

Utilização de catalisadores heterogêneos na produção de Biodiesel

COLOMBO, Kamila*; BARROS, António André Chivanga**

Resumo

A busca por combustíveis limpos tem resultado no desenvolvimento de pesquisas para o beneficiamento de óleos e gorduras, constituídos essencialmente por ácidos graxos, com alto poder energético e passíveis de conversão em ésteres (biodiesel), mediante reações de transesterificação ou esterificação com catálise homogênea, heterogênea, enzimática ou supercrítica. A transesterificação homogênea é a técnica mais utilizada atualmente. Entretanto, os produtos obtidos concentram elevado teor de impurezas, razão pela qual são complementados os processos de purificação secundários, como a extração líquido-líquido e a destilação simples, processos que potencializam a geração de resíduos. Os problemas identificados com o uso de transesterificação com catálise homogênea podem ser minimizados com a transesterificação com catálise heterogênea que busca melhorar a efetividade da produção do biodiesel. Dessa forma, foram realizados estudos de transesterificação com catálise heterogênea em um reator de escala laboratorial, encamisado, com sistema de agitação, temperatura controlada e com vedação para se evitar a difusão dos reagentes para o meio ambiente. O catalisador heterogêneo utilizado neste estudo foi desenvolvido mediante dissolução do hidróxido de potássio em água, e, conseqüente, impregnação da solução aquosa, formada em argila e posterior calcinação. O catalisador desenvolvido foi inserido no reator e adicionados os reagentes necessários para a produção do biodiesel. Ao longo da execução dos experimentos foram controlados os parâmetros do processo, como o tempo da reação, temperatura e o grau de agitação. Os produtos obtidos foram avaliados e calculado o grau de conversão da gordura em ésteres de ácidos graxos e a concentração final de ésteres.

Palavras-chave: Catálise heterogênea. Transesterificação. Catalisador. Biodiesel.

Heterogeneous catalysts for use in the production of Biodiesel

Abstract

The search for cleaner fuels has resulted in the development of research for the processing of fats and oils, composed mainly of fatty acids with high energy and capable of conversion into esters (biodiesel) by transesterification or esterification reactions in homogeneous catalysis, heterogeneous enzymatic or supercritical. The homogeneous transesterification is the most widely used, however the products obtained concentrated high levels of impurities, why are complemented secondary purification procedures such as liquid-liquid extraction and simple distillation, processes that enhance the generation of waste. The problems identified with the use of transesterification with homogeneous catalysis can be minimized by transesterification with heterogeneous catalysis

* Engenheira química; mestranda de pós-graduação em Engenharia Química pela Universidade Regional de Blumenau; Rua São Paulo, 3250, 89030-000, Blumenau-SC; kamicolombo@gmail.com

** Doutor em Engenharia Química; professor da Universidade Regional de Blumenau; Rua São Paulo, 3250, 89030-000, Blumenau-SC; chivanga@gmail.com

that seeks to improve the effectiveness of biodiesel production. Thus, studies were conducted with heterogeneous catalysis transesterification in a laboratory scale reactor, jacketed, with agitation system, temperature controlled and sealed to prevent the diffusion of reagents to the environment. The heterogeneous catalyst used in these studies was developed by dissolution of potassium hydroxide in water and subsequent impregnation of aqueous solution, formed in clay and subsequent calcination. The catalyst was integrated in the reactor and added the necessary reagents for the production of biodiesel. Throughout the execution of experiments, controlling the process parameters such as reaction time, temperature and degree of agitation. The products obtained were evaluated and calculated the degree of conversion of fat into fatty acid esters and final concentration of esters.

Keywords: Heterogeneous catalysis. Transesterification. Catalyst. Biodiesel.

