

Produção de biodiesel com o uso de catalisadores bifuncionais de Ca/Sn-Al-MCM-41 modificado com EDTA

Biodiesel production using bifunctional Ca/Sn-Al-MCM-41 catalysts modified with EDTA

Caetano C. S. Silva*, Marcio E. Berezuk[†]

RESUMO

Neste trabalho investigou-se a produção de ésteres etílicos de ácidos graxos (biodiesel) a partir de óleo de soja refinado comercial empregando catalisadores Ca/Sn-Al-MCM-41 em reator batelada. A realização de um planejamento fatorial fracionado mostrou que as variáveis de temperatura, tempo e razão de óleo/etanol foram estatisticamente significativas aos resultados de rendimentos dos ésteres produzidos. Os melhores resultados de rendimento atingiram 74% com 48% de seletividade dos produtos para o ácido linoleico etil éster.

Palavras-chave: Catálise Heterogênea, Óleos vegetais, Biodiesel, MCM-41.

ABSTRACT

This work aims to obtain fatty acid ethyl acids (biodiesel) from comercial refined soybean oil using Ca/Sn-Al-MCM-41 catalysts in batch reactor. Fractional factorial design showed that temperature, time and oil/etanol ratio variables to be statistically accounted for in the results of the ester produced. The best yield results were 74% with 48% product selectivity for ethyl ester linoleic acid.

Keywords: Heterogeneous catalysis, Vegetable oils, Biodiesel, MCM-41.

1 INTRODUÇÃO

Estudos científicos indicam que catalisadores heterogêneos ácidos favorecem as reações de esterificação/transesterificação de óleos vegetais, podendo ser empregados nestes processos químicos devido à diminuição de etapas de separação e a possibilidade de regeneração do catalisador (SILVA et al., 2009) o que pode influenciar em uma redução de custos.

A pesquisa e desenvolvimento de materiais mesoporosos como peneiras moleculares do tipo MCM-41 tem ganho espaço por apresentar a capacidade de desempenhar múltiplas funções, por apresentar uma estrutura de metais ativos como sítios catalíticos para diversas reações (SCHWANKE e PERGHER, 2012). Neste sentido, a utilização da peneira molecular modificada Ca/Sn-Al-MCM-41, contém todas as características de sítios ácidos e básicos, na reação de esterificação/transesterificação a partir de óleos vegetais de baixa e moderada acidez, como no caso do óleo de soja comercial, possibilita a produção do biodiesel.

* Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, PR, Brasil; caetano_couto@hotmail.com

[†] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Apucarana; berezuk@utfpr.edu.br



Apesar da esterificação/transesterificação ser uma reação conhecida e bastante utilizada, o uso da peneira molecular modificada utilizada no trabalho não é tão comum, desta forma torna-se necessário investigar variáveis reacionais a fim de se encontrar pontos ótimos de reação para que futuramente haja o uso comercial do catalisador na produção do biodiesel.

2 MÉTODO (OU PROCEDIMENTOS OPERACIONAIS DA PESQUISA)

2.1 Materiais e catalisadores

Foram utilizados os reagentes químicos etanol (99,5%, Synth), n-heptano PA (Neon), metanol PA (Dinâmica), padrão tricosenoato de metila (Sigma Aldrich), óleo de soja refinado comercial, agitadores magnéticos com aquecimento. Todos os reagentes possuem padrão analítico de pureza. Reator de aço inoxidável revestido com teflon, hermeticamente fechado, materiais de laboratório em geral e instrumentação laboratorial foram utilizados.

Foram utilizados catalisadores de cálcio e estanho em peneiras moleculares Al-MCM-41 para a produção dos ésteres etílicos de ácidos graxos. Dois catalisadores com razões molares diferentes foram utilizados nas reações químicas: Ca/Sn/Al/Si (1/1/1/20 e 2/2/1/20) com as siglas correspondentes Cat 1 e Cat 2.

