



TÍTULO DO TRABALHO:

Produção e otimização de biodiesel etílico utilizando montmorilonita modificada como catalisador

AUTORES:

Paulo Ricardo Schizaki dos Santos¹, Fernando Wypych², Fernando Augusto Pedersen Voll³, Marcos Lúcio Corazza³

INSTITUIÇÃO:

¹Bolsista PRH-24 ANP, paulo.schizaki.santos@gmail.com, Departamento de Engenharia Química, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, ²Departamento de Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, ³Departamento de Engenharia Química, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. 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 opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 8º PDPETRO.

PRODUÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO UTILIZANDO MONTMORILONITA MODIFICADA COMO CATALISADOR

Abstract

Most of the biodiesel that is currently made uses soybean oil, methanol, and an alkaline catalyst. However, in this production route, especially attention must be paid on the quality of the raw materials. A satisfactory conversion is obtained when both the amount of water and free fatty acids (FFA) in the oil are low, because they may react with the catalyst and form soaps, decreasing the conversion to esters. The water may hydrolyze the triglycerides turning the system richer in FFA. Therefore, the biodiesel production through conventional route using oils of lower quality (those rich in FFA, e.g. waste cooking oils, microalgae, palm, etc) can be very difficult. The raw materials corresponds to the costly of the biodiesel production chain. Therefore, the use of acid oils can be an important point to the economic viability of the production of biodiesel. In this context, the main objective of this work was to assess the use of modified clay mineral montmorillonite as heterogeneous catalyst to promote the production of ethylic biodiesel through the esterification of FFA, in this work represented by lauric acid. The clays are thermically and mechanically stable, the fact that they have adsorptive and catalytic properties, which can be influenced by acid activation process, which increase both the surface area and porosity. The work has been divided in synthesis of the catalyst and study of the variables temperature (T), ethanol:fatty acid molar ratio (RM) and the amount of the catalyst in relation to the fatty acid mass (CAT), which were systematically varied to reveal the best condition to obtain the esters. These variables were evaluated in two levels: T (140 and 180 °C), RM (6:1 and 12:1) and CAT (2 and 10%) with three replicates at the central point. At the best condition, the kinetics of esterification were obtained in three temperatures: 140, 160 and 180 °C. The most significant factor was the temperature, although its effect decreases when the catalyst is used. Furthermore, the catalyst keeps its activity after four cycles of use. The results showed that the use of the montmorillonite STx1-b activated is a promising alternative to obtain biodiesel from acid oils.

Introdução

Mesmo apresentando algumas vantagens técnicas e ambientais, o biodiesel ainda possui um inconveniente, que é o preço superior ao diesel derivado de petróleo, geralmente em torno de 10% a 50% (LEUNG e GUO, 2006). Ainda assim, o uso desses biocombustíveis representa uma fonte de energia estratégica para países que não possuem reservas de petróleo, tanto que muitos governos determinaram que a produção de biodiesel fosse subsidiada não somente com o objetivo de minimizar os impactos ambientais, mas também a dependência no fornecimento de petróleo de países politicamente instáveis (SANTACESARIA *et al.*, 2012).

Industrialmente, a rota mais frequente para a produção de biodiesel é através da transesterificação dos triglicerídeos contidos nos óleos vegetais, em meio básico, geralmente utilizando hidróxidos de sódio ou potássio para geração *in situ* dos alcóxidos correspondentes, que são os catalisadores da reação (LEUNG *et al.*, 2010). Em termos energéticos, a reação de transesterificação é vantajosa, pois se completa em condições brandas, ou seja, em pressão atmosférica, temperatura de aproximadamente 60 a 70 °C e com um excesso de álcool, comumente na razão molar 6:1 (álcool:triglicerídeo) (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000). Todavia, nesta rota de produção, deve-se ter especial atenção na qualidade da matéria prima utilizada; esta deve ser rigorosamente selecionada. O fator decisivo para uma conversão satisfatória é a quantidade de água e de ácidos graxos livres no óleo; estes reagem com o catalisador básico e formam sabões, que são

prejudiciais ao sistema, diminuindo a conversão em ésteres, além de dificultar a separação destes da fase glicérol. E como há o consumo de catalisador, é necessária a sua reposição para a continuidade do processo, elevando os custos. A água pode provocar a hidrólise dos triglicerídeos, gerando mais ácidos graxos livres no sistema (LOTTERO *et al.*, 2005; LEUNG *et al.*, 2010).

