

Diferentes Catalisadores para a Obtenção de Biodiesel

Palestrante: Prof. Dr. Ulf Schuchardt



Colaboração: Camila Martins Garcia

As fontes de energia renováveis vem ganhando importância principalmente por serem uma alternativa ao uso de combustíveis fósseis.



A biomassa é uma das fontes de energia renovável mais versáteis e preciosas da qual temos acesso.



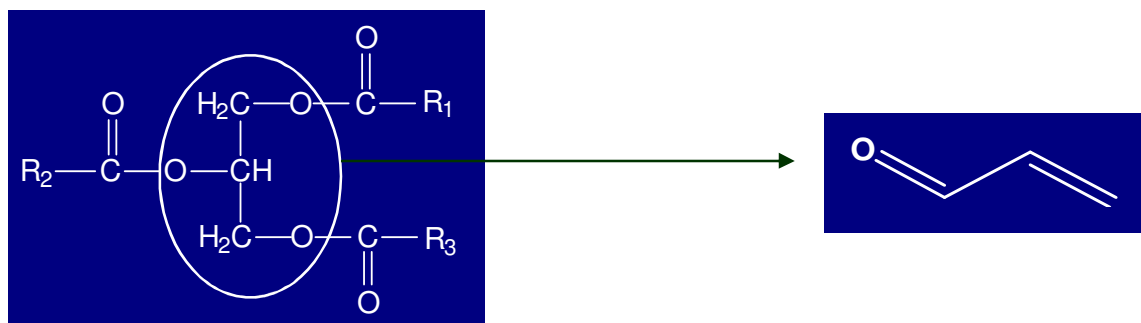
Dentre as fontes de biomassa prontamente disponíveis, os **óleos vegetais** têm merecido grande destaque.

Óleos vegetais como combustível

➔ Os óleos vegetais possuem elevado poder calorífico e não apresentam enxofre em sua composição.

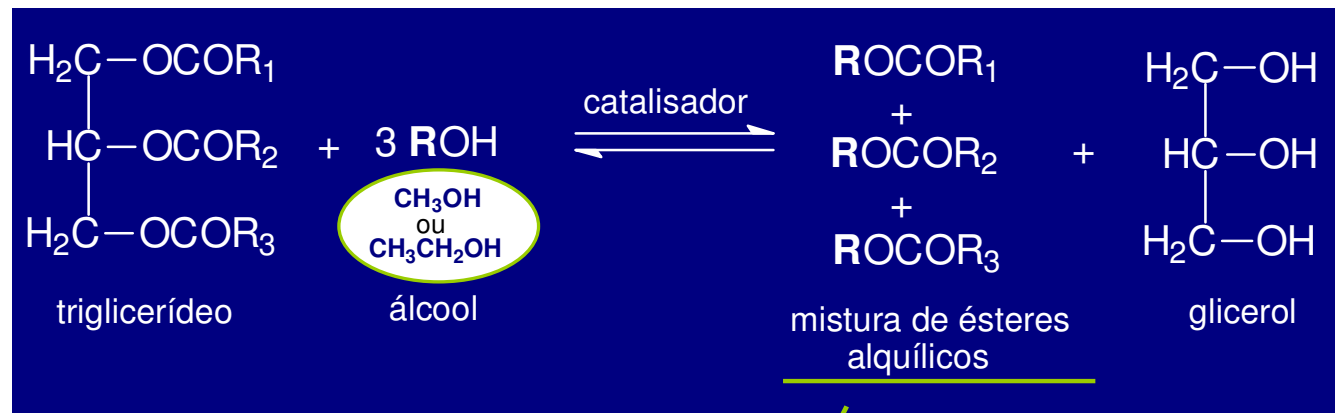
Entretanto, o uso de óleos vegetais '*in natura*' como combustível apresenta algumas desvantagens:

- ⊙ Viscosidade elevada.
- ⊙ Combustão incompleta;
- ⊙ Formação de depósitos de carbono nos sistemas de injeção;
- ⊙ Diminuição da eficiência de lubrificação;
- ⊙ Obstrução nos filtros de óleo e sistemas de injeção;
- ⊙ Comprometimento da durabilidade do motor.
- ⊙ Formação de acroleína pela decomposição térmica do glicerol.



Transesterificação

A transesterificação de óleos vegetais tem mostrado importância estratégica para o setor energético, uma vez que os ésteres produzidos a partir de óleos vegetais e álcoois de cadeia curta (biodiesel) estão se tornando um substituto renovável do óleo diesel mineral, uma vez que o biodiesel e o diesel mineral têm características semelhantes



Combustível para motores de ciclo diesel (Biodiesel)

O Biodiesel no Brasil não é uma novidade

Breve histórico

- ➔ **1920:** Primeiras referências sobre produção e uso de óleos vegetais como combustíveis.
- ➔ **1950:** Estudos sobre o uso de diversos óleos vegetais filtrados em caminhões com motor diesel 6 cilindros (Instituto de Óleos do Ministério da Agricultura)
- ➔ **1979/80 (Governos Geisel/Figueiredo):** ProÓleo
- ➔ **2003:** Retomada do ProÓleo chamado agora Programa Nacional de Biodiesel.

O Biodiesel no Brasil não é uma novidade

Patentes brasileiras relevantes

➔ 1980: Parente, E. J. S.

Primeira patente de biodiesel e de querosene vegetal de aviação.
Parente, E. J. S.; PI 8007957, 1980.

➔ 1982: Schuchardt. U.

Prêmio Governador do Estado de São Paulo

Reator contínuo com catalisadores orgânicos heterogeneizados para transesterificação de óleos vegetais.

Schuchardt, U.; Lopes O. C; PI 8202429-4, 1982 .

➔ 1983: U. Schuchardt.

Menção Honrosa no Prêmio de Governador do Estado de São Paulo

Processo de preparação de ésteres metílicos, com catalisadore orgânicos e método de determinação rápida de composição de óleos e gorduras.

Schuchardt, U.; Lopes, O. C.; PI 8302366-6 1983.

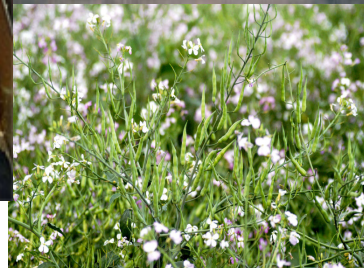
Matéria-prima



Palma



Mamona



Oleaginosas



Soja

Biodiesel de Mamona: Solução ou Problema?



- ◆ Agricultura familiar;
- ◆ Requer muita mão-de-obra para o plantio, cultivo e colheita;
- ◆ Ótima adaptabilidade em certas áreas do semi-árido nordestino;
- ◆ Alta produtividade em óleo.

➔ Características físico-químicas (principalmente a viscosidade) do biodiesel produzido a partir da mamona são bastante diferentes daquelas observadas para os biodiesel derivados de qualquer outro óleo vegetal, o que pode acarretar sérias restrições técnicas.

Viscosidades

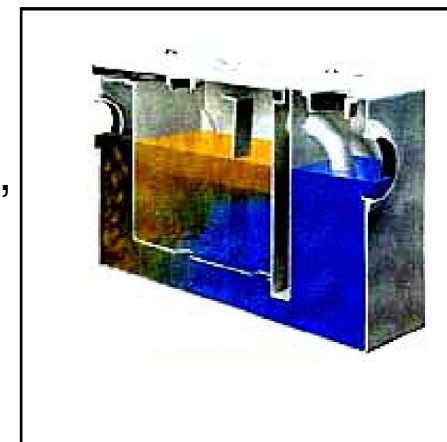
Oleato de metila 4,51 mm²/s
Ricinoleato de metila 15,44 mm²/s

Portanto, é preferível que o óleo de mamona seja utilizado na Indústria Química.



Óleos e gorduras residuais de baixo valor comercial

- ➔ Resultantes de processamentos domésticos, comerciais e industriais.
- ➔ Elevada disponibilidade anual.



Sebo de animais

- ➔ Brasil é um grande produtor de carnes e couros, a oferta de tais matérias-primas é substancial.
- ➔ Disponibilidade 750.000 toneladas anuais



Etanol

Vantagens

- Origem renovável;
- Produção nacional;
- Não tóxico.

Desvantagens

- Processo de separação da glicerina mais complexo,
- Maior investimento na unidade.

Metanol

Vantagens




- Menor custo;
- Separação imediata da glicerina;
- Combustível para exportação.