2.2 Condições reacionais e instrumentação

As reações de acetalização do glicerol com ácido propiônico se deu em frascos de vidro hermeticamente fechados de 100 mL cada, sem o uso de outros solventes orgânicos. Para manter o aquecimento térmico utilizaram-se placas de aquecimento dotadas com sistema de agitação magnética. Fixou-se a massa de catalisador em 50 mg por reação e a concentração dos reagentes (G/AP em 1:5; 25 e 125mmol cada reagente) e temperatura em 120 °C. Variou-se o tempo de reação em 2 e 4 horas. Após o término das reações, filtrou-se uma alíquota do material em papel de filtro, coletando em frascos de 2 mL, guardando-os em um freezer para posteriormente realizar-se, a leitura dentro de um período de 24 horas. Os ensaios foram feitos em duplicata para melhor acerto dos dados.

A análise dos compostos foi realizada por cromatografia gasosa com detector de massas da marca Shimadzu QP-2010 Ultra, utilizando a coluna Rt-2560 (Restek) de 100 m x 0,25 mm x 0,20 µm. A temperatura de injeção cromatográfica adotada foi 270 °C, variando a temperatura do forno de 170 °C até 220 °C. O tricosenoato de metila foi utilizado como padrão interno com diluição em n-heptano, para a quantificação dos ésteres etílicos de ácidos graxos.

2.3 Planejamento de experimentos

Foi realizado um planejamento fatorial fracionado de experimentos de ordem $2^{(4-1)}*2$ que contempla réplica de amostras, totalizando 16 experimentos para cada catalisador utilizado, para determinação das variáveis mais importantes na reação de transesterificação de óleos vegetais. A Tabela 1 apresenta a ordem e as variáveis de reação a serem investigadas pelo planejamento de experimentos.

* Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, PR, Brasil; caetano_couto@hotmail.com

† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Apucarana; berezuk@utfpr.edu.br



Tabela 1 – Variáveis a serem investigadas pelo planejamento de experimentos.

| Amostra | Réplicas | Temperatura (°C) | Tempo (h) | Razão Óleo/Etanol | Catalisador (mg) |
|---------|----------|------------------|-----------|-------------------|------------------|
| 1 | 1 | 180 | 2 | 10 | 50 |
| 2 | 2 | 180 | 2 | 10 | 50 |
| 3 | 1 | 180 | 4 | 10 | 100 |
| 4 | 2 | 180 | 4 | 10 | 100 |
| 5 | 1 | 180 | 2 | 20 | 100 |
| 6 | 2 | 180 | 2 | 20 | 100 |
| 7 | 1 | 180 | 4 | 20 | 50 |
| 8 | 2 | 180 | 4 | 20 | 50 |
| 9 | 1 | 200 | 2 | 10 | 100 |
| 10 | 2 | 200 | 2 | 10 | 100 |
| 11 | 1 | 200 | 4 | 10 | 50 |
| 12 | 2 | 200 | 4 | 10 | 50 |
| 13 | 1 | 200 | 2 | 20 | 50 |
| 14 | 2 | 200 | 2 | 20 | 50 |
| 15 | 1 | 200 | 4 | 20 | 100 |
| 16 | 2 | 200 | 4 | 20 | 100 |

Fonte: Autoria própria.

2.4 Quantificação dos ésteres

Para quantificar a quantidade de ésteres etílicos dos ácidos graxos dos produtos de reação (em mg/g) seguiu-se a Equação 1 (CANESIN et al., 2014).

$$M_X = \frac{A_X M_P F_{CT}}{A_P M_A F_{CEA}} \quad (1)$$

Onde:

M_X é a massa do ácido graxo X em mg.g⁻¹ de óleo M_P é a massa do padrão interno em miligramas
 M_A é a massa de amostra de reação em gramas. A_X é a área de cromatograma dos ácidos graxos X
 A_P é a área do padrão interno F_{CT} fator de correção teórica
 F_{CEA} é a fator de correção para os ésteres etílicos de ácidos graxos

Os cálculos de Seletividade aos produtos de reação e o rendimento mássico final de reação são definidos pelas Equações 2 a 3 (MISSEN et al., 1999).

$$\text{Seletividade Mássica (\%)} = 100 * \frac{M_X}{\sum M_X} \quad (2)$$

$$\text{Rendimento Mássico (\%)} = \sum \frac{M_X}{10} \quad (3)$$

3 RESULTADOS

A Tabela 2 apresenta os resultados de rendimento de reação de produção de biodiesel.

* Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, PR, Brasil; caetano_couto@hotmail.com

† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Apucarana; berezuk@utfpr.edu.br



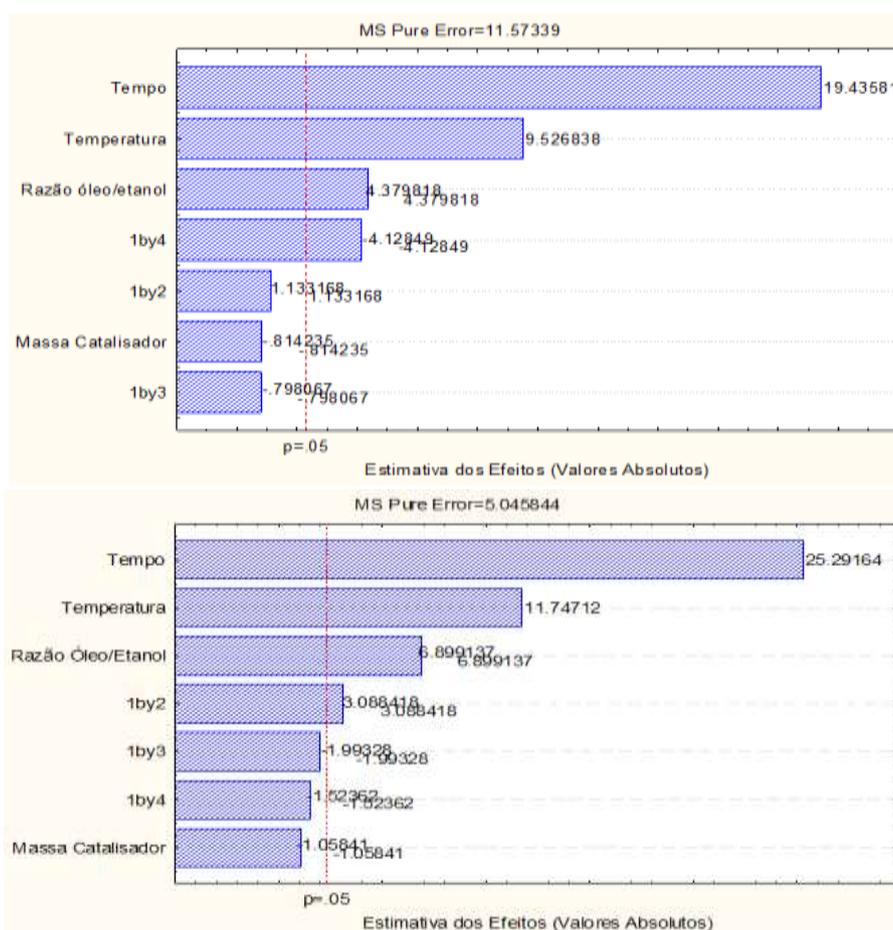
Tabela 2 – Rendimento de reação para cada catalisador utilizado.

| Amostra | Cat 1 (%) | Cat 2 (%) | Amostra | Cat 1 (%) | Cat 2 (%) |
|---------|-----------|-----------|---------|-----------|-----------|
| 1 | 18.67 | 19.04 | 9 | 31.77 | 30.67 |
| 2 | 15.41 | 18.04 | 10 | 30.81 | 27.96 |
| 3 | 51.05 | 45.52 | 11 | 71.95 | 64.23 |
| 4 | 56.57 | 42.48 | 12 | 77.42 | 63.95 |
| 5 | 33.96 | 30.98 | 13 | 41.27 | 38.38 |
| 6 | 29.01 | 27.12 | 14 | 50.31 | 37.07 |
| 7 | 57.58 | 51.36 | 15 | 73.55 | 69.38 |
| 8 | 56.38 | 55.57 | 16 | 71.19 | 64.02 |

Fonte: Autoria própria.