O valor máximo aceitável de ácidos graxos livres em processos de catálise alcalina é de 2,5%, em massa. Portanto o emprego dessa rota de produção requer uma matéria-prima refinada, a qual possui um preço superior. Caso o óleo tenha um teor acima, recomenda-se realizar uma etapa de pré-tratamento antes da transesterificação para adequar suas propriedades às condições da reação (LEUNG *et al.*, 2009). Uma vez que custo com matéria prima representa aproximadamente 60% a 80% do total da produção de biodiesel, logo, a escolha por uma fonte adequada é de extrema importância (SINGH e SINGH, 2010).

Nesse contexto, o uso de catalisadores heterogêneos apresenta grande potencial para contornar os problemas técnicos relacionados à catálise alcalina homogênea, tornando, do ponto de vista econômico, o biodiesel mais competitivo frente ao diesel derivado de petróleo, visto que esses catalisadores são úteis para a produção de biodiesel a partir de matérias primas com alto teor de ácidos graxos livres, os quais, na presença de álcool, são esterificados (KULKARNI *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2006).

Além de não apresentar restrição quanto à acidez da matéria-prima, outra vantagem de se utilizar catalisadores heterogêneos é a facilidade de sua separação dos produtos, a qual pode ser realizada através de uma etapa de filtração, reduzindo a etapa de lavagem (LEUNG *et al.*, 2010).

Entre as opções de catalisadores heterogêneos estão os argilominerais, os quais estão sendo largamente estudados por causa da sua potencial aplicação em diversas áreas (KORICHI *et al.*, 2009). No contexto de produção de biodiesel, os argilominerais têm recebido atenção devido a inúmeros fatores como: ampla disponibilidade; fácil recuperação do meio reacional, bem como a possibilidade de reuso; alta seletividade e estabilidade térmica (NEJI *et al.*, 2011; ZATTA *et al.*, 2012).

A montmorilonita é um argilomineral do tipo 2:1 (uma camada octaédrica intercalada por duas tetraédricas), e que pertence ao grupo das esmectitas dioctaédricas. A sua composição química e a fórmula da célula unitária teórica é $(Al_{3,33}Mg_{0,67})Si_8O_{20}(OH)_4.M^{+1}_{0,67}$, onde M^{+1} é um cátion monovalente (ZATTA, 2013).

Na FIGURA 1 é apresentado um esquema de uma lamela de um argilominal do tipo 2:1, grupo ao qual pertencem as montmorilonitas.

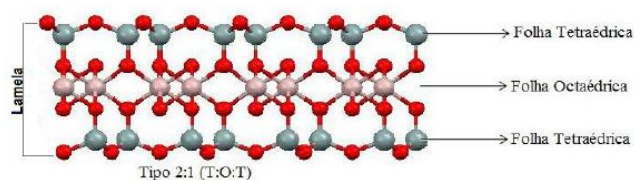


FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DAS LAMELAS DE UM ARGILOMINERAL 2:1.

FONTE: ZATTA (2013).

Esse tipo de argilomineral é altamente valioso devido a suas propriedades adsorptivas e catalíticas, resultante da sua grande área superficial e acidez (CHRISTIDIS *et al.*, 1997). Essas propriedades podem ser potencializadas através do processo de ativação ácida, que provoca alterações na estrutura do argilomineral, bem como o incremento da área superficial, na porosidade e no número de sítios ácidos (CHRISTIDIS *et al.*, 1997; PANDA *et al.*, 2010). A extensão dessas modificações depende da força e concentração da solução ácida, do tempo da reação e da temperatura (CHRISTIDIS *et al.*, 1997).

