



Produção de biodiesel via hidroesterificação utilizando catalisadores ácidos

MARILIA M. DE S. PUPO^{1*}, ANDRÉ R. ALMEIDA¹, WENDEL A. MAIA¹ e ANDRÉ L. D. RAMOS¹

¹Universidade Federal de Sergipe, Departamento de Engenharia Química, Av. Marechal Rondon, S/N, São Cristóvão-SE, Brasil, CEP: 49100-000, Tel (79) 2105-6556, *E-mail: marilia_pupo@hotmail.com.

Resumo: *Tendo em vista a demanda crescente por recursos energéticos alternativos, o desenvolvimento de rotas de produção de biodiesel é uma corrente de pesquisa cada vez mais marcante. Assim, o presente estudo busca analisar catalisadores ácidos para aplicação na reação de hidroesterificação de óleo de soja para produção de biodiesel. Os catalisadores foram caracterizados em termos de acidez. Algumas técnicas de caracterização ainda serão realizadas, tais como fisissorção de N₂ e difração de raios-X. Os catalisadores preparados foram avaliados na etapa de hidrólise de óleo de soja em reator pressurizado de aço inox, na condição padrão de 230 °C, 5% de catalisador e razão volumétrica água/óleo de 1:1. Estudos preliminares de hidrólise apontam que a zircônia sulfatada seria o catalisador mais ativo para esta etapa. Pretende-se, ainda, otimizar as condições operacionais e realizar experimentos de esterificação de ácidos graxos.*

Palavras-chave: *Catalisadores; hidroesterificação; biodiesel.*

1. Introdução

Considerando o crescimento populacional e a demanda energética que acompanha o mesmo, rotas alternativas de suprimento desta demanda precisam ser consideradas e desenvolvidas. A queima do combustível fóssil não renovável para geração de energia, além de ser acusado como um dos grandes vilões da poluição ambiental, guarda consigo o perigo iminente do fim de suas reservas e a necessidade de nos tornarmos menos dependentes do mesmo (HOWARTH, 2009). Dentro deste cenário, pode-se considerar a produção de biodiesel como uma rota de suprimento que progressivamente viria a substituir o uso do diesel.

O biodiesel pode ser definido quimicamente como um éster alquílico de cadeia longa de ácidos graxos derivado de fontes renováveis, provenientes de óleos vegetais ou gordura animal utilizado em motores de ignição por compressão (MEHER, 2006). O mesmo pode ser extraído de óleos vegetais, como óleo de soja, colza, girassol, palma, pinhão manso e algodão (SANTOS, 2007).



Dentre as inúmeras vantagens do uso do biodiesel frente ao diesel podemos citar: a redução da emissão de material particulado, hidrocarbonetos, compostos de enxofre (SO_x), monóxido e dióxido de carbono - CO e CO_2 (MUNIYAPPA, 1996; LEUNG, 2010), redução dos gastos de petróleo destinados à produção de diesel e da dependência do diesel importado, além da possibilidade do seu uso diretamente em motores ou misturados com o diesel do petróleo (PARK, 2006).

Os biodieseis produzidos apresentam propriedades similares aos de diesel produzido a partir de petróleo, tais como número de cetano, poder calorífico, viscosidade e ponto de fusão. A simples substituição do diesel por uma mistura de biodiesel (etanol: biodiesel: diesel, na proporção 5:20:75), sem que haja nenhum tipo de alteração no motor, diminui as emissões de MP em 30% e elimina a emissão de SO_x (SHI, 2005).

Estudos recentes mostraram que veículos de carga com biodiesel puro tiveram uma queda de 45% na taxa de emissão de materiais particulados, 65% em hidrocarbonetos e 100% em óxidos sulfúricos, ao passo que aumentaram a emissão de óxidos de nitrogênio quando comparados com o diesel em torno de 10% (SAGAR, 2007).

