

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de **P&D** em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ANÁLISE DA EFICÊNCIA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL DE CANOLA
VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA

AUTORES:

Adriana Carla de Oliveira Lopes; Fabiane Caxico de Abreu Galdino

INSTITUIÇÃO:

Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas

ANÁLISE DA EFICÊNCIA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL DE CANOLA VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA

Abstract

The Interest in fuels from renewable sources has years, mainly due to the political-economic instability of the international Market mainly due to the urgent need to reduce emissions gases from the combustion of non-renewable sources. Among biofuels, biodiesel has characteristics and potential to partially or fully replace diesel derived from petroleum. Canola, in turn, represents a kind of high oil content, low sulfur content and reduced aromatic content, represents a renewable product with less impact to the environment. The use of heterogeneous catalysts minimizes the problems caused by homogeneous catalysis, such as the production of effluents generated in the process of biodiesel and the loss of the catalyst. In view of this, this research has its interest study of the efficiency of the biodiesel production process of Canola via heterogeneous catalysis using as metallic nickel catalyst. The nickel metal catalyst was chlorine-soda industry, because the same would be discarded by the industry. With experiments were carried out, the products were evaluated mainly for the degree of calculated by gas chromatographic analysis. The experiments of production of canola biodiesel were carried out on bench scale. The reaction of transesterification was performed according to the methodology of Lopes (2008). Being this a reaction chemistry between triglycerides and an alcohol, in the present study ethanol was the alcohol used. During the experiments, the influence of the following process variables reaction yield of canola biodiesel: reaction temperature (30-70 °C) and concentration of the Nickel Metal catalyst (5-10% by mass). After the end of the experiments, it was found that the catalyst concentration and the reaction temperature influence the biodiesel yield. The highest yield was 68% with a 5% catalyst and a process temperature of 70 ° C. It was also found that the Process is very economical since there are no expenses with the purification of biodiesel and the Catalyst could be readily recovered which does not occur in homogeneous catalysis.

Introdução

Os óleos vegetais e resíduos gordurosos são constituídos, essencialmente, por triglicerídeos, e são oriundos dos processos de extração de oleaginosas e de atividades domésticas, comerciais e industriais de processamento dos alimentos. Entretanto, de acordo com as atividades implementadas, existe uma grande variedade de resíduos gordurosos, com destaque para aqueles provenientes de fritura de alimentos, dos processos dessas indústrias, de frigoríficos e das caixas de gordura (PERIN et al., 2006). O Biodiesel é um combustível alternativo aos combustíveis fósseis, obtido, principalmente, pela reação de transesterificação ou esterificação de óleos vegetais ou de outros materiais gordurosos com elevados teores de triglicerídeos, como as gorduras animais ou óleos de fritura, que são comumente empregados na produção de ésteres de ácidos graxos (BARROS; WUST; MEIER, 2008). O interesse por combustíveis obtidos a partir de fontes renováveis tem crescido nos últimos anos, principalmente em virtude da instabilidade político-econômica do mercado internacional do petrolífero e, sobretudo, devido à necessidade premente da diminuição dos níveis de emissões gasosas provenientes da combustão de fontes não renováveis. Entre os biocombustíveis, o biodiesel tem características e potencialidade para substituir parcial ou integralmente o diesel derivado do petróleo (BAIL, et al., 2007). A Canola representa uma espécie de grande potencial de produção de grãos aliado ao elevado conteúdo de óleo. O uso desse óleo vegetal como uma alternativa renovável de combustível para competir com o diesel foi proposto em 1980. Dentro desta linha o estudo mais avançado com o óleo de canola aconteceu na África do Sul devido aos embargos ao óleo tradicional, além do que as vantagens por ser um produto de alto valor energético, de baixo conteúdo de enxofre e reduzido conteúdo aromático e biodegradável representa um produto renovável e de menores impactos

