



Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

AVALIAÇÃO DE CATALISADOR A BASE DE ARGILA NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Michelle Jakeline Cunha Rezende¹, Rita de Cassia de Moraes Faria², Cristiano Honório de Oliveira³, Angelo da Cunha Pinto⁴

¹ Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química-UFRJ, CT, Bl. A, Sala 621, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, 21949-900, michelle@iq.ufrj.br

² Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química-UFRJ, CT, Bl. A, Sala 621, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, 21949-900, ritinhafaria@yahoo.com.br

³ RH/UP/Petrobras, Rua General Canabarro, nº 500, sala 308, cristiano.oliveira@gmail.com

⁴ Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química-UFRJ, CT, Bl. A, Sala 621, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, 21949-900, angelo@iq.ufrj.br

Resumo – A utilização de biodiesel como combustível tem se apresentado como uma alternativa promissora no mundo inteiro. A proposta deste trabalho consiste em avaliar a eficiência de argila comercial K-10 como catalisador na produção de biodiesel. O emprego de um processo catalítico heterogêneo pode facilitar a separação do biocombustível do meio reacional e permitir a recuperação do catalisador por filtração. Os resultados mostraram que a ativação da argila por microondas reduz o tempo de ativação de 2 horas para 5 minutos sem alterar a taxa de conversão em ésteres metílicos. O aumento da proporção óleo/catalisador implica em uma diminuição da conversão. Por outro lado, esta é favorecida pelo aumento de temperatura. Além de óleo de soja, o comportamento da argila K-10 foi avaliado na transesterificação de óleo de coco e óleo de linhaça e na esterificação de ácido esteárico.

Palavras-Chave: biodiesel; argila; esterificação; transesterificação

Abstract – The use of biodiesel as fuel has presented as a promising alternative in the world. In this work, we evaluate the efficiency of commercial clay K-10 as catalyst in the biodiesel production. The use of heterogeneous catalytic process can facilitate the separation of biodiesel from the reactional media and also allow the recovery of the catalyst by filtration. The results showed that the activation of the clay by microwaves reduces the time of activation from 2 hours to 5 minutes without changes on the reaction conversion. The increase of the proportion oil/catalyst promotes a decrease of the conversion. On the other hand, it is favored by temperature increase. Besides soybean oil, the behavior of the clay K-10 was evaluated in the transesterification of coconut oil and linseed oil; and also in the esterification of stearic acid.

Keywords: biodiesel; clay; esterification; transesterification

1. Introdução

A utilização de biodiesel como combustível para alimentar motores de ignição por compressão tem se apresentado como uma alternativa promissora no mundo inteiro. Em primeiro lugar, por ser menos agressivo ao meio ambiente, com a redução qualitativa e quantitativa dos níveis de poluição ambiental, e, em segundo lugar, como fonte estratégica de energia renovável em substituição ao óleo diesel.

O biodiesel é constituído por ésteres alquílicos obtidos principalmente a partir da transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal. A reação é conduzida na presença de um álcool de cadeia pequena e de um catalisador adequado. Este biocombustível também pode ser produzido a partir da esterificação direta de ácidos graxos livres. Entretanto, este processo é raramente utilizado uma vez que as fontes de triglicerídeos são bem mais disponíveis que as de ácidos graxos.

A reação de transesterificação pode ser catalisada por ácido ou base, usando processo catalítico homogêneo ou heterogêneo. A estequiometria da reação requer 3 moles de álcool e 1 mol de triglicerídeo para fornecer 3 moles dos ésteres de ácidos graxos e 1mol de glicerina. O processo global compreende uma sequência de 3 reações consecutivas e reversíveis onde monoglicerídeos e diglicerídeos são produtos intermediários. A Figura 1 mostra a equação geral da reação.

