

CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA DE K_2CO_3/Al_2O_3 NA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE GIRASSOL COM AQUECIMENTO CONVENCIONAL E MICRO-ONDAS**Paola E. Gama^a, Elizabeth R. Lachter^{a,*}, Rosane A. S. San Gil^a, Aline V. Coelho^a, Isadora A. Sidi^a, Rodrigo L. Poubel^a, Arnaldo da Costa Faro Jr.^a e Andrea L. F. de Souza^b**^aDepartamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21941-900 Rio de Janeiro – RJ, Brasil^bInstituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Campus Macaé, 27930-560 Macaé – RJ, Brasil

Recebido em 06/05/2014; aceito em 06/10/2014; publicado na web em 13/11/2014

CHARACTERIZATION AND CATALYTIC ACTIVITY OF K_2CO_3/Al_2O_3 IN THE TRANSESTERIFICATION OF SUNFLOWER OIL IN CONVENTIONAL AND MICROWAVE HEATING. Commercial and synthetic mesoporous aluminas impregnated with potassium carbonate were characterized by X-ray diffraction (XRD), nitrogen physisorption, infrared spectroscopy and ^{27}Al MAS NMR. The activities in the transesterification reaction of sunflower oil with methanol for biodiesel production were evaluated. ^{27}Al MAS NMR spectra evidenced the presence of Al^{IV} and Al^{VI} in the samples, and also of Al^V sites in the mesoporous synthesized alumina, which disappeared after impregnation with potassium salt followed by calcination. All aluminas containing potassium were active for biodiesel production from sunflower seed oil, with high conversions by both conventional heating and microwave irradiation.

Keywords: biodiesel; alumina; microwave.

INTRODUÇÃO

A produção de biodiesel via rota de transesterificação consiste na reação de um óleo vegetal (rico em triglicerídeos, TG) com um álcool (metanol ou etanol), em presença de um catalisador ácido ou básico. Os produtos obtidos são ésteres metílicos ou etílicos e glicerina. Esses ésteres podem ser usados como combustíveis puros ou misturados com óleo diesel, sem a necessidade de alterações na estrutura dos motores. Por ser um combustível renovável, produzido a partir de insumos amplamente disponíveis no País, o uso de biodiesel possibilita grande economia de divisas, geração de empregos e redução da emissão de gases que provocam o “efeito estufa”.¹⁻³ No Brasil, o Governo Federal determinou que, a partir de 2008, o biodiesel seria obrigatoriamente adicionado ao diesel do petróleo em um percentual de 2%, o chamado B2. A partir de 2010 esse percentual se elevou para 5%, denominado B5.⁴ Diversas variáveis influenciam o curso da reação de transesterificação: tipo de catalisador, relação molar álcool/TG, temperatura, tempo de reação e quantidade de catalisador, além da presença de água e ácidos graxos livres. A utilização de catalisadores sólidos ácidos ou básicos em processos catalíticos heterogêneos tem recebido atenção nos últimos anos devido à facilidade de separação do produto do meio reacional, além de serem menos corrosivos e menos poluentes.^{1-3,5} Na transesterificação de óleos vegetais podem ser citados as zeólitas,⁶ os catalisadores à base de zircônio,⁷ o iodeto de potássio suportado em gama alumina,⁸ e as resinas de troca iônica,⁹⁻¹¹ entre outros.¹²⁻¹⁴

As reações de transesterificação são conduzidas, em geral, a temperaturas entre 60 e 90 °C, ou superiores a 120 °C. O uso de irradiação de micro-ondas vem sendo utilizado como uma alternativa promissora para produção de biodiesel, pois muitas vezes acelera a reação e aumenta o rendimento, o que permite a execução da reação de modo simples, eficiente e seguro.¹⁵ Dentro deste contexto, são encontrados na literatura alguns trabalhos que utilizam irradiação de micro-ondas para transesterificação de óleos vegetais com emprego de catalisadores heterogêneos como sílica ou alumina impregnada

com ácido sulfúrico,¹⁶ hidróxido de potássio suportado em alumina¹⁶ e sais metálicos (KF, LiF e CsF) suportados em alumina.¹⁷ No entanto, não foram encontrados na literatura consultada trabalhos sobre o uso de irradiação com micro-ondas em reações de transesterificação de óleos vegetais catalisada por K_2CO_3/Al_2O_3 .

O objetivo desse trabalho foi sintetizar, caracterizar e avaliar catalisadores básicos suportados em diferentes fontes de alumina (K_2CO_3/Al_2O_3), na transesterificação do óleo de girassol com metanol. Para efeito de comparação o catalisador mais ativo no aquecimento convencional foi avaliado sob irradiação de micro-ondas.

