

**4º Congresso Internacional de Bioenergia / Congresso Brasileiro de Geração  
Distribuída e Energias Renováveis  
Curitiba, 18 a 21 de agosto de 2009**

# **METAHALOISITA ATIVADA COM ÁCIDO FOSFÓRICO COMO CATALISADOR EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO**

***Leandro Zatta***, Fabio Lisboa, José Eduardo F. da Costa  
Gardolinski, Wido Herwig Schreiner e Fernando Wypych

\*Laboratório de Química do Estado Sólido – LQES  
Centro de Pesquisas em Química Aplicada – CEPESQ  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia - PIPE

# TÓPICOS A SEREM ABORDADOS

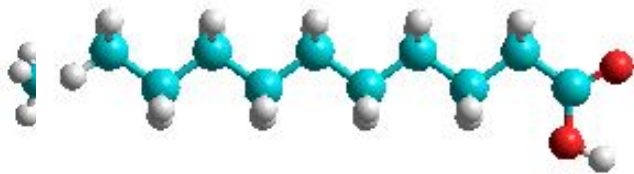
- Introdução
  - (Trans)esterificação
  - Catálise homogênea e heterogênea na produção de biodiesel
  - Argilominerais como catalisadores na produção de combustíveis
  - Modificações químicas em argilominerais
  - Haloisita
  - Aplicações da haloisita em reações de esterificação
- Métodos
  - Produção do catalisador
  - Reações de Esterificação
- Resultados
  - Caracterizações do catalisador
  - Reações de esterificação

# INTRODUÇÃO

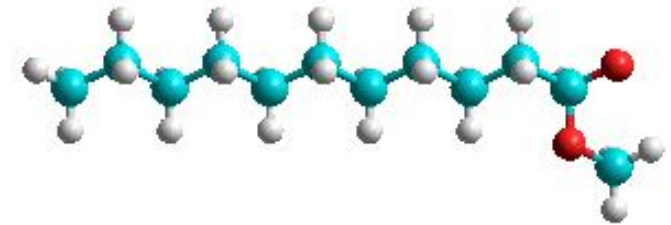
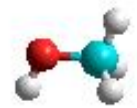
- Processos químicos de produção de BIODIESEL

## Transesterificação

Triacilglicéris +  
Álcool



+



Ácido graxo

Álcool

Éster alquílico

Triacilgliceról

Álcool

Éster Alquílico

Glicerina

## Esterificação

Ácidos Graxos +  
Álcool



Éster Alquílico

Glicerina

# CATÁLISE HOMOGÊNEA

- Precursores
  - Alcalinos (Hidróxidos de Sódio e Potássio, bases de Lewis)
  - Ácidos minerais (ácido sulfúrico)
- Vantagens
  - Velocidade
  - Alto Rendimento
  - Baixa
    - Pressão, Temperatura e Razão molar
- Desvantagens
  - Formação de sabões
    - Consumo de catalisador e diminuição no rendimento
  - Dificuldade de separação e purificação
  - Neutralização de resíduos
  - Corrosão
  - Maiores custos na produção



# CATÁLISE HETEROGÊNEA

- Catalisadores
  - Óxidos
  - Resinas de troca iônica
  - Argilominerais ativados com ácidos
  - Metais suportados
- Vantagens
  - Facilidade de separação
  - Redução do número de etapas
  - Não formam sabões (emulsões)
  - Possibilidade de reutilização (reciclagem)
  - Maior faixa de temperatura
  - Maior pureza dos produtos
  - Maior seletividade
- Desvantagens
  - Altas temperaturas
  - Altas Pressões
  - Maior tempo de reação
  - Custo (depende)

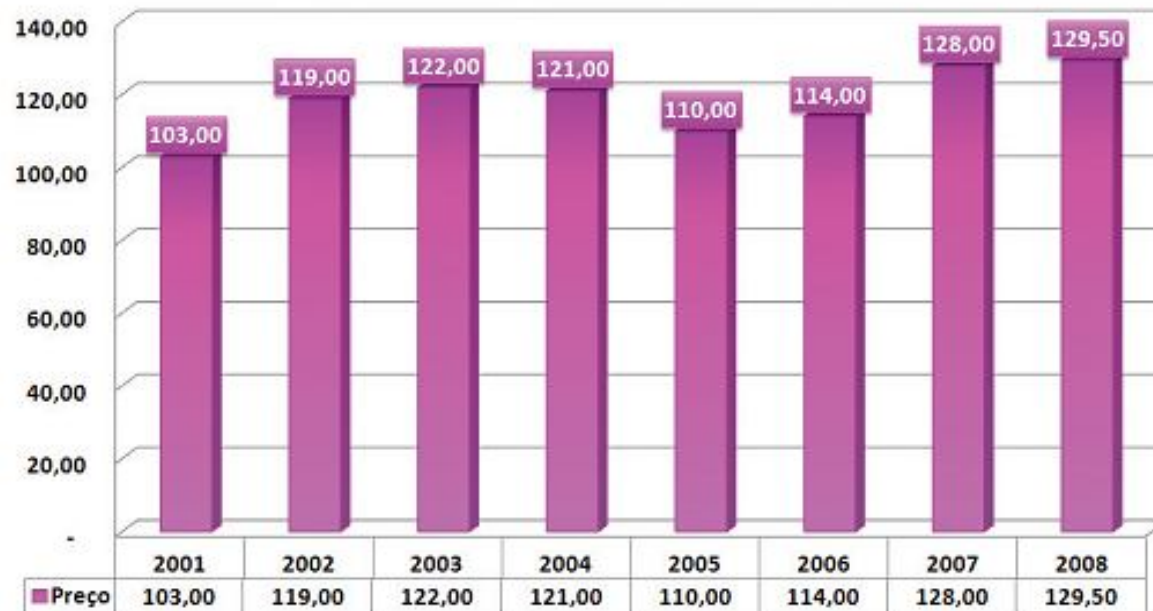
1 - Queiroz, A. A. A.; Capaz, R. S; Metanólise do Óleo de Soja sob Catálise Heterogênea por Suporte Nanoestruturado