1 INTRODUÇÃO

Há mais de 100 anos, Rudolph Diesel descrevera o interesse pela produção de energias renováveis quando, em 1893, publicou o artigo sobre o desenvolvimento do motor diesel, originalmente movido a óleo vegetal (biomassa) como combustível. Com este olhar, os óleos vegetais e gorduras animais residuais têm sido utilizados, nestas últimas décadas, como base de estudos para o desenvolvimento de combustíveis renováveis que, quando em combustão, proporcionam baixas taxas de emissões de gases poluentes, principalmente aqueles relacionados com o efeito estufa.

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).

Os óleos vegetais e resíduos gordurosos podem ser convertidos em biodiesel, uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos derivados da reação de transesterificação de um triglicerídeo com um álcool, na presença de um catalisador. Empregado nestes processos, pode ter caráter ácido, básico ou enzimático e pode ser inserido no processo como catalisador homogêneo ou heterogêneo.

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 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).

Neste preâmbulo, Wenlei Xie e Haitao Li (2006) desenvolveram estudos da transesterificação de óleo de soja com metanol via catálise heterogênea, utilizando iodeto de potássio impregnado em alumina, como catalisador heterogêneo. Depois da impregnação de 35%, em massa, de KI na alumina, esta mistura sólida foi calcinada a 500° C por três horas. O catalisador, assim desenvolvido, foi considerado como o de maior basicidade e melhor atividade catalítica descrita na literatura.

A reação de transesterificação de óleo de fritura com metanol, na presença de diferentes catalisadores heterogêneos (Mg MCM-41, Mg-Al Hidrotalcita, e K⁺ impregnados em zircônia), foi desenvolvida por Georgogianni et. al. (2009). A seleção do catalisador envolveu a combinação de porosidade e basicidade do material, previamente selecionado. Os autores realizaram teste com Hidrotalcita, Mg-Al, tendo observado efetividade de conversão de, aproximadamente, 97%. Nos estudos realizados, observou-se, também, que a atividade catalítica de ZrO₂ na reação de transesterificação se intensifica com o aumento da temperatura da reação e a presença de cátions de potássio, incrementada às características básicas do catalisador.

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 conseqüente reutilização (BAIL et al., 2007).

Para o desenvolvimento deste trabalho foram descritas metodologias para preparação do catalisador utilizado na produção de biodiesel por catálise heterogênea. O catalisador desenvolvido 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 fechamento dos balanços de massa.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 MATERIAL E MÉTODOS

2.1.1 Produção de biodiesel a partir de catálise heterogênea

Para o desenvolvimento deste trabalho, foram realizados ensaios experimentais de transesterificação com catálise heterogênea, com ênfase no estudo e desenvolvimento de catalisadores utilizados para a conversão do óleo de fritura em biodiesel. Tal estudo envolve seleção de matérias-primas, definição de critérios de conversão, preparação do catalisador e ensaios preliminares de transesterificação via catálise heterogênea.

2.1.1.1 Seleção de matérias-primas

Utilizou-se como matérias-primas para a execução dos experimentos de transesterificação com catálise heterogênea, o óleo de fritura disponibilizado pela população da comunidade de Blumenau no Laboratório de Desenvolvimento de Processos (LDP) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Regional de Blumenau.

2.1.1.2 Aparato experimental

A reação de transesterificação com catálise heterogênea foi realizada em um reator de vidro, encamisado, em escala de laboratório, com sistema de agitação acoplado e controle de temperatura. A parte superior do reator foi vedada com uma película de plástico, com a finalidade de eliminar quaisquer possibilidades de difusão do metanol.

2.1.1.3 Método de conversão

O método de conversão utilizado neste trabalho, para a produção de biodiesel, envolve a reação de transesterificação de triglicerídeos, constituintes do óleo vegetal e resíduo gorduroso, na presença de um catalisador para se obter ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol residual como subproduto.

2.1.1.4 Preparação do catalisador

O catalisador foi desenvolvido usando-se uma base forte, Hidróxido de Potássio - KOH, suportado em argila, mediante formação de pastilhas, secagem e calcinação. As pastilhas foram analisadas, microscopicamente, para avaliação da porosidade e utilizados em um reator de 500 mL para avaliar as taxas de conversão e procedimentos de fechamento dos balanços de massa.

