

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS DE REJEITOS ÁCIDOS CATALISADA POR RESINAS DE TROCA IÔNICA PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

AUTORES:

Michele C. Reis^a, Flavio Freitas^a, Rodrigo L. Poubel^a, Regina S.V. Nascimento^a,

Rosane A. S. San Gil^a, Elizabeth R. Lachter^{*,a}

INSTITUIÇÃO:

^a Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Rio de Janeiro, Brasil
lachter@iq.ufrj.br

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as

ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS DE REJEITOS ÁCIDOS CATALISADA POR RESINAS DE TROCA IÔNICA PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Abstract

Considering our interest in the ion exchange resins as heterogeneous catalysis, in the present work we propose to investigate the biofuel production by the esterification of fatty acids (C12-C18) and high acid oil from different soapstock (soybean, palm, coconut and rice) with methanol and ethanol by acid catalysis. We use sulfonic resin Amberlyst-35 as heterogeneous acid catalysts and for comparison *p*-toluenesulfonic acid as homogeneous catalysis. The reactions were performed at atmospheric pressure, under magnetic stirring at a temperature of reflux of alcohol for 6 hours. Both heterogeneous reactions (A35) and the homogeneous reactions (*p*-toluenesulfonic acid) were performed with 5% w/w of catalyst. The molar ratio of alcohol:acid was 10:1 for the heterogeneous reactions and 5:1 for the homogeneous reactions. The final products were analyzed by ¹H NMR. The homogeneous catalyzed esterification of fatty acids with methanol and ethanol produce esters with yields superior to 90%. In the reaction with fatty acids and methanol catalyzed by A35 best results were achieved with the lauric acid and methanol (97%). Increase in hydrocarbon chain decrease the conversion and the yield for stearic acid with methanol was 90%. The maximum production of biodiesel was achieved from coconut and palm soapstocks and methanol (90%) and showed conversions very closed to the conversion obtained for their respective fatty acids.

Keywords: Sulfonic resins, soapstocks, esterification, biodiesel

Introdução

O biodiesel é um biocombustível biodegradável, atóxico, livre de enxofre e aromáticos, e com um ponto de ebulição superior ao do diesel. Além disso biodiesel aumenta a lubrificação do motor, o que prolonga sua vida útil. Outra característica importante é a redução das emissões de gases com efeito de estufa como o CO e COx e partículas como HC, sendo chamado de biocombustível ambientalmente amigável.¹

As resinas sulfônicas à base de estireno e/ou divinilbenzeno são os catalisadores poliméricos mais utilizados em laboratório e na indústria química.² A atividade do catalisador polimérico é influenciada pelas características da resina e pelo teor de grupos sulfônicos incorporados. Nosso Grupo tem investido esforços na síntese e avaliação desses catalisadores poliméricos em reações de interesse industrial como reações de alquilação e transesterificação de óleos vegetais.^{3,4} A reação de esterificação de ácidos carboxílicos com álcoois representa uma categoria bem conhecida de reações em fase líquida de considerável interesse industrial, devido à grande importância prática dos ésteres orgânicos. A esterificação por catálise ácida de ácidos graxos de cadeia hidrocarbônica longa tem sido explorada já que ésteres de cadeia hidrocarbônica longa podem ser usados como biocombustíveis, denominados “biodiesel metílico” ou “biodiesel etílico”, em função do álcool utilizado.⁵ A reação de esterificação é geralmente catalisada por ácidos e o mais comumente usado é o ácido sulfúrico.⁵ Entretanto, o uso de tais catalisadores cria problemas ambientais (efluentes prejudiciais ao ambiente, corrosão, dificuldade de reciclagem do catalisador) ou problemas químicos (reações secundárias). Consequentemente, o uso dos catalisadores sólidos ácidos tem vantagens como: a fácil separação do meio, ausência de problemas de corrosão, redução do número de etapas de purificação dos produtos, possibilidade de serem reutilizados e viabilizar da produção do biocombustível por processo contínuo com reatores de leito fixo.^{5,6} Os catalisadores heterogêneos ácidos que promovam simultaneamente as