2 - Esteban Lopez Moreno, Krishnaswamy Rajagopal, Desafios da acidez na catálise em estado sólido, *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 2, 538-542, 2009.

3 - RONG, T.; XIAO, J. The Catalytic Cracking Activity of the Kaolin-group Minerals. **Materials Letters**, Elsevier, v. 57, p. 297-301, 2002.

# ARGILOMINERAIS COMO CATALISADORES

- Início: indústria petroquímica
  - Hidrocraqueamento
    - (bentonitas e caulins)
- Materiais de origem natural
  - Abundantes
  - Facilmente disponíveis
- Produção de caulins no Brasil
  - 2ª maior reserva mundial



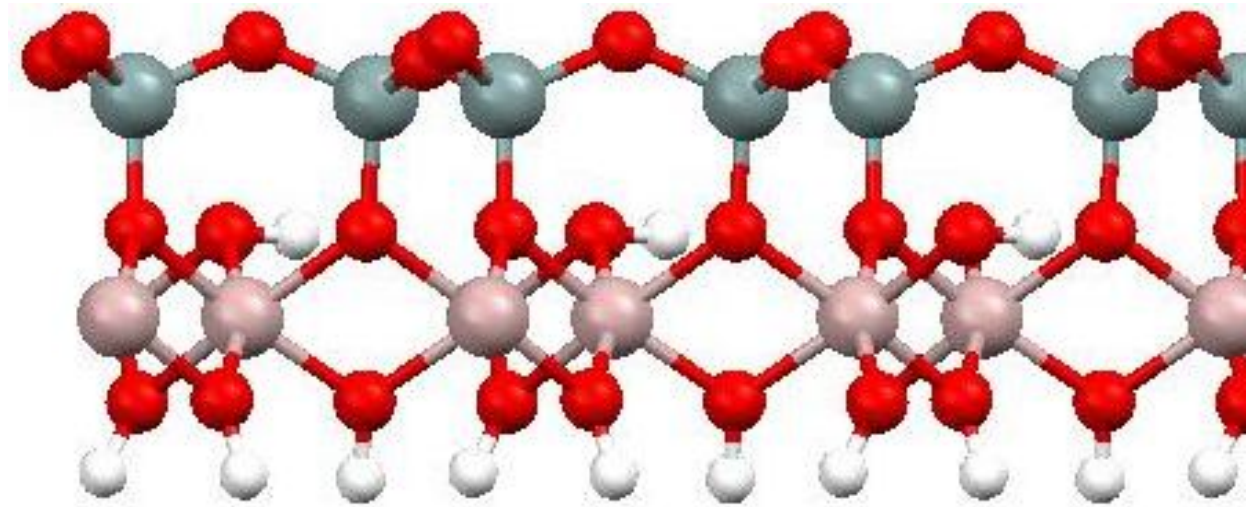
1 - RONG, T.; XIAO, J. The Catalytic Cracking Activity of the Kaolin-group Minerals. **Materials Letters**, Elsevier, v. 57, p. 297-301, 2002.