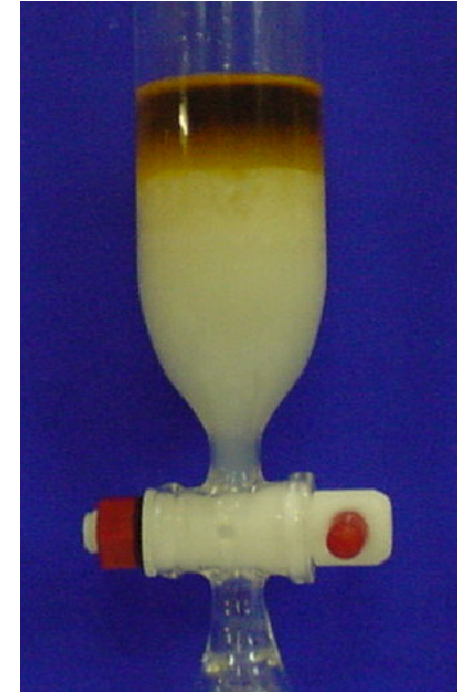
Desvantagens

- Tóxico;
- O país é importador do produto.

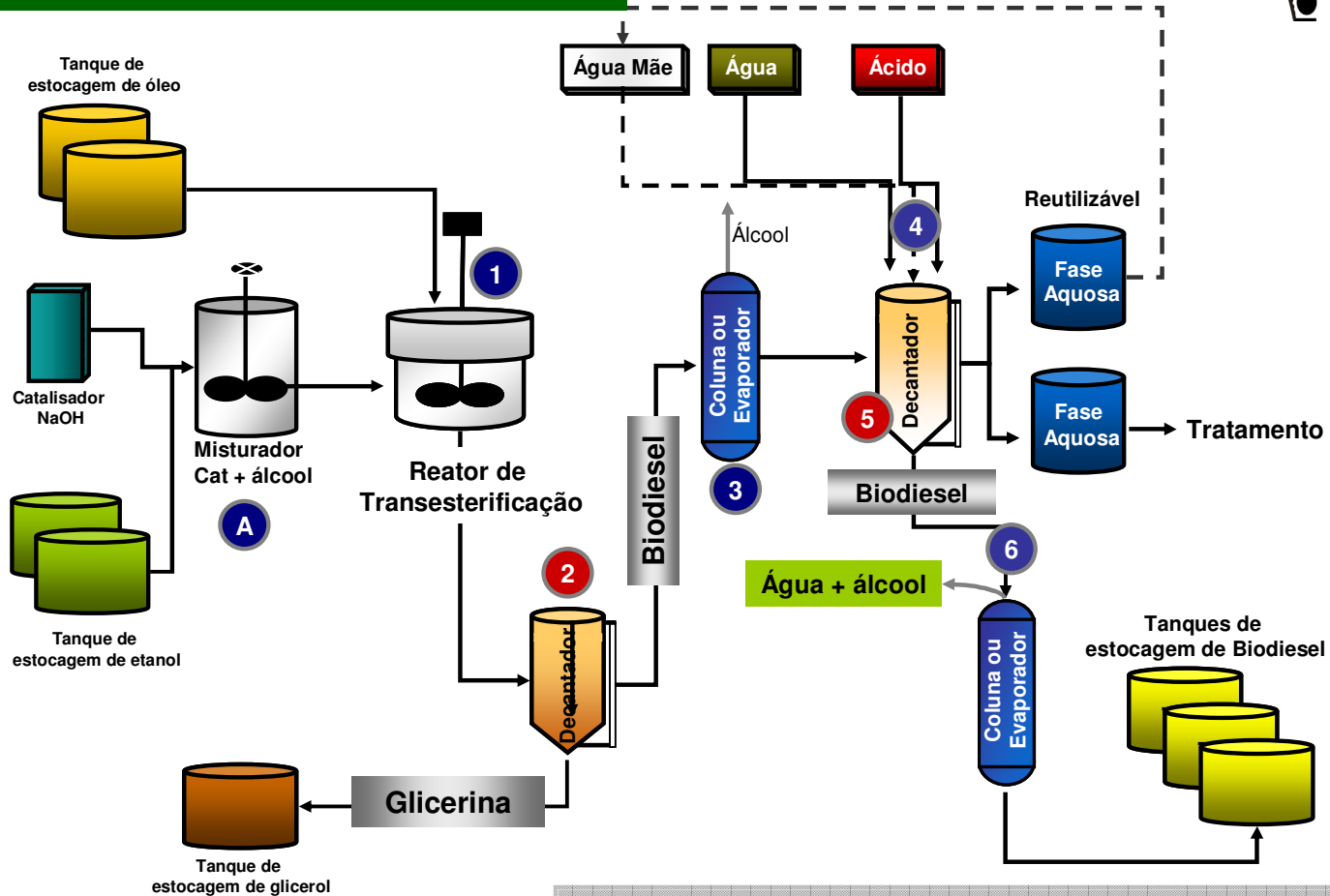
Catálise alcalina homogênea

Catalisadores: NaOH, KOH, RONA, ROK

-  A transesterificação homogênea alcalina é um processo simples e de domínio público.
-  **Ponto crítico: eficiência da separação de fases,** em especial quando etanol é utilizado.
Purificação dos produtos e co-produtos.
-  Esforços no desenvolvimento e melhoria dos processos e de equipamentos utilizados na separação de fases e purificação.



Catálise alcalina homogênea

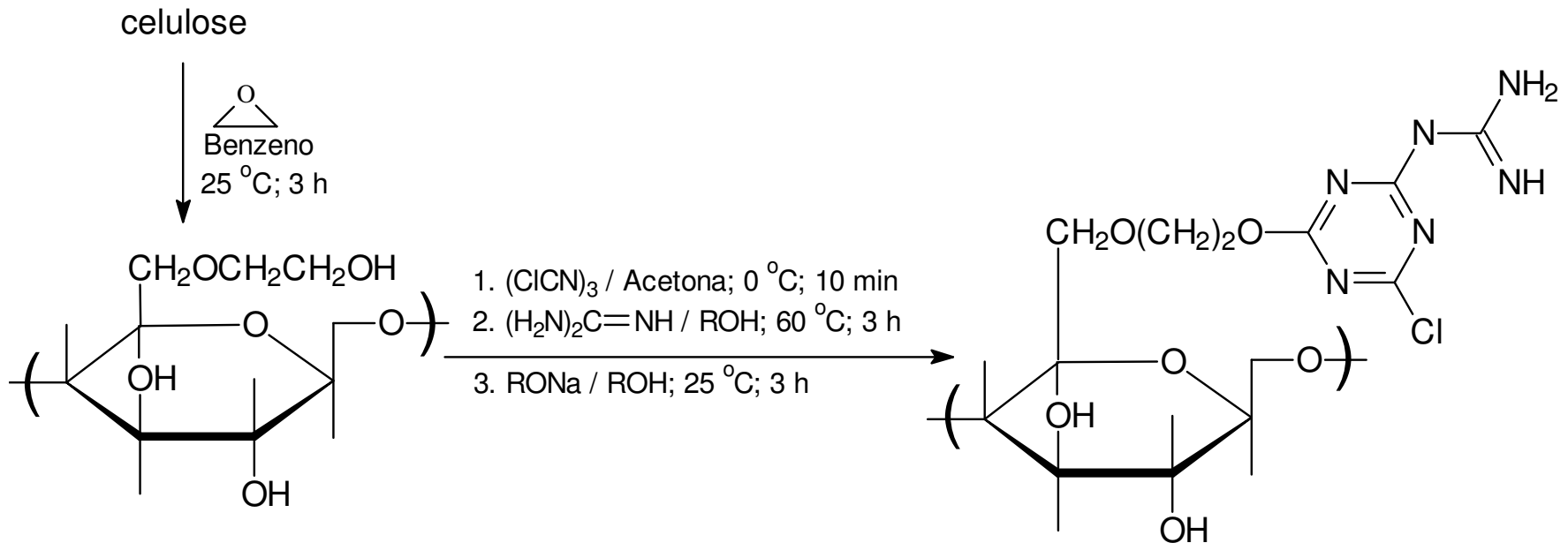


Etapas

- (A) Mistura do álcool com o Catalisador,
- (1) Transeseterificação
- (2) Separação do biodiesel e glicerina
- (3) Recuperação do álcool
- (4) Lavagem do biodiesel
- (5) Eliminação de resíduos de catalisador e subprodutos
Separação do Biodiesel e água de lavagem
- (6) Secagem do biodiesel

