⁺ e Al³⁺ estão distribuídos ordenadamente nas lamelas de hidróxidos, carregadas positivamente. Nesta estrutura, os cátions Al³⁺ são hexacoordenados, enquanto que os cátions de Ca²⁺ apresentam uma coordenação [6+1], sendo o sétimo átomo de oxigênio proveniente de moléculas de H₂O intercaladas. Diferentes ânions podem ser intercalados entre as lamelas de compostos do tipo da hidrocalumita, como, por exemplo, os ânions inorgânicos SO₄²⁻, CO₃²⁻, NO₃⁻, OH⁻, Cl⁻, orgânicos como oxalatos (C₂O₄²⁻), carboxilatos, porfirinas, tensoativos, polioxometalatos, polímeros, entre outros (Crepaldi e Valim 1998).

Este trabalho tem como objetivos, a síntese e a caracterização de novos catalisadores heterogêneos derivados da decomposição térmica de compostos do tipo da hidrocalumita intercalados com ânions NO₃⁻ e Cl⁻. Estes materiais foram termicamente tratados em diferentes

temperaturas de calcinação e testados como catalisadores em reações de transesterificação utilizando como reagentes óleo de soja e metanol.

2 - Material e Métodos

A síntese dos compostos do tipo da hidrocalumita intercalados com ânions cloreto e nitrato, nomeados respectivamente como Ca₂Al₂Cl e Ca₂Al₂NO₃, foi realizada pelo método de coprecipitação a pH constante (Vieille et al., 2003). Para cristalização do material formado, após o término da adição dos cátions, a suspensão formada foi mantida a temperatura de 65 °C por 24 h. Os materiais produzidos foram lavados com H₂O decarbonatada e secos utilizando dessecador com sílica gel e pressão reduzida. Os materiais sintetizados foram calcinados nas temperaturas de 500 °C, 600 °C, 700 °C e 750 °C utilizando um forno tubular, com fluxo de O₂, com taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ e patamar de 4 h.

Os materiais sintetizados e calcinados foram caracterizados pelas seguintes técnicas: difração de raios X no pó (DRXP), análises de espectrofotometria de absorção molecular na região do infravermelho utilizando um acessório de refletância total atenuada (FTIR/ATR), análises termogravimétricas acopladas à calorimetria exploratória diferencial e a espectrometria de massas (TGA-DSC-MS). A basicidade dos catalisadores foi determinada por meio da técnica de dessorção a temperatura programada de CO₂ (TPD-CO₂) e as áreas específicas foram mensuradas pelo método BET.

As reações de transesterificação foram realizadas utilizando óleo de soja comercial marca LIZA® e 3% de massa de catalisador em relação à massa do óleo. A razão molar metanol:óleo foi de 14:1. A temperatura da reação foi a de refluxo e agitação magnética de 750 rpm. O tempo total de reação foi de 4 h, alíquotas foram retiradas a cada 15 min na primeira hora, depois disso, foram retiradas a cada uma hora. A separação do catalisador e dos produtos da reação de transesterificação foi realizada por centrifugação e decantação. Em seguida, os produtos foram colocados em banho-maria para a evaporação do metanol residual. A concentração dos ésteres metílicos que foram obtidos nas reações de transesterificação foi determinada por ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹H (Knothe 2000).

3 - Resultados e Discussão

O difratograma do Ca₂Al₂Cl é característico de composto lamelar, apresentando um padrão de repetição dos picos basais (00l) com picos intensos em 2θ de 11,3 (003) e

22,7 (006). Este padrão pode ser atribuído a uma estrutura hexagonal do material, com uma simetria romboédrica R3, no qual, os ânions estão intercalados entre essas camadas de $\text{Ca}(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}(\text{OH})_4$ (Rousselot et al., 2002). Após o tratamento térmico do material em diferentes temperaturas, os difratogramas evidenciam a ocorrência de colapso da estrutura lamelar do material de partida, os materiais calcinados apresentaram novas fases, atribuídas principalmente à formação de óxido do tipo da mayenita ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) e de óxido de cálcio (CaO) (Sankaranarayanan et al., 2012). Semelhante ao que ocorre para o $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Cl}$, o difratograma do $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{NO}_3$ teve os valores de 2 θ de 10,4 (003) e 20,7 (006), quando tratado termicamente em diferentes temperaturas produziu materiais com fases de materiais do tipo da mayenita e de óxido de cálcio.

Por meio dos testes catalíticos, pode-se observar que os materiais derivados do $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Cl}$, tratados termicamente a 700 °C e 750 °C apresentaram conversões de 98% e 99%, respectivamente, com 2 h de reação, Figura 1. Quando tratados termicamente em 600 °C, a conversão foi de 81% após 4 h. O material $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{NO}_3$ também apresentou maiores conversões para altas temperaturas de calcinação do catalisador e conversões menores em baixas temperaturas de calcinação, conversão de aproximadamente 91% em 3 h de reação para o material calcinado em 700 °C e 750 °C e para 600 °C uma conversão de 70%. Ambos os catalisadores exibiram baixa atividade catalítica quando calcinados a 500 °C.