2 - Fonte: Departamento nacional de produção mineral

- Baixo custo em relação a outros catalisadores
- Possibilidade de modificações químicas
  - Intercalação
  - Pilarização
  - Ativação ácida
- Suporte para catalisadores
- Aplicações industriais

# Ativação ácida

- Estrutura da Caulinita/Haloisita
  - Silicato de alumínio hidratado
    - Tetraédros de  $\text{SiO}_4$
    - Octaédros de  $\text{Al}(\text{OH})_3$



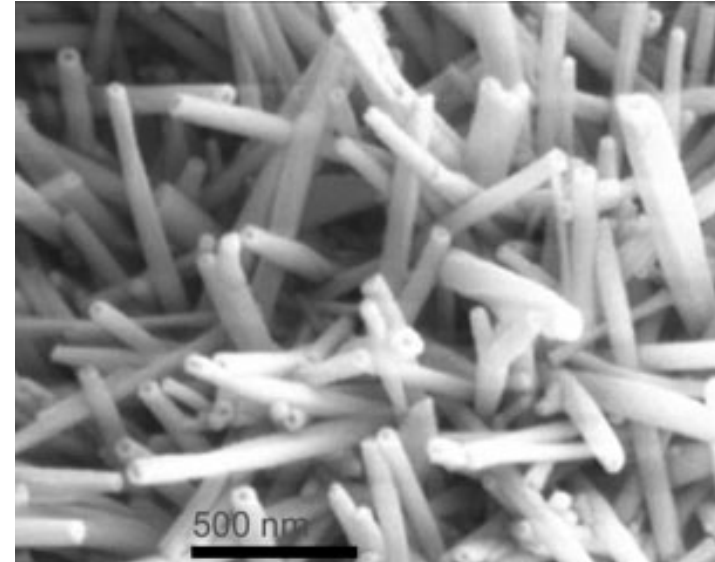
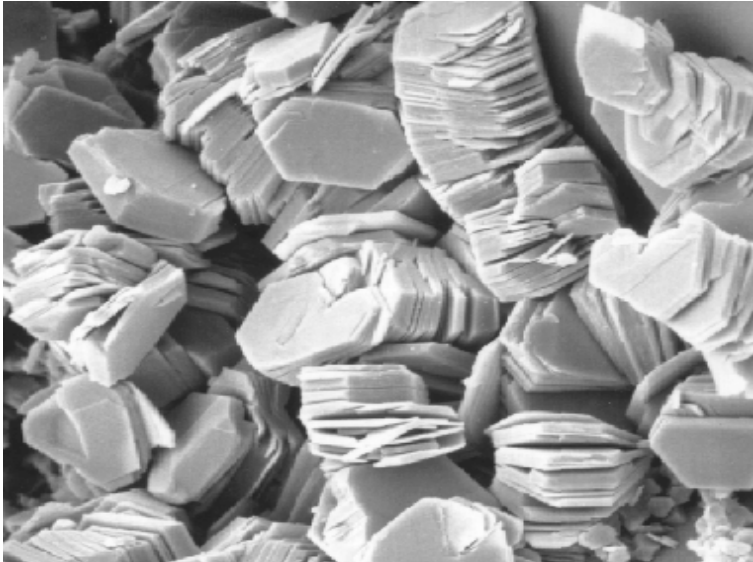
- Ativação
  - Básica
    - Silício
  - Ácida
    - Alumínio
- Caulinita/Haloisita são materiais resistentes à ataques ácidos/básicos
  - Ativações com 48/72 horas
- Calcinação
  - Desidroxilação
  - Ativações com 4 horas

# Argilominerais ativados com ácidos

- O que ocorre?
  - Desmonte da estrutura
  - Eliminação de impurezas
  - Alteração na composição química
- Argilominerais ativados com ácidos como catalisadores
  - Baixo custo
  - Facilidade de preparo
  - Aumento na dimensão de poros/área superficial
  - Sítios ácidos
  - Seletividade

# Haloisita

- Fórmula:  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- Variedade polimórfica da caulinita



- Conhecida como nanotubos de Haloisita
- Aplicações:
  - Cerâmicas
  - Carga em polímeros
  - Cosméticos
  - Suporte para catalisadores e drogas

# *Aplicações da Caulinita e da Haloisitia em reações de esterificação*

É verificado a ***ausência*** de trabalhos na literatura relatando a aplicação da ***haloisita, metahaloista e metahaloista ativada com ácidos como catalisadores em reações de trans e esterificação***, para esta última é conhecido apenas a aplicação de seu polimorfo, a ***caulinita ativada***, em reações de esterificação de ácidos carboxílicos complexos.

# Objetivos

- Modificar quimicamente a metahaloisita, através da ativação com ácido fosfórico
  - Caracterizar o material obtido
- Verificar a atividade catalítica da metahaloisita ativada na obtenção de biodiesel
  - Reação de esterificação metílica do ácido láurico
- Visa-se aplicar o catalisador para obtenção de biodiesel utilizando óleos vegetais que contêm alta concentração de ácidos graxos

