

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

EFEITO DA NATUREZA E CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDOS HOMOGÊNEOS NA ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS

Luciana Camacho¹; Leonard G. Carvalho¹; Patrícia P. Britto¹; Rafael T. P. Santos¹; Donato A. G. Aranda¹

¹ Greentec (Laboratório de Tecnologia Verde)–Escola de Química–Centro de Tecnologia–
UFRJ–Cidade Universitária–CP 68542–CEP 21945-970–Rio de Janeiro–RJ–Brasil;
Telefone: (0xx21) 2562-7315–Telefone/Fax: (0xx21) 2562-7567–Email: donato@eq.ufrj.br

Resumo – Compostos classificados como biodiesel, possíveis substitutos do diesel, são obtidos pela esterificação etílica ou metílica de óleos vegetais ou gorduras animais. O biodiesel é uma alternativa ao diesel para se diminuir a emissão de gases poluentes, tais como CO₂, NO_x e SO_x. No presente trabalho foram estudados diferentes catalisadores ácidos homogêneos na reação de esterificação de ácidos graxos de palma para a produção de biodiesel. As reações ocorreram em meio anidro ou hidratado, utilizando o etanol ou o metanol. A influência do teor de catalisador no rendimento também foi investigada. Os ácidos graxos de palma são subprodutos do processo de refino do óleo de palma, possuem baixo valor agregado, podendo gerar biodiesel de baixo custo de produção. Foram realizados estudos cinéticos na presença e na ausência dos catalisadores homogêneos. O processo foi conduzido a 130°C, em reator Parr, com razão molar álcool/ácido graxo igual a 3,0. Os resultados obtidos mostraram melhores conversões para o ácido sulfúrico e o ácido metanosulfônico como catalisadores homogêneos.

Palavras-Chave: biodiesel, ácidos graxos de palma, catalisadores homogêneos

Abstract – Compounds classified as biodiesel, possible substitutes of petroleum diesel, are obtained by ethylic or methylic esterification of vegetable oils or animals fat. Biodiesel is an alternative to diesel, for reducing polluting gases emission, such as CO₂, NO_x and SO_x. At the present work, different homogeneous acid catalysts were studied in the esterification reaction with palm fatty acids to produce biodiesel. Reactions were carried on anhydrous or hydrated media, using ethanol or methanol. The influence of the catalyst content in the conversion was also investigated. Palm fatty acids are by-products from edible palm oil production, allowing a low cost biodiesel production. Kinetics studies were performed with and without the homogeneous catalysts. Experiments were performed at 130 °C, in autoclave reactor, with molar ratio (alcohol/fatty acids) of 3.0. The results showed that high conversion was achieved with methanesulfonic acid or sulfuric acid as homogenous catalysts.

Keywords: biodiesel, palm fatty acids, homogenous catalysts

1. Introdução

Os níveis de poluição estão sempre aumentando, levando a uma pressão, por parte da sociedade, de descoberta de novas fontes limpas de energia. Uma dessas fontes é o biodiesel.

De acordo com decreto presidencial, biodiesel é definido como: “combustível para motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil”.

Devido à grande diversidade de climas e à extensão de terras cultiváveis, o Brasil apresenta um grande potencial para a produção de biodiesel.

O biodiesel é um combustível limpo, do ponto de vista ambiental, uma vez que é renovável e menos poluente. Quando queimado no motor a diesel, libera 50% menos material particulado e 98% menos enxofre que o diesel de petróleo, além de ser biodegradável e atóxico (Aranda e colaboradores, 2003). Devido às propriedades físico-químicas semelhantes ao diesel de petróleo, pode ser usado diretamente em motores convencionais, necessitando de mínimas modificações para operar. Também pode ser usado puro ou em mistura, uma vez que se mistura facilmente com o diesel de petróleo, tornando-se um aditivo e não requer armazenamento especial.

O biodiesel também apresenta a vantagem social da fixação do homem no campo, uma vez que o cultivo de oleaginosas, gerando empregos, diminui a migração em massa para as grandes cidades.

Em dezembro de 2004, foi lançado pelo Governo Federal o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel. Acredita-se que este será o primeiro grande passo para que possam ser postas em prática, idéias que, ao que tudo leva a crer, trará inestimáveis melhorias para o país, em diversas áreas, como redução de poluentes, geração de empregos e melhor aproveitamento do solo.

