

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ e $\text{SnCl}_2/\text{SiO}_2$ UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS DE ÓLEO DE NABO DE FORRAGEIRO

Mariana de Oliveira Camargo (Uem), Pedro Augusto Arroyo (Orientador), e-mail: paarroyo@uem.br

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Tecnologia / Maringá, PR.

Área e subárea do conhecimento: Engenharias II - Engenharia Química

Palavras-chave: biodiesel, catálise heterogênea, sol-gel

Resumo:

Esse trabalho consistiu na síntese de catalisadores ácidos $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ e $\text{SnCl}_2/\text{SiO}_2$ por sol-gel para a reação de transesterificação de óleo de nabo de forrageiro com etanol produzindo ésteres etílicos. Além disso a estrutura cristalina, a área superficial, o diâmetro e volume dos poros dos catalisadores foram caracterizados. Obteve-se 1,87% e 23% de conversão de ésteres etílicos em 8 horas de reação usando os catalisadores $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ e $\text{SnCl}_2/\text{SiO}_2$, respectivamente. Além disso observou-se uma maior área superficial do catalisador $\text{SnCl}_2/\text{SiO}_2$.

Introdução

O biodiesel é um combustível alternativo, renovável, biodegradável e não-tóxico. Ele pode ser produzido por transesterificação de triglicerídeos usando óleo vegetal e um álcool, como metanol ou etanol (BASUMATARY, 2013). A transesterificação pode ser catalisada por ácidos, bases ou enzimas (PATHAK, 2015). O processo convencional de catálise homogênea usa bases e ácidos fortes (BASUMATARY, 2013). Uma desvantagem dos catalisadores homogêneos básicos é a corrosão do equipamento e com o uso de um óleo de alta acidez, há formação de sabão e produtos indesejáveis. Um problema do uso de catalisadores homogêneos ácidos é a dificuldade de reciclo a altas temperaturas, problemas ambientais e de corrosão. Já o uso de enzimas é inviável em escala industrial (BASUMATARY, 2013). Uma vantagem da catálise ácida é que a performance do catalisador não é influenciada pela presença de ácidos graxos livres (PATHAK, 2015).

Catalisadores heterogêneos são mais vantajosos pois eles podem ser separados facilmente, reutilizados e não é necessário a etapa de neutralização (PATHAK, 2015). Uma desvantagem dos catalisadores sólidos ácidos na produção de biodiesel é que eles empregam condições de operação severas. Além disso, há possibilidade de lixiviação do catalisador.

Para ser empregado em escala industrial o catalisador deve ser ativo, estável, de fácil recuperação e sem perda de atividade (DA SILVA e CARDOSO, 2013). Geralmente os catalisadores heterogêneos ácidos são menos ativos que os heterogêneos básicos, mas eles são largamente usados em aplicações industriais uma vez que possuem vários sítios ativos com diferentes forças ácidas (SANTOS, 2013).

Os óxidos mistos usados como catalisadores ácidos sólidos são ativos em uma grande faixa de temperatura e possuem forte superfície ácida. Na produção de biodiesel se usa muito óxidos mistos produzidos pela síntese sol-gel, uma vez que associam as propriedades químicas e mecânicas dos óxidos constituintes (SANTOS, 2013). Catalisadores à base de estanho na forma de óxido ou sal são muito estudados nos processos de esterificação e transesterificação. Cátions de estanho (II) são ácidos de Lewis forte e a comparação com outros metais de transição é $\text{Sn}^{+2} \gg \text{Zn}^{+2} > \text{Pb}^{+2} \sim \text{Hg}^{+2}$ (SANTOS, 2013).