Processo de Produção de Biodiesel
Batelada – Catálise básica homogênea

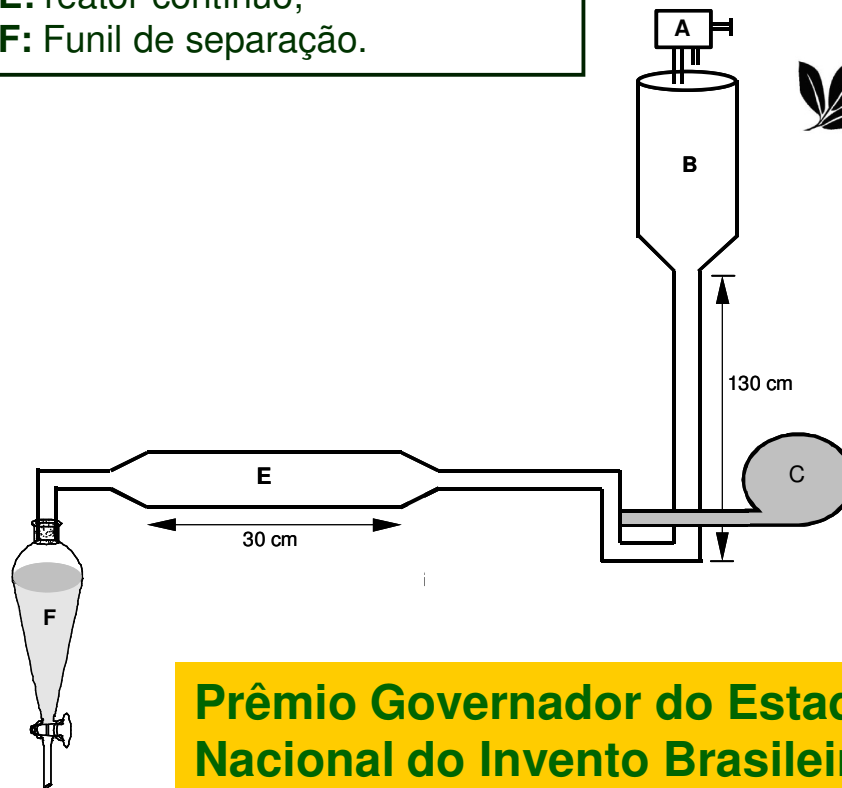
Catalisadores Básicos Heterogêneos para Reator Contínuo





**Rendimento de 90 % na metanólise
de óleo de soja.**

Catálise alcalina heterogênea

A: Agitador termostatazador;
B: Reservatório com 5 L de capacidade;
C: Bomba dosadora;
D: Caixa protetora de segurança;
E: reator contínuo;
F: Funil de separação.



 Reator contínuo com catalisadores orgânicos heterogeneizados para transesterificação de óleos vegetais
U. Schuchardt, O. C. Lopes; PI 8202429-4 (1982) .

 Processo de preparação de ésteres metílicos, com catalisadores orgânicos e método de determinação rápida de composição de óleos e gorduras
U. Schuchardt, O. C. Lopes; PI 8302366-6 (1983).

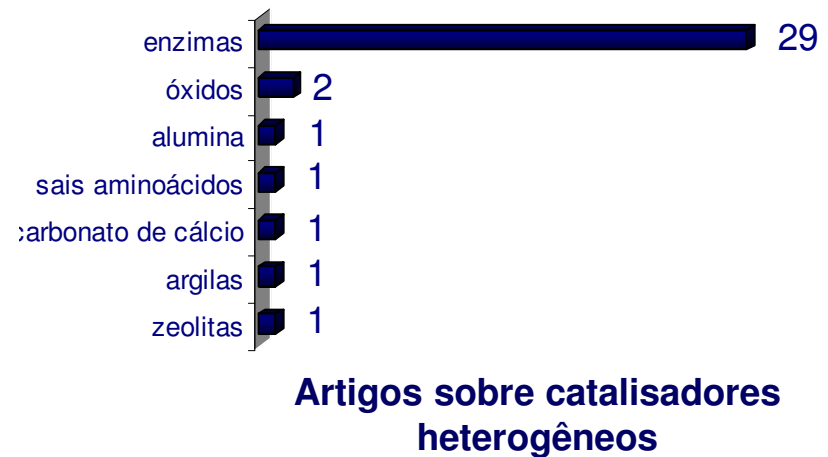
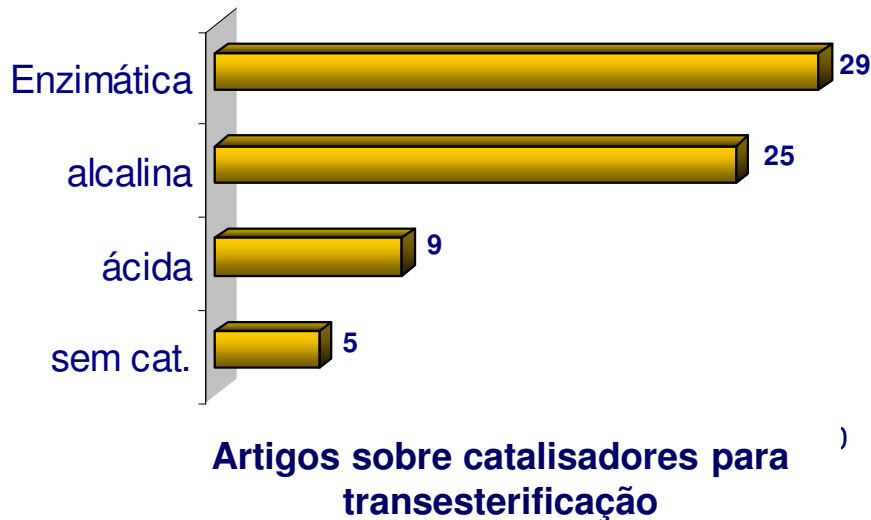
Prêmio Governador do Estado, no X e no XI Concurso Nacional do Invento Brasileiro.

Pesquisas sobre catalisadores

Pesquisado na Web of Science → Palavra "biodiesel"
Pesquisa feita entre 2000 e 2004

320 artigos

- 240: outros assuntos.
- 12: esterificação.
- 68: catalisadores para transesterificação, sendo 36 sobre catalisadores heterogêneos.



Catálise enzimática

A transesterificação de triglicerídeos pode ser promovida por diversas lipases sob temperaturas amenas (30 e 40 °C), com ou sem solventes e na presença de diferentes álcoois. Porém, o tempo despendido nesse tipo de catálise é muito elevado, geralmente em torno de **48 a 72 horas**.

Óleo	Álcool	Fonte de lipase	Conv. (%)
Girassol	Etanol	<i>Mucor meihei</i> (Lipozyme)	83
Peixe	Etanol	<i>Candida. antarctica</i>	100
Frituras	Etanol	<i>Pseudomonascepacia</i> (Lipase PS-30) + <i>Candida. antarctica</i> (Lipase SP435)	85,4
Sebo, soja e colza	Metanol Etanol	<i>Mucor miehei</i> (Lipozyme IM60)	19 65
Girassol	Metanol Etanol	<i>Pseudomonas flourescens</i>	79 82

- ➔ Excesso de álcool desativa as enzimas;
- ➔ Para evitar e/ou amenizar essa desativação deve-se adicionar o álcool muito lentamente sobre a mistura reacional;
- ➔ Catalisam tanto transesterificação quanto esterificação.

➔ Catálise homogênea

O catalisador e o substrato estão na mesma fase.

Exemplos

- **Ácidos:** HCl, H₂SO₄, ácidos sulfônicos
- **Bases:** Hidróxidos, carbonatos e alcóxidos de Na ou K.

R.M. Vargas, R. Sercheli, U. Schuchardt; *J. Braz. Chem. Soc.* 9 (1998) 199.

G. Vicente, M. Martínez, J. Aracil; *Bioresour. Technol.* 92 (2004) 297.

➔ Catálise heterogênea

O catalisador e o substrato não estão na mesma fase, o que permite a fácil separação do catalisador após a reação.

Exemplos

- **Ácidos:** Zircônia-alumina dopada com tungstênio.

S. Furuta, H. Matsushashi, K. Arata; *Catal. Commun.* 5 (2004) 721.

- **Bases:** CaO, Ca(OMe)₂, Ba(OH)₂, Mg(OH)₂, CaCO₃

S. Gryglewicz; *Bioresour. Technol.* 70 (1999) 249.

G.J. Suppes, K. Bockwinkel, S. Lucas, J.B. Botts, M.H. Mason, J.A. Heppert; *J. Am. Oil Chem. Soc.* 78 (2001) 139.