# Métodos

# Síntese do catalisador

**Haloisita (Imerys, Nova Zelândia)**



**Tratamento térmico (600 °C), 6 horas**  
**Metahaloisita**



**Reação química com  $\text{H}_3\text{PO}_4$**   
**(4 mol/L), 4 horas**



**Lavagem até pH ~7**

# Reações de esterificação

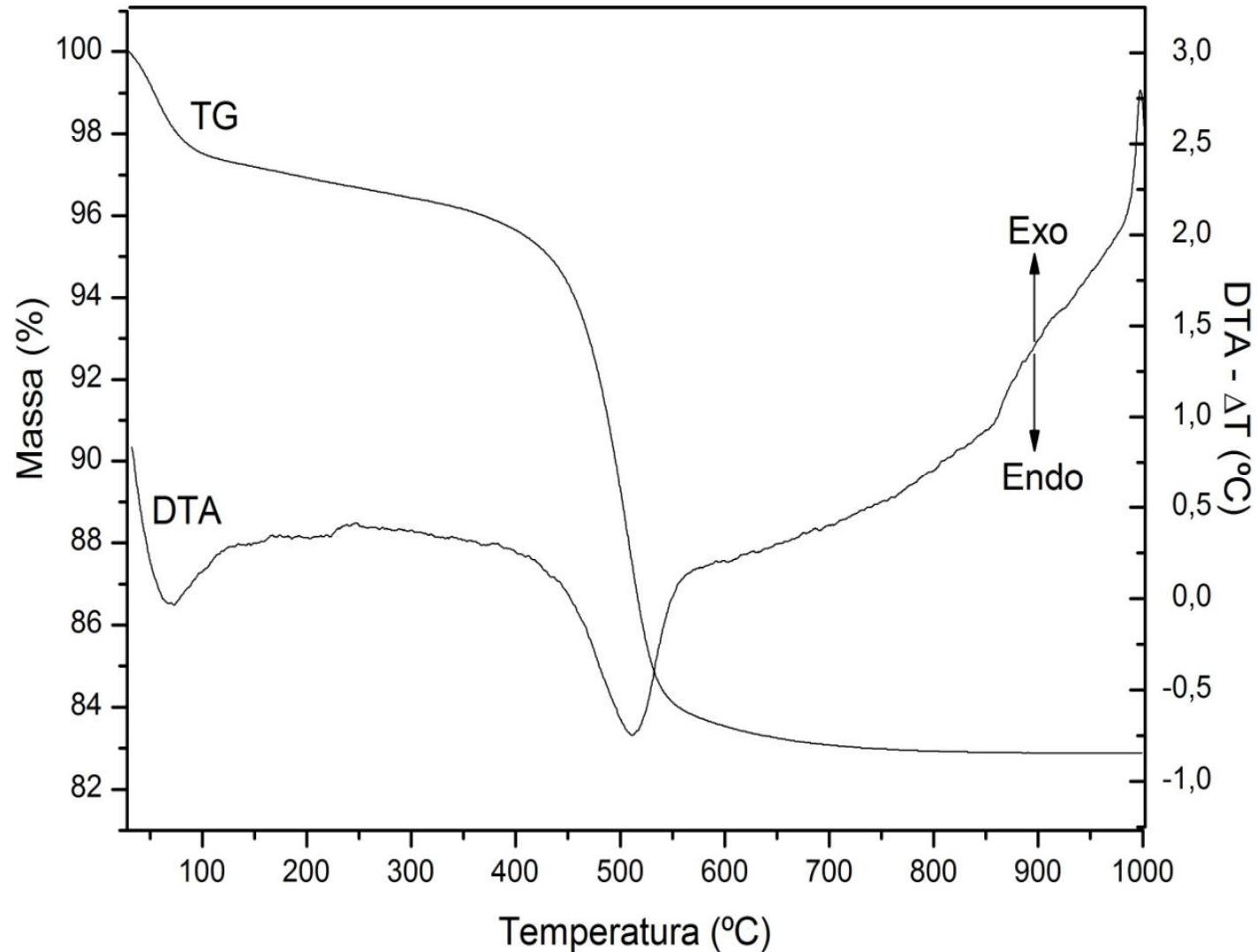
- Ácido láurico (98%)
- Metanol (99,8%)
- Reator Cyclone Büchiglasuster (Miniclave drive)
- Velocidade de agitação: 500 rpm
  - ▣ Pressão do sistema: pressão de vapor do metanol.
  - ▣ Separação do catalisador do meio reacional por centrifugação.
  - ▣ Recuperação do excesso de álcool por rota-evaporação
  - ▣ Quantificação: Determinação do número de ácidos livres (American Oil Chemical Society – AOCS – Ca-5a-40)