A Figura 1 apresenta o Gráfico de Pareto referente aos resultados de rendimento de reação do planejamento de experimento para os catalisadores utilizados.

Figura 1 – Gráficos de Pareto referentes aos resultados do planejamento fatorial.



Fonte: Autoria própria.

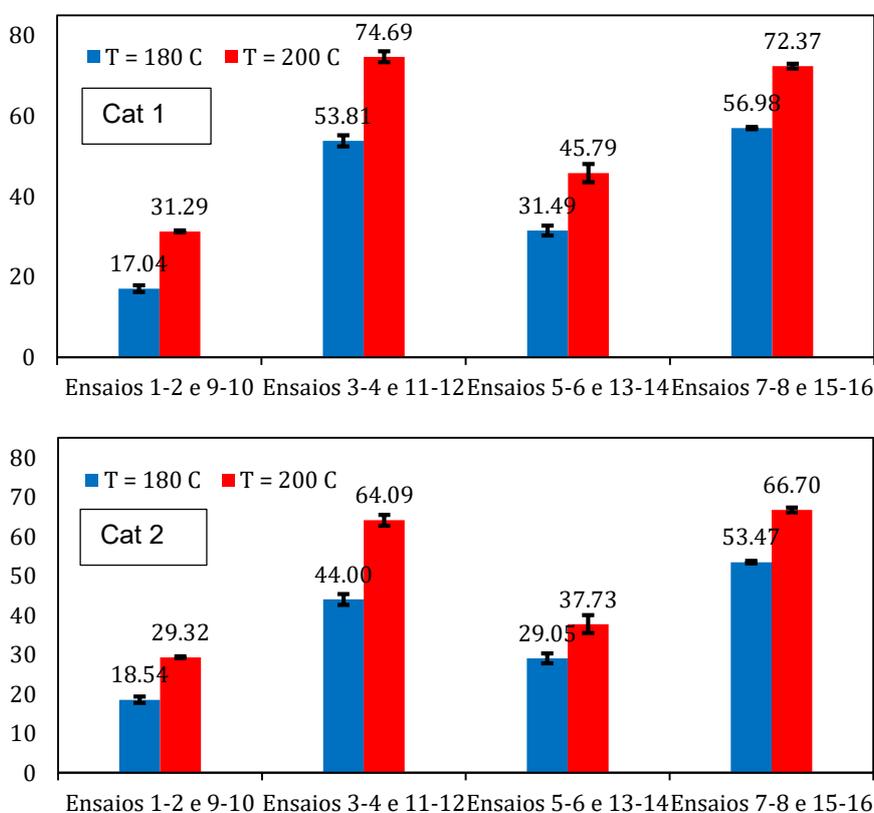
* Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, PR, Brasil; caetano_couto@hotmail.com

† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Apucarana; berezuk@utfpr.edu.br

Observa-se pela Figura 1 que as variáveis de tempo, temperatura e razão de óleo/etanol, bem como os efeitos entre as variáveis tempo-massa catalisador e tempo-temperatura são consideradas estatisticamente como variáveis significativas para os resultados de rendimento de reação, tanto para o uso do cat 1 quanto para o cat 2. A variável de massa de catalisador apresentou-se como variável não-significativa estatisticamente o que indica que a variação de massa entre 50 a 100 mg, por si só, não altera os resultados de rendimento de reação.

A Figura 2 apresenta os valores de rendimento médio de reação aos ésteres etílicos de ácidos graxos obtidos nos experimentos.

Figura 2 – Rendimento médio (%) dos ésteres etílicos de ácidos graxos.



Fonte: Autoria própria.