Neste sentido, este trabalho tem como objetivo avaliar o uso do argilomineral montmorilonita, modificado pelo processo de ativação ácida com ácido fosfórico, como catalisador heterogêneo para a aplicação e o desenvolvimento de um processo para a síntese de biodiesel etílico a partir da esterificação dos ácidos graxos contidos em uma matriz ácida (óleo ácido), representada pelo ácido láurico.

Metodologia

Para a síntese do catalisador foram utilizadas, na forma de padrão, amostras de montmorilonita STx1-b de fórmula química $(\text{Ca}_{0,27}\text{Na}_{0,04}\text{K}_{0,01})[\text{Al}_{2,41}\text{Fe(III)}_{0,09}\text{Mg}_{0,71}\text{Ti}_{0,03}][\text{Si}_{8,00}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, originada de Gonzales County, Texas e fornecidas pela Clay Minerals Society. A ativação foi conduzida em um balão de fundo redondo acoplado a um condensador de refluxo. O argilomineral, na forma de pós finos, foi misturado à solução ácida de ácido fosfórico (Vetec – 85%) 0,5 mol/L na proporção 1:4 (massa de sólido : volume da solução). O sistema foi submetido à agitação vigorosa na temperatura de 100 °C durante 2 horas. As amostras foram lavadas até o pH do sistema se aproximar de 7. Em seguida foram secas em estufa a 110 °C durante 24 horas.

As reações de esterificação do ácido láurico ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$, $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich) com o álcool etílico absoluto (99,8%, Neon) foram realizadas reator Parr (modelo 4848), o qual consiste em um vaso de aço inox de 50 mL de capacidade. O equipamento dispõe de um sistema de aquecimento realizado por uma camisa elétrica; além de um sistema de agitação mecânica. A pressão interna do reator corresponde à pressão de vapor do etanol na temperatura de cada reação. Somente a partir do momento em que o sistema atinge a temperatura desejada inicia-se a contagem do tempo de reação. O tempo, com exceção dos pontos das cinéticas, e a velocidade de agitação de todas as reações foi fixado em 2 horas e 500 rpm, respectivamente.

Depois de completada cada reação, separou-se o catalisador por filtração e o excesso de álcool foi recuperado por rota-evaporação (450 mmHg, 60 °C, 100 rpm e 30 minutos). Com a finalidade de verificar a capacidade de manutenção da atividade do catalisador após a reutilização, o material filtrado foi lavado três vezes com acetona (J.T. Baker - 99,7%), centrifugado e seco em estufa a 110 °C durante 24 horas.

Com o propósito de avaliar a influência dos fatores temperatura (T), razão molar álcool:ácido graxo (RM) e concentração de catalisador (CAT), correspondente ao percentual em relação à massa de ácido graxo (CAT), foram realizados dois planejamentos fatoriais, o primeiro apenas avaliando a temperatura e a razão molar (2^2); no segundo também foi avaliado a influência do catalisador na conversão (2^3). As variáveis foram avaliadas em dois níveis (T = 140 e 180 °C; RM = 6:1 e 12:1; CAT = 2 e 10%) com triplicata no ponto central, uma vez que não foram realizadas reproduções de experimento das reações e o desvio obtido pela triplicata da determinação desta medida foi assumido como desvio apresentado na determinação da acidez para todas as reações, as quais foram determinadas através do método Ca-5a-40 American Oil Chemistry's Society (AOCS, 2002).

O significado estatístico das variáveis e de suas interações foi avaliado pela análise de variância (ANOVA), calculando-se todos os efeitos, em um nível de confiança de 95% com o auxílio do software Statistica®.

