

## KOH SUPORTADO NA PENEIRA MOLECULAR MCM-41: UMA SOLUÇÃO PARA A CATÁLISE HOMOGÊNEA

Josiele Souza Batista Santos<sup>1</sup>; Carlos Eduardo Pereira<sup>1</sup>; Thianne Silva Batista<sup>1</sup>; José Jaílson Nicásio Alves<sup>1</sup>; Bianca Viana de Sousa<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Química – [josiele.eq@gmail.com](mailto:josiele.eq@gmail.com)

### RESUMO

O hidróxido de potássio é um catalisador básico homogêneo que produz altos rendimentos de metil-ésteres na reação de transesterificação. A presença da basicidade do KOH propicia a formação de adutos de Lewis entre o catalisador e o álcool, além de possibilitar condições reacionais brandas. Por ser um catalisador homogêneo, gera-se problemas quanto à separação do catalisador no produto final, dessa forma a catalise heterogênea pode ser utilizada para sanar esse problema. Nesse contexto, esse trabalho tem como objetivo, um estudo comparativo da catalise homogênea e heterogênea a partir do KOH e KOH-MCM-41, respectivamente. Para tal finalidade, o KOH foi incorporado à peneira molecular MCM-41 utilizando o método de impregnação úmida. Os catalisadores foram testados em condições brandas na reação de transesterificação metílica do óleo de soja. As caracterizações de cromatografia gasosa, densidade e viscosidade, comprovam que a utilização do catalisador heterogêneo de KOH/MCM-41 pode substituir a rota homogênea e dessa forma reduzir custos de produção.

**Palavras-chave:** Hidróxido de potássio; Catalise homogênea; Catalise heterogênea.

### 1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é uma energia renovável, formado por uma mistura de alquilésteres de cadeia linear. Esse biocombustível pode ser um substituto para o diesel de petróleo, pois além de não ser tóxico, apresenta vantagens quanto à qualidade das emissões durante a combustão [CORRÊA E ARBILLA, 2006]. Assim, pode ser considerado como uma alternativa essencial para atender à crescente demanda energética da sociedade moderna de forma sustentável.

Uma das matérias prima mais utilizada na produção desse biodiesel é o óleo vegetal,

que têm alta viscosidade e baixa volatilidade, característica que impede que essa fonte de energia seja utilizada diretamente [SCHUCHARDT E RIBEIRO, 2001]. Dessa forma, para se obter ésteres de ácidos graxos, normalmente, se utiliza o processo reacional de transesterificação ou esterificação. Ambas as reações utilizam catalisadores, sendo empregados para aumentar a taxa e o rendimento da reação.

Os catalisadores homogêneos mesmo tendo velocidade e eficiência, gera subprodutos indesejáveis para a reação, tornando essencial a implementação de etapas de separação e purificação do produto, os

quais aumentam o custo de produção [LOTERO *et al.*, 2005]. Por outro lado, têm-se os catalisadores heterogêneos que por ter uma fase distinta do meio reacional são mais fáceis de separar do produto, podendo ser reaproveitado, além de ser ambientalmente correto, por não haver necessidade de tratamento com água ou ácido após a separação do catalisador, no entanto, para esse tipo de catálise são necessários maiores tempos e temperaturas de reação [ZABETI *et al.*, 2009].

A catálise homogênea é o mais utilizado, pois o processo é mais rápido e as condições reacionais são mais brandas [ARAÚJO *et al.*, 2008]. Como em altas temperaturas, pode-se ocorrer à saponificação, usualmente se utiliza temperaturas e tempos mais baixos. Além disso, o KOH e NaOH, catalisadores homogêneos, são mais empregados devido o seu baixo custo. Os sítios básicos possibilitam a formação de adutos de Lewis entre o catalisador e o álcool de cadeia curta, como o metanol, formando o ânion metóxido responsável por catalisar a reação de transesterificação [SHRIVER E ATKINS, 2003].

Dos catalisadores heterogêneos empregados, o uso de peneiras moleculares do tipo MCM-41 tem sido amplamente estudado devido a sua alta estabilidade térmica e hidrotérmica, além de uma elevada área

superficial e grande volume de poros [ZHAO *et al.*, 1998]. Apesar das grandes vantagens estruturais, a falta de sítios ativos limita suas aplicações nas áreas de separação e catálise. Devido ao caráter amorfo das paredes dos poros e dos grupos hidroxila superficial, que pode facilitar a substituição isomórfica do seu esqueleto e de sua superfície [CAI *et al.*, 2011].