O processo mais utilizado atualmente para produção de biodiesel é a catálise básica homogênea (Ma & Hanna, 1999), com a reação entre óleo vegetal (triglicerídeo) e álcool (metanol ou etanol), gerando biodiesel (éster) e glicerol. Podem ser utilizados catalisadores de baixo custo, e temperaturas próximas à temperatura ambiente. Entretanto, este processo tem como inconvenientes: i) a etapa de separação do glicerol é demorada e dispendiosa; ii) os óleos e gorduras utilizados devem possuir baixo teor de ácidos graxos livres (inferior a 1%), o que limita a sua utilização a óleos refinados, que são mais caros; iii) o custo associado aos óleos vegetais e gorduras utilizados é relativamente alto e constitui cerca de 80 % do custo total de produção do biodiesel (Bender, 1999).

Para a produção do biodiesel em questão foi utilizado como matéria-prima o ácido graxo de palma, cedido pela empresa AGROPALMA S.A. e conhecido também como borra ácida. O ácido graxo de palma é um sub-produto do processo de refino do óleo de palma. Na realidade, trata-se de uma mistura de ácidos orgânicos, com uma composição aproximada de ácido palmítico: 46,4%; ácido oléico: 41,2%; ácido linoleico: 11,1%, ácido láurico: 1,2% e ácido mirístico: 0,1%.

A reação escolhida foi a esterificação, ou seja, a reação dos ácidos graxos com álcool, neste caso, etanol e metanol. A reação de esterificação difere da transesterificação por partir de ácidos graxos livres, ao invés de triglicerídeos, o que a torna mais vantajosa devido à possibilidade do uso de resíduos (borra ácida) e a não formação de glicerol. Reação de esterificação é mostrada na Figura 1 abaixo:

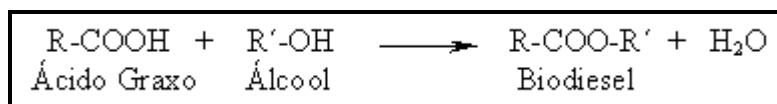


Figura 1. Reação de Esterificação.

No presente trabalho foram levantadas curvas cinéticas utilizando diferentes ácidos como catalisadores homogêneos, para a esterificação etílica e metílica, em meio anidro e hidratado, de ácidos graxos de palma. Foi estudada também a influência do teor de catalisador no rendimento da reação.

O objetivo foi otimizar condições experimentais que permitam a utilização de matérias-primas de baixo valor agregado, inclusive a utilização de álcoois hidratados, possibilitando, assim, a produção de biodiesel a um custo competitivo com o diesel de petróleo.

2. Experimental

O reator PARR 4842, utilizado nos experimentos, é do tipo autoclave, feito em aço inox, com volume útil de 600 ml e pressão máxima de trabalho de 10.000 psi. Possui tubo para retirada de amostras, bem como sistema de agitação e manta externa para aquecimento.

A mistura de ácidos graxos, resíduo da extração do óleo de palma, foi cedida pela Agropalma. O metanol e o etanol foram fornecidos pela Tedia do Brasil, com pureza mínima de 99,9%.

Foi utilizado um excesso de álcool a fim de deslocar o equilíbrio para um máximo rendimento de éster. A razão molar metanol/ácido graxo utilizada foi igual a 3.

Foram testados diferentes catalisadores homogêneos e seus resultados comparados com ensaios realizados na ausência de catalisador. A escolha dos catalisadores se deu devido às suas grandes disponibilidades e seus baixos custos. Dentre os catalisadores homogêneos utilizados estão o ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido tricloroacético ($\text{Cl}_3\text{C-COOH}$) e ácido metanosulfônico ($\text{H}_3\text{C-SO}_3\text{H}$).

A concentração dos catalisadores escolhida foi de 0,1% em relação ao reagente limitante (ácido graxo). Além disso, foi feito um estudo de variação da quantidade de catalisador (0,1 e 1% em massa, em relação ao ácido graxo) para o catalisador ácido metanosulfônico. A agitação foi constante e igual a 500 rpm. Foram utilizados, em cada experimento, 307 g de ácido graxo (de peso molecular aproximado 250 g/gmol), 149 ml de metanol ou 215 mL de etanol e a quantidade de catalisador correspondente a cada teor acima mencionado.