Homogêneos

- 😊 Catalisadores alcalinos são facilmente manipuláveis;
- 😊 Menos corrosivos que os catalisadores ácidos homogêneos;
- 😞 Número maior de etapas na produção do biodiesel;
- 😞 Maior produção de resíduos provenientes da neutralização do catalisador, da purificação do produto e recuperação da glicerina.

Heterogêneos

- 😊 Podem ser utilizados na transesterificação de óleos vegetais que possuem altos teores de ácidos graxos livres;
- 😊 Redução significativa do número de etapas de purificação;
- 😊 Possibilita a reutilização do catalisador;
- 😊 Evita a corrosão da planta;
- 😊 Facilita a purificação da glicerina;
- 😞 Requer maior tempo de reação e temperaturas mais elevadas;
- 😞 Plantas industriais mais sofisticadas.



Vantagens da catálise heterogênea:

- ◆ Redução significativa do número de etapas de purificação dos Produtos;
- ◆ Possibilidade de reutilização do catalisador;



Possibilitam a produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras que apresentem altos teores de ácidos graxos livres:

- ◆ Óleos residuais de frituras;
- ◆ Gorduras animais;
- ◆ Materiais graxos provenientes de esgoto doméstico.

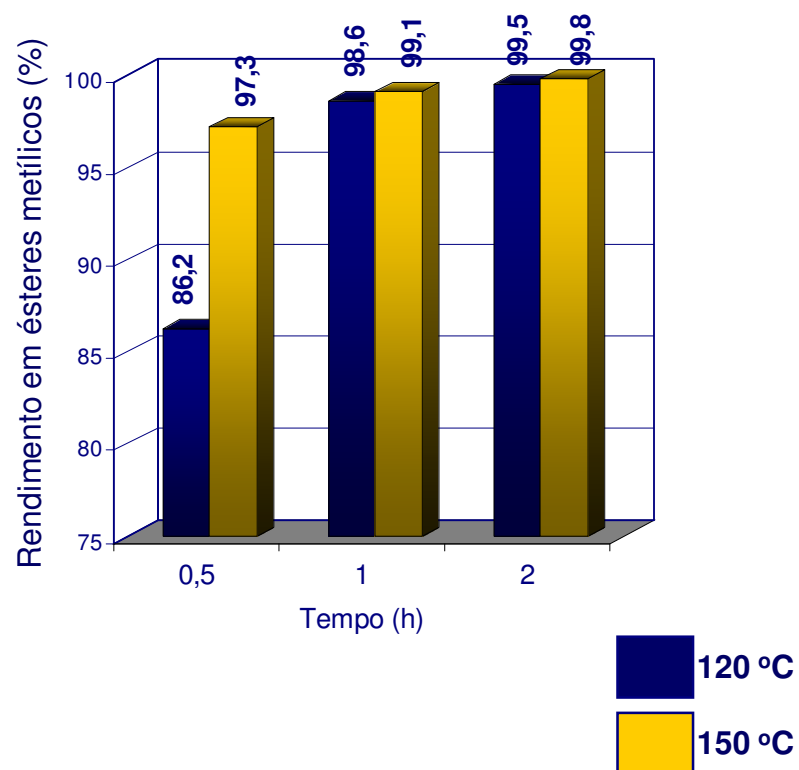
Porque utilizar catalisadores ácidos heterogêneos ?

A presença de ácidos graxos livres dificulta a síntese do biodiesel via catálise básica homogênea, pois estes ácidos precisam, primeiramente, serem neutralizados ou esterificados, implicando em um número maior de etapas no processo.

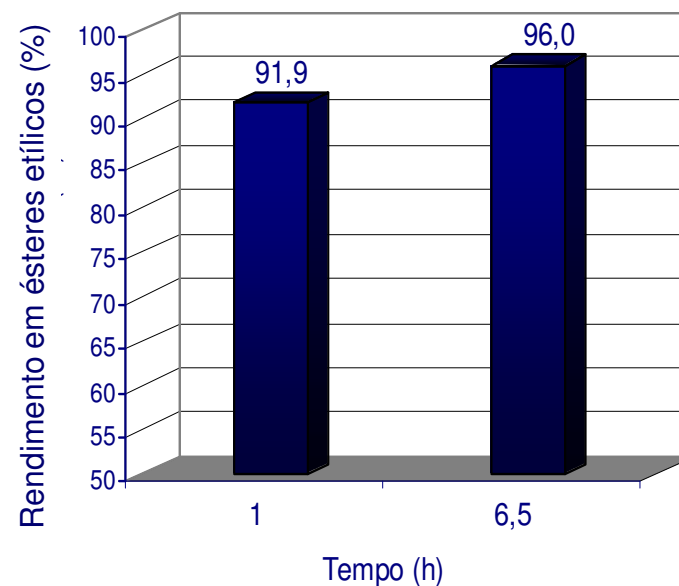
Nesse sentido, os catalisadores heterogêneos ácidos, que promovam simultaneamente reações de alcoólise de triglicerídeos e de esterificação dos ácidos graxos livres, apresentam-se como substitutos promissores dos catalisadores básicos.

Síntese de Biodiesel Catalisada por Zircônia Sulfatada

➔ Metanólise do óleo de soja refinado (S-ZrO₂ 5 % (m/m))

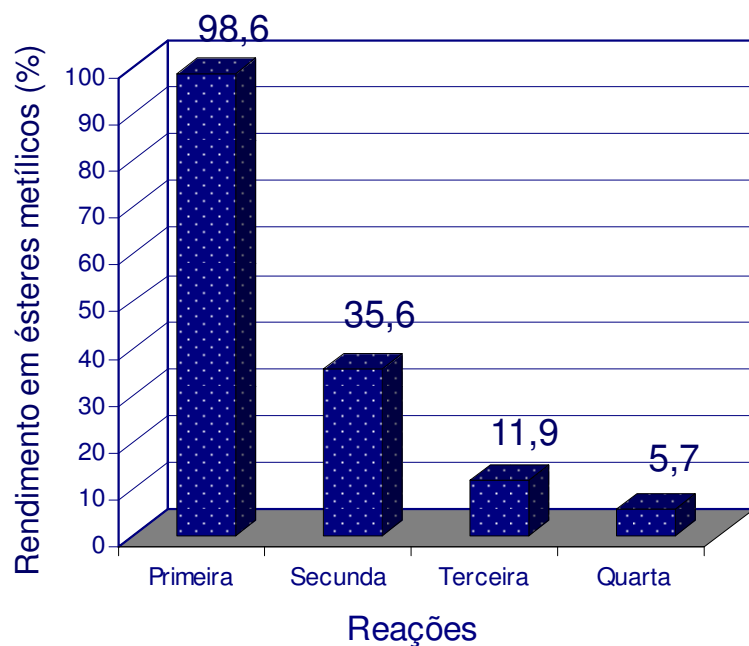


➔ Etanólise do óleo de soja refinado (S-ZrO₂ 5 % (m/m))



Etanólises realizadas a 120 °C.

☉ Metanólise do óleo de soja refinado - Reciclagem



➔ O maior inconveniente da zircônia sulfatada é a sua rápida desativação. Uma possível explicação para a desativação dos óxidos metálicos sulfatados é à perda de sulfato durante o processo ou ainda durante a regeneração do catalisador.

Síntese de Biodiesel Catalisada por Zircônia Sulfatada

➔ A S-ZrO₂ também foi capaz de promover simultaneamente a esterificação e a transesterificação de uma mistura de 20 % de ácido oléico em óleo de soja.

Substrato graxo	Álcool	Rendimento (%)
Ácido oléico	Metanol	98,0
Ácido oléico + óleo de soja*	Metanol	99,5

* Mistura de 20 % de ácido oléico em óleo de soja

Condições: 5 % (m/m) de S-ZrO₂; 120 °C e 1 h

➔ Catalisador comercial x S-ZrO₂

Reação	Cat. Comercial	SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂
Esterificação	Sim	Sim
Transesterificação	Não	Sim

Catalisador comercial:
Ácido niobídico suportado
(CBMM)

Condições: 10 % (m/m) de S-ZrO₂; 150 °C e 2 h

Síntese de Biodiesel Catalisada por Zircônia Sulfatada

➔ Comparação entre a $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ e alguns catalisadores heterogêneos relatados na literatura

Catalisador	Ésteres metílicos (%)	
	120 °C	150 °C
NaX	15,4	23,9
KX	22,7	31,5
CsX	18,7	24,2
ETS-10	94,6	95,8
K-ETS	93,5	93,8
Cs-ETS	85,5	88,5
(NaOx/NaX)	94,1	95,6
$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	98,6	99,1

Resultados encontram-se na Referência citada no slide. Condições: 12 % de catalisador (m/m); 24 h e razão molar óleo de soja : metanol = 1: 6.