Nesse contexto, esse trabalho tem como objetivo suportar o KOH na peneira molecular MCM-41, tornando-o um catalisador heterogêneo e dessa forma solucionar problemas de separação do produto final da catálise homogênea. Para isso, um estudo da cromatografia gasosa, densidade e viscosidade das duas rotas foram realizados para se avaliar a substituição da rota homogênea e assim reduzir a geração de efluentes durante a separação do catalisador.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Síntese do catalisador KOH-MCM-41

Para a formação da peneira molecular MCM-41, inicialmente adicionou o direcionador estrutural (CTABr) em água deionizada a 50 °C sob agitação, mantendo-se esta condição por 30 minutos. Em seguida, deixou-se esfriar a solução a aproximadamente 25 °C e adicionou o agente

mineralizante ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), agitando-se a mistura por mais 15 minutos. Posteriormente, adicionou-se lentamente a fonte de sílica (TEOS) ao meio reacional, agitando-se a solução por mais 2 horas. A composição molar de gel de mistura obtida foi:

1 TEOS: 0,30 CTABr: 11,0  $\text{NH}_4\text{OH}$ : 28,0  
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ : 144,0  $\text{H}_2\text{O}$

O gel formado seguiu para tratamento térmico em autoclaves na estufa, por 24 horas a 30 °C. O material obtido foi lavado com água deionizada, controlando-se o pH para 11. Posteriormente, realizou-se a secagem das amostras em estufa a 60 °C por 24 horas.

A incorporação do potássio foi realizada por meio de impregnação úmida. Colocou-se a peneira molecular MCM-41 em contato com uma solução aquosa de 0,1 mol/L de Hidróxido de Potássio (KOH). Posteriormente, utilizou-se o rotoevaporador a 100 °C por 3 horas. Após o tempo estabelecido, a mistura seguiu para secagem a 60 °C por 24 horas.

## 2.2. Avaliação catalítica

A transesterificação foi realizada utilizando o óleo de soja e o álcool metanol. Para a reação com o catalisador homogêneo KOH, utilizou-se um sistema composto por um balão de fundo redondo acoplado com um

condensador e uma chapa aquecedora com agitação, as condições operacionais foram de 60 °C, 1 hora e 1% de catalisador. Para reação com o catalisador heterogêneo KOH-MCM-41, utilizou-se um reator PAAR modelo 4848 de alta pressão do tipo batelada nas condições de 100 °C, 1 hora e 4% de catalisador. Nas duas reações utilizou-se a razão óleo:álcool de 1:10. Após o tempo reacional as misturas seguiram para um funil de decantação. Na catálise homogênea, separou-se a parte mais pesada da mistura, a glicerina, e em seguida, lavou a amostra mais leve, o óleo, com água deionizada e ácido clorídrico (HCl) para a retirada do catalisador. Na catálise heterogênea, o catalisador ficou depositado no fundo do funil e assim, separou-se o catalisador e a parte mais densa, a glicerina, da parte mais leve, o óleo. Para secagem das amostras adicionou sulfato de magnésio e depois centrifugou o material. Por fim, o óleo seguiu para análises.

## 2.3. Caracterizações

### 2.3.1. Difratometria de raio-X (DRX)

As difrações de raios-X no pó foram realizadas utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com  $\text{Cu K}\alpha$ , um tamanho de passo de 0,020,  $2\theta$  e tempo de contagem por passo de 1.000s ao longo de um intervalo de 5° a 45°. Os valores de espaçamentos interplanares (dhkl) puderam

ser obtidos utilizando a Lei de Bragg descrita na equação 1:

$$n\lambda = 2 d_{hkl}\sin\theta \quad [1]$$

Onde:

Comprimento de onda ( $\lambda$ ) = 1,5418 Å;

$d_{hkl}$ : distância entre o índice de planos (hkl);

hkl: índice de Miller

### 2.3.2. Cromatografia gasosa

As análises por cromatografia foram realizadas em um cromatógrafo gasoso Shimadzu modelo CG 2010 Plus, equipado com injetor split/splitless, detector por ionização em chama (FID), autoinjeter AOC-20i e coluna RTX-WAX 30m x 0,32mm x 0,25 $\mu$ m (Restek Corporation). O equipamento tem as seguintes condições de operação: FID em 250 °C, temperatura inicial da coluna em 210°C e final de 250 °C, velocidade linear do H<sub>2</sub> em 30 cm/s e injeção em modo split na razão de 1:50. A análise qualitativa e quantitativa dos ésteres de ácidos graxos foi utilizando o método por comparação ao padrão interno (heptadecanoato de metila 1 mg.mL<sup>-1</sup> em hexano), e área normalizada pelo programa GC Solution Postrum, sendo os resultados expressos em percentagem.