Para avaliar o efeito da presença de água no meio reacional, foram feitos ensaios utilizando-se etanol comercial hidratado (aproximadamente 4% de água) e metanol comercial hidratado (aproximadamente 4% de água), sem catalisador e ensaios com o catalisador ácido homogêneo ácido metanosulfônico, que apresentou melhor resultado quando feitas as reações em meio anidro.

A mistura reacional foi introduzida no reator junto com o catalisador (quando presente). O tempo de reação se iniciava quando a temperatura do reator atingia 130°C.

Em períodos determinados (5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60 minutos), foram retiradas alíquotas para análise. Também foi feito um branco, equivalente aos reagentes não-reagidos. Foi realizada a análise de índice de acidez (Santos, 2005), que indica o teor de ácidos livres. Com os valores desse índice, era possível determinar a conversão da reação.

3. Resultados

A Figura 2 representa a comparação das curvas cinéticas dos ensaios (reações com os catalisadores ácidos homogêneos descritos anteriormente e reação feita na ausência de catalisador) realizados com etanol anidro, a 130°C, na razão molar 3:1. Já a Figura 3 representa a comparação das curvas cinéticas dos ensaios (todos os catalisadores mais o ensaio sem catalisador) realizados com metanol anidro, a 130°C, na razão molar 3:1.

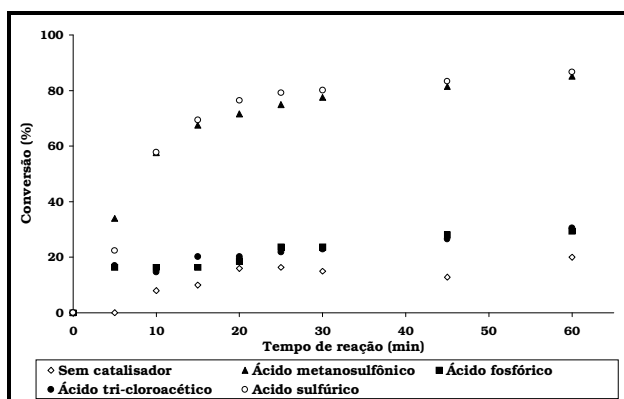


Figura 2. Curvas cinéticas dos ensaios com etanol anidro.

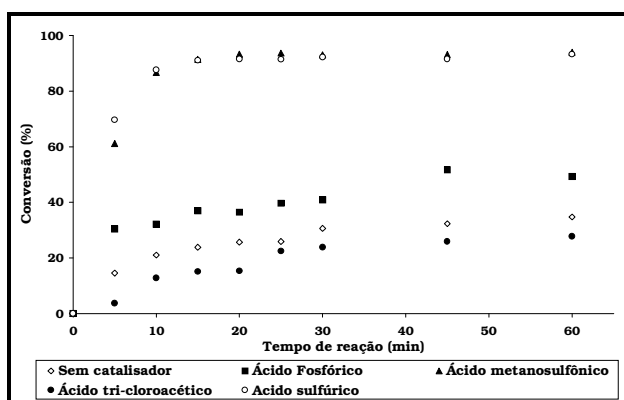


Figura 3. Curvas cinéticas dos ensaios com metanol anidro.

De acordo com os resultados mostrados acima, observa-se que as melhores conversões obtidas, tanto para as reações com etanol anidro quanto para as reações com metanol anidro, foram com os catalisadores ácido sulfúrico e ácido metanosulfônico.

Uma explicação para os rendimentos destes dois ácidos serem maiores é o fato de ambos serem praticamente anidros. O ácido fosfórico e o ácido tricloroacético, pelo contrário, não o são. O ácido fosfórico, por exemplo, apresenta cerca de 15% em peso de água. A água diminui consideravelmente o rendimento da esterificação.

O efeito negativo da água no rendimento da reação de esterificação pôde ser novamente observado nos ensaios que foram realizados com etanol e metanol hidratados. Nestes novos ensaios utilizou-se o ácido metano sulfônico como catalisador homogêneo da reação, como mostra a Figura 4 que compara as conversões, na presença e na ausência de catalisador.