Uma variedade de formas de obtenção do biodiesel encontra-se em desenvolvimento, entre elas a mais comumente aplicada é a transesterificação alcalina, que consiste na reação de um triglicerídeo com um álcool (preferencialmente de cadeia curta (KUSDIANA, 2004), como visto na Figura 1.

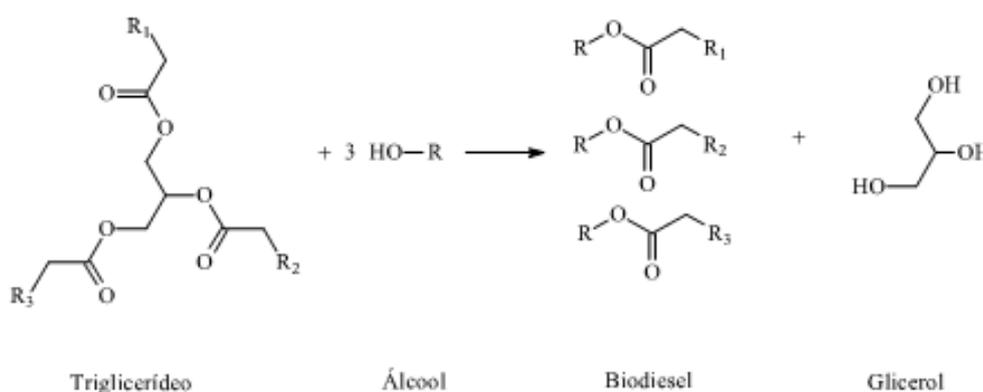


Figura 1 – Reação de transesterificação (KUSDIANA, 2004).

Embora tenha grande aplicação no mercado industrial corrente, apresenta problemas operacionais referentes à reação de saponificação dos ácidos graxos livres



presentes na matéria-prima com o catalisador básico (LEUNG, 2010), conforme descrito abaixo:



O sabão consome catalisador, decresce rendimento (uma parte do óleo não é convertido em biodiesel) e torna a separação difícil (favorece formação de emulsões), exigindo um longo tempo de decantação para a separação. Ainda, a água formada durante o processo de saponificação diminui o rendimento da reação de transesterificação por meio da hidrólise de triglicerídeos a diglicerídeos, gerando ácidos graxos, conforme visto na Figura 2 (LEUNG, 2010).

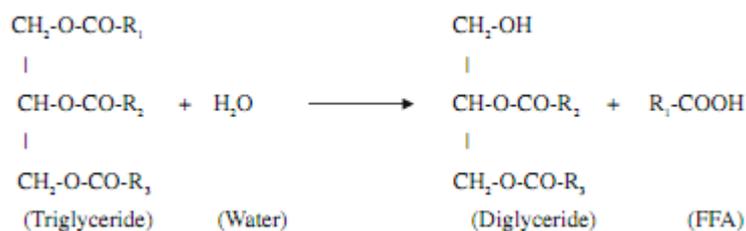


Figura 2 – Reação de Hidrolise (LEUNG, 2010).

Dentre as rotas alternativas de obtenção do biodiesel, a hidroesterificação mostra-se como uma opção promissora. A hidroesterificação consiste do processo de hidrólise seguido de uma esterificação. A hidrólise pode ser representada pela Figura 2, enquanto a esterificação é representada pela Figura 3.

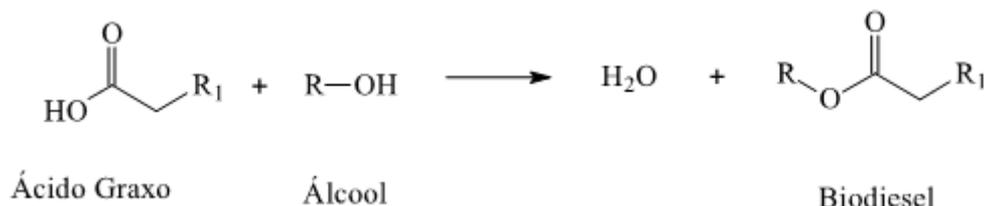


Figura 3 – Reação de esterificação (KUSDIANA, 2004).