### 2.3.3. Viscosidade e densidade

Os dados de densidade e viscosidade cinemática foram determinados no equipamento Density Master DMA 4100 M

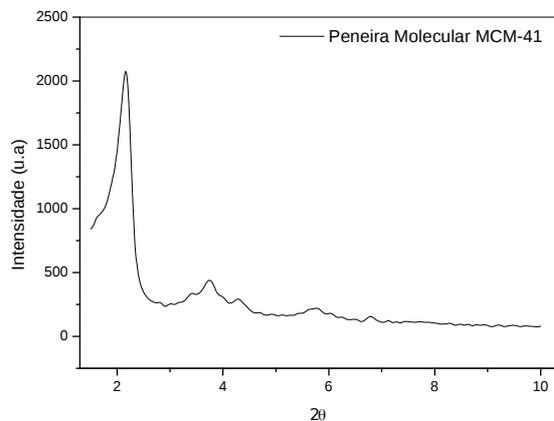
acoplado a um viscosímetro. Para os resultados de densidade estar nas especificações deve seguir as normas Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da Resolução nº 14 de 2012 ter limites de 850 a 900 kg/m<sup>3</sup> com precisão de 5x10<sup>-5</sup> gcm<sup>-3</sup> a temperatura de 20 °C. As viscosidades foram obtidas em um microviscosímetro automático de esfera em queda, com precisão igual a 1x10<sup>-4</sup> mPa.s. A faixa de medição abrange viscosidades cinemáticas de 0,3 a 2000 mPa.s e a faixa de temperaturas de 40 °C, de acordo com ANP o limite estabelecido e de 3,0 a 6,0 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Difração de Raios-X

O difratograma de raios-x da amostra da peneira molecular MCM-41 e do catalisador KOH-MCM-41, pode ser observado na Figura 1(a) e Figura1(b), respectivamente.

(a)



(b)

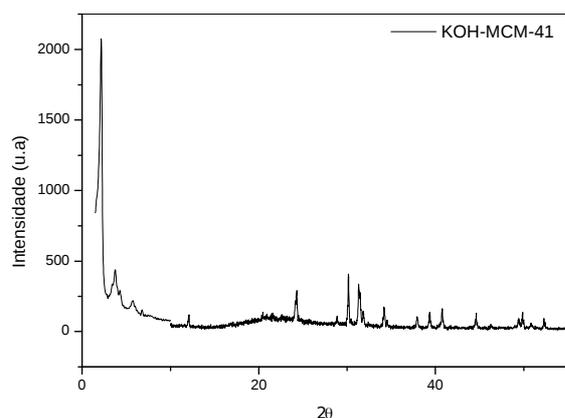


Figura 1: (a) Difratoograma da peneira molecular MCM41 e (b) Difratoograma do catalisador KOH-MCM-41.

A Figura 1 (a) apresenta o difratoograma que pode-se confirmar a obtenção da peneira molecular mesoporosa MCM-41. A presença de picos característicos, entre 2 e 7°, é uma peculiaridade de um material com estrutura bem definida. Na Figura 1 (b) mostra que a incorporação do KOH não comprometeu a estrutura da peneira

molecular MCM-41. Os picos característicos foram identificados com auxílio da biblioteca do International Center for Diffraction Data (ICDD), onde estão à disposição as cartas cristalográficas de vários materiais. Observou-se a presença dos compostos  $K_2O$  (Registro JCPDS: 00-027-0441),  $KO_2$  (Registro JCPDS: 00-008-0351),  $KO$  (Registro JCPDS: 01-076-2140),  $K_{6,8}Si_{45,3}$  (Registro JCPDS: 00-021-0680),  $K_2Si_2O_5$  (Registro JCPDS: 00-026-1331) e  $K_2Si_4O_9$  (Registro JCPDS: 00-026-1463). Os principais picos identificados foram  $K_2O$  ( $2\theta = 49,79$ ),  $KO_2$  ( $2\theta = 31,78$ ),  $KO$  ( $2\theta = 38,98$ ),  $K_{6,8}Si_{45,3}$  ( $2\theta = 21,56$ ),  $K_2Si_2O_5$  ( $2\theta = 11,69$ ;  $23,31$ ;  $30,87$ ) e  $K_2Si_4O_9$  ( $2\theta = 28,82$ ;  $34,39$ ;  $36,31$ ).

### 3.2. Cromatografia gasosa

Os resultados das conversões dos ésteres metílicos de ácidos graxos das amostras realizadas para catalise homogênea e heterogênea podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1: Percentuais de conversão das amostras de óleo.

Amostras	Conversão (%)
Prova em branco KOH	0,00
KOH	85,20
Prova em branco KOH/MCM-41	0,40
KOH/MCM-41	89,20

A partir da Tabela 1 verifica-se que o catalisador heterogêneo MCM-41 apresentou conversão 72,20 %, a incorporação KOH resultou numa conversão de 89,20 %, devido ao aumento da basicidade do catalisador. De acordo com as normas da ANP N° 14 [2012], para se considerar um óleo como biodiesel o teor de éster mínimo deve ser igual a 96,5%.