PARTE EXPERIMENTAL**Materiais**

O óleo de girassol comercial (SALADA), metanol (VETEC, P.A.) e demais reagentes foram usados sem tratamento prévio. Uma alumina mesoporosa (denominada AMTH_C) foi sintetizada via síntese hidrotérmica com o emprego de CTAB (brometo de cetiltrimetil amônio) como direcionador de estrutura.¹⁸ Uma alumina mesoporosa comercial (PURAL SB, denominada AMC) e uma alumina comercial (MERCK, denominada ANC) também foram avaliadas na reação de transesterificação para efeito de comparação com a alumina sintetizada. Todas as aluminas utilizadas no trabalho foram calcinadas à temperatura de 550 °C antes de serem empregadas nas reações de produção de biodiesel.

Preparação de aluminas impregnadas com K_2CO_3

Na impregnação das aluminas foram utilizadas soluções de K_2CO_3 , de forma a se obter 10% e 35% m/m do sal de potássio em relação ao suporte.⁸ Em balão de 50 mL foram adicionados 1 g de alumina, 3 mL de solução de K_2CO_3 e 1 mL de água destilada para facilitar a agitação do meio. A mistura ficou sob agitação por 1 h e em seguida evaporou-se o excesso de solvente em rota-evaporador.

Para efeito de comparação, também foi realizada a impregnação da alumina neutra comercial pelo método do ponto úmido (10%

*e-mail: lachter@iq.ufrj.br

e 20% m/m de K_2CO_3 em relação ao suporte).^{19,20} Em um cadinho contendo 8 g de alumina neutra foram adicionados 2 mL da solução de K_2CO_3 gota a gota, sob agitação, para melhor dispersão da solução no suporte. Os materiais obtidos foram secos em estufa durante 16 h a 110 °C e calcinados ao ar em mufla a 550 °C, durante 5 h, conforme relatado na literatura.¹⁹

Caracterização das aluminas

Os experimentos para avaliação das propriedades texturais das aluminas foram realizados em um equipamento ASAP 2010 da Micrometrics. A área específica foi determinada pelo método BET (Braunauer, Emmet e Teller), o volume de poros e a distribuição do tamanho de poros foram obtidos pelo método BJH (Barret, Joyner e Hallender). As análises por difração de raios X foram utilizadas para a identificação das fases presentes nas aluminas, e realizadas em um difratômetro modelo Miniflex da marca Rigaku, utilizando-se radiação $CuK\alpha$, com 30 kV de voltagem e corrente de 15 mA. Os espectros foram registrados em ângulos de Bragg (2θ) crescentes, partindo-se de 2 a 80°. Os espectros de RMN de sólidos de ^{27}Al com rotação em torno do ângulo mágico (MAS) a 8 kHz foram obtidos em um equipamento Bruker DRX300 (7,05 T), frequência de observação de 78,3 MHz, sequência de polarização direta, com duração de pulso de 1 μ s para obtenção dos espectros em condições quantitativas, e intervalo entre os pulsos de 0,5 s. Uma amostra de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ foi utilizada como referência externa para as medidas dos deslocamentos químicos, expressos em unidades de ppm (0,0 ppm). Os espectros na região do infravermelho (IVTF) estrutural foram obtidos em aparelho Nicolet 505 Magna, com emprego de pastilhas de brometo de potássio.

Procedimento para as reações de transesterificação utilizando-se aquecimento convencional

Foram estudadas reações de transesterificação homogêneas com K_2CO_3 , e reações de transesterificação heterogêneas com as aluminas impregnadas - Alumina Mesoporosa PURAL SB comercial (AMC), Alumina Mesoporosa Sintetizada (AMTH_C) e alumina comercial (ANC) em condições de aquecimento convencional. A relação molar óleo:metanol na catálise homogênea foi de 1:6, 1:9 e 1:12, e na catálise heterogênea utilizou-se apenas a relação molar 1:12. A quantidade de catalisador na catálise homogênea foi de 3% e 1% em relação à massa de TG, e a quantidade de catalisador heterogêneo foi de 1% em relação à massa de TG. Em um balão de duas bocas foi adicionada a mistura óleo:catalisador de acordo com as proporções estudadas. A mistura foi agitada e aquecida até a temperatura de 65 °C, em banho de óleo. Em seguida foi adicionado o metanol anidro, de acordo com as proporções estudadas, e retiradas alíquotas após 10, 20, 30, 45 e 60 min de reação. As alíquotas foram tratadas com hexano e solução saturada de NaCl, a fase orgânica foi separada e o solvente evaporado sob fluxo de nitrogênio. Alcançado o tempo total de reação pré-estabelecido, o material final obtido por transesterificação homogênea foi diretamente transferido para um funil de separação, enquanto o obtido por transesterificação heterogênea foi filtrado para a separação do catalisador. Ambos os produtos brutos foram tratados com hexano e solução saturada de NaCl para separação completa das fases, a fase orgânica foi separada, o solvente evaporado e o resíduo armazenado para análise. O material orgânico obtido em cada fração foi analisado por RMN de 1H para verificação da conversão em biodiesel, medida a partir da razão entre as áreas correspondentes aos hidrogênios do resíduo de glicerol ligado aos radicais acila (CH_2O) do triglicerídeo (TG) e aos hidrogênios do grupamento metoxila (OCH_3) do éster metílico (biodiesel propriamente dito), formado ao longo da reação,

em porcentagem molar.^{21,22} Os espectros de RMN de 1H em solução de $CDCl_3$ (600 μ L) do TG (Figura 1S, material suplementar) e dos produtos brutos foram obtidos em equipamento BRUKER, modelo DPX-200 (4,7 T), na frequência de 200 MHz.