Por meio dessa sequência de reações, obtêm-se um produto final considerado mais puro e menos propenso à formação de sabão durante seu processo de produção.



A grande vantagem da hidroesterificação em relação à transesterificação é que o ácido graxo livre é reagente da mesma, não sendo, portanto, uma limitação em termos de especificação de matéria-prima. Isto faz com que seja possível a utilização de matérias-primas de alta acidez, tais como o biodiesel de algas, óleos e gorduras residuais e óleos vegetais com acidez acima de 1% (Ex: óleo de dendê), sem a necessidade de um pré-tratamento da matéria-prima através de uma reação de neutralização. A rota se torna ainda mais atrativa se conjugada ao uso de catalisadores heterogêneos, eliminando a formação de sabão, diminuindo o número de operações unitárias de separação, tornando possível a reutilização do catalisador e produzindo uma glicerina de alta pureza, livre de sais (ARANDA, 2009).

A hidrólise é uma reação homogênea que acontece na fase água-óleo. A capacidade da água de dissolver triglicerídeos não polares depende da temperatura e do peso específico da água, o qual pode ser quantificado pela constante dielétrica (KUTSDIANA, 2004). A reação de hidrólise pode ser representada como:



O desenvolvimento de estudos com o uso de catalisadores heterogêneos para promoção da reação de hidrólise ainda se encontra em fase inicial, sendo do nosso conhecimento apenas o trabalho desenvolvido por Ngaosuwan *et al* (2009), onde foi realizada a hidrólise da tricaprilina usando a zircônia tungstênio (WZ) e o ácido sólido SAC-13 (resina de nanopartículas de Nafion em sílica mesoporosa) como catalisadores, com uma temperatura variando entre 110-150°C, em um reator semibatelada com adição contínua de água a baixas taxas de fluxo, obtendo-se conversões baixas (<40%).

Neste contexto, o presente trabalho busca selecionar um catalisador ácido ativo para a reação de hidrólise de óleo de soja em condições operacionais mais brandas que a hidrólise não catalítica. Em seguida, buscar-se-á um catalisador ativo para a reação subsequente, a esterificação de ácidos graxos, buscando-se, de preferência, um mesmo catalisador ativo para ambas as reações.

2. Metodologia

2.1. Materiais



Os catalisadores a serem utilizados nesta dissertação foram elaborados a partir do óxido de titânio (P 25 - Evonik), hidróxido de zircônio (97% Aldrich) e óxido de nióbio (HY 340 - CBMM), com sulfatação a partir do sulfato de amônia (99% Sigma) para a zircônia e do ácido sulfúrico para a titânia. A resina ácida comercial Amberlyst-15 foi adquirida da Fluka Analytical. O óleo de soja (Liza tipo 1) utilizado no experimento foi obtido em estabelecimentos de varejo local. Alguns experimentos serão conduzidos utilizando o ácido sulfúrico como catalisador homogêneo.

2.2. Preparo dos catalisadores

Esta etapa já foi realizada dentro do cronograma previsto.

A resina comercial Amberlyst-15 (A15) foi colocada em estufa a 120 °C por 3 horas anteriormente à reação, no intuito de retirar a umidade contida no material.

A zircônia sulfatada (S-ZrO₂) foi obtida a partir de uma mistura de 10g de Zr(OH)₄ suspensas em 200 mL de água deionizada. Em seguida foi adicionada certa quantidade de sulfato de amônia ((NH₄)₂SO₄) numa razão molar Zr(OH)₄/((NH₄)₂SO₄) de 1:6. A mistura foi agitada à temperatura ambiente por 2 horas, sendo posteriormente filtrada e seca numa estufa a 100°C por aproximadamente 12 horas. Em seguida a amostra foi calcinada durante 5h a uma temperatura de 500°C utilizando uma rampa de aquecimento de 5°C/min com fluxo de ar. Essa metodologia foi adaptada do trabalho de Stichert *et al.* (2001). A zircônia não sulfatada foi obtida a partir da calcinação do hidróxido de zircônio, nas mesmas condições da zircônia sulfatada.