Ao se comparar as provas em branco com as amostras que utilizaram catalisadores, percebeu-se uma grande variação na conversão o que demonstra a influência dos catalisadores na reação de transesterificação. A maior conversão do catalisador heterogêneo, KOH-MCM-41, pode ter sido devido ao aumento da temperatura e porcentagem de catalisador, ou por causa das características da peneira molecular MCM-41.

### 3.3. Viscosidade e densidade

A viscosidade e densidade estão diretamente relacionadas com a pureza do

biodiesel. Fatores como reação incompleta e presença de glicerina, promove mudanças no material. Os resultados das amostras realizadas para catalise homogênea e heterogênea podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2: Resultados de viscosidade e densidade das amostras de óleo.

Amostras	Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	Densidade (Kg/m <sup>3</sup> )
Prova em branco KOH	26,35	917,2
KOH	3,768	879,8
Prova em branco KOH-MCM-41	23,54	910,3
KOH-MCM-41	5,601	888,5

Observou-se a partir da Tabela 2 que a densidade e viscosidade diminuiu com o aumento da temperatura para todas as amostras. Segundo as normas da ANP para se considerar o óleo como biodiesel a densidade a 20 °C deve estar entre 850 a 900 Kg/m<sup>3</sup>, com essa informação, verificou-se que as provas em branco não estão dentro dos limites, diferentemente das amostras que se utilizou catalisador. Isso se deve ao número de insaturações e comprimento da cadeia carbônica presente nas moléculas das provas em branco. Outro fato que pode influenciar é

a presença de álcool não reagido [LÔBO *et al.*, 2008].

A especificação do biodiesel de acordo com ANP para viscosidade a 40 °C, deve estar entre 3,0 - 6,0 mm<sup>2</sup>/s. Assim como na densidade as amostras de óleo que se utilizou catalisador está no intervalo requerido. A utilização dos óleos obtidos nas provas em branco, ocasionaria a deposição de resíduos nas partes internas do motor diminuindo a eficiência de atomização na câmara de combustão [RASHID E ANWAR, 2009].

#### 4. CONCLUSÃO

Com os resultados supracitados nesse trabalho, percebeu-se a capacidade em substituir o catalisador homogêneo KOH pelo catalisador heterogêneo KOH-MCM-41. Essa substituição industrialmente geraria a redução de efluentes durante a lavagem do material, o que ocasionaria menores prejuízos ambientais. Observou-se que os catalisadores tem grande influência na reação de transesterificação. A densidade e viscosidade para os dois catalisadores estão de acordo com as normas da ANP, no entanto, a quantidade ésteres metílicos de ácidos graxos não se adequou as especificações.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem ao LACCBIO/ PET /FNDE/ UAEQ /UFMG.

#### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP n° 14, de 11 de maio de 2012. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2012/mayo/ranp%2014%20-%202012.xml](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/mayo/ranp%2014%20-%202012.xml)>. Acessado em: 10 de setembro de 2015.

ARUJO, L. R. R.; ZOTIN, F. M. Z.; SCOFIELD, C. F.; RODRIGUES, T. V.; LAVATORI, M. P. A.; PORTILHO, M., Transesterificação etílica de óleo de soja via catálises básica e ácida. Publicado nos anais do Congresso Brasileiro de Química, Rio de Janeiro, 2008.

CAI, C.; WANG, H.; HAN, J. Synthesis and characterization of ionic liquid-functionalized alumino-silicate MCM-41 hybrid mesoporous materials, In: *Appl. Surf. Sci.*, v. 257, p. 9802– 9808, 2011.

CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G. [Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust](#). *Atmos. Environ.*, v. 40, p. 6821-6826, 2006.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, L. C.; CRUZ, R. S., Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos

analíticos. *Quim. Nova*. São Paulo, v. 32, p. 1596- 1608, 2009.

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D.E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D.A.; GOODWIN JR., J.G., Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.44, p.5353-5363, 2005.

RASHID, U.; ANWAR, F. Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil. v. 37, n.3, p.265-273, 2008.

SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M., A indústria petroquímica no próximo século: Como substituir o petróleo como matéria-prima?, *Quim. Nova*, v. 24, p. 247, 2001.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. Química Inorgânica. Porto Alegre: Bookman, 2003.

ZABETI, M.; DAUD, W.M.A.W.; AROURA, M.K., Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. *Fuel Process. Technol.*, v.90, p.770-777, 2009.

ZHAO D. Y., FENG J. L., HUO Q. S., MELOSH N., FREDRICKSON G. H., CHMELKA B. F., STUCKY G. D., Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, *Science*, v. 279 p. 548–552, 1998.