Procedimento para as reações de transesterificação com aquecimento em micro-ondas

Foram realizadas reações de transesterificação homogêneas com K_2CO_3 e reações de transesterificação heterogêneas em micro-ondas. O equipamento empregado foi um reator comercial CEM Discover. Na catálise heterogênea utilizou-se a alumina ANC impregnada com K_2CO_3 pelo método de impregnação ao ponto úmido (10% e 20% m/m de K_2CO_3/Al_2O_3). A relação molar óleo:metanol empregada foi 1:12 e a quantidade de catalisador heterogêneo foi 1% em relação à massa de óleo. Para as reações em meio homogêneo, utilizou-se 0,1% K_2CO_3 , que corresponde à massa de fase ativa presente nos catalisadores heterogêneos. Para todas as reações, foi fornecida uma potência de 50 W e temperatura de 65 °C. O material obtido foi tratado e analisado, conforme procedimento descrito anteriormente para as reações conduzidas sob aquecimento convencional.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização das aluminas

Os resultados da análise por DRX da alumina ANC antes e após a impregnação estão apresentados na Figura 1. Na amostra não impregnada foram observados picos de difração correspondentes a fase de $\gamma-Al_2O_3$ ($2\theta = 38^\circ, 46^\circ$ e 68°), além de outras fases não devidamente identificadas. Os difratogramas de raios X das demais aluminas estudadas estão mostrados nas Figuras 2S e 3S (material suplementar).

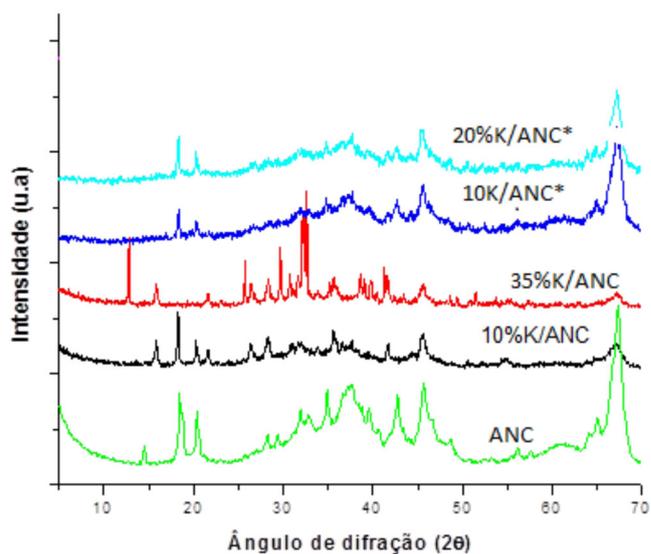


Figura 1. Difratogramas de raios X da alumina ANC antes e após impregnação com K_2CO_3 . ANC - impregnação com excesso de solução. ANC* - impregnação ao ponto úmido

Após a impregnação, foi possível observar outros picos de difração, que foram assinalados como correspondentes a uma nova fase que pode ser aluminato de potássio ($2\theta = 34^\circ, 36^\circ$ e 40°).^{22,23} O fato de os difratogramas das amostras que continham maior quantidade do sal precursor de potássio terem sido os que apresentaram os picos de difração dessa nova fase mais pronunciados sustenta essa hipótese (Figura 1, 35% K/ANC). Foram observados também picos

de difração referentes ao carbonato de potássio ($2\theta = 12^\circ, 25^\circ, 29^\circ, 32^\circ, 38^\circ$ e 41°).²³

As propriedades texturais das aluminas comerciais e sintetizada em laboratório, utilizadas neste trabalho, estão apresentadas na Tabela 1, como também os resultados obtidos após a impregnação com solução de carbonato de potássio.

Tabela 1. Propriedades texturais das aluminas estudadas, antes após impregnação com K_2CO_3

Catalisador	S ^a (m ² g ⁻¹)	Dp ^b (Å)	Vp ^c (cm ³ g ⁻¹)
AMTH_C	208	35	0,26
AMC	224	100	0,58
ANC	107	60	0,25
10%K ₂ CO ₃ /AMTH_C	38	-	0,12
35%K ₂ CO ₃ /AMTH_C	7	-	0,03
10%K ₂ CO ₃ /AMC	75	90	0,13
35%K ₂ CO ₃ /AMC	56	90	0,17
10%K ₂ CO ₃ /ANC	25	75	0,11
35%K ₂ CO ₃ /ANC	22	89	0,07
10%K ₂ CO ₃ /ANC ^d	67	-	-
20%K ₂ CO ₃ /ANC ^d	62	-	-

^aÁrea específica BET; ^bdiâmetro de poros; ^cvolume de poros; ^dAlumina ANC impregnada pelo método do ponto úmido.