ao meio ambiente. A crescente demanda por biocombustíveis de origem vegetal, mais especificamente os obtidos a partir da reação de transesterificação de óleos vegetais com metanol e/ou etanol, tem proporcionado o desenvolvimento de diversos processos, a maioria deles, envolvendo catálise homogênea. Assim, os processos de transesterificação com catálise homogênea requerem procedimentos secundários de neutralização e extração líquido-líquido, que, por sua vez, produzem quantidades excessivas de resíduos que demandam projetos, construção e instalação de estações de tratamento de efluentes, acopladas às unidades de produção de biodiesel (PINTO et al., 2005; CASTILHO, et al., 2009). Para minimizar os problemas associados ao uso de catalisadores homogêneos, são realizados estudos que podem diminuir os custos de purificação, principalmente pela eliminação de processos secundários e a ausência de reações paralelas, como as de saponificação (ALMERINDO et al., 2007). Existe um grande número de catalisadores heterogêneos descritos na literatura e utilizados para a produção de biodiesel. Tais catalisadores usam, essencialmente, sólidos com características básicas ou ácidas, com destaque para Na/NaOH/ γ -Al₂O₃, alumina impregnada com KNO₃, sílicas modificadas, ZrO₂, ZnO, SnO₂/SO₄, além de complexos metálicos do tipo M(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)₂(H₂O)₂, preparados, em geral, a partir da impregnação do catalisador em suportes sólidos específicos (BAIL, et al., 2007). Mesmo com o volume de trabalhos descritos na literatura, que exploram a transesterificação com catálise heterogênea, usando-se a rota etanoica e metanoica, não existe descrição concisa sobre o tempo de vida de catalisadores, regeneração e reciclo. Alguns artigos descrevem sobre a natureza química dos catalisadores e sua relação com a variação de temperatura, tempo, razão molar álcool/óleo e concentração do catalisador, mas, na sua maioria, não caracterizam o catalisador quanto ao tempo de atividade catalítica e à capacidade de recuperação e consequente reutilização (BAIL et al., 2007). Esta pesquisa teve seu interesse voltado ao estudo do processo de produção do biodiesel de Canola via catálise heterogênea utilizando como catalisador Níquel Metálico. O catalisador foi testado mediante ensaios experimentais para verificar a efetividade de conversão da gordura residual em biodiesel. Com os ensaios experimentais realizados, os produtos foram avaliados principalmente quanto ao grau de conversão, determinado mediante análise por cromatografia gasosa.

Metodologia

Os experimentos de produção do biodiesel de canola foram realizados em escala de bancada no laboratório de experimentos localizado nas Engenharias. Os reagentes utilizados para a produção do biodiesel de canola são: o óleo de canola (50 g), o álcool etanol anidro PA (16 g) e o catalisador heterogêneo níquel metálico (Ni) (Figura 1). Todos os reagentes foram obtidos comercialmente.

Figura 1 – Níquel Metálico



A reação de transesterificação (Figura 2) foi realizada segundo a metodologia de Lopes (2008). Sendo esta uma reação química entre triglicerídeos e um álcool da qual resulta em ésteres dos ácidos graxos do óleo e glicerol. Esse processo é bastante utilizado na produção de biodiesel. O processo inicia-se juntando o óleo vegetal com um álcool e catalisadores. Para o aquecimento da reação foi utilizada uma chapa aquecedora/agitadora e para medir a temperatura de reação foi usado um termômetro digital que já se encontram no laboratório da Engenharia-UFAL.

Figura 2 - Produção do biodiesel de Canola em escala de laboratório.



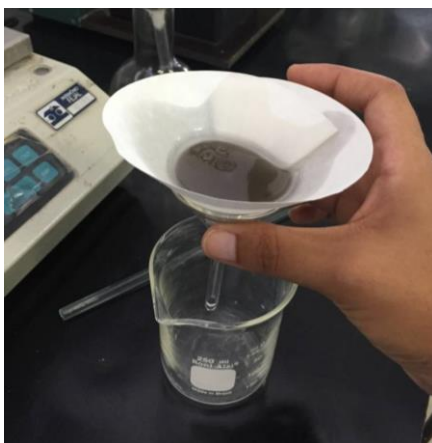
As variáveis estudadas para o processo de produção conforme já mencionadas foram:

- Temperatura de reação (30 – 70 °C);
- Concentração do catalisador Níquel metálico (5 – 10% em massa).

Neste estudo da produção de biodiesel de Canola o parâmetro de avaliação foi o rendimento de reação determinada por cromatografia gasosa.

Após o término das reações de produção do biodiesel de Canola, o mesmo foi filtrado, conforme figura 3. As amostras foram analisadas utilizando cromatografia gasosa.

Figura 3 – Biodiesel de Canola sendo filtrado para a retirada do catalisador Ni.



Resultados e Discussão

Os resultados obtidos são apresentados na tabela 1:

Tabela 1: Matriz de experimentos juntamente com os resultados obtidos

Experimento	Temperatura de Reação (°C)	Concentração do Catalisador Lípase	Rendimento de reação (%)
1	30/-1	5%/-1	65
2	30/-1	10%/+1	53
3	70/+1	5%/-1	68
4	70/+1	10%/+1	58

Através da técnica do planejamento fatorial (NETO, 2003), os efeitos das variáveis selecionadas: temperatura de reação e concentração de catalisador foram calculados utilizando o programa Minitab 2003 Professional, conforme mostra a tabela 2:

Tabela 2: Efeitos calculados para o planejamento fatorial com dois níveis e duas variáveis