Para a obtenção dos dados cinéticos, as reações foram conduzidas nos tempos de 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120 e 240 minutos e cada ponto corresponde a um experimento independente (experimento destrutivo), uma vez que o procedimento de retirada de várias alíquotas reduziria significativamente o meio reacional. As condições das reações foram fixadas na velocidade de agitação de 500 rpm, razão molar 6:1 e concentração de 10% de catalisador. As temperaturas avaliadas foram de 140, 160 e 180 °C.

Resultados e Discussão

Os resultados das conversões das reações sem a presença de catalisador estão apresentados na TABELA 1.

TABELA 1- CONVERSÃO DAS REAÇÕES NÃO CATALÍTICAS.

Ensaio	Condições Experimentais			Resultados (Titulação)	
	T	RM	CAT	Acidez (%)	Conversão (%)
Branco 1	140	6:1	0	63,00 ± 1,99	37
Branco 2	180	6:1	0	27,17 ± 1,81	72,83
Branco 3	160	9:1	0	39,48 ± 0,89	60,52
Branco 4	140	12:1	0	71,75 ± 1,81	28,25
Branco 5	180	12:1	0	28,19 ± 0,41	71,81

Analisando-se os resultados das reações de esterificação etílica do ácido láurico, observa-se efeito positivo na temperatura (39,69 p.p.) e na interação desta com a razão molar (3,83 p.p.). Portanto, há contribuição positiva na conversão quando ocorre o aumento destas. Já a razão molar apresentou efeito negativo (-4,86 p.p.), ou seja, ocorre a diminuição da conversão ao se aumentar esse fator isoladamente.

Dentre as variáveis e a interação investigadas, a temperatura apresenta uma contribuição praticamente unânime na conversão, de 97,20%.

Uma vez que o valor calculado para “p” é menor que 0,05 (nível de significância), há uma relação estatística entre a resposta (conversão) e as variáveis selecionadas (T, RM e TxRM) em um nível de confiança de 95%. Portanto, todos os fatores, assim como a interação avaliada são significativos. Confirmou-se que a temperatura é o elemento mais expressivo, já que possui o menor valor de “p”, que é muito inferior a 0,05.

Para os sistemas catalíticos as conversões obtidas experimentalmente, bem como o ganho de conversão em relação aos brancos obtidos nas mesmas condições de temperatura e razão molar estão representadas na TABELA 2.

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

TABELA 2 - CONVERSÕES DAS REAÇÕES CATALISADAS PELA MONTMORILONITA STX1-B ATIVADA.

Ensaio	Condições Experimentais			Resultados (Titulação)		
	T	RM	CAT	Acidez (%)	Conversão (%)	Ganho de conversão
Reação 1	140 (-)	6:1 (-)	2 (-)	59,06 ± 1,93	40,94	3,94
Reação 2	180 (+)	6:1(-)	2 (-)	23,31 ± 0,44	76,69	3,86
Reação 3	140 (-)	12:1 (+)	2 (-)	70,09 ± 0,50	29,91	1,66
Reação 4	180 (+)	12:1 (+)	2 (-)	24,95 ± 1,40	75,05	3,24
Reação 5	140 (-)	6:1 (-)	10 (+)	46,32 ± 0,18	53,68	16,68
Reação 6	180 (+)	6:1 (-)	10 (+)	11,68 ± 0,20	88,32	15,49
Reação 7	140 (-)	12:1 (+)	10 (+)	52,44 ± 0,56	47,56	19,31
Reação 8	180 (+)	12:1 (+)	10 (+)	11,56 ± 0,67	88,44	16,63
Reação 9	160 (0)	9:1 (0)	6 (0)	29,83 ± 1,90	70,17	9,65
Reação 10	160 (0)	9:1 (0)	6 (0)	33,44 ± 1,01	66,56	6,04
Reação 11	160 (0)	9:1 (0)	6 (0)	30,50 ± 1,12	69,5	8,97