Materiais e métodos

Para a síntese do catalisador $\text{SnCl}_2/\text{SiO}_2$ os reagentes usados foram cloreto de estanho (II) (*Synth*), tetraetilortossilicato (TEOS) 98% (*Sigma-Aldrich*), álcool etílico absoluto 99,5% (Anidrol) e ácido clorídrico PA (Anidrol). Foi adicionado a uma solução de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em etanol água deionizada e TEOS obtendo-se uma razão molar TEOS : etanol : água de 1 : 3 : 10. Adicionou-se ácido clorídrico para catalisar a formação do gel. Após a formação do gel, o mesmo foi envelhecido por 24 horas. A secagem foi efetuada em linha de alto vácuo por 2 horas. A calcinação foi feita a uma taxa de aquecimento de 1 °C/min até um patamar de 200°C permanecendo nesta temperatura por 2 horas. O catalisador foi moído e peneirado em peneira de mesh 100. Já para a síntese do catalisador $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ os reagentes utilizados foram cloreto de estanho (IV) (Acros), tetraetilortossilicato (TEOS) 98% (*Sigma-Aldrich*), álcool etílico absoluto 99,5% PA (Anidrol) e hidróxido de amônio PA (*Synth*). Adicionou-se em um béquer TEOS, álcool etílico e água deionizada sob agitação constante, obtendo-se uma razão molar TEOS : etanol : água de 1 : 4 : 16. Adicionou-se hidróxido de amônio gota a gota e o pH foi aferido até se obter um valor de 10 e então foi adicionado cloreto de estanho (IV). Após a formação do gel, o mesmo foi envelhecido por 24 horas. A secagem foi realizada em linha de alto vácuo por 2 horas. A calcinação foi feita em mufla a uma taxa de aquecimento de 1°C/min até o patamar de 600°C e permaneceu nessa temperatura por 5 horas. O catalisador foi moído e peneirado em peneira de mesh 100.

A reação foi feita em um reator Parr modelo 4842 operado em batelada. A razão molar óleo : etanol usada foi 1 : 10 e a razão mássica catalisador : óleo usada foi 10 : 100. A reação foi feita por 8 horas e o reator foi operado a 120°C e 800 rpm de agitação. O produto da reação foi analisado por cromatografia gasosa em um cromatógrafo modelo CP-3800 da marca Varian. As análises de difração de raios-X (DRX) foram feitas em um

difratômetro da marca Shimadzu modelo XRD6000. As análises de área específica foram feitas em um equipamento da marca Micrometrics, modelo ASAP 2020.

Resultados e Discussão

A análise por cromatografia dos produtos da transesterificação mostrou que em 8 horas de reação obteve-se 1,87% de conversão de ésteres etílicos usando-se o catalisador $\text{SnCl}_2/\text{SiO}_2$ e 23% de conversão de ésteres etílicos usando-se o catalisador $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$. Provavelmente a atividade do catalisador de estanho (II) foi maior pois ele possui alta acidez de Lewis (SANTOS, 2013). Analisando a Figura 1 (a), do catalisador $\text{SnCl}_2/\text{SiO}_2$, observa-se que o pico em 22° se refere ao SnCl_2 . Analisando a Figura 1 (b), do catalisador $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$, percebe-se que os picos em $26, 34$ e 52° de referem ao SnO_2 . Ambos os resultados estão de acordo com a literatura (KAMALI, DIVITINI, *et al.*, 2014). Analisando a Figura 2, percebe-se que a isoterma de adsorção de nitrogênio de ambos os catalisadores são do tipo 1, característica de materiais micro porosos. Analisando a Tabela 1, percebe-se que a área superficial, o diâmetro dos poros e o volume de poros do catalisador $\text{SnCl}_2/\text{SiO}_2$ é maior que do catalisador $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$. A maior área superficial justifica a maior conversão em biodiesel.

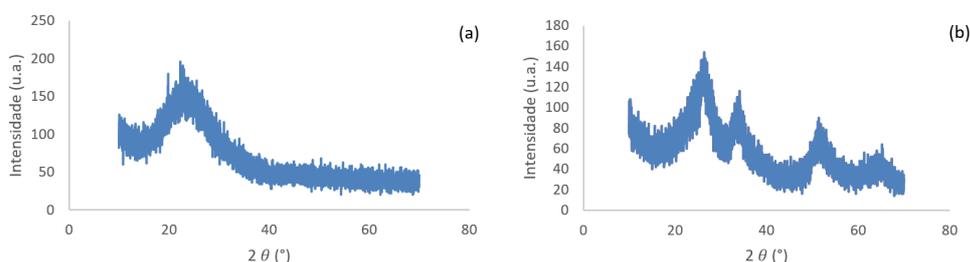


Figura 1 - Difratogramas dos catalisadores (a) $\text{SnCl}_2/\text{SiO}_2$ e (b) $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$