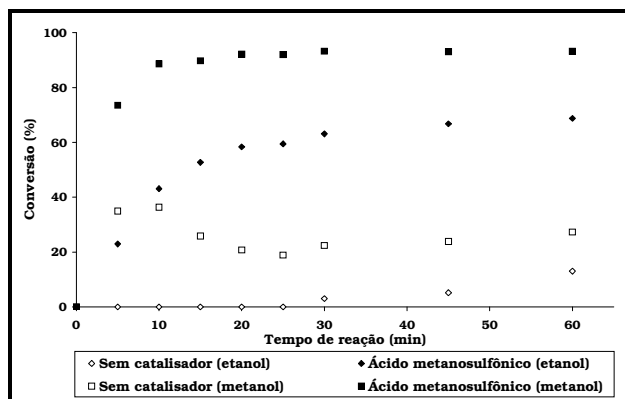


Figura 4. Curvas cinéticas dos ensaios na ausência e presença do ácido metanosulfônico, em etanol hidratado (4% de água) e metanol hidratado (4% de água).

A explicação para o efeito negativo no rendimento da reação de esterificação está baseada no equilíbrio das espécies ácidas com a carbonila presente nos ácidos graxos, que é mostrado na Figura 5 abaixo.

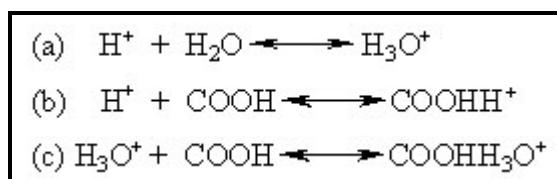


Figura 5. Reações de equilíbrio ácido-básico das espécies envolvidas na formação de biodiesel.

O equilíbrio mostrado em (a) só ocorre quando o meio é hidratado (no caso do ácido fosfórico e do ácido tricloroacético e dos álcoois hidratados). Neste caso, após o equilíbrio de (a), ocorre o mostrado em (c). Já para o meio anidro de fato, não acontece o equilíbrio mostrado em (a) e sim, o que é mostrado em (b). A espécie H_3O^+ é muito mais estável que a espécie H^+ . Por conta disso, é muito mais difícil protonar a carbonila com H_3O^+ do que com H^+ . Assim, o equilíbrio de (b) fica muito mais deslocado para a direita que o de (c). Como as espécies do lado direito das equações (b) e (c) são intermediários fundamentais para a formação dos ésteres, temos que a espécie COOHH^+ é muito mais fácil de ser formada que $\text{COOH}\text{H}_3\text{O}^+$. Dessa forma, a reação em meio anidro acaba sendo favorecida em relação ao meio hidratado (Santos, 2005).

Na Figura 6, podemos observar os resultados de conversão em função do tempo para os experimentos realizados com ácido metanosulfônico, quando foram variadas as suas concentrações no meio reacional.

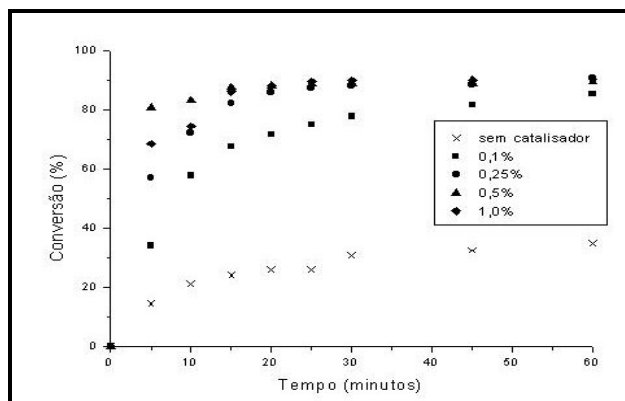


Figura 6. Gráfico de conversão contra tempo para reações com diferentes teores de ácido metanosulfônico.

Pode-se observar, a partir deste gráfico, que o uso deste catalisador resulta em uma melhora significativa no rendimento da reação. Também pode ser observado que o aumento da quantidade de catalisador não aumenta significativamente a conversão. Também deve ser ressaltado o fato de, em 30 minutos, a conversão ser praticamente igual à conversão final, podendo levar a um menor gasto energético.

Na Cinética Homogênea,

$$(-r_A) = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta = C_{A0} \cdot \frac{dX_A}{dt} \quad (\text{Eq. 1})$$

Na Equação 1 acima, $(-r_A)$ representa a taxa de reação do ácido graxo, k é a constante de velocidade, α e β são, respectivamente, as ordens de reação em relação ao ácido graxo e ao metanol, C_A e C_B são as concentrações do ácido graxo e do metanol, respectivamente, C_{A0} é a concentração molar inicial do ácido graxo, e dX_A/dt é a derivada temporal da conversão.