reações de transesterificação de triglicerídeos e de esterificação dos ácidos graxos livres são substitutos promissores dos catalisadores homogêneos básicos. Na esterificação de ácidos graxos catalisada por sólidos ácidos podem ser citados o uso de zeólitas,⁷ catalisadores à base de zircônia.⁷ Entretanto, esses catalisadores apresentam baixa densidade de sítios ácidos efetivos e não atingem um desempenho adequado em reações catalisadas por ácidos. Catalisadores poliméricos, como resinas de troca iônica, também são citados como catalisadores promissores para esse tipo de reação.^{8,9} Resultados recentes de nosso Grupo de Pesquisa evidenciaram que a transesterificação de óleos vegetais pode ser conduzida na presença de resinas comerciais.^{10,4,11} A esterificação direta é uma reação reversível. Por esse motivo, para que o produto desejado seja obtido em alto rendimento é necessário o uso de um excesso de álcool ou de ácido carboxílico (Figura 1).

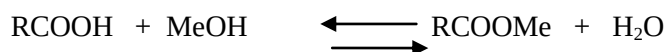


Figura 1 - Reação de esterificação.

Este trabalho teve como objetivo a avaliação de resinas sulfônicas, em reações de esterificação de ácidos graxos para a obtenção de um processo alternativo ecologicamente correto para a produção de biodiesel, onde foram utilizados diferentes rejeitos de ácidos graxos (borra de óleo de soja, coco, palma e arroz), diferentes ácidos graxos (palmítico, oléico, esteárico e láurico), assim como diferentes álcoois (metílico, etílico). Foi utilizada uma resina sulfônica comercial macroporosa (resina Amberlyst 35).

Metodologia

O catalisador sulfônico comercial, a resina Amberlyst 35 (A35) foi gentilmente cedida pela Rohm & Haas. Todos os catalisadores, antes de serem empregados nas reações de esterificação, foram secos a 105°C por 24 h. Os ácidos graxos láurico, palmítico, oléico, esteárico (VETEC) e os álcoois metílico e etílico (Tedia) foram usados como recebidos. Os rejeitos de ácidos graxos (Coco, Palma, Arroz e Soja) foram gentilmente cedidos pela Miracema –NUDEX.

Em um balão de três bocas, equipado com condensador de refluxo, foi adicionada a mistura de ácido graxo (ácido láurico, palmítico ou oléico) e o catalisador (resina sulfônica A35). Ao atingir a temperatura desejada, foi adicionado o álcool. As reações foram realizadas à temperatura de refluxo do álcool, sob agitação magnética, por 6 horas. Foram retiradas alíquotas em intervalos de tempo pré-determinados. Posteriormente foram submetidas à extração com hexano/água e analisadas por RMN de ¹H conforme descrito na literatura¹². A separação dos ésteres metílicos proveniente da esterificação foi realizada separando-se a resina por decantação e transferindo-se a mistura reacional para um funil de separação, ao qual foram adicionados água e hexano. Após a separação da fase orgânica, foi feita lavagem com água para remoção do metanol e retirada do solvente em rota-evaporador. Não houve necessidade de neutralização, pois foi utilizado catalisador heterogêneo. Posteriormente a fase orgânica foi tratada com sulfato de magnésio anidro (dessecante), filtrada e analisada por RMN de ¹H. A relação álcool/ácido foi de 10:1 e a quantidade de catalisador foi de 5% (p/p, em relação ao ácido).

Resultados e Discussão

As propriedades físicas da resina utilizada neste trabalho estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades físicas da resina sulfônica comercial Amberlyst 35 (A35).

Amostra	Área Específica (m ² /g)	Cap. Troca (mmolSO ₃ H/g)
A35 ^a	35	5,0

a - Dados fornecidos pelo fabricante

Os rejeitos ácidos foram caracterizados por espectrometria na região do infravermelho e apresentaram as bandas características de ácidos carboxílicos. Podemos destacar o estiramento do grupo C=O de grupo carboxila de ácido a 1705cm⁻¹.

As reações de esterificação dos ácidos láurico, palmítico, oléico e esteárico, assim como com os rejeitos ácidos dos óleos de palma, soja, coco e arroz, foram realizadas utilizando-se o álcool metílico e etílico. As mesmas foram conduzidas a 60°C e 90°C, respectivamente, onde foram empregadas relação molar álcool /ácido de 10/1 e 5% (p/p) de catalisador em relação ao ácido e aos rejeitos. As reações em meio homogêneo com os ácidos graxos foram conduzidas na presença de ácido p-toluenossulfônico para fins de comparação. Na catálise homogênea utilizou-se 5% (p/p em relação à massa de ácido) de catalisador e relação molar álcool /ácido, 5/1 conforme descrito na literatura (13). Em todos os casos o tempo de reação foi de 6 horas. Os resultados das reações heterogêneas estão apresentados nas figuras 2, 3, 4, 5 e 6. Os resultados das reações homogêneas estão apresentados na figura 7.