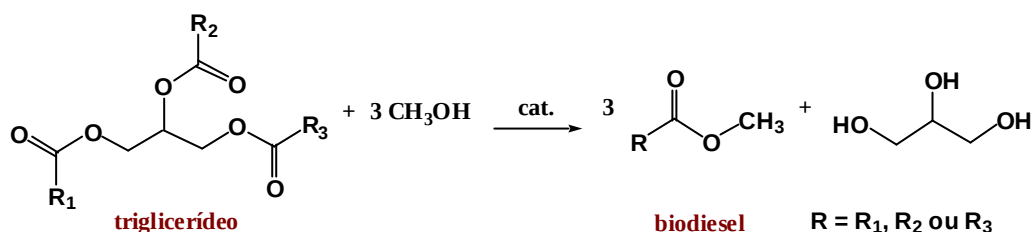


Figura 1. Reação de transesterificação de triglicerídeo.

A reação empregada industrialmente utiliza comumente hidróxido de sódio ou potássio como catalisador. Estes catalisadores possuem custo relativamente baixo e fornecem alto nível de conversão em pouco tempo. Por outro lado, a sua utilização na transesterificação de óleos vegetais produz emulsão em virtude da neutralização dos ácidos graxos livres e da saponificação do triglicerídeo. A formação de emulsão consome parte do catalisador, diminui o rendimento em biodiesel e dificulta as etapas de separação e purificação do biocombustível conforme relatado por Vicente, Martínez e Aracil (2004). A remoção destes catalisadores é tecnicamente difícil e traz um custo extra ao produto final. Adicionalmente, a inabilidade para reciclagem e a geração de grande quantidade de resíduo torna o uso de catalisadores tradicionais cada vez menos favoráveis.

Com o objetivo de minimizar os problemas associados ao processo homogêneo convencional, estudos têm sido realizados empregando sistema catalítico heterogêneo para produção de biodiesel. Estes catalisadores simplificam e economizam as etapas de tratamento do produto, podem ser facilmente separados do sistema por filtração e podem ser também reutilizados. Em contra partida, a sua performance é ainda desfavorável quando comparada aos catalisadores homogêneos básicos. Dentre os catalisadores reportados na literatura, estão incluídas as enzimas, zeólitas, resinas de troca iônica, entre outros. Em sua revisão, Pinto *et al.* (2005) citam diversos tipos de catalisadores desenvolvidos nos últimos anos.

A proposta deste trabalho consiste em avaliar a atividade catalítica de argila comercial K-10 na obtenção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais. Adicionalmente, a sua eficiência será testada na esterificação de ácidos graxos.

2. Parte Experimental

2.1. Material e Reagentes

A argila comercial empregada foi Montmorillonita K-10 (Sigma-Aldrich). Os óleos vegetais foram utilizados como recebido: óleo de soja (Cargill Agrícola S.A.), óleo de coco (Indústrias Reunidas Rhos Ltda) e óleo de linhaça (Indústrias Reunidas Rhos Ltda). O ácido esteárico e ácido sulfúrico são provenientes da Control Tec. Os solventes metanol e hexano são provenientes da Tedia.

2.2. Reação de Obtenção de Biodiesel

A argila K-10 foi transferida para o balão reacional contendo metanol e o óleo vegetal ou ácido graxo em estudo, imediatamente após sua ativação. A mistura foi mantida sob agitação e temperatura constante. Terminado o tempo de reação, o meio reacional foi resfriado e o produto bruto foi isolado por extração com solvente. A argila foi removida por filtração simples. A fase orgânica foi submetida a lavagens sucessivas com água destilada e tratada com sulfato de sódio anidro. O solvente foi retirado por intermédio de evaporador rotatório.