Os valores de dX_A/dt podem ser obtidos a partir da curva como descrita na Figura 6.

Podemos calcular, a cada instante, as concentrações molares C_A e C_B pelas Equações 2 e 3 a seguir:

$$C_A = C_{A0} \cdot (1 - X_A) \quad (\text{Eq. 2})$$

$$C_B = C_{B0} \cdot \left(\frac{C_{B0}}{C_{A0}} - \frac{b}{a} X_A \right) \quad (\text{Eq. 3})$$

Na Equação 3, a e b são os coeficientes estequiométricos do ácido graxo e do metanol, que são iguais a 1.

Foi desenvolvida, em linguagem FORTRAN, uma rotina (ESTIMA) para a obtenção simultânea dos parâmetros cinéticos k , α e β (Pinto e colaboradores, 1993). Entrando com os valores de C_A , C_B e $(-r_A)$, os dados de saída são os parâmetros que desejamos estimar.

O ESTIMA também fornece, junto com os valores dos parâmetros cinéticos, a matriz dos coeficientes de correlação. Os valores dos termos desta matriz são, em geral, superiores a 0,97, indicando uma boa proximidade entre o modelo (Eq. 1) e os dados experimentais.

Na tabela 1, temos apresentados os valores estimados dos parâmetros cinéticos.

Tabela 1: Valores dos parâmetros estimados para as reações com ácido metanosulfônico.

Teor de catalisador (%)	k	α	β
0	1,418	1,294	0,000470
0,1	1,372	1,193	0,000027
0,25	1,614	1,166	0,000100
0,5	1,237	1,403	0,000430
1	1,773	1,159	0,000200

A partir desta tabela, podemos notar que os valores de β são praticamente nulos. Este fato é condizente com a hipótese de haver excesso de metanol (o triplo em relação à quantidade estequiométrica), levando a uma aproximação de que a sua concentração, ao longo da reação, permaneça constante.

Podemos admitir, a partir dos valores da tabela, que se trata de um modelo de primeira ordem em relação ao ácido graxo e de ordem zero em relação ao metanol, uma vez que os valores de α são bem próximos entre si, e bem próximos de 1.

4. Conclusões

A partir dos resultados apresentados, podemos dizer que o uso de catalisadores é importante na reação de esterificação, uma vez que os catalisadores ácidos utilizados aumentaram significativamente o rendimento da reação, quando comparados às reações sem catalisador.

Através dos experimentos realizados neste trabalho pôde-se concluir que os melhores catalisadores ácidos homogêneos para a esterificação de ácido graxo de palma são os ácidos sulfúrico e metano sulfônico, sendo que o último ainda apresenta a vantagem de ser menos tóxico e corrosivo. A presença da água diminui o rendimento da reação devido ao deslocamento do equilíbrio das espécies ácidas presentes no meio reacional.

Também podemos concluir que foi obtido um bom ajuste dos dados experimentais ao modelo cinético.

7. Agradecimentos

Os autores agradecem à Agropalma, pela cessão da mistura de ácidos graxos utilizada nos experimentos.

8. Referências

- ARANDA, D. A. G.; ROSA, L. P.; OLIVEIRA, L. B.; COSTA, A. O.; PIMENTEIRA, C. A. P.; MATTOS, L. B. R.; HENRIQUES, R. M.; MOREIRA, J. R. Geração de Energia a partir de Resíduos do Lixo e Óleos Vegetais: Fontes Renováveis de Energia no Brasil. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2003.
- BENDER, M. Economic feasibility review for community-scale farmer cooperatives for biodiesel. *Biores. Technol.*, v. 70, p. 81-87, 1999.
- MA, F. & HANNA, A. Biodiesel production: a review. *Biores. Technol.*, v. 70, p. 1-15, 1999.
- PINTO, J. C.; MONTEIRO, J. L.; LOBÃO, M. W.; NORONHA, F. B.; SANTOS, T. J., ESTIMA: Um pacote computacional para estimação de parâmetros e planejamento de experimentos; Relatório Técnico, COPPE/UFRJ, 1993.
- R. T. P. SANTOS, Projeto de Final de Curso de Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.