Condições: 5 % de catalisador (m/m) $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$; 1 h e razão molar óleo de soja:metanol = 1:20

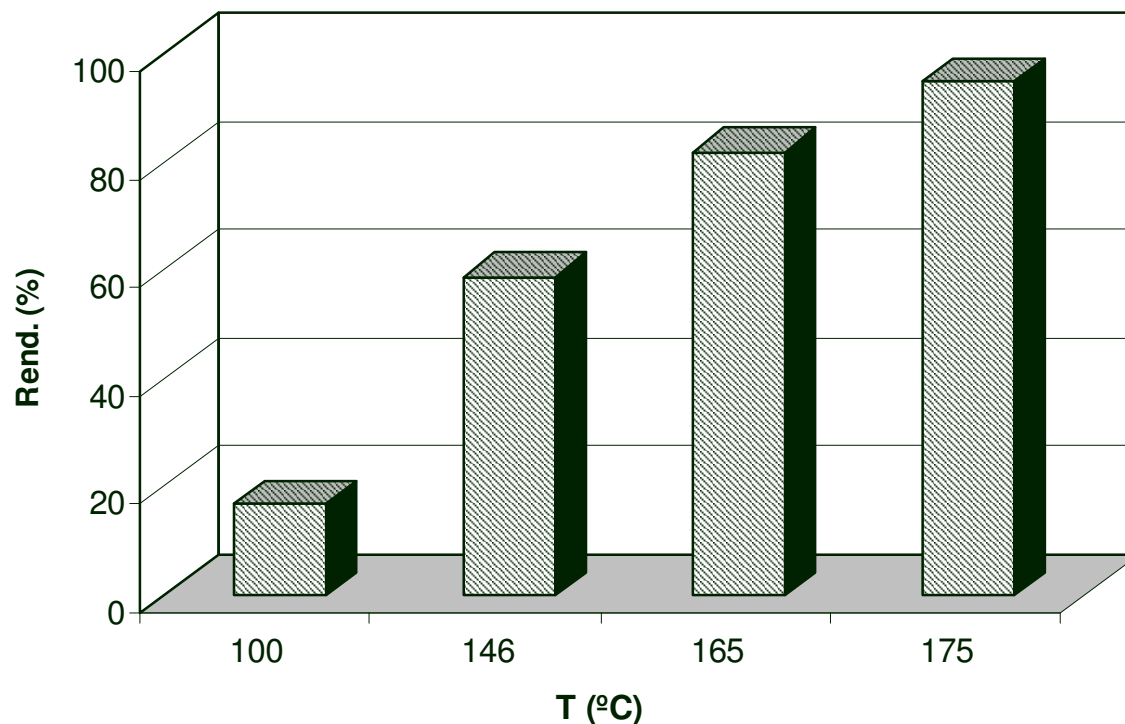
Patente

U.F. Schuchardt; C.M. Garcia; L.L. Marciniuk; R.B. Mutterle; Pedido de patente PI 10600105-0, depositada no INPI em 13/01/2006.

“Processo de produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras vegetais ou animais com ou sem ácidos graxos livres utilizando catalisadores sólidos a base de fósforo e metais trivalentes”.

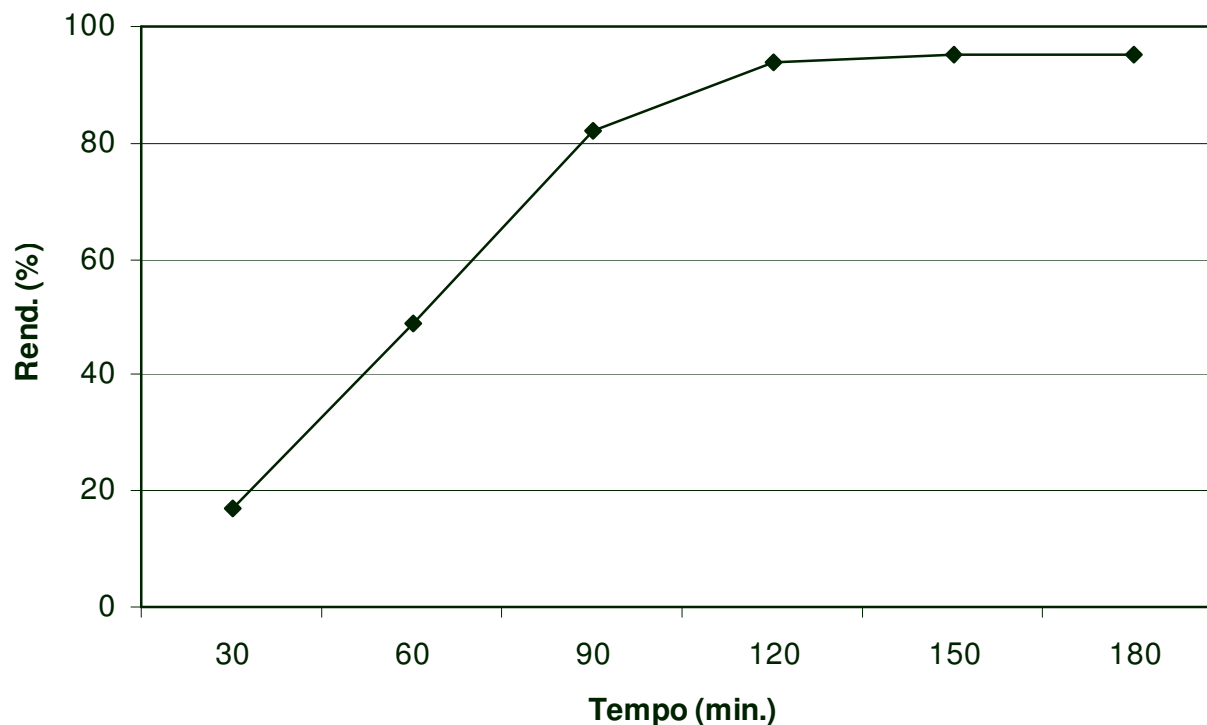
- ➔ Os catalisadores a base de fósforo e metais trivalentes são altamente eficientes nas reações de transesterificação de óleos vegetais e simultânea esterificação dos ácidos graxos livres;
- ➔ As metanólises e etanólises dos óleos vegetais foram realizadas a 175 °C, por 2 h, em uma razão molar óleo/álcool 1:12, massa de catalisador 5 % da massa do óleo vegetal e sem pressão adicional;
- ➔ Os rendimentos em ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos foram sempre superiores a 95 %.

➔ Rendimento em éster metílico em função da temperatura



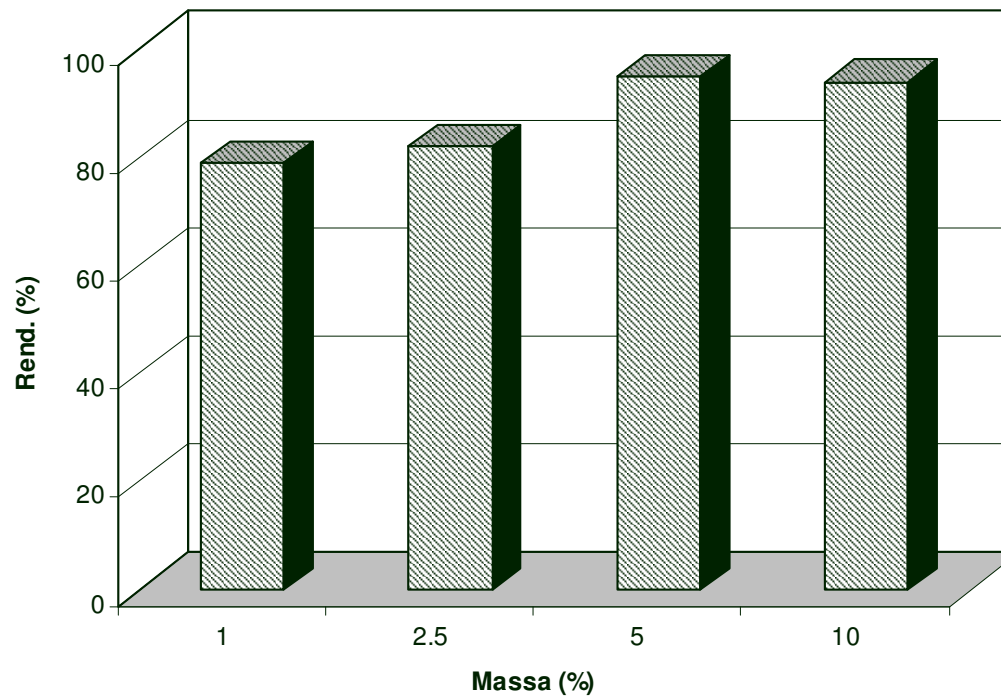
Condições reacionais: 2 h; razão molar óleo/metanol 1:12 e 10 % (m/m) de catalisador.