2.3. Determinação do Grau de Conversão em Biodiesel

A conversão em ésteres metílicos de ácidos graxos foi calculada por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de ^1H) conforme descrito por Gelbard *et al.* (1995). Este método é simples e confiável quando comparado aos métodos cromatográficos usuais. Consiste na análise direta dos espectros de RMN de ^1H do produto de reação, a partir da proporção relativa de sinais específicos. O sinal relativo aos hidrogênios do grupo $-\text{CH}_2$ α -carbonila ($\delta = 2,3$ ppm, t) é observado tanto na molécula de triglicerídeo e ácido graxo, quanto no monoglicerídeo, diglicerídeo e nos ésteres metílicos correspondentes. Entretanto, o sinal relativo aos hidrogênios do grupo $-\text{OCH}_3$ ($\delta = 3,7$ ppm, s) é característico dos ésteres metílicos. Desta forma, a conversão em ésteres metílicos pode ser determinada pela razão dos valores de integração destes sinais.

3. Resultados e Discussão

3.1. Análise Comparativa na Obtenção de Biodiesel Empregando Catalisador Ácido Homogêneo e Heterogêneo

A atividade catalítica da argila comercial K-10 foi comparada ao uso de ácido sulfúrico como catalisador na produção de biodiesel. A conversão obtida está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Percentual de biodiesel produzido empregando catalisadores ácidos.

Catalisador	Tipo de catalisador	Conversão (%)
Ácido sulfúrico ¹	Homogêneo	7%
Argila comercial K-10 ²	Heterogêneo	21%

¹ condições reacionais: razão molar óleo de soja/metanol 1:30, refluxo, 3h.

² condições reacionais: razão molar óleo de soja/metanol 1:9, refluxo, 3h.

A baixa conversão obtida empregando ácido sulfúrico como catalisador está de acordo com trabalhos da literatura. Marinkovic e Tomasevic (1998) por exemplo, relataram a necessidade do uso de alta razão molar álcool/óleo e alta quantidade de catalisador para alcançar altas taxas de conversão. Em 1986, Freedman, Butterfield and Pryde mostraram o longo tempo de reação necessário (50 horas) para alcançar a conversão de 99% na metanólise de óleo de soja, em presença de 1 mol % de H_2SO_4 , e razão molar álcool/óleo 30:1 a 65°C.

A partir desta avaliação preliminar, pode-se verificar que a argila representa um catalisador em potencial na obtenção de biodiesel uma vez que apresentou melhor eficiência quando comparado ao catalisador ácido homogêneo. Diante desta perspectiva, foi investigada a influência de alguns parâmetros reacionais sob a conversão em biodiesel empregando a argila comercial.

3.2. Avaliação de Parâmetros Reacionais Empregando Argila K-10 na Obtenção de Biodiesel

A partir de um planejamento de experimentos, pretende-se alcançar a condição ótima de conversão. Neste trabalho, foi investigada a influência de alguns parâmetros reacionais na conversão em biodiesel. O meio reacional foi constituído por óleo de soja, metanol e argila K-10. A conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos foi calculada por RMN de ^1H .

O primeiro parâmetro estudado foi o método de ativação da argila. Os resultados apresentados na Tabela 2, mostraram que a ativação por microondas reduz o tempo de ativação de 2 horas para 5 minutos sem alterar a taxa de conversão.

Tabela 2. Conversão em ésteres metílicos para diferentes métodos de ativação da argila.

Nº	Método de Ativação	Conversão
1	Não ativado	12,5%
2	Estufa 110°C / 2hs	33,6%
3	Microondas Pot10 / 5min	34,2%

Condições reacionais: razão molar óleo/álcool 1:9, 90°C, 6h.

Em seguida, foi estudada a influência da temperatura do banho de aquecimento sob o grau de conversão e os resultados estão apresentados na Tabela 3. A estabilização do banho de aquecimento na temperatura de refluxo do metanol (66°C) ocasionou um decréscimo na conversão em biodiesel. Por outro lado, não foi observada diferença significativa na conversão quando banho de aquecimento foi mantido a 90°C e 100°C.

Tabela 3. Conversão em ésteres metílicos para diferentes temperaturas do banho de aquecimento.

Nº	Temperatura	Conversão
4	66°C	7,5%
5	90°C	34,2%
6	100°C	34,3%

Condições reacionais: razão molar óleo/álcool 1:9, razão óleo/cat. 10:5 p/p, 6h.