A titânia sulfatada (S-TiO₂) foi sintetizada a partir de uma mistura de 20 g de óxido de titânio e aproximadamente 20,83 mL de uma solução 0,5 M de H₂SO₄. Foram adicionados 100 mL de água deionizada para promover uma melhor agitação na mistura. O volume de sulfato adicionado foi de 5% em relação à massa do óxido de titânio. A mistura foi preparada na temperatura de 100°C sob refluxo e agitação constante por 3 horas. Em seguida, foi lavada com água deionizada e filtrada com um funil de vidro sintetizado. O material filtrado foi seco na estufa por 12 horas a 100°C. Logo após foi calcinado por 4 horas a uma temperatura de 400°C, utilizando uma rampa de aquecimento de 5°C/minuto com fluxo de ar de 5 mL/minuto (ALMEIDA *et al.*, 2008). A titânia sem sulfatar foi apenas calcinada, nas mesmas condições.



A calcinação do óxido de nióbio (Nb_2O_5) foi realizada em calcinador a uma temperatura 300 °C por 3 horas utilizando uma rampa de aquecimento de 5°C/min com fluxo de ar.

2.3. Caracterização de catalisadores

No intuito de relacionar o desempenho catalítico com as propriedades dos catalisadores, algumas técnicas de caracterização serão aplicadas, conforme descrito a seguir.

2.3.1. Análise textural

De forma a obter as características texturais dos catalisadores (área superficial, volume de poros, etc), serão realizadas medidas de fisissorção de N_2 , com a área específica sendo obtida pelo método BET. A princípio será feito um pré-tratamento da amostra, secando a mesma a uma temperatura de 300 °C sob vácuo de 5×10^{-3} Torr, em períodos de 24 horas. Posteriormente será feito a análise a uma temperatura de – 196 °C.

2.3.2. Análise de cristalinidade

As análises de cristalinidade serão realizadas em difratômetro com radiação CuK (30 kV e 15 mA). A metodologia analisada será de intervalos de análise de 5° 2 θ 90° com passo de 0,05°, utilizando um tempo de contagem de 1 segundo por passo.

2.3.3. Análise de acidez

Esta etapa experimental já se encontra finalizada. A quantidade de sítios ácidos de Bronsted dos catalisadores foi estimada por meio de uma técnica de titulação ácido-base. Cerca de 0,2 g de catalisador foi pesado e imerso em 10 mL de uma solução de cloreto de sódio (NaCl) 3,42 M sob agitação por 30 horas. Durante esse período ocorre uma troca de íons entre o H^+ da superfície do catalisador e o Na^+ na solução. Em seguida a mistura foi filtrada e a solução titulada com uma solução de hidróxido de sódio 0.05 N, sendo monitorada por um pHmêtro. O ponto final da titulação era determinado quando com o pH era igual a 7 (LOPEZ *et al.*, 2007).



2.4. Reação de hidrólise

Esta etapa experimental encontra-se em andamento. Os catalisadores heterogêneos sintetizados durante etapa prévia à reação de hidrólise foram mantidos em condições ambientes, em recipiente lacrado dentro de um ressecador. Antes do uso na hidrólise, o mesmo foi posto em estufa por cerca de 3 horas a uma temperatura de 120°C, para que a umidade presente fosse removida.

Para a reação de hidrólise, água foi adicionada ao óleo de soja em razão volumétrica 1:1 (razão molar de 52:1) e finalmente adicionado o catalisador em uma relação de 5% referente à massa de óleo de soja.

