



PRODUÇÃO DE BIODIESEL COM CATALISADOR HETEROGÊNEO BÁSICO

Marcelo Figueira Erhardt (PIBIC/CNPq-FA/Uem), Onéia Aparecida Andreo dos Santos (Coorientador), Luiz Mario de Matos Jorge (Orientador).
e-mail: lmmj@deq.uem.br
Universidade Estadual de Maringá / Departamento de Engenharia Química/Maringá, PR.

Área CNPq: Engenharias
Subárea CNPq: Engenharia Química

Palavras-chave: Biodiesel, catálise heterogênea, metílica.

Resumo

O biodiesel é visto como um possível substituto para o diesel, como um combustível renovável, não tóxico e biodegradável. Uma dificuldade para utilização do biodiesel é o elevado custo. As rotas tradicionais para obtenção de biodiesel utilizam catalisadores homogêneos básicos. Alguns autores afirmam que a rota alcalina é preferível por ser mais rápida, porém a etapa posterior de separação do catalisador homogêneo (hidróxido de sódio) encarece o processo. Estes custos poderiam ser evitados utilizando-se um catalisador heterogêneo básico. Neste trabalho foi realizada a produção de biodiesel utilizando um catalisador heterogêneo formado por óxido de cálcio suportado por alumina com potencial para produzir biodiesel em escala industrial, diminuindo os custos de purificação encontrados na rota homogênea tradicional. Esse catalisador foi preparado por duas metodologias diferentes: Impregnação e co-precipitação. As reações foram realizadas em um reator Parr e variou-se apenas o percentual de catalisador. Concluiu-se que o catalisador mais eficiente foi o impregnado e o percentual ótimo desse catalisador esta entre 5 e 6% com conversão por volta de 38%.

Introdução

O uso de óleos vegetais como combustível alternativo para equipamentos a diesel é considerado insatisfatório e impraticável, por apresentar uma série de fatores limitantes. Para superá-los, os triacilgliceróis devem ser manipulados de alguma maneira para se tornarem compatíveis com as máquinas existentes (Geris et al., 2007). As principais técnicas de manipulação são: pirólise, microemulsões, diluição e transesterificação. Sendo a transesterificação o método mais eficiente e com melhores



resultados. Na reação de transesterificação as moléculas de triacilgliceróis (TG) reagem com as moléculas de álcool para produzir alquil ésteres (biodiesel) e glicerol, conforme a reação: $TG + 3\text{álcool} \rightleftharpoons \text{Glicerol} + 3\text{éster}$. Há necessidade de novas fontes de matérias-primas que sejam mais baratas para que o biodiesel possa ser competitivo com o diesel do petróleo como o óleo. O metanol é o álcool mais utilizado para a produção de biodiesel sendo mais vantajoso economicamente em relação ao etanol. Devido a importância do biodiesel torna-se necessário encontrar formas de produção mais competitivas com o diesel, para isso tem-se utilizados novas fontes de oleaginosas e novos catalisadores têm sido desenvolvidos. Neste contexto se destaca o catalisador heterogêneo utilizado nesse trabalho, à base de óxido de cálcio suportado em alumina, como potencial candidato a se tornar uma opção viável para produção de biodiesel em escala industrial. O óxido de alumínio, conhecido como alumina, tem sido amplamente utilizado como suporte de catalisador (Castro, 2005). Se utilizará a *gamma* alumina como suporte de catalisador juntamente com o óxido de cálcio, então será sintetizado um catalisador básico heterogêneo, que apresenta como vantagem a facilidade de separação e recuperação do catalisador.

Materiais e métodos

1. Produção do catalisador

O catalisador utilizado no trabalho foi elaborado por duas metodologias diferentes, preservando-se a proporção de cálcio/alumínio de 0,405 (Zabeti et al. 2010).

I. Impregnação

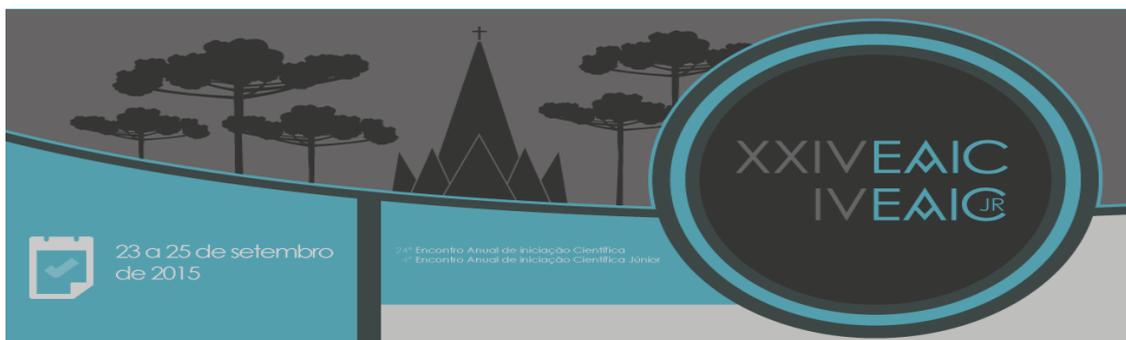
Reagiu-se sulfato de alumínio com hidróxido de sódio com excesso de hidróxido. Os produtos foram filtrados e o sólido retido no filtro ($\text{Al}(\text{OH})_3$) foi misturado com acetato de cálcio. A mistura foi colocada em um Rotaevaporador por um dia e, logo após, foi calcinada por 5 horas a 718°C (Zabeti et al. 2010). Finalmente o catalisador foi adequado a uma medida granulométrica entre 0,65 e 0,80 milímetros.