Destaca-se o ganho em conversão para os sistemas aonde se utilizaram maiores quantidades de catalisador, com acréscimos de até 19,31% em relação ao mesmo sistema (Reação 7). Analisando-se os resultados das reações catalisadas pelo argilomineral, observou-se efeito positivo na temperatura e na concentração de catalisador, de 39,10 p.p. e 13,85 p.p., respectivamente. São positivos também os efeitos de segunda ordem TxRM (3,90 p.p.) e RMxCAT (1,67 p.p.). O efeito da razão molar, o efeito de segunda ordem TxCAT e o de terceira ordem TxRMxCAT são negativos, de -4,67 p.p., -1,34 p.p. e -0,79 p.p., respectivamente. Portanto, há contribuição positiva na conversão quando ocorre o aumento da temperatura e da concentração de catalisador isoladamente, assim como das interações TxRM e RMxCAT. Para a razão molar e demais interações, o comportamento é inverso.

Dentre as variáveis e as interações investigadas, a temperatura ainda é dominante no resultado da conversão, com uma contribuição de 86,61%. A presença de catalisador nesses sistemas subtrai o efeito da temperatura, com uma contribuição de 10,87%. Portanto, agrega-se um ganho energético aos sistemas. A razão molar contribui com apenas 1,23% na conversão, enquanto que todas as interações com menos de 1% cada.

Para todas as variáveis e interações, o valor calculado para “p” é menor que 0,05, então há uma relação estatística entre a elas e a resposta (conversão) em um nível de confiança de 95%. Dessa forma, todos os fatores e interações avaliados são significativos.

O desvio padrão da triplicata do ponto central é de 1,92, então se assume o valor como erro de todas as medidas.

As cinéticas foram obtidas fixando-se as razões molares em 6:1 e concentração de catalisador em 10%. Também foi avaliada a cinética da esterificação catalisada pela montmorilonita in natura, na temperatura de 180 °C e nas mesmas condições de razão molar e concentração de catalisador.