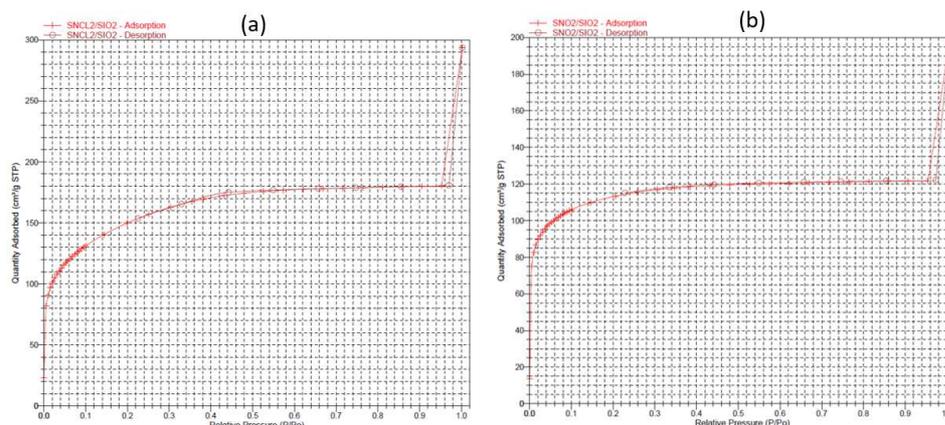


Figura 2 - Isothermas de adsorção de nitrogênio dos catalisadores (a) $\text{SnCl}_2/\text{SiO}_2$ e (b) $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$

Tabela 1 – Propriedades texturais dos catalisadores

Catalisador	SnCl ₂ /SiO ₂	SnO ₂ /SiO ₂
Área Superficial (m ² /g)	510,8845	368,2277
Volume de Poros (cm ³ /g)	0,079039	0,020460
Diâmetro de Poros (nm)	2,18528	2,04582

Conclusões

Obteve-se uma conversão muito baixa para o catalisador SnCl₂/SiO₂ e uma conversão razoável para o catalisador SnO₂/SiO₂ na transesterificação do óleo de nabo de forrageiro para a produção de biodiesel. Para uma melhor análise seria necessário observar a cinética da reação por um período de tempo maior, como 24 horas e também realizar a reação utilizando outros óleos vegetais. A caracterização da estrutura cristalina está de acordo com a literatura. Já com os resultados das propriedades texturais foi possível observar uma maior área superficial do catalisador SnCl₂/SiO₂.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao professor orientador pela oportunidade, à FADEC pelo apoio financeiro, aos colegas de laboratório e amigos pela ajuda e paciência.

Referências

BASUMATARY, S. Transesterification with heterogeneous catalyst in production of biodiesel: A Review. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, v. 5, n. 1, p. 1-7, 2013.

DA SILVA, M. J.; CARDOSO, A. L. Heterogeneous Tin Catalysts Applied to the Esterification and Transesterification Reactions. **Journal of Catalysts**, v. 2013, 2013.

KAMALI, A. R.; DIVITINI, G.; DUCATI, C.; FRAY, D. J. Transformation of molten SnCl₂ to SnO₂ nano-single crystals. **Ceramics International**, v. 40, n. 6, p. 8533-8538, 2014.

PATHAK, S. Acid Catalyzed Transesterification. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, v. 7, n. 3, p. 1780-1786, 2015.

SANTOS, M. A. F. S. **Catalisadores Heterogêneos Ácidos do Tipo ZrO₂-SiO₂ para a Produção de Biodiesel**. 2013. 113 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência, Inovação e Modelagem em Materiais, Universidade Estadual de Santa Cruz, Ilhéus, 2013.