Esta mistura foi colocada em um reator pressurizado de aço inox, com controle microprocessado de temperatura (através de um forno de cerâmica) e agitação, que permitia a retirada de alíquotas durante a reação sem a necessidade de abertura do mesmo, onde se elevou a temperatura até 230 °C com uma agitação de 1000 RPM, por cerca de 2 horas. A partir do momento quando se atingiu a temperatura de 230 °C considerou-se o início da reação.

Alíquotas foram retiradas do reator nos tempos de 0, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. Estas foram filtradas por meio de filtração à vácuo com o uso de uma bomba de vácuo (Sl 61 Bolab), e as amostras resultantes analisadas através de titulação ácido-base. Antes da titulação as amostras eram lentamente aquecidas até cerca de 110 °C em uma chapa aquecedora, de forma a eliminar por meio de evaporação qualquer resquício de água contida em cada amostra.

O intuito da análise final era obter o índice de acidez e a conversão da reação em termos de ácidos graxos produzidos. Para a titulação fez-se necessário a padronização da solução de NaOH a 0,25N utilizada na titulação, utilizando o biftalato de potássio(C₈H₅KO₄). O índice de acidez foi determinado utilizando a equação, descrita na Equação 3 abaixo.

$$IAA = \frac{N_{NaOH} \times V_{NaOH} \times M}{10 \times m_A} \quad (3)$$

Onde: m_A é a massa das amostras, V_{NaOH} é o volume de NaOH gasto em cada titulação ácido-base, utilizando fenolftaleína como indicador, e M é a média ponderada das



massas moleculares da mistura de ácido formada na reação. Para o cálculo da média ponderada das massas molares foi utilizado os dados da Tabela 1.

Tabela 1 – Porcentagem e massas molares dos ácidos graxos para o óleo de soja.

Acido Graxo	Porcentagem	Massa Molar (g/mol)
C14:0	0,1	228,36
C16:0	10,5	256,42
C18:0	3,2	284,48
C18:1	22,3	282,47
C18:2	54,5	280,46
C18:3	8,3	278,44
C20:0	0,2	312,53
C20:1	0,9	310,51

As porcentagens de conversões das reações foram estimadas a partir da equação na Equação 4 abaixo:

$$C(\%) = \frac{IAA}{IAB} \times 100 \quad (4)$$

Onde, IAA seria o índice de acidez obtido e IAB o índice de acidez do branco (ácido oléico puro). À medida que a reação prossegue, ácidos graxos são produzidos, gerando amostras de maior índice de acidez. Através das curvas cinéticas de conversão x tempo, determina-se qual catalisador apresenta maior capacidade de converter óleo em ácido na etapa de hidrólise, processo intermediário que poderá ser futuramente estudado na aplicação de um sistema de hidroesterificação.

2.5. Reação de esterificação

A matéria-prima para esta etapa será um ácido graxo modelo, no caso o ácido oléico. O metanol será utilizado como álcool reagente, produzindo ésteres metílicos (biodiesel). Os catalisadores heterogêneos a serem utilizados serão os mesmos da etapa anterior, assim como o aparato experimental e as variáveis a serem estudadas, só que com a avaliação do efeito da



razão molar ácido graxo/álcool. A conversão de esterificação será monitorada pela diminuição da acidez devido ao consumo dos ácidos graxos, utilizando também uma titulação ácido-base.

2.6 Cronograma Experimental

Tabela 2 – Cronograma Experimental

Atividade	Ano I (bimestre)						Ano II (bimestre)					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Atualização da Revisão Bibliográfica	■	■					■					■
Compra de materiais e equipamentos		■	■				■	■				
Síntese de catalisadores heterogêneos		■	■									
Caracterização de catalisadores heterogêneos			■					■	■			
Reações de hidrólise de óleo de soja			■	■						■		
Reações de esterificação de ácidos graxos					■	■				■		
Elaboração de relatórios, artigos científicos, trabalhos para congressos e patentes						■					■	■

3. Resultados e Discussões

Os catalisadores heterogêneos a serem utilizados nesta dissertação já foram sinterizados. Alguns resultados parciais já foram obtidos e serão apresentados a seguir.