Com base nos balanços estequiométricos, foram calculadas as massas do hidróxido de potássio e do metanol necessárias para a reação, tendo como ponto de partida a massa do óleo necessária para a reação.

Para garantir a efetividade da reação, de acordo com dados da literatura, a massa de hidróxido de potássio, utilizado como catalisador, corresponde a 7,5% da massa do óleo. Pesadas todas as massas dos reagentes envolvidos, a massa do catalisador foi dissolvido em água, formando-se uma solução aquosa saturada de KOH, que foi misturada à massa de argila comercial, devidamente homogeneizada. Com a massa pastosa formada, que envolveu a solução aquosa saturada com a argila, foram preparadas pastilhas com formato circular e a água da mistura removida por secagem em estufa, por cerca de 45 minutos, à 70° C. Em seguida, as pastilhas foram inseridas em uma muflam, onde foram calcinadas a 500° C, com progressão da temperatura em 50° C, constituindo-se a escala progressiva de calcinação.

2.1.1.5 Reação de transesterificação

O procedimento experimental consiste no acoplamento do reator ao sistema de agitação, vedação da perfuração inferior do reator com algodão, para se evitar a deposição do catalisador e consequente inserção do catalisador sólido, massa do óleo e do metanol no reator. Em seguida, emerge-se o agitador na mistura líquida presente no reator, previamente aquecida, evitando-se qualquer tipo de interação entre o agitador e as partículas sólidas do catalisador. Cobre-se a parte superior do reator com um filme plástico e inicia-se a reação, com agitação controlada. A evolução da reação é acompanhada em, aproximadamente, uma hora.

Os ensaios experimentais foram realizados no reator, sob agitação, por 120, 75, 45 e 30 minutos, com temperatura controlada, utilizando-se o mesmo catalisador. Terminada a reação, o álcool em excesso foi recuperado por destilação simples e a mistura resultante inserida no balão de decantação para a separação das fases, sendo a fase leve o biodiesel e presente na parte superior; a fase pesada, com grande concentração de glicerol residual. Os dados obtidos foram utilizados para o fechamento dos balanços de massa envolvidos no processo.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA

Os ensaios experimentais foram realizados com base na metodologia descrita no item anterior e empregou-se o KOH, impregnado em argila, seco e calcinado e inserido no reator. Inicialmente, a atividade catalítica foi explorada, com a realização de seis ensaios experimentais, consecutivos, utilizando-se o mesmo catalisador e com tempo de reação de 40 minutos. A realização dos ensaios com o uso do mesmo catalisador possibilitou avaliar as taxas de conversão dos ácidos graxos em ésteres metílicos e determinar o número de reações necessárias para a desativação do catalisador. A Tabela 1 descreve os parâmetros do processo e os resultados oriundos destes ensaios, sendo possível observar que as quatro primeiras reações apresentam conversão acima de 92%. A sexta reação mostra decaimento das taxas de conversão, que, desta vez, foi de 81,2%. Nestes ensaios, os parâmetros do processo, como as massas do óleo de fritura, metanol e catalisador foram fixas, as massas dos produtos e subprodutos obtidos foram quantitativamente similares.

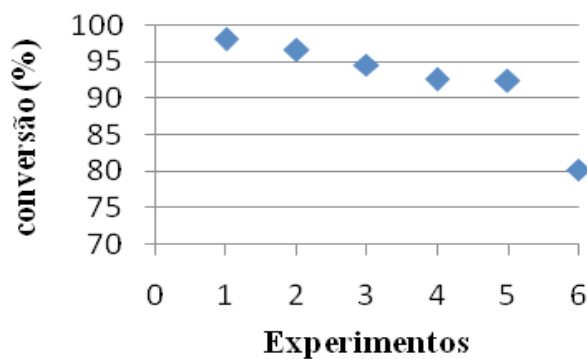
Tabela 1 – Avaliação da atividade catalítica – tempo de reação: 40 min