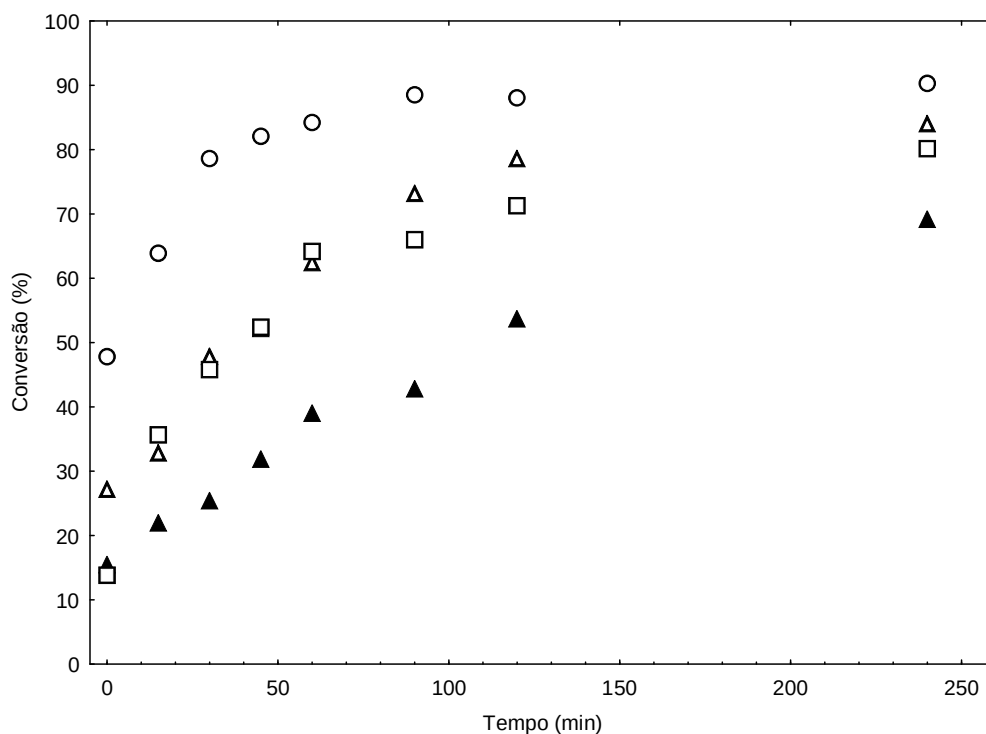


FIGURA 2 - CINÉTICAS OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE NAS TEMPERATURAS DE 140 °C (▲), 160 °C (△), 180 °C (○) E EM 180 °C (□) CATALISADA PELA MONTMORILONITA *IN NATURA*.

A conversão do ácido láurico em laurato de etila é fortemente influenciada pela temperatura; em condições fixas, observam-se incrementos significativos nas conversões ao se aumentar a temperatura. Em 180 °C a condição de equilíbrio é atingida em menos de 2 horas de reação. Verificou-se grande influencia do processo de ativação ácida do argilomineral na catálise, uma vez que as conversões são significativamente menores quando se utiliza a montmorilonita *in natura*, principalmente em tempos inferiores de reação.

A estabilidade e manutenção da atividade catalítica da montmorilonita ativada foram avaliadas em quatro ciclos consecutivos de reação, nas mesmas condições (T= 180 °C, RM = 6:1, CAT = 10% e 2 horas de reação). As conversões estão apresentadas na FIGURA 3.

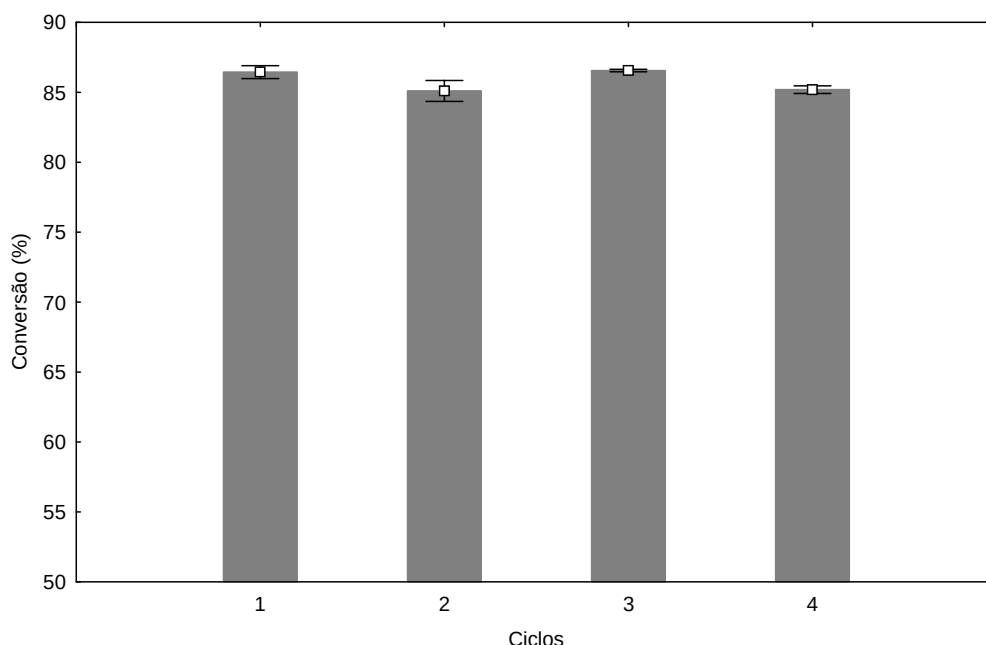


FIGURA 3 - ATIVIDADE CATALÍTICA DO ARGILOMINERAL ATIVADO EM QUATRO CICLOS CONSECUTIVOS DE USO.