II. Co-precipitado

Reagiu-se óxido de cálcio com ácido nítrico, estequiometricamente. Os produtos e sulfato de alumínio foram adicionados, ao mesmo tempo, em hidróxido de sódio em excesso. A mistura foi filtrada cinco vezes e o sólido retido no filtro (hidróxido de alumínio e hidróxido de cálcio) foi calcinado por 5 horas a 718°C (Zabeti et al. 2010). Finalmente o catalisador foi adequado a uma medida granulométrica entre 0,65 e 0,80 milímetros.

2. Reações de Transesterificação

As reações de transesterificação foram feitas em um reator Parr com a proporção de metanol/óleo de soja de 1:12, 65°C , rotação de 700 rpm, por 5 horas, variando-se as porcentagens de catalisador.



3. Análise de Glicerol

Pesou-se por volta de 1 g de uma amostra do produto. A massa foi colocada num funil de separação e adicionou-se água destilada e 0,5 mL de H_2SO_4 (1:4). A mistura foi agitada e deixada em repouso até que ocorresse a formação de duas fases. A fase mais densa foi colocada num erlenmeyer de 250 mL, ao qual foram adicionados 100 mL de solução de periodato de sódio 5,5 g/L. Após 10 minutos em repouso, foram adicionados 4 g de $NaHCO_3$ e 1,0 g de KI. A amostra foi com arsenito de sódio 0,1 mol/L. Após a adição de amido, a titulação prosseguiu até o ponto de viragem. Também, foi feita a análise de um branco, segundo metodologia adaptada de Gomes (2012). Com o resultado dessas análises calcularam-se os percentuais de glicerol e conversões das reações.

Resultados e Discussão

Primeiramente, foram elaborados os catalisadores pelas metodologias de impregnação e co-precipitação, sendo que houve uma maior conversão real do impregnado como mostrado na Tabela 1. É possível que a ineficiência da impregnação foi devido à reação paralela do sulfato de alumínio com o acetato de cálcio.

Tabela 1 - Massas teóricas e experimentais obtidas nas produções do catalisador por Impregnação e co-precipitação, suas conversões e médias.

Impregnação			
Massa Teórica(g)	Massa Exp.(g)	Conv.(%)	Média conv.(%)
11,2181	9,4013	0,83	0,83
12,5400	10,4061	0,83	
Co-Precipitação			
Massa Teórica(g)	Massa Exp.(g)	Conv.(%)	Média conv.(%)
27,5856	11,2736	0,41	0,42
28,4332	12,3123	0,43	

Após, foram feitas as reações de transesterificação, em que foi variado apenas os percentuais de catalisador. No produto observaram-se duas fases sendo a fase inferior mais viscosa e escura (glicerol) e a fase superior menos viscosa que o óleo vegetal (biodiesel).

Finalmente foram feitas as análises de glicerol por titulações iodo métricas, período de maior duração do projeto devido a dificuldade de adequação. Com as análises foi possível calcular os percentuais de glicerol, bem como, as conversões da reação. Tanto para o catalisador impregnado, quanto para o co-precipitado, as porcentagens ótimas de catalisador ficaram entre 5 e 6% e o máximo de conversão ficou em torno de 38%, como mostrado no Figura 1.

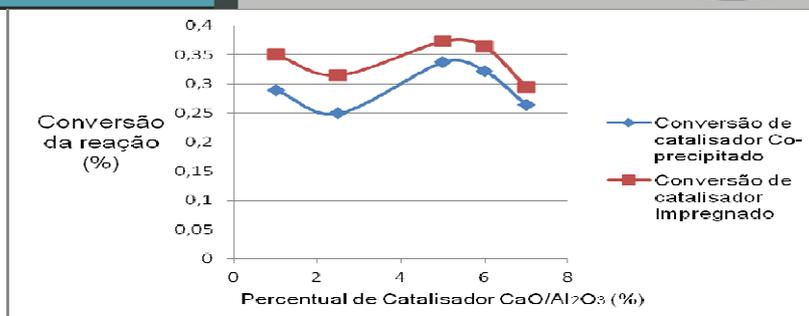


Figura 1 – Gráfico de percentual de catalisador CaO/Al₂O₃ impregnado e co-precipitado por percentual de conversão da reação de transesterificação de óleo de soja com metanol nas condições de operação.

Sugere-se análises das características dos catalisadores produzidos, que não foram feitas devido ao congestionamento da COMCAP (Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa) responsável por estes.

Conclusões

Foi possível produção de catalisadores por meio dos métodos de cõo precipitação e impregnação, em que se constatou mais eficiente o impregnado, assim como catalisador da reação de transesterificação com conversão máxima em torno de 38%.

Agradecimentos

Agradeço pelas oportunidades de aprendizagem e orientações dadas pelo Dr. Luiz Mario de Matos Jorge e grande apoio do colega de laboratório João Lourenço C. W. Pimenta.

Referências

CASTRO, R. H. R. Estudo da influência de aditivos na transformação de fase gama-alfa da alumina, 2005.

GERIS, R., SANTOS, N. A., AMARAL, B. A., MAIA, I. D., DOURADO, V., CARVALHO, J. R. Biodiesel de Soja – Reação de Transesterificação Para Aulas Práticas de Química. Química Nova, v. 30, p. 1369-1373, 2007.

ZABETI, M., DAUD, W. M. A. W., AROUA, M. K. Biodiesel production using aluminasupported calcium oxide: Na optimization study. Fuel Processing Technology, v. 91, p. 243- 248, 2010.

Gomes, M.C.S. Estudo da produção de biodiesel por transesterificação etílica e sua purificação utilizando processos com membranas. Tese (Doutorado)- Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012.