Os resultados mostram que a alumina comercial ANC apresentou menor área específica, enquanto a alumina sintetizada em laboratório AMTH_C e a alumina mesoporosa comercial AMC apresentaram áreas específicas comparáveis. Por outro lado, os diâmetros médios de poros e o volume total de poros da amostra comercial AMC foram o dobro do apresentado pela alumina sintetizada no laboratório. Observou-se perda de área após a impregnação com solução de carbonato de potássio, para todas as aluminas avaliadas. Os valores de área específica inicial apresentaram uma diminuição entre 83 e 67% após impregnação com 10% de K_2CO_3 . A variação no teor nominal de carbonato adicionado a alumina ANC não causou variação significativa nos valores de área específica, ao contrário do observado para as demais aluminas. Este resultado pode indicar que nessa alumina os sítios disponíveis para interação com o carbonato teriam sido totalmente preenchidos com o uso de 10% de K_2CO_3 , e que parte do carbonato de potássio estaria como uma fase segregada de baixa área, que contribuiu pouco para a área total. Comparando-se os valores de áreas das aluminas ANC impregnadas com excesso de solução de K_2CO_3 com os valores obtidos pelo método de impregnação ao ponto úmido, verificou-se que a perda de área específica não foi tão significativa quando se utilizou este último procedimento. A área inicial da alumina comercial apresentou um valor de 107 m² g⁻¹, que após impregnação com 10% e 20% de K_2CO_3 diminuiu para 67 e 62 m² g⁻¹, respectivamente. A grande perda de área na impregnação com excesso de solução se deve ao ataque da solução de impregnação à alumina durante o aquecimento para a evaporação do solvente. Nossos resultados estão de acordo com os obtidos por Liu *et al.*²⁴ Os autores constataram que a área específica da alumina antes e após impregnação com carbonato de potássio variaram de 128,8 m² g⁻¹ para 48,8 m² g⁻¹ (catalisador não calcinado) e observaram também que o aumento da temperatura de calcinação de 400 °C para 600 °C levou a uma maior diminuição da área (31,1 m² g⁻¹), porém sem afetar a atividade catalítica na reação de transesterificação do óleo de colza.²⁴

Os resultados das análises por RMN-MAS de ²⁷Al estão apresentados na Figura 2 e listados na Tabela 2.

No espectro da alumina sintetizada em laboratório, foi possível observar os sinais correspondentes aos sítios de alumínio tetracoordenados, pentacoordenados e hexacoordenados (Al^{IV}, Al^V e Al^{VI}), enquanto nos espectros das aluminas comerciais, apenas os sítios Al^{IV} e Al^{VI} puderam ser detectados. Segundo Bai *et al.*,²⁵ a presença de

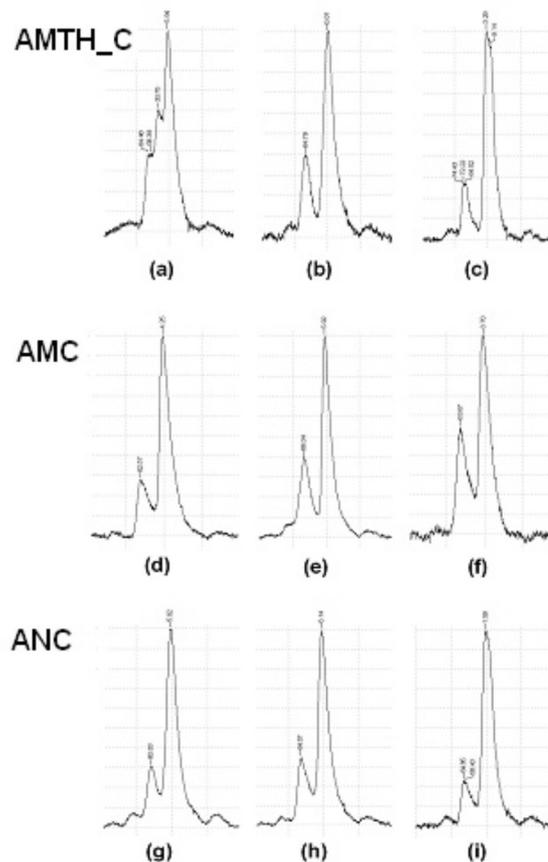


Figura 2. Espectros de RMN-MAS de ²⁷Al obtidos para as aluminas AMTH_C, AMC e ANC antes (a, d, g), após impregnação com 10% K_2CO_3 e calcinação (b, e, h) e após impregnação com 35% de K_2CO_3 e calcinação (c, f, i)

Tabela 2. Deslocamentos químicos (δ , ppm) e áreas dos sinais observados nos espectros de RMN-MAS de ²⁷Al das aluminas antes e após impregnação com K^+ e calcinação