➔ Rendimento em éster metílico em função do tempo.



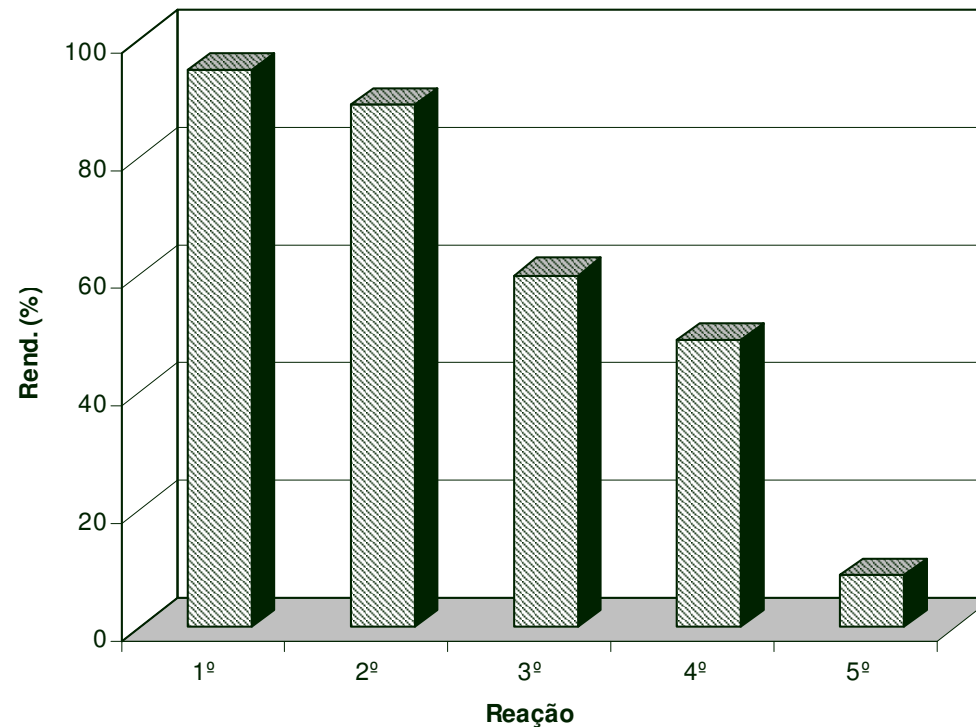
Condições reacionais: 175 °C; razão molar óleo de soja/metanol 1:12; 5 % (m/m) de catalisador.

➔ Rendimento em éster metílico em função da massa de catalisador (m/m) em relação à massa do óleo de soja.



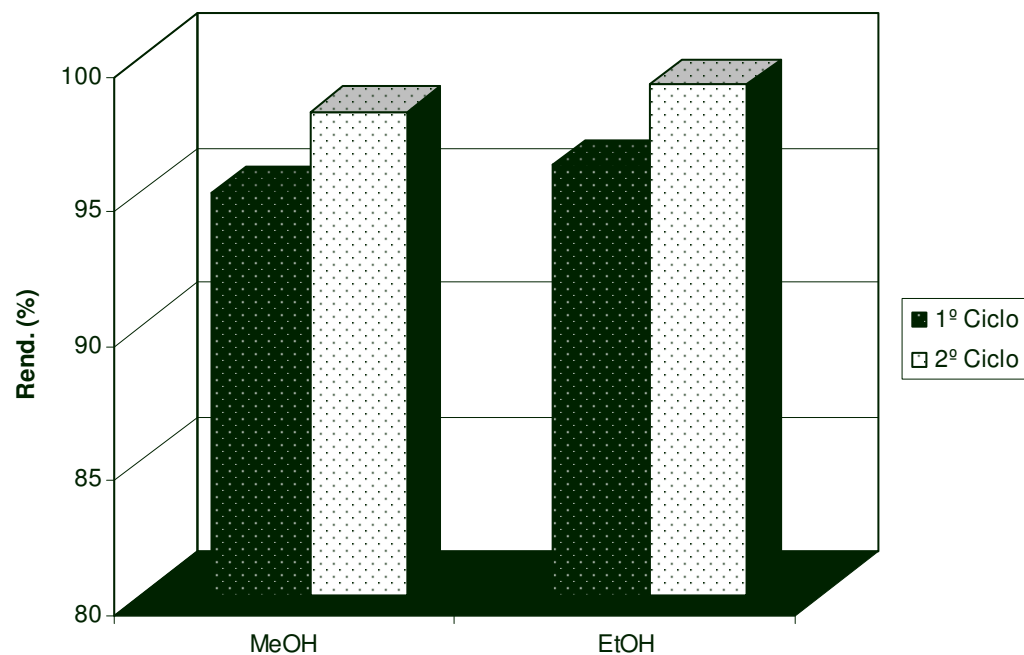
Condições reacionais: 175 °C; 2 h; razão molar óleo de soja/metanol 1:12.

➔ Rendimento em éster metílico em função do número de reações (ciclos) utilizando-se o mesmo catalisador.



Condições reacionais: 175 °C; 2 h; razão molar óleo de soja/metanol 1:12; 5 % (m/m) de catalisador.

➔ Rendimento em ésteres metílicos e etílicos após duas reações consecutivas.



Condições: 175 °C; 2 h; razão molar óleo de soja/metanol 1:12; 5 % (m/m) de catalisador.

Aplicação tecnológica

Agropalma, Belém-PA, Abril/2005



**Patent: D. A. G. Aranda and O. A. C. Antunes; PI0301103-8, 2003.
D. A. G. Aranda and O. A. C. Antunes, WO2004096962, 2004.
Construída pela DEDINI INDÚSTRIAS DE BASE**

Esterificação direta desses ácidos graxos para a produção de biodiesel, utilizando um catalisador ácido heterogêneo de nióbio.

Desafios no desenvolvimento de catalisadores ácidos heterogêneos

➔ Hidrofobicidade dos catalisadores ácidos:

Para evitar que o catalisador seja recoberto com água ou substratos hidrofílicos como o glicerol.

➔ Heterogeneidade dos sítios ácidos de Brønsted ou Lewis:





Para evitar que o reator e demais componentes da planta de produção sejam corroídos por ácidos lixiviados do catalisador.


➔ Estabilidade do catalisador:


Para evitar modificações estruturais, texturais e da força ácida.


➔ Deve ser desenvolvido um catalisador ácido heterogêneo suficientemente estável para possibilitar seu uso em processo contínuo.

Conclusões sobre biodiesel

-  Tudo sobre o processo homogêneo em batelada já é bem conhecido.
-  Devido aos elevados teores de ácidos graxos livres em alguns óleos e gorduras, deve-se dar maior ênfase aos catalisadores ácidos.
-  Os catalisadores ácidos heterogêneos são importantes para viabilizar o aproveitamento de insumos que anteriormente eram considerados subprodutos com baixo valor agregado.
-  A busca por catalisadores heterogêneos ácidos que promovam simultaneamente reações de alcoólise de triglicerídeos e de esterificação dos ácidos graxos livres é muito importante e economicamente atraente.

-  A partir de meados da década de 1980, iniciativas para o desenvolvimento sustentável tornam-se uma tendência em vários setores.

-  Nessa época, houve o surgimento do conceito de “**Química Verde**” (*Green Chemistry*), uma vertente que visa utilizar os recursos naturais para o crescimento e desenvolvimento das nações, sem que haja comprometimentos para as gerações futuras.
 - menos poluição
 - melhor aproveitamento energético

-  Dentro dos objetivos relacionados com a implantação de processos químicos sustentáveis, a utilização de biomassa como matéria-prima para a produção de energia, combustíveis e produtos químicos é um aspecto extremamente relevante.