A influência da proporção óleo/catalisador (Tabela 4) e do uso de co-solvente na taxa de conversão também foi alvo de investigação. A redução da quantidade de catalisador implicou em uma diminuição significativa na taxa de conversão em biodiesel. O uso de hexano como co-solvente não proporcionou um aumento da taxa de conversão. Pelo contrário, a sua adição ocasionou um decréscimo da conversão para 17% em biodiesel. Outras variáveis, como por exemplo proporção óleo:álcool, estão sob avaliação.

Tabela 4. Conversão em ésteres metílicos para diferentes proporções óleo/catalisador.

Nº	Proporção óleo/catalisador	Conversão
7	10:5 p/p	34,2%
8	10:1 p/p	4,1%

Condições reacionais: razão molar óleo/álcool 1:9, 90°C, 6h.

3.3. Avaliação da Argila K-10 na Obtenção de Biodiesel a partir de Diferentes Fontes de Matéria-prima

Esta etapa teve por objetivo avaliar o comportamento da argila K-10 na obtenção de biodiesel a partir de diferentes materiais de partida. A Figura 2 mostra os resultados obtidos para transesterificação de três óleos vegetais: óleo de soja, óleo de coco e óleo de linhaça. Este último, rico em ácido linolênico (>50%), apresentou menor conversão.

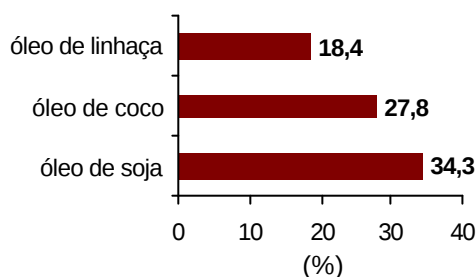


Figura 2. Conversão em biodiesel a partir de diferentes óleos vegetais.
Condições reacionais: razão molar óleo/metanol 1:9, proporção óleo/K-10 10:5 p/p, 6h.

Em seguida, o catalisador foi empregado na esterificação de ácido esteárico, utilizando uma razão molar ácido/metanol 1:3, proporção ácido/K-10 10:5 p/p e banho de aquecimento a 100°C. Após 4 horas de reação, foi obtida uma conversão de 69,8% em biodiesel. Este resultado mostrou que a argila K-10 apresenta potencial promissor na produção de biodiesel a partir de esterificação de ácidos graxos. Desta forma, estudos mais detalhados estão sob investigação.

4. Conclusão

Este trabalho mostrou a necessidade de ativação prévia da argila para uso como catalisador na reação de transesterificação de óleos vegetais, onde a ativação por microondas proporcionou uma maior agilidade sem o comprometimento da conversão. Pode-se verificar ainda que a proporção óleo/catalisador, a temperatura do banho de aquecimento e o uso de hexano como co-solvente influenciam claramente na taxa de conversão em biodiesel. Outros parâmetros reacionais estão sob avaliação.

Adicionalmente, a argila comercial K-10 apresentou potencial promissor na esterificação de ácido graxo, apontando para a necessidade de estudos mais detalhados para esta reação.

5. Agradecimentos

Ao CNPq/PIBIC/UFRJ;
Ao Programa de Formação de Recursos Humanos da ANP;
Ao Laboratório de RMN/IQ-UFRJ.

6. Referências

- FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H. Transesterification kinetics of soybean oil, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, v. 63, p. 1375-1380, 1986.
- GELBARD, G.; BRÈS, O.; VARGAS, R. M.; VIELFAURE, F.; SCHUCHARDT, U. F. ^1H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, v. 72, p. 1239-1241, 1995.
- MARINKOVIC, S. SILER; TOMASEVIC, A Transesterification of sunflower oil in situ, *Fuel*, v. 77, p. 1389-1391, 1998.
- 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. Biodiesel: A Worldwide View. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2005. (submetido a publicação)
- VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems, *Bioresource Technol.*, v. 92, p. 297-305, 2004.