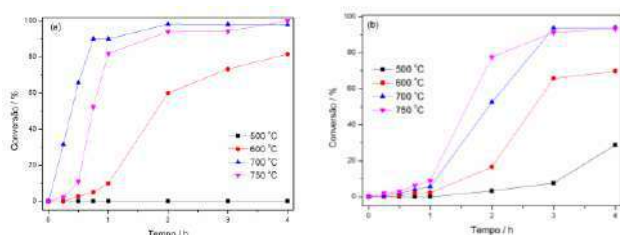


Figura 1. Variação da conversão em função do tempo para a reação de transesterificação utilizando (a) $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Cl}$ e (b) $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{NO}_3$ calcinados em diferentes temperaturas.

Ao comparar os materiais sintetizados $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Cl}$ e $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{NO}_3$, o primeiro apresentou melhores resultados, ou seja, maiores conversões do óleo de soja em ésteres metílicos em menores tempos de reação. As análises de desorção de CO_2 mostraram que os materiais derivados térmicos do $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Cl}$ possuem maior número de sítios básicos, o que pode estar diretamente relacionado a maior atividade catalítica encontrada. Este resultado mostra que o ânion intercalado entre as lamelas da hidrocalumita interfere na formação dos produtos de decomposição térmica formados e consequentemente na atividade catalítica destes materiais nas reações de transesterificação estudadas.

4 – Conclusões

Por meio dos procedimentos realizados para a síntese dos compostos do tipo da hidrocalumita, foi possível obter compostos do tipo da hidrocalumita intercalados com cloreto e nitrato. O tratamento térmico dos materiais produziu uma mistura de compostos do tipo da mayenita e de óxido de cálcio, como mostraram os resultados de análises DRXP e FTIR-ATR. As análises de TPD- CO_2 indicam que os derivados térmicos da hidrocalumita possuem sítios

fortes, sendo os derivados do $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Cl}$ os que apresentaram maior quantidade de sítios básicos, quando comparados com o $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{NO}_3$.

Os melhores resultados da catálise encontrados são dos materiais que foram calcinados em altas temperaturas, 700 e 750 °C. Para ambos os materiais, a conversão em ésteres metílicos foi superior a 90%. O ânion intercalado influenciou na atividade catalítica, os derivados do HDL intercalado com Cl⁻ apresentaram melhores resultados.

5 – Agradecimentos

AO LAREMAR/ DQ/ UFMG pelas análises de RMN.

6 - Bibliografia

- AVHAD, M. R., MARCHETTI, J. M. 2015. "A Review on Recent Advancement in Catalytic Materials for Biodiesel Production." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 50, 96–718.
- CENTI, G., PERATHONER S. 2008. "Catalysis by Layered Materials: A Review." *Microporous and Mesoporous Materials* 107 (1–2): 3–15.
- CREPALDI, E. L., VALIM, J. B. 1998. "Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades e Aplicações." *Química Nova* 21 (3): 300–311.
- DÍEZ, V., APESTEGUÍA, C.R., DI COSIMO J.I. 2003. "Effect of the Chemical Composition on the Catalytic Performance of MgyAlOx Catalysts for Alcohol Elimination Reactions." *Journal of Catalysis* 215 (2): 220–33.
- KNOTHE, G. 2000. "Monitoring a Progressing Transesterification Reaction by Fiber-Optic near Infrared Spectroscopy with Correlation to ^1H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy." *Journal of the American Oil Chemists' Society* 77 (5): 489–93.
- KOUZU, M., FUJIMORI A., SUZUKI T., KOSHI K., MORIYASU H. 2017. "Industrial Feasibility of Powdery CaO Catalyst for Production of Biodiesel." *Fuel Processing Technology* 165, 94–101.
- PRADO, R. G., ALMEIDA G. D., DE OLIVEIRA A. R., DE SOUZA P. M. T. G., CARDOSO, C. C., CONSTANTINO V. R. L., PINTO F. G., TRONTO J. 2016. "Ethanolysis and Methanolysis of Soybean and Macauba Oils Catalyzed by Mixed Oxide $\text{Ca} - \text{Al}$ from Hydrocalumite for Biodiesel Production and Va N ." *Energy & Fuels* 30: 6662–70.
- ROUSSELOT, I., TAVIOT-GUÉHO, C., LEROUX F., LÉONE P., PALVADEAU, P., BESSE, J.-P. 2002. "Insights on the Structural Chemistry of Hydrocalumite and Hydrocalcite-like Materials: Investigation of the Series $\text{Ca}_2\text{M}^{3+}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M^{3+} : Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , and Sc^{3+}) by X-Ray Powder Diffraction." *Journal of Solid State Chemistry* 167 (1): 137–44.
- SANKARANARAYANAN, S., ANTONYRAJ C., KANNAN S. 2012. "Transesterification of Edible, Non-Edible and Used Cooking Oils for Biodiesel Production Using Calcined Layered Double Hydroxides as Reusable Base Catalysts." *Bioresource Technology* 109, 57–62.
- VIEILLE, L., TAVIOT-GUÉHO C., BESSE J. P., LEROUX F. 2003. "Hydrocalumite and Its Polymer Derivatives. 2. Polymer Incorporation versus in Situ Polymerization of Styrene-4-Sulfonate." *Chemistry of Materials* 15 (23), 4369–76.