Biorefinaria

Agricultura

Refinaria Primária

Indústria

Matéria-Prima

Conversão de
Matéria-Prima

Ligninas

Linha de Produtos

Substâncias
Complexas

Carboidratos

Linha de Produtos

Substâncias Especiais:
Corantes;
Pigmentos;
Óleos Essenciais;
Flavorizantes;
Enzimas;
Esteróides;
etc.

Substâncias
Inorgânicas

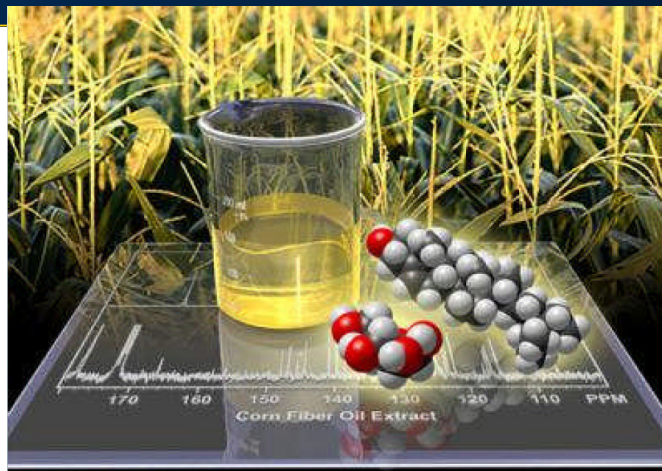
Óleos e
Gorduras

Linha de Produtos

Energia

Substâncias
Especiais

Linha de Produtos



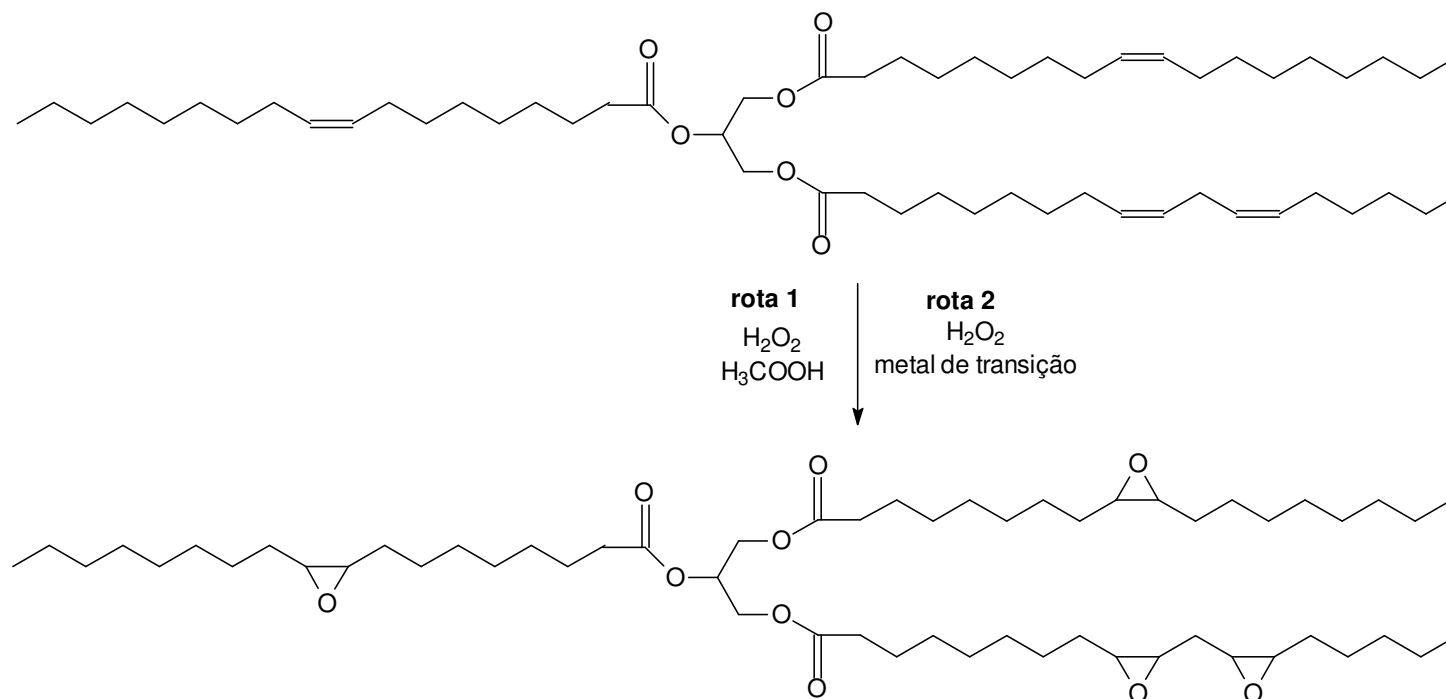
Oleoquímica

Hidrogenação para a Síntese de Álcoois Graxos

Rendimento e seletividade na hidrogenação de ésteres graxos com diferentes catalisadores. 300 °C, 300 bar de H₂, 1 h.

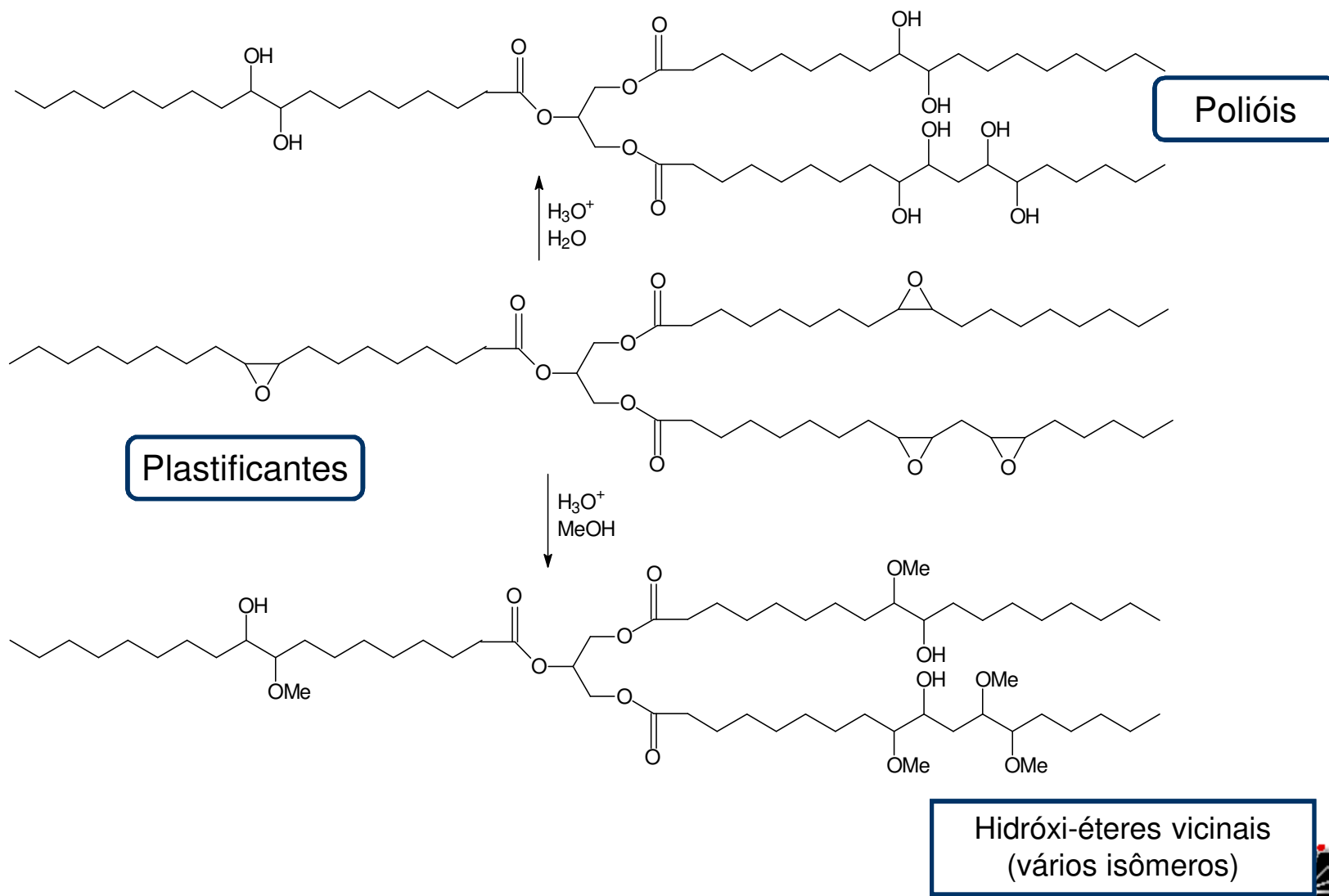
Catalisador	Rendimento (%)	Seletividade (%)
Schuchardt e Rinaldi	100	100
Engelhard 1150P	86	93
Engelhard 1850P	91	90

Epoxidação de Óleos Vegetais



Óleos vegetais podem ser modificados para a obtenção de polióis (epoxidação seguida de abertura do anel oxirânico ou hidroformilação e hidrogenação).