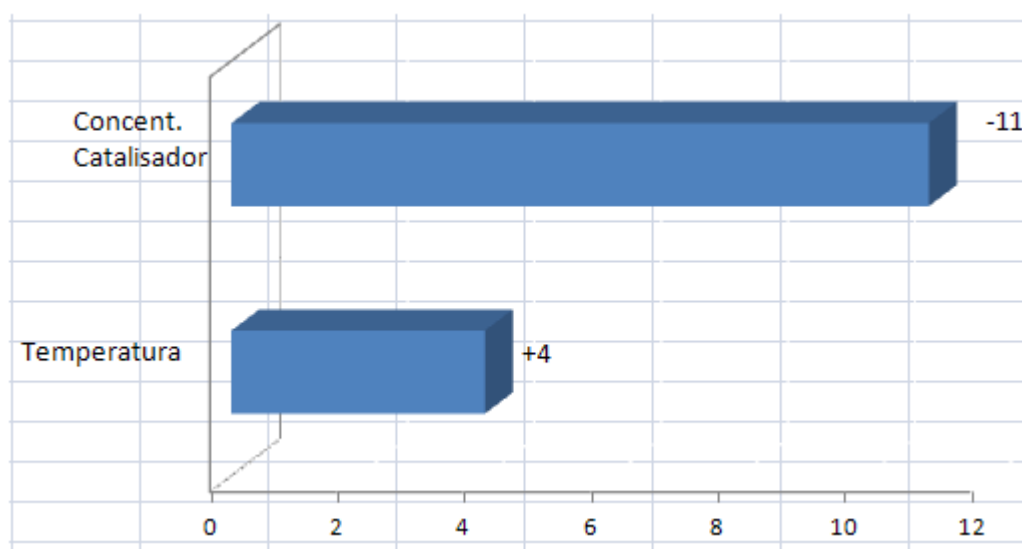
Fatores	Efeitos em (%)
+4	-11

Significa que:

- Se a temperatura aumentar de 30 para 70 °C a conversão em biodiesel irá aumentar, em média, 4 %;
- Se a concentração de catalisador aumentar de 5 para 10% a conversão em biodiesel irá diminuir, em média, 11%.

O diagrama de pareto, como mostra a figura 4, representa graficamente os resultados obtidos. Nele podemos observar a influência das variáveis estudadas em relação a resposta rendimento de biodiesel.

Figura 4: Diagrama de Pareto



Conclusões

Os resultados obtidos com este estudo mostram que o aumento da temperatura favorece o rendimento da reação, aumentando em média 4%. Já o aumento da concentração do catalisador níquel metálico diminui em média em 11% o rendimento da reação. Diante dos experimentos realizados para a obtenção do biodiesel utilizando o catalisador Níquel metálico, foram observados vantagens em relação a outros catalisadores: ácidos e básicos. A primeira delas está em ser um catalisador heterogêneo, o que facilita o processo de purificação, eliminando o processo de lavagem com água. Além disso, outro benefício é o reaproveitamento do catalisador, pois após o processo de filtragem do produto da reação de transesterificação o níquel retirado pode ser utilizado novamente para novas produções do biodiesel. Contudo, o que ainda desfavorece o catalisador níquel é seu rendimento, que apresenta um percentual inferior aos catalisadores homogêneos.

Agradecimentos

A todos do laboratório de eletroquímica e Microssistemas de análise - LEMAN do Instituto de Química e Biotecnologia- IQB da UFAL;

A CAPES pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

ALMERINDO, G. I. et al. **Catalisador Heterogêneo MgO obtido por diferentes métodos para a produção de biodiesel - Rota Etílica**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 2007, Anais... Brasília. II Congresso Brasileiro da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2007.

BAIL, A. et al. **Uso de diferentes sólidos inorgânicos como catalisadores heterogêneos de reações de transesterificação**. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, v. 2, 2007, Brasília, DF: Resumos do II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Brasília, DF: ABIPTI, 2007. v. 1.

BARROS, A. A. Chivanga; WUST, E.; MEIER, H. F. **Estudo da viabilidade técnico científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos**. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 13, p. 255-262, 2008.

LOPES, A.C. de O., **Estudo das variáveis de processo na produção e na purificação do biodiesel de soja via etílica**. Maceió, agosto de 2008, p 56. Dissertação (Mestre em Engenharia Química), apresentada a Universidade Federal de Alagoas.

NETO B. B., SCARMINIO I.S., BRUNS R. E., **Como Fazer Experimentos**, 2º edição, Campinas, SP, Editora Unicamp, p. 80-402, 2003.

PERIN, G. et al. **Transesterificação do óleo de mamona via catálise heterogênea**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA, 2., 2006. Aracaju. Anais... Aracaju, 2006.

PINTO, A. C. et al. Biodiesel: na overview. **Journal of Brazilizn Chemical Society**, v. 16, p. 1313-1330, 2005.