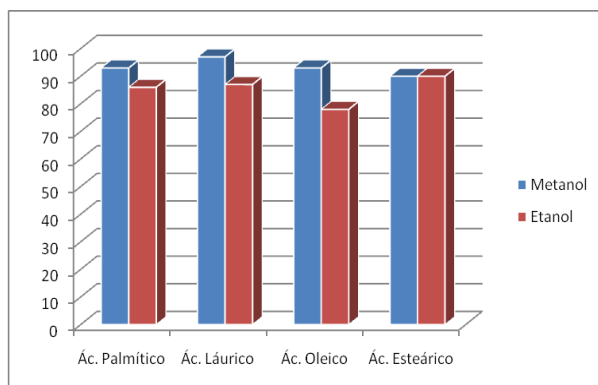


Figura 2: Esterificação heterogênea dos ácidos graxos.

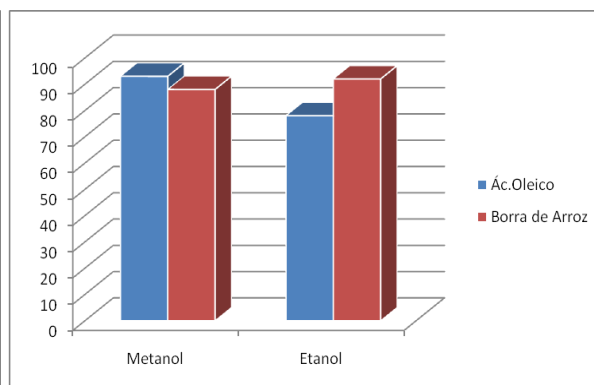


Figura 3: Esterificação heterogênea do ácido oléico e da borra de arroz.

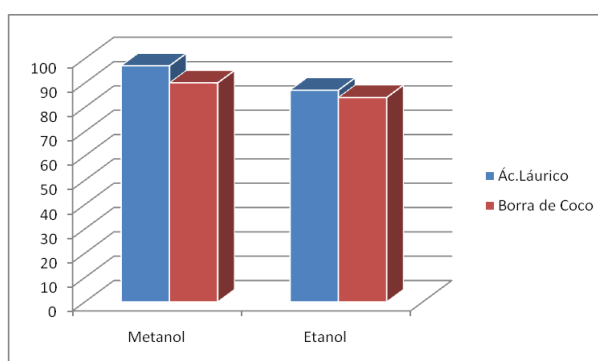


Figura 4: Esterificação heterogênea do ácido láurico e da borra de coco.

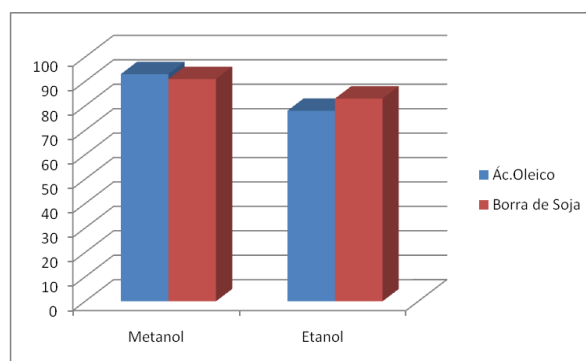


Figura 5: Esterificação heterogênea do ácido oléico e da borra de soja.

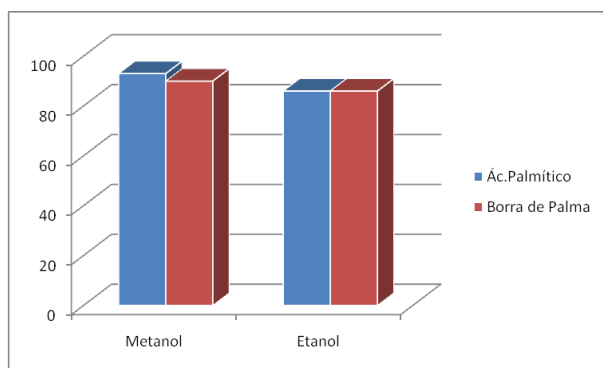


Figura 6: Esterificação heterogênea do ácido palmítico e da borra de palma.