# Caracterizações do catalisador

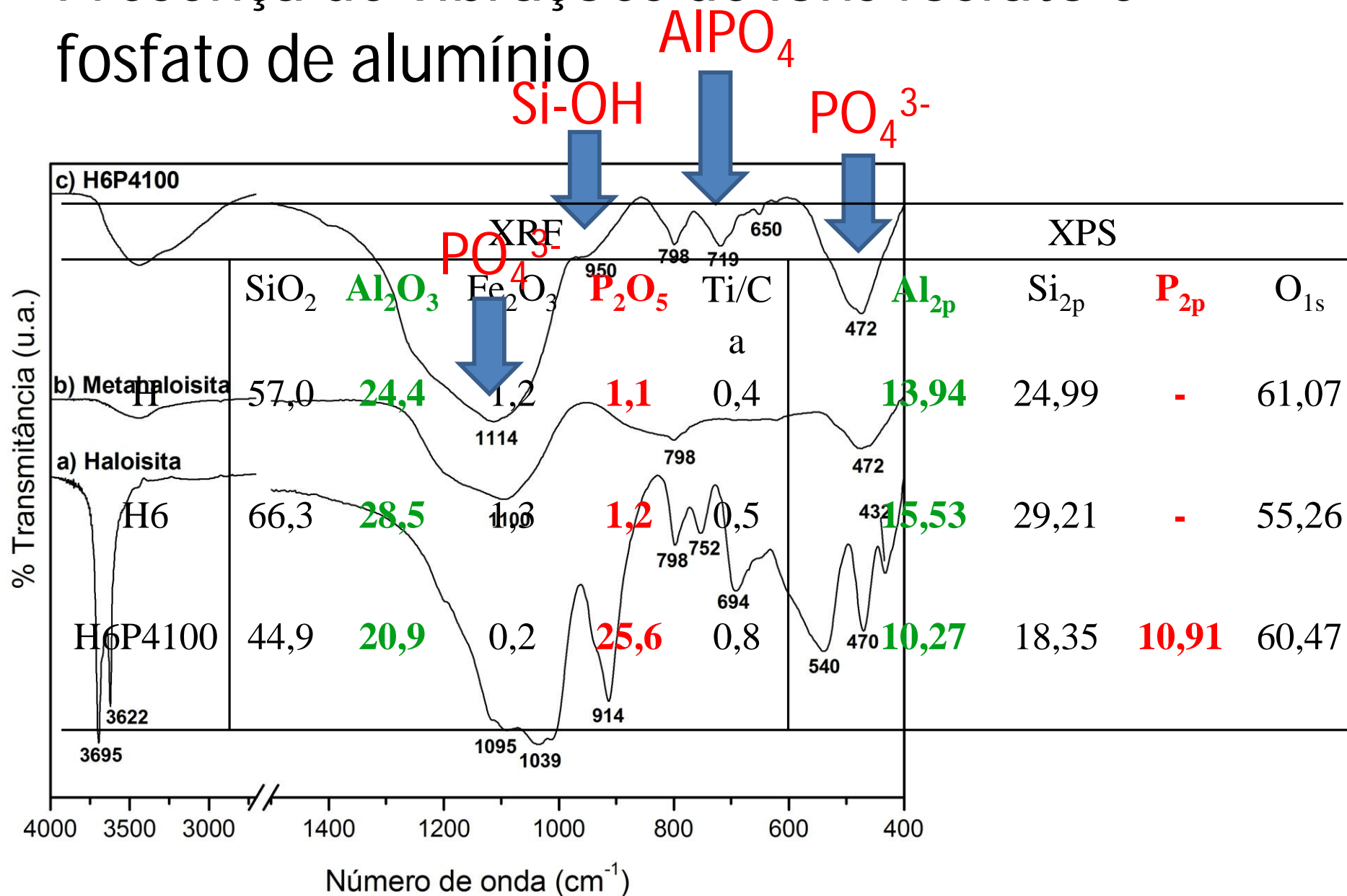
# Tratamento Térmico

- Perfil de decomposição