Amostra	Al ^{IV}		Al ^V		Al ^{VI}	
	δ , ppm	%	δ , ppm	%	δ , ppm	%
AMTH_C	61	16	33	24	5	60
10% K_2CO_3 /AMTH_C	64	26	-	-	0	74
35% K_2CO_3 /AMTH_C	72	19	-	-	3	79
AMC	62	22	-	-	4	78
10% K_2CO_3 /AMC	66	33	-	-	5	67
35% K_2CO_3 /AMC	63	35	-	-	3	65
ANC	60	20	-	-	5	80
10% K_2CO_3 /ANC	64	24	-	-	6	76
35% K_2CO_3 /ANC	61	17	-	-	1,5	83
10% K_2CO_3 /ANC ^a	67	17	-	-	7,5	83
20% K_2CO_3 /ANC ^a	65	16	-	-	8,2	84

^aAlumina ANC impregnada pelo método do ponto úmido.

sítios de Al^{IV} indica que existe uma grande quantidade de domínios de fase amorfa, o que está em concordância com os resultados de DRX.

Após impregnação com o sal de potássio e calcinação, o sinal correspondente aos sítios de Al^{IV} detectado no espectro da alumina sintetizada em laboratório desapareceu, e apenas sítios Al^{IV} e Al^{VI} foram observados. Kwak *et al.*,²⁶ ao estudar por RMN-MAS de ^{27}Al amostras de BaO suportado em $\gamma-Al_2O_3$, sugeriu que os sítios de Al^{IV} seriam os sítios de nucleação preferenciais para o BaO. Dessa forma, pode-se propor que o desaparecimento do sinal de Al^{IV} na alumina sintetizada seria devido à nucleação preferencial do sal de potássio nesses sítios. A alumina sintetizada apresentou uma grande perda de área específica após impregnação, o que sugere uma mudança estrutural que pode explicar também o desaparecimento do sinal de Al^{IV} . Na alumina comercial AMC, após impregnação com maior quantidade de sal de potássio, o sinal correspondente aos sítios de Al^{IV} aumentou, comparado com o precursor, enquanto a alumina comercial ANC, que apresentou a menor área específica e volume total de poros comparável com a amostra sintetizada em laboratório, mostrou comportamento distinto, qual seja, diminuição da área correspondente aos sítios de Al^{IV} após impregnação com maior concentração de sal de potássio e calcinação. Além disso, as larguras dos sinais na região dos sítios de Al^{VI} também foram alteradas de forma significativa nas amostras AMTH_C e ANC, comparado com o observado para a amostra AMC. Esse resultado pode indicar que foi possível detectar diferentes sítios de Al^{VI} presentes nessas duas amostras, não só pela largura a meia altura, mas também pela presença de mais de um máximo alargado (mal resolvido), nessa região, que poderiam corresponder aos sítios octaédricos de superfície não ocupados e ocupados pelo potássio, com deslocamentos químicos distintos, ou ainda a presença de sítios de Al^{IV} com constante quadrupolar de 2ª ordem ($C_Q > 1$ MHz), responsável por distorções do sinal referente à transição central $+1/2 \rightarrow -1/2$. Por outro lado, o aumento de área na região de Al^{IV} observado para a alumina comercial AMC após impregnação pode ser interpretado como uma indicação de que uma parcela significativa das ligações do tipo Al-O-K esteja localizada preferencialmente em sítios do tipo Al^{IV} nessa alumina em particular. As diferenças de comportamento das aluminas estudadas, antes e após impregnação, observadas por RMN-MAS de ^{27}Al podem ser devido, portanto, a diferenças na distribuição dos diferentes sítios nas regiões disponíveis para interação com as espécies K^+ , geradas durante a calcinação.

Os espectros de IV da alumina ANC antes e após impregnação com K_2CO_3 estão apresentados na Figura 3.

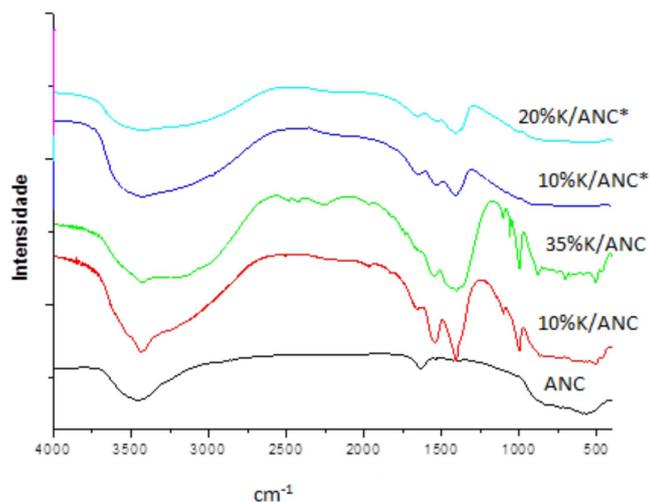


Figura 3. Espectros de infravermelho com transformada de Fourier obtidos para a alumina ANC antes e após impregnação com K_2CO_3 e calcinação. ANC* - impregnação ao ponto úmido