A acidez dos catalisadores heterogêneos a serem utilizados nesta dissertação encontra-se na Tabela 3. Observa-se que a Amberlyst – 15 apresenta uma acidez muito superior aos outros catalisadores sintetizados, enquanto a zirconia sulfatada foi o catalisador sintetizado de maior acidez, ao passo que o nióbio e a titânia sulfatada apresentaram acidez similares.

Tabela 3 – Densidade dos sítios ácidos.

Catalisadores	Sítios ácidos ($\mu\text{mol/g cat}$)
S-ZrO ₂	295 \pm 6
Nb ₂ O ₅	49 \pm 7
S-TiO ₂	68 \pm 4
A15	1896 \pm 50

Seguindo a metodologia previamente descrita para as reações de hidrólise, uma comparação do desempenho dos catalisadores heterogêneos pode ser encontrada na Figura 4. Observa-se que todos os catalisadores foram ativos, mostrando um desempenho superior ao visto em reação na ausência de catalisador. Destaca-se que o processo de sulfatação da zircônia gerou um catalisador mais ativo. O segundo catalisador que proporcionou maior foi o



óxido de nióbio, enquanto a titânia sulfatada obteve a menor conversão (aproximadamente 68%).

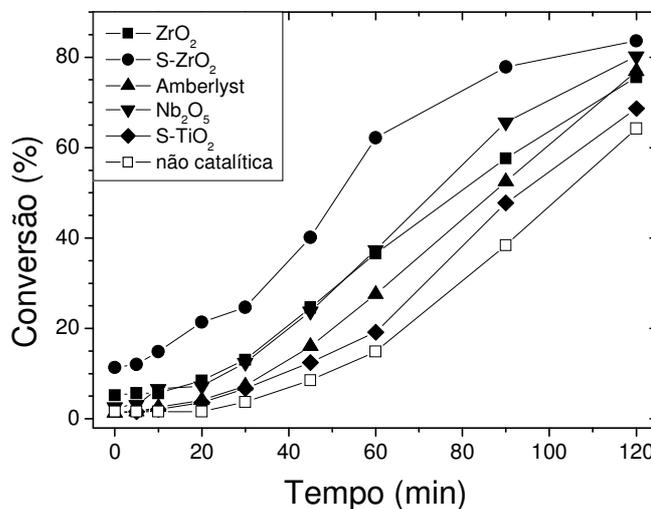


Figura 4 – Conversão obtida para a reação de hidrólise com aplicação dos catalisadores estudados a 230 °C, 5% de catalisador e razão volumétrica água/óleo de 1:1

Considera-se que as conversões obtidas foram coerentes com os dados de acidez obtidos, com exceção da resina Amberlyst – 15, cuja acidez foi muito superior mas obteve uma atividade catalítica menor que o óxido de nióbio e a zircônia com e sem sulfatação. Contudo, vale salientar que indicações do fabricante apontam a temperatura máxima de operação da resina como 120 °C, muito inferior à temperatura utilizada no presente trabalho e em reações a condições supercríticas, acima de 300 °C (Wing *et al.* 1999)(KUSDIANA *et al.*, 2004).

Os resultados apontam forte potencial dos catalisadores para promover a reação de hidrólise dos óleos vegetais. A otimização das condições operacionais da reação encontra-se em andamento.

Espera-se, por meio dos procedimentos experimentais previamente descritos, determinar o catalisador, sua metodologia de síntese e condições experimentais ideais para que se atinja maiores conversões de óleo de soja em biodiesel por meio do processo de hidrólise e posterior esterificação.

4. Conclusão

Dos resultados encontrados até o momento, nota-se uma relação direta da densidade de sítios ácidos e atividade dos catalisadores, desconsiderando casos de degradação



do material (como visto com a Amberlyst – 15). Por meio dos testes de acidez e análises de conversão, estima-se que o melhor catalisador encontrado até o momento para a reação de hidrólise proposta no presente trabalho seria a zircônia sulfatada, demonstrando que o seu processo de sulfatação aumentou consideravelmente a densidade de sítios ácidos encontrados na mesma.