térmica da haloisita



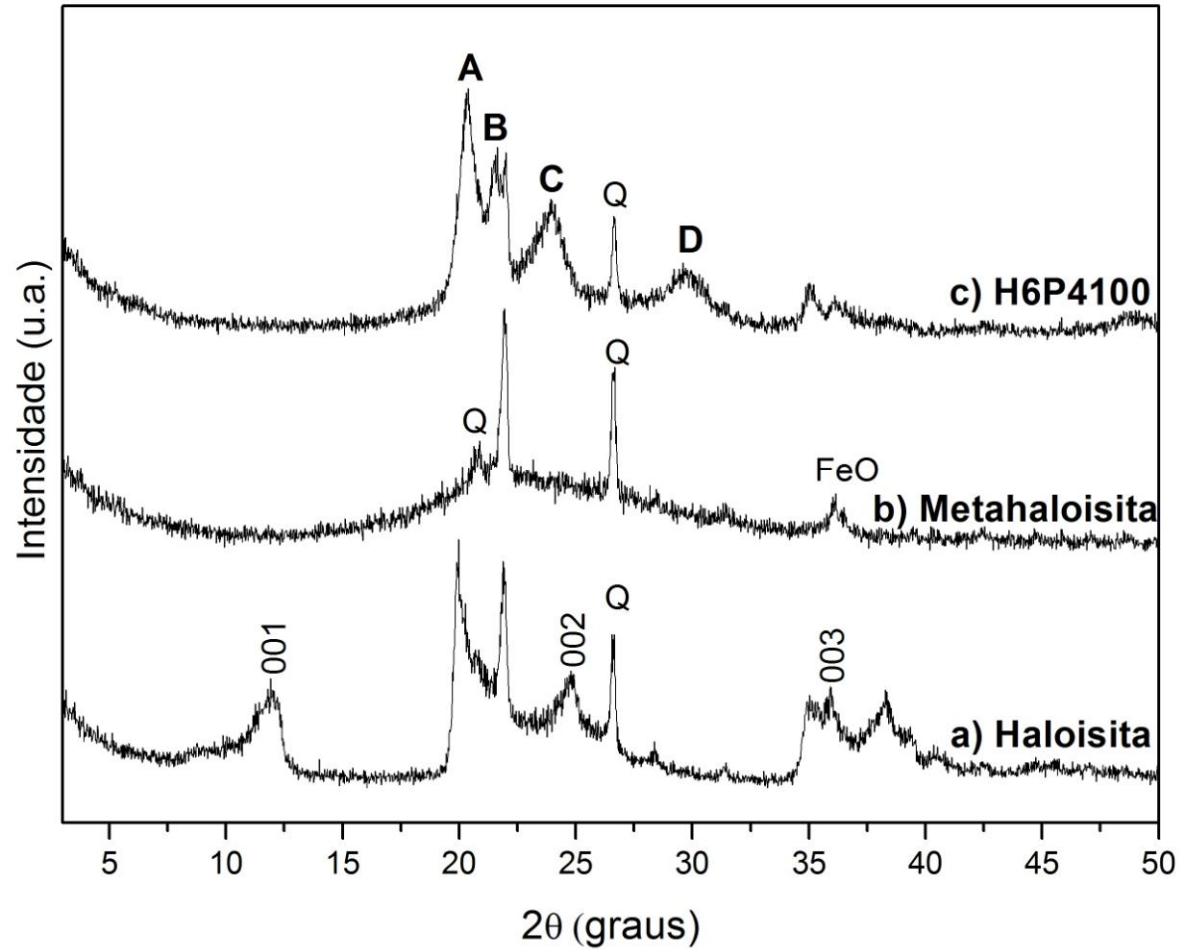
# Espectroscopia na região do infra-vermelho