Os espectros de IV da alumina ANC e das aluminas impregnadas pelos dois métodos, com diferentes quantidades de K_2CO_3 , apresentam bandas em torno de 3480 e 1635 cm^{-1} que correspondem, respectivamente, às deformações axiais e angulares de grupos hidroxila de sítios Al-O-H. Além disso, os espectros apresentaram forte absorção na região abaixo de 900 cm^{-1} que corresponde à deformação axial Al-O.²⁷ Para as aluminas ANC impregnadas pelos dois métodos, foram observadas bandas adicionais em torno de 1540 e 1410 cm^{-1} que correspondem à deformação axial assimétrica de grupos CO_3^{2-} bidentados, que não foram completamente eliminados durante o processo de calcinação. Além disso, observaram-se bandas em 998 cm^{-1} nesses três espectros que também correspondem às espécies CO_3^{2-} bidentadas.²⁷

Reações de transesterificação sob aquecimento convencional

A reação de transesterificação do óleo de girassol, em meio homogêneo, foi realizada para se verificar as melhores condições reacionais que levariam à alta conversão em biodiesel. As reações iniciais foram feitas utilizando-se relações molares óleo:MeOH de 1:6, 1:9 e 1:12 e 3% de K_2CO_3 em relação a massa de óleo e aquecimento sob refluxo durante 1 hora. Os resultados mostraram conversões completas nas reações com relações molares óleo:álcool de 1:9 e 1:12, enquanto com a relação molar 1:6 a conversão foi de 88% (Tabela 1S, material suplementar). Foi avaliado também o efeito da concentração do catalisador nas relações molares óleo:álcool 1:9 e 1:12, e com redução da concentração de catalisador de 3% para 1%. Os resultados estão apresentados na Figura 4.

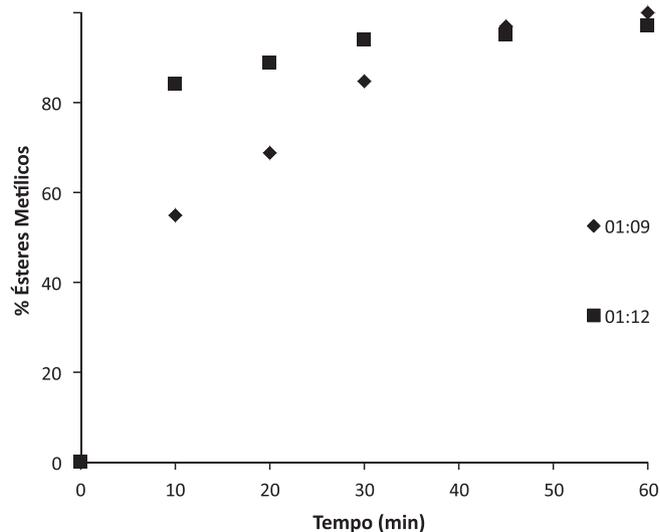


Figura 4. Variação da conversão do óleo de girassol em biodiesel via catálise homogênea, em função da relação molar TG/metanol (1:9, 1:12), ao longo do tempo de reação (quantidade de catalisador: 1% m/m de K_2CO_3)

Os resultados mostraram que ambas as reações apresentaram conversões do triglicerídeo em éster maiores do que 95% ao final de 1 h de reação, mas com velocidades diferentes. A reação utilizando-se a relação molar 1:9 só apresentou altas conversões após 45 min de reação, enquanto a reação com relação molar 1:12 apresentou conversões altas após 20 min de reação. Nossos resultados estão de acordo com os encontrados por Filip e col., que também encontraram altos rendimentos nas reações de transesterificação catalisadas por K_2CO_3 .²⁸ Uma das vantagens do uso de carbonato de potássio em reações de transesterificação em meio homogêneo é a redução da formação de sabão devido à formação de bicarbonato que não hidrolisa o éster formado.²⁹

As reações em meio heterogêneo foram realizadas com o emprego da relação molar ótima óleo:MeOH obtida na catálise homogênea, isto é, 1:12. Foram avaliadas as aluminas AMC, AMTH_C e ANC impregnadas com 10% e 35% de sal de potássio durante 1 hora, com o objetivo de comparar as atividades desses catalisadores. Quando se usou as aluminas com 35% do sal de potássio, empregando-se 1% de catalisador, verificou-se que foi alcançada conversão completa do triglicerídeo após 60 min de reação, evidenciando a alta atividade desse tipo de catalisador para as reações de transesterificação (Tabela 3).

Tabela 3. Efeito do tipo de catalisador na conversão do óleo de girassol em biodiesel

Catalisador	Conversão (%)
10% K_2CO_3 /AMC	45
35% K_2CO_3 /AMC	100
10% K_2CO_3 /AMTH-C	50
35% K_2CO_3 /AMTH-C	100
10% K_2CO_3 /ANC	100
35% K_2CO_3 /ANC	100

Condições: 1% do Catalisador relação molar óleo/metanol-1/12, Tempo 60 min.