Mesmo após 4 reações consecutivas, catalisador mantém a sua atividade, apresentando comportamento semelhante ao observado na literatura (ZATTA, 2013). Portanto, a montmorilonita STx1-b ativada por ácido fosfórico evidencia características desejáveis para o emprego na produção de biodiesel a partir de matérias-primas graxas como estabilidade térmica, mecânica e resistência à desativação.

Conclusões

Foi avaliada a influência dos parâmetros temperatura, razão molar e concentração de catalisador na conversão em ésteres de um sistema que representa a produção de biodiesel etílico a partir de óleos com alto teor de acidez. Essa reação de esterificação é fortemente influenciada pela temperatura, porém ao se utilizar o argilomineral montmorilonita modificado por ativação ácida, essa dependência se tornou menor. Todas as variáveis envolvidas, bem como suas interações têm significado estatístico, constatado pela ANOVA. As cinéticas obtidas nas condições fixadas de razão molar 6:1 e 10% de catalisador demonstram a influência da temperatura e do processo de ativação ácida nas conversões. O catalisador, mesmo após 4 usos consecutivos, mostrou-se ativo, termicamente e mecanicamente estável, portanto o seu uso pode ser considerado para a produção de biodiesel etílico a partir de óleos ácido.

Agradecimentos

Ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química (PPGEQ), UFPR e o apoio financeiro da ANP, PRH-ANP/MME/MCT (PRH-24), CAPES e CNPq.

Referências Bibliográficas

CHRISTIDIS, G. E.; SCOTT, P. W.; DUNHAM, A. C. Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegen, Greece. *Applied Clay Science*, v. 12, p. 329-347, 1997.

KORICHI, S.; ELIAS, A.; MEFTI, A. Characterization of smectite after acid activation with microwave radiation. *Applied Clay Science*, v. 42, p. 432-438, 2009.

KULKARNI, M. G. GOPINATH, R., MEHER, L. C., DALAI, A. K. Solid Acid catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification. *Green Chemistry*, v. 8, p. 1056-1062, 2006.

LEUNG, D. Y. C.; GUO, Y. Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production. *Fuel Process Technology*, v. 87, p. 883-890, 2006.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, v. 87, p. 1083-1095, 2010.

LOTERO, E; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN, J. G. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, p. 5353-5363, 2005.

NEJI, S. B.; TRABELSI, M.; FRIKHA, M. H. Esterification of fatty acid over Tunisian acid actived clay: kinetic study. *Journal of Oleo Science*, v. 60, p. 293-299, 2011.

Official methods and recommended practices of the American Oil Chemist's Society, AOCS Press, Champaign, 2002.

PANDA, A. K.; MISHRA, B. G.; MISHRA, D. K.; SINGH, R. K. Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 363, p. 98-104, 2010.

SANTACESARIA, E.; VICENTE, G. M.; DI SERIO, M., TESSER, R. Main technologies in biodiesel production: state of the art and future challenges. *Catalysis Today*, v. 195, p. 2-13, 2012.

SINGH, S. P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, p. 200-216, 2010.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 4, p. 111-133, 2000.

WANG, Y. D.; AL-SHEMMERI, T.; EAMES, P.; MCMULLAN, J.; HEWITT, N.; HUANG, Y.; REZVANI, S. An experimental investigation of the performance and gaseous exhaust emissions of a diesel engine using blends of a vegetable oil. *Applied Thermal Engineering*, v. 26, p. 1684-1691, 2006.

ZATTA, L.; NEPEL, A.; BARISON, A.; WYPYCH, F. Montmorilonita modificada como catalisador heterogêneo em reações de esterificação (m)etílica do ácido láurico. *Química Nova*, v. 35, p. 1711-1718, 2012.

ZATTA, L. Argilominerais modificados como catalisadores para reações de esterificação de ácido graxos. DQ/PPGQ/UFPR, Tese de doutorado, 2013.