Massa	Experimentos					
	1º	2º	3º	4º	5º	6º
Óleo Vegetal (g)	50	50	50	50	50	50
Reagente: Metanol (g)	26	26	26	26	26	26
Catalisador (g)	30	30	30	30	30	30
Metanol Recuperado (g)	14	15	14	14	14	14
Biodiesel Produzido(g)	49	48,3	47,3	46,3	46,2	40,8
Massa do Glicerol (g)	7	7	5	5	4,6	3,9
Eficiência da Conversão (%)	98	96,6	94,6	92,6	92,4	81,2

Fonte: Os autores.

Os resultados apresentados na Tabela 1 mostram a viabilidade do uso do catalisador para reações de transesterificações consecutivas sem prejuízo, significativo à qualidade dos produtos e às taxas de conversão (Gráfico 1). Por outro lado, o uso do mesmo catalisador, em operações em batelada, diminui o tempo de operação, principalmente por se considerar a eliminação da etapa de preparação e inserção do catalisador no reator.

Gráfico 1 – Evolução da atividade catalítica na conversão do óleo em biodiesel



A análise do Gráfico 1 mostra que o uso consecutivo do catalisador reduz a conversão de triglicerídeos, presentes no óleo utilizado neste trabalho, em ésteres de ácidos graxos, decorrente, principalmente, da diminuição da atividade catalítica. Por isso, estudos que visam à avaliação da atividade catalítica estão sendo implementados no LDP/FURB, com o intuito de se identificar o número de reações que podem ser suportadas pelos catalisadores desenvolvidos e propor procedimentos metodológicos que devem resultar na sua regeneração.

3.2 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE REAÇÃO

Por outro lado, o tempo da reação (120 min.) utilizado nos estudos descritos na Tabela 1 foi objeto de reavaliação, tendo-se, desta vez, realizados ensaios com os tempos de 75, 45 e 30 minutos, conforme Tabela 2. Os resultados obtidos mostram que a conversão do óleo em ésteres de ácidos graxos é possível, com tempo de reação menor que 120 minutos. Para o intervalo do tempo explorado, a conversão situou-se entre 96 e 92,4% e reduziu com a diminuição do tempo da reação. Esta avaliação possibilita afirmar que os tempos de reação, na transesterificação com catálise heterogênea, podem ser minimizados, trabalhando-se na perspectiva do desenvolvimento de processos contínuos, mediante proposição de projetos de equipamentos que garantam o escoamento da mistura óleo/metanol, com tempos de residência similares àqueles obtidos neste estudo (Tabela 2).

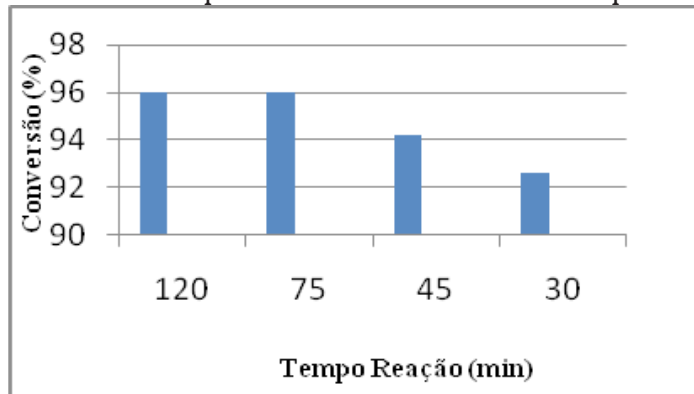
Tabela 2 – Avaliação da conversão do óleo em biodiesel em razão do tempo

Massas em gramas	Tempo de Reação		
	75min	45min	30min
Óleo Vegetal	50	50	50
Reagente: Metanol	26	26	26
Catalisador	30	30	30
Metanol Recuperado	14	17	18
Biodiesel Produzido	48	47,3	46,2
Massa Glicerol	9,1	5,53	3,6
Eficiência da Conversão (%)	96	94,6	92,4

Fonte: Os autores.