A alumina comercial ANC impregnada com 10% de sal de potássio foi a que apresentou conversão completa, nas mesmas condições em que os outros catalisadores alcançaram conversões menores do triglicerídeo (em torno de 50%, Tabela 3).

A alumina precursora ANC impregnada com 10% de K_2CO_3 , embora com menor área específica, foi a que apresentou maior cristalinidade. Sugere-se que a diferença nos resultados obtidos nas reações de transesterificação possa estar relacionada com a natureza dos poros nos catalisadores. O material 10% K_2CO_3 /ANC, apesar de menor área, possui macroporos que facilitariam a difusão dos reagentes, com o consequente aumento da conversão em ésteres metílicos.³⁰ Pode-se propor, a partir dos resultados encontrados, que os sítios ativos estariam localizados preferencialmente na região de alumínios do tipo Al^{VI} e estariam mais disponíveis na alumina ANC, comparado com a alumina sintetizada em laboratório, cuja área diminuiu significativamente após a impregnação. Para efeito de comparação foi realizada a impregnação da alumina comercial ANC pelo método da impregnação ao ponto úmido (10% e 20% de K_2CO_3 em relação ao suporte) e o material obtido foi avaliado na transesterificação do óleo de girassol nas mesmas condições anteriores, sob aquecimento convencional e em reator de micro-ondas. Foram também realizadas reações homogêneas com K_2CO_3 nessas mesmas condições. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.

Na ausência de catalisador ou na presença do suporte (alumina

Tabela 4. Reações de transesterificação do óleo de girassol sob aquecimento convencional e irradiação por micro-ondas: conversões em biodiesel metílico em função do catalisador utilizado

Catalisador	Tempo (min)	Concentração de Catalisador ^a (%)	% Ésteres Metílicos ^b	
			Aquecimento convencional	Aquecimento por Micro-ondas
Branco	15	-	0	0
Alumina ANC	15	1	0	0
K_2CO_3	15	0,1	62	82
10% K/ANC ^c	15	1	26	73
20% K/ANC ^c	15	1	56	82

^am/m; ^banálise por RMN de 1H ; ^cAlumina ANC impregnada pelo método do ponto úmido.

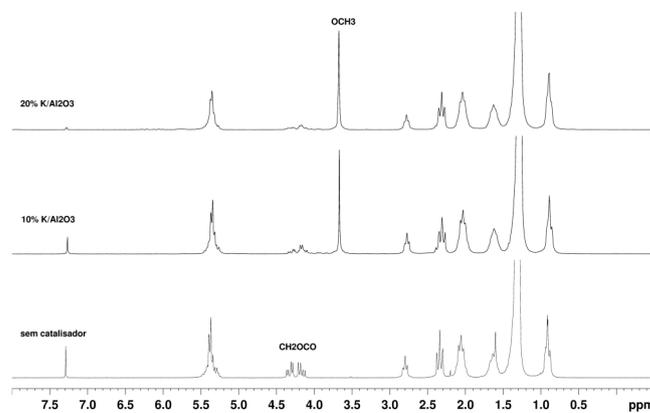


Figura 5. Espectros de RMN de 1H (200 MHz, $CDCl_3$) dos ésteres metílicos obtidos nas reações de transesterificação do óleo de girassol utilizando-se irradiação por micro-ondas, sem catalisador e catalisada por 10%K/ANC* e 20%K/ANC*

ANC) não há conversão do triglicerídeo em biodiesel após 15 min de reação. Em condições homogêneas e em reator de micro-ondas a conversão foi superior à alcançada com aquecimento convencional no mesmo tempo de reação. Foram obtidas maiores conversões com maior concentração de K (20% K_2CO_3 /ANC*) tanto para as reações realizadas sob aquecimento convencional, quanto para as reações realizadas em reator de micro-ondas, nas mesmas condições reacionais. Nossos resultados mostram que na presença de 1% de catalisador foi possível alcançar 82% de ésteres metílicos após 15 min de reação. Os resultados foram superiores aos relatados na literatura, em que o tempo de reação foi superior a 1 h.^{16,31} O uso de irradiação de microondas foi mais eficiente já que se alcançaram melhores teores de ésteres metílicos em um menor tempo de reação. Este trabalho apresenta pela primeira vez o uso de irradiação de micro-ondas na transesterificação de óleo de girassol com metanol catalisada por K_2CO_3/Al_2O_3 .

CONCLUSÕES

Aluminas impregnadas com K_2CO_3 e calcinadas foram sintetizadas por dois métodos. A perda de área foi menor quando se empregou o método da impregnação ao ponto úmido. Todos os materiais obtidos mostraram ser catalisadores ativos para a produção de biodiesel metílico a partir de óleo de girassol. Foi possível alcançar boas conversões com menores teores de carbonato de potássio (20 e 10%) no suporte, e menor quantidade de catalisador (1%). Na presença de irradiação por micro-ondas, o tempo reacional foi de apenas 15 min para alcançar conversões superiores a 80%.