Conversões acima de 83% foram encontradas em uma reação de duas horas de duração a 230 °C, superior às reportadas em condições supercríticas, destacando o potencial da aplicação deste catalisador em processos industriais de hidroesterificação.

Espera-se obter dados de caracterização dos catalisadores por meio de difratometria de raios-X e fisissorção de N₂, relacionando o desempenho catalítico com estas propriedades, além de caracterização dos produtos gerados durante as reações realizadas por meio de cromatografia gasosa. Espera-se encontrar um sistema catalítico ativo tanto para hidrólise quanto para a esterificação de ácidos graxos.

5. Referências

ALMEIDA, R. M., NODA, L. K., GONÇALVES, N. S., MENEGHETTI, S. M. P., MENEGHETTI, M. R. Transesterification reaction of vegetable oils, using superacid sulfated TiO₂-base catalysts. *Applied Catalysis A*, 347, p. 100–105, 2008.

ARANDA, D. A. G.; GONÇALVES, J. A.; PERES J. S.; RAMOS A. L. D.; MELO - JUNIOR C. A. R. ; ANTUNES, O. A. C.; FURTADO, N. C.; TAFT C. A, The use of acids, niobium oxide, and zeolite catalysts for esterification reactions. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 22, p. 709-716, 2009.

CRUTZEN, P. J.; MOSIER, A. R.; SMITH, K. A.; WINIWARTER, W.; N₂O release from agro-biofuel production negates global warming reduction by replacing fossil fuels, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 7, p. 11191 – 11205, 2007.

HOWARTH, R. W.; BRINGEZU, S.; MARTINELLI, L. A.; SANTORO, R.; MESSEM, D.; SALA, O. E.; Biofuels: Environmental Consequences & Implications of Changing Land Use, Gumpersbach, Germany, 2009.

KUTSDIANA, D.; SAKA, S.; Two-Step Preparation for Catalyst-Free Biodiesel Fuel Production – Hydrolysis and Methyl Esterification. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 113 – 116, p. 781 – 792, 2004.

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



MANCO, I.; Experimental evaluation of the hydroesterification process: production of biodiesel from Canola oil. *Scientifica Acta*, 2, p. 8 – 11, 2008.

MEHER, L. C.; Technical aspects of biodiesel production by transesterification — a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 10, p. 248 - 262, 2006.

MUNIYAPPA, P. R.; BRAMMER, S. C.; NOUREDINNI, H.; Improved conversion of plant oils and animal fats into biodiesel and co-product. *Bioresource Technology*, 56, p. 19 – 24, 1996.

NGAOSUWAN, K.; LOTERO, E.; SUWANNAKARN, K.; GOODWIN, J.G.; PRASERTHDAM, P.; Hydrolysis of triglycerides using solid acid catalysts. *Industrial Engineering Chemical Research*, 48, p. 4757 – 4767, 2009.

PARK, E. Y.; SATO, M.; KOJIMA, S.; Fatty acid methyl ester production using lipase – immobilizing silica particles with different particles sizes and different specific surface areas. *Enzyme and Microbial Technology*. 39, p. 889, 2006.

SANTOS, A. F. X. G.; **Catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel – Metanólise do óleo de soja sobre hidrotalcites de magnésio e alumínio modificadas.** Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa, Portugal, 2007.

SAGAR, A. D.; KARTHA, S.; Bioenergy and Sustainable Development? *Annual Rev. Environ. Resources*, 32, p. 131 – 167, 2007.

STICHERT, W.; SCHUTH, F.; KUBA, S.; KNOZINGER, H.; Monoclinic and tetragonal high surface area sulfated zirconias in butane isomerization: CO adsorption and catalytic results, *Journal of Catalysis*, 2, p. 277-285, 2001.