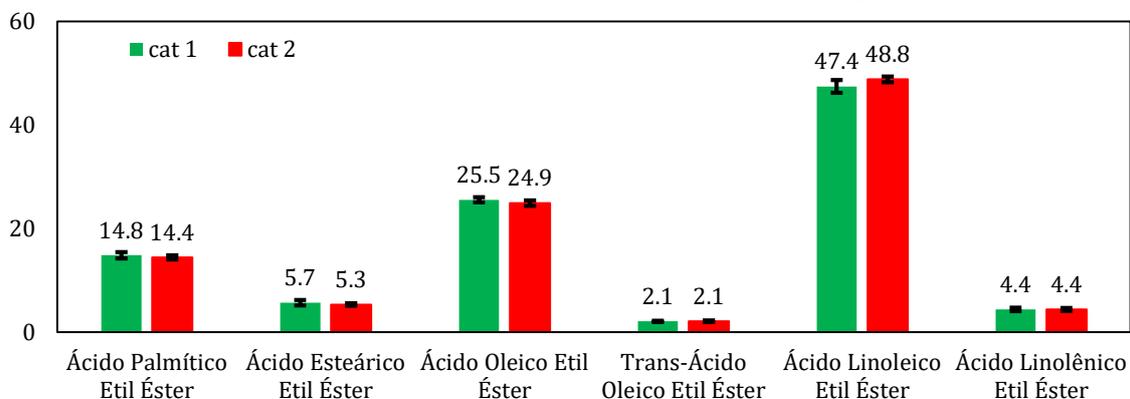
Pela Figura 2 verifica-se que o incremento de temperatura para 200 °C resultou em ganhos na produção dos ésteres etílicos, obtendo-se máximos valores para os ensaios 11 e 12 que compreende a uma temperatura de reação de 200 °C, tempo de 4 horas de reação, razão óleo/etanol em 1/10 e 50 mg de massa de catalisador empregado. Também se observa que o uso do Cat 1 resultou em maiores resultados de rendimento de reação em todas as condições observadas.

A Figura 3 apresenta a seletividade média da reação para os tempos estudados. Pode-se verificar que o éster majoritário é o ácido linoleico etil éster em torno de 48% de seletividade e os catalisadores empregados não resultaram em diferenças de seletividade.

* Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, PR, Brasil; caetano_couto@hotmail.com

† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Apucarana; berezuk@utfpr.edu.br

Figura 3 – Seletividade média (%) dos produtos de reação.



Fonte: Autoria própria.

4 CONCLUSÃO

Foram realizados ensaios de produção de ésteres etílicos de ácido graxo a partir de óleo de soja refinado comercial empregando catalisadores Ca/Sn-Al-MCM-41 em reator batelada. Após a realização de um planejamento fatorial fracionado dos experimentos observou-se que as variáveis de temperatura, tempo e razão de óleo/etanol foram estatisticamente significativas nos resultados de rendimentos dos ésteres produzidos. Verificou-se rendimento máximo de 74% na produção e seletividade de 48% para o ácido linoleico etil éster como produto de reação.

AGRADECIMENTOS

À UTFPR – Câmpus Apucarana, ao PPGEQ-AP, ao DEQ-UEM e FACENS. Agradecemos aos laboratórios multiusuários LAMAP-UTFPR e LabmultiLD-UTFPR no auxílio para a caracterização dos catalisadores.

REFERÊNCIAS

- CANESIN, E. A.; OLIVEIRA, C. C.; MATSUSHITA, M.; DIAS, L. F.; PEDRÃO, M. R.; SOUZA, N. E. Characterization of residual oils for biodiesel production, **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 17, p. 39-45, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ejbt.2013.12.007>. Acesso em: 15 abr. 2021.
- MISSEN, R. W.; MINS, C. A.; SAVILLE, B. A. **Introduction to chemical reaction engineering and kinetics**. Nova York: John Wiley & Sons, 1999.
- SCHWANKE, A.J.; PERGHER, S.B.C. MCM-41 Mesoporous Molecular Sieves: A historical perspective, **Erechim**, v. 36, n. 135, p.113-125, 2012. http://www.uricer.edu.br/site/pdfs/perspectiva/135_295.pdf. Acesso em: 15 abr. 2021.
- SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C.; MOTA, C. J. A. Water-tolerant zeolite catalyst for the acetalisation of glycerol, **Green Chemistry**, v. 11, p. 38–41, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/B813564A>. Acesso em: 15 abr. 2021.

* Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, PR, Brasil; caetano_couto@hotmail.com

† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Apucarana; berezuk@utfpr.edu.br