MATERIAL SUPLEMENTAR

O material suplementar refere-se ao espectro de RMN de 1H do óleo de girassol; aos difratogramas de raios X da alumina mesoporoosa comercial (AMC) e da alumina sintetizada (AMTH_C) e estão disponíveis em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à PR2/UFRJ (bolsa de Mestrado), e ao CNPq.

REFERÊNCIAS

1. Ma, F.; Hanna, M. A.; *Bioresour. Technol.* **1999**, *70*, 1.

2. Schuchardt, U.; Ribeiro, M. L.; Gonçalves, A. R.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 247.
3. Pinto, A. C.; Guarieiro, L. L. N.; Rezende, M. J. C.; Ribeiro, N. M.; Torres, E. A.; Lopes, W. A.; Pereira, P. A. P.; Andrade, J. B.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 1313.
4. <http://www.anp.gov.br>, acessado em 24 de junho de 2013.
5. da Silva, C. R. B.; Gonçalves, V. L. C.; Lachter, E. R.; Mota, C. J. A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, *20*, 201.
6. Supamathanon, N.; Wittayakun, J.; Prayoonpokarach, S.; *J. Ind. Eng. Chem.* **2011**, *17*, 182.
7. Suppes, G. J.; Dasai, M. A.; Duskocil, E. J.; Mankidy, P. J.; Goff, M. J.; *Appl. Catal., A* **2004**, *257*, 213.
8. Xie W.; Li, H.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *1*, 255.
9. Rezende, S. M.; Coutinho, F. M. B.; Soares, B. G.; Reis, S. C. M.; Reid, M. G.; Lachter, E. R.; Nascimento, R. S. V.; *Polímeros Ciência e Tecnologia* **2005**, *15*, 186.
10. Rezende, S. M.; Reis, M. C.; Reid, M. G.; Silva Jr., P. L.; Coutinho, F. M. B.; San Gil, R. A. S.; Lachter, E. R.; *Appl. Catal., A* **2008**, *349*, 198.
11. Soldi, R. A.; Oliveira, A. R. S.; Ramos, L. P.; César-Oliveira, M. A. F.; *Appl. Catal., A* **2009**, *361*, 42.
12. Cordeiro, C. S.; Silva, F. R.; Wypych, F.; Ramos, L. P.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 477.
13. Suarez, P. A. Z.; Sntos, A. L. F.; Rodrigues, J. P.; Alves, M. B.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 768.
14. Dabdoub, M. J.; Bronzel, J. L.; Rampin, M. A.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 776.
15. Marques, M. V. Silva, C. F. G.; Naciuk, F. F.; Fontoura, L. A. M.; *Revista Analytica* **2008**, *33*, 72.
16. Perin, G.; Álvaro, G.; Westphal, E.; Viana, L. H.; Jacob, R. G.; Lenardão, E. J.; D'Oca, M. G. M.; *Fuel* **2008**, *87*, 2838.
17. Verziu, M.; Florea, M.; Simion, S.; Simon, V.; Filip, P.; Parvulescu, V. I.; Hardacre, C.; *J. Catal.* **2009**, *263*, 56.
18. Liu, Q.; Wang, A.; Wang, X.; Zhang, T.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *100*, 35.
19. Liu, X.; He, H.; Wang, Y.; Zhu, S.; Piao, X.; *Fuel* **2008**, *87*, 216.
20. Alonso, D. M.; Mariscal, R.; Moreno-Tost, R.; Proves, M. D. Z.; Granados, M. L.; *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 2074.
21. Borre, L. B.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2008.
22. Gama, P. E.; San Gil, R. A. S.; Lachter, E. R.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 1859.
23. Liu, H.; Lingyan, S.; Liu, F.; Li, C.; Solomon, U. U.; *Appl. Catal., B* **2011**, *106*, 550.
24. Liu, X.; Xiong, X.; Liu, C.; Liu, D.; Wu, A.; Hu, Q.; Liu, C.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2010**, *87*, 817.
25. Bai, P.; Su, F.; Wu, P.; Wang, L.; Lee, F. Y.; Lv, L.; Yan, Z.; Zhao, X. S.; *Langmuir* **2007**, *23*, 4599.
26. Kwak, J. H.; Hu, J. Z.; Kim, D. H.; Szanyi, J.; Peden, C. H. F.; *J. Catal.* **2007**, *251*, 189.
27. Montanari, T.; Castoldi, L.; Lietti, L.; Busca, G.; *Appl. Catal., A* **2011**, *400*, 61.
28. Filip, V.; Zajic, V.; Smidrkal, J.; *Rev. Fr. Corps Gras* **1992**, *39*, 91.
29. Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9*, 199.
30. Gama, P. E.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2009; Gama, P. E.; San Gil, R. A. S.; Lachter, E. R.; *Resumos da 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Fortaleza, Brasil, 2009.
31. Ye, B.; Quiu, F.; Sun, C.; Li, Y.; Yand, D.; *Chem. Eng. Technol.* **2014**, *37*, 283.