- Presença de vibrações de íons fosfato e fosfato de alumínio



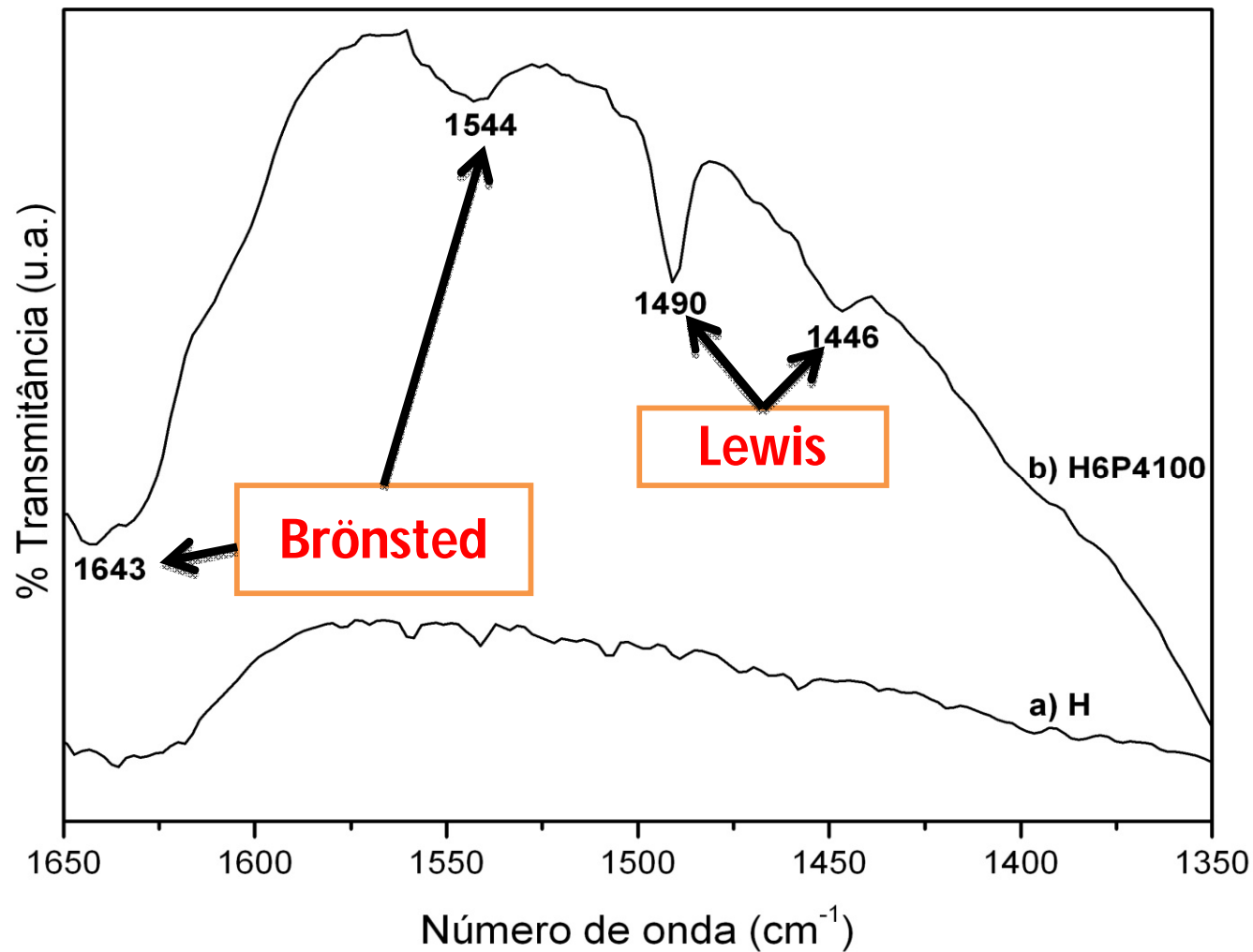
# Difração de raios X

- Estrutura não conhecida



# Identificação de sítios ácidos

- A ativação ácida formou sítios ácidos de Lewis e Brønsted

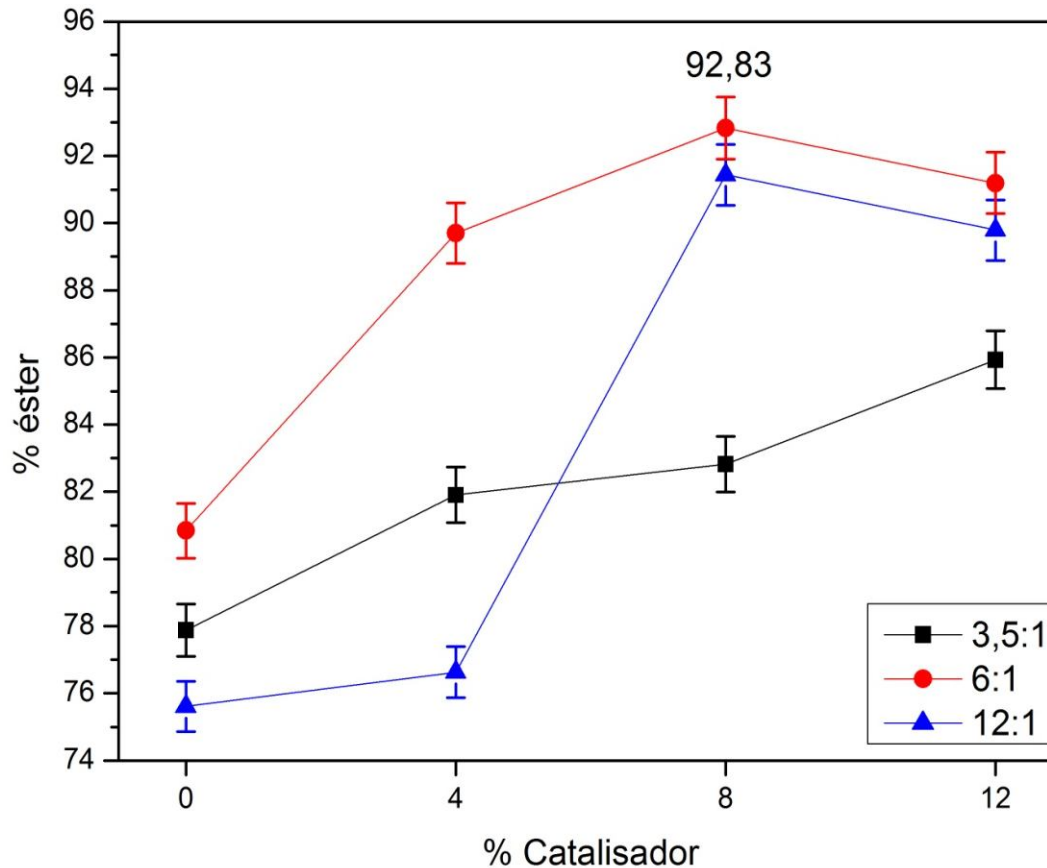


# Reações de Esterificação

# Variáveis estudadas

- Razão molar (Metanol:Ácido láurico)
  - 3,5:1 / 6:1 / 12:1
- Concentração de catalisador (em relação à massa de ácido láurico)
  - 0% / 4% / 8% / 12%
- Tempo
  - 2 horas
- Temperatura
  - 160 °C