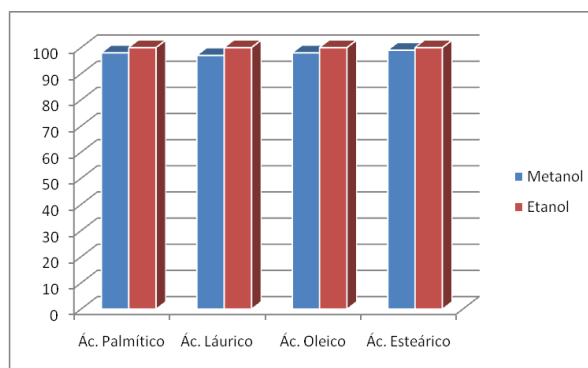


Figura 7: Esterificação homogênea dos ácidos graxos.

Observa-se na figura 2 que foram obtidos percentuais elevados de biodiesel etílico para todos os ácidos utilizados.

Nas figuras 3, 4, 5 e 6 onde foram feitas as comparações dos percentuais de biodiesel obtidos pelas esterificações dos ácidos graxos e das suas respectivas borras, foi observado que para todas as borras foram obtidos elevados percentuais de biodiesel.

A figura 7 apresenta os elevados percentuais de biodiesel (próximos de 100%) obtidos nas esterificações homogêneas onde foi utilizado o álcool etílico, mostrando novamente a eficiência desse álcool nesse tipo de reação.

Conclusões

A utilização do etanol na reação de esterificação produziu biodiesel etílico em rendimento comparável ao de biodiesel metílico para as reações heterogêneas. Para as reações homogêneas mostrou ser um agente ainda mais eficiente, considerando-se que foram obtidos rendimentos próximos a 100%, superiores aos apresentados quando foi utilizado álcool metílico.

Todos os rejeitos ácidos de óleos utilizados apresentaram rendimentos elevados de biodiesel, mostrando que os mesmos podem ser utilizados como matéria-prima barata para as reações de esterificação em substituição aos ácidos graxos de valor mais elevado.

Os resultados mostraram que a resina sulfônica Amberlyst 35 produziu biodiesel metílico e etílico com conversão elevada para os ácidos oléico, palmítico, estearico e láurico assim como para os rejeitos ácidos dos óleos de palma, arroz, coco e soja, sendo um catalisador promissor para a esterificação heterogênea.

Agradecimentos

Os autores agradecem à ANP, CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. Park, J.Y.; Wang, Z.M.; Kim, D.K.; Lee, J.S. *Renewable Energy* **2010**, 35, 614-618.
2. S.D. Alexandratos *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48.
3. F.M.B. Coutinho; M.L. Aponte; C.C.R. Barbosa; V.G. Costa; E.R. Lachter; D. Tabak *Polímeros, Ciência e Tecnologia* **2003**, 13, 141.
4. S.M. de Rezende; M. C. Reis; M. G. Reid; P. L. Silva Jr.; F.M.B. Coutinho; R. A.S. San Gil; E.R. Lachter *Appl. Catal., A* **2008**, 349, 198.

5. Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D.E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D.A.; Goodwin Jr, J.C.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 5353.
6. J.Ni; F.C. Meunier *Appl. Catal., A* **2007**, *333*, 122.
7. A. A. Kiss; A.C. Dimian; G. Rotemberg *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 75.
8. M.A. Hamer; Q.Sun; *Appl. Catal., A* **2001**, *221*, 45.
9. C.S. Caetano; L. Guerreiro; I.M. Fonseca; A.M. Ramos; J. Vital; J.E. Catanheiro *Appl. Catal., A* **2009**, *359*, 41.
10. S.M. de Rezende; F.M.B. Coutinho; B.G. Soares; S. C. M. dos Reis; M.G. Reid; E.R. Lachter; R.S.V. Nascimento *Polímeros Ciência e Tecnologia* **2005**, *15*, 186.
11. Reis, S. C. M. dos; Lachter, E. R.; Nascimento, R. S. V.; Rodrigues, J. A.; Reid, M. G.; *J.Am.Oil Chem.Soc.* **2005**, *82*, 661.
12. M.C. Reis, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, **2008**.