Os resultados presentes na Tabela 2 mostram que a efetividade da reação depende do tempo da reação. Por outro lado, avaliou-se a conversão do óleo em ésteres de ácidos graxos com tempos de reação de 120 e 70 minutos, observando-se que a reação de transesterificação com catálise heterogênea, nos tempos referenciados, foi mantida constante, conforme Gráfico 2. Esta análise permite concluir que as reações com catálise heterogênea podem ser realizadas com tempos de reação menores ou iguais a 75 minutos.

Gráfico 2 – Desempenho do catalisador em razão do tempo de reação



Com a análise dos resultados obtidos, pode-se afirmar que a produção de biodiesel por transesterificação com catálise homogênea, com elevadas taxas de conversão, pode ser obtida com tempos de reação menores que 75 minutos e pode-se utilizar o mesmo catalisador para realizar até seis ensaios experimentais, sem comprometer o grau de conversão avaliado neste trabalho. Por outro lado, a avaliação dos parâmetros de processos, como temperatura, relação molar entre reagente e óleo, grau de agitação, entre outros, pode diminuir, ainda mais, o tempo de reação e resultar na proposição de processos contínuos de transesterificação com catálise homogênea.

4 CONCLUSÃO

A produção de biocombustíveis a partir da biomassa, como avaliado neste trabalho, impacta tanto sobre o meio ambiente quanto sobre o desenvolvimento tecnológico que deve resultar na ampliação da matriz energética brasileira. O biodiesel, como combustível renovável, contém alto poder energético e com potencialidade para substituir os combustíveis derivados do petróleo. Dessa forma, com base nas discussões apresentadas ao longo deste trabalho, pode-se concluir que:

- a) a produção de biodiesel, baseado no uso de catalisadores heterogêneos, possibilita a diversificação da matriz energética brasileira e com proposição de rota que produz produtos e subprodutos com alto índice de pureza, se comparados com aqueles oriundos da catálise homogênea, minimizando, dessa forma, as etapas de purificação;

- b) foram desenvolvidos catalisadores baseados na impregnação do hidróxido de potássio na argila, secagem e calcinação e, conseqüente, uso em seis reações consecutivas, sem redução acentuada das taxas de conversão. Este resultado mostra a possibilidade do uso de catalisadores heterogêneos, com perspectiva de desenvolvimento de processos contínuos;
- c) os ensaios experimentais realizados não possibilitaram explorar a regeneração dos catalisadores desenvolvidos, mas observou-se redução substancial da conversão de triglicerídeos presentes no óleo em ésteres de ácidos graxos;
- d) os resultados demonstram a grande vantagem da catálise heterogênea para a produção de biodiesel, dando, assim, à pesquisa, grande relevância científica e tecnológica;
- e) o aprimoramento de catalisadores, bem como o estudo cinético da reação, requerem novas pesquisas para o uso de óleos e gorduras como matéria-prima para produção de biodiesel, na expectativa de minimizar os impactos ambientais e os custos dos processos.

REFERÊNCIAS

ALMERINDO, G. I. et al. Catalisador Heterogêneo MgO obtido por diferentes métodos para a produção de biodiesel - Rota Eética. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BODIESEL, 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 BODIESEL, 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.

CASTILHO, A. P. et. al. Avaliação preliminar da produção de biodiesel por catálise heterogênea mediante ensaios experimentais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, Iniciação Científica, 8., COBEQ-IC, 2009, Uberlândia, **Anais...** Uberlândia: COBEQ, 2009.

GEORGOGIANNI, K. G. et. al. Transesterification of soybean frying oil to biodiesel using heterogeneous catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 671-676, 2009.

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.

XIE, W.; LI, H. Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil. **Journal of molecular catalysis A: Chemical**, v. 255, p. 1-9, 2006.