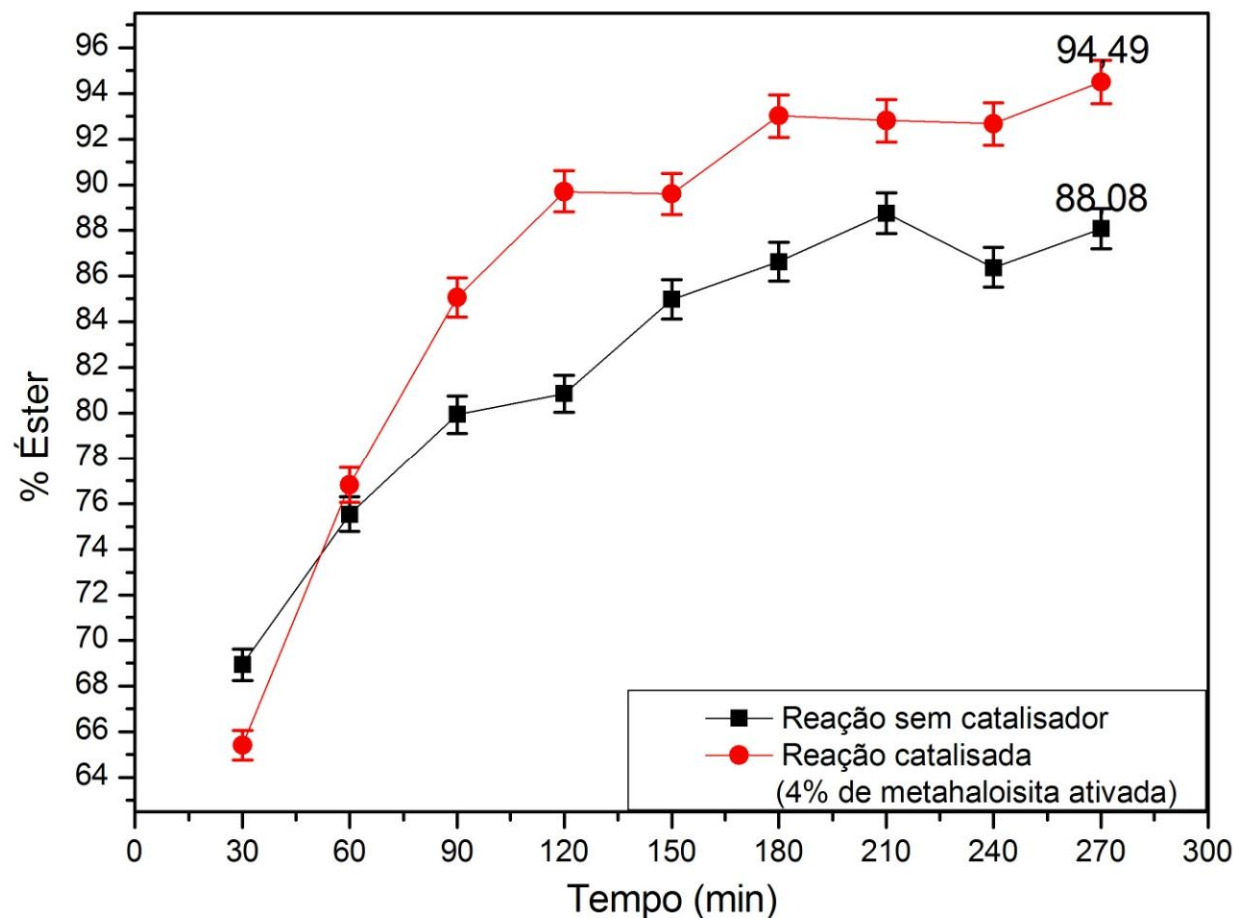
# Efeito da razão molar e da concentração de catalisador



- Melhor condição
  - Razão molar 6:1
  - 8% Catalisador

# Estudo da atividade catalítica em função do tempo

- Razão molar 6:1
  - Reação térmica e catalisada (4%)



- tempos maiores que 90 minutos, a diferença entre as conversões térmicas e catalisada, variam entre 1,29% e 8,86%

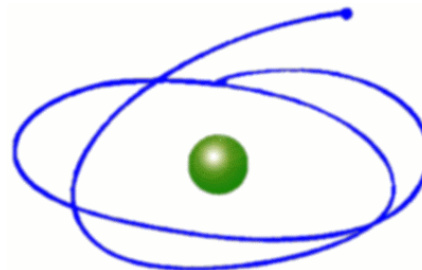
# Considerações finais

- Catalisador
  - Heterogêneo baseado no argilomineral haloisita
  - Facilidade de modificação
  - Baixo custo
  - Sítios ácidos
  - Atividade catalítica
- Reações de esterificação
  - Máximo de conversão de 92,83%
  - Catalisador promissor

# Agradecimentos



CONGRESSO BRASILEIRO  
de GERAÇÃO DISTRIBUÍDA  
e ENERGIAS RENOVÁVEIS



C A P E S



**Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia e Ciência dos Materiais**