Hidroxilação de Óleo Vegetal



Desde 2002, partes de algumas máquinas agrícolas produzidas pela John Deere & Co. estão sendo equipadas com painéis feitos com resinas baseadas em triglicerídeos hidroxilados provenientes da soja.



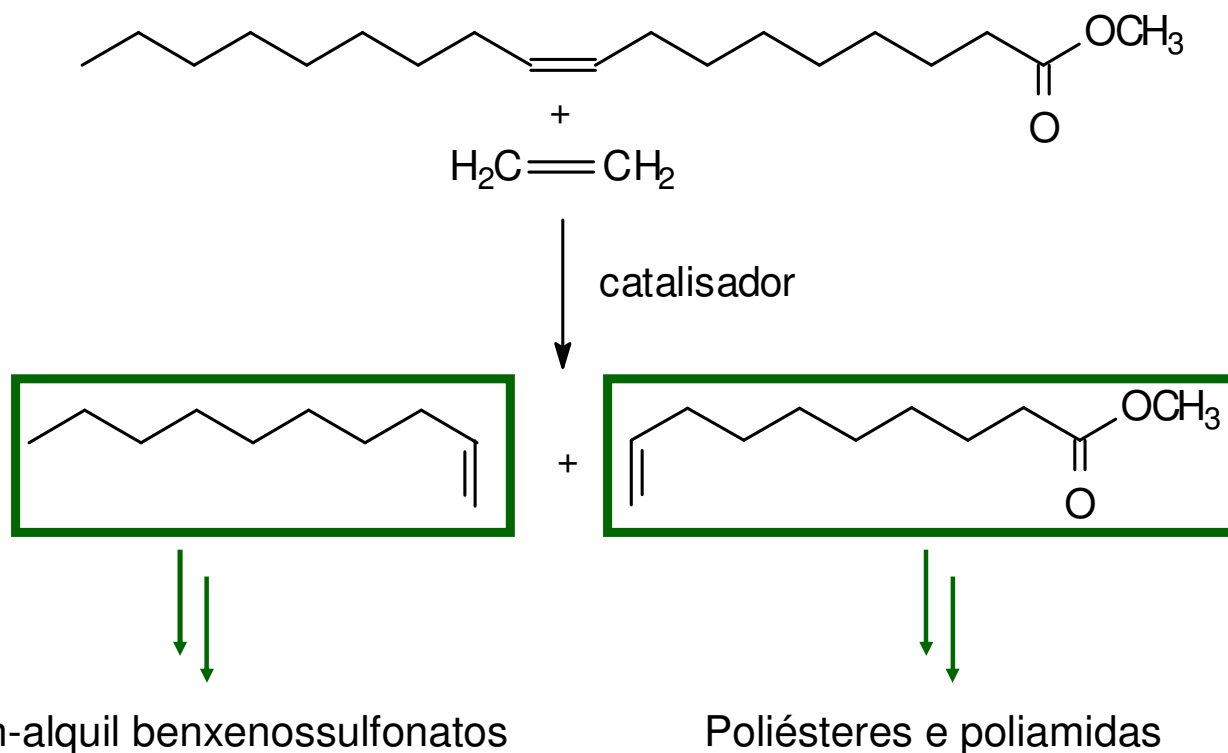
25% de redução na massa
Flexibilidade
Alta resistência a impactos
e corrosão



Porta traseira e assentos fabricados com poliuretanas obtidas a partir de SoyOyl™, um polioli derivado de óleo de soja.

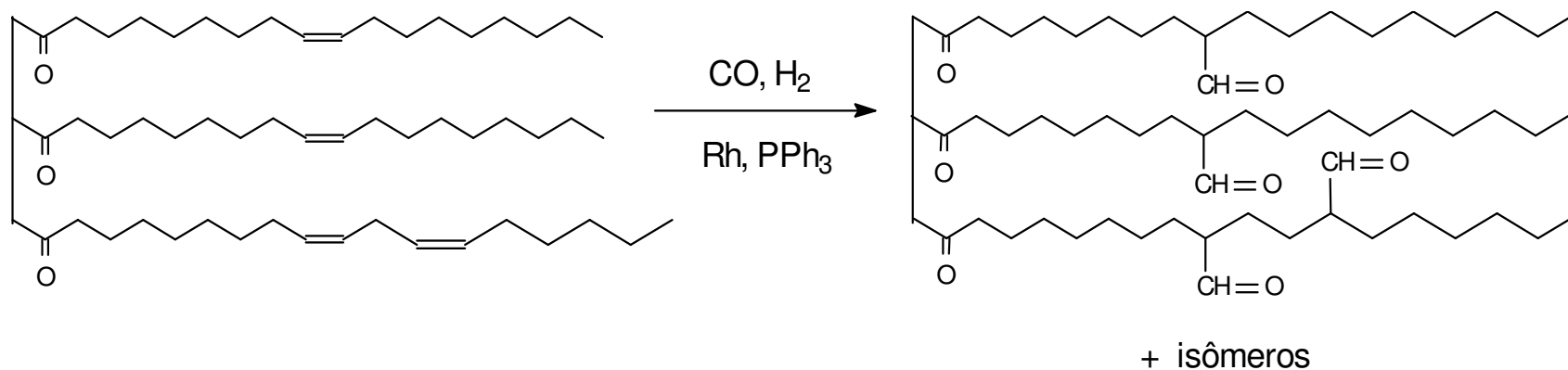


Os hidróxi-éteres vicinais derivados de óleos vegetais podem ser utilizados na produção de materiais como poliuretanas, adesivos e lubrificantes biodegradáveis.



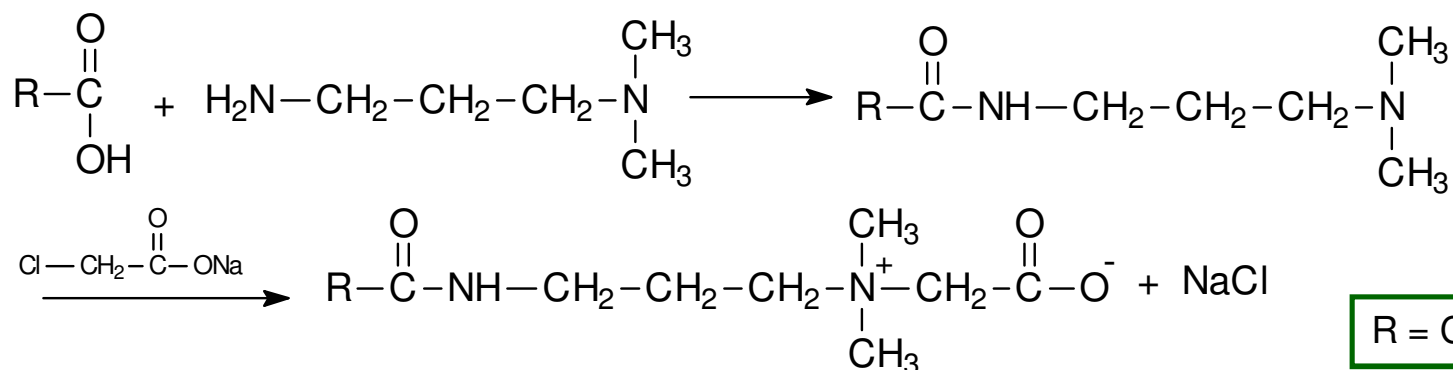
Re_2O_7 ou CH_3ReO_3 suportados em $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ com 6% B_2O_3 (SnBu_4 como co-catalisador)

- R. Buffon, D. Mandelli, M.J.D.M. Jannini, U. Schuchardt; *JAACS* 73 (1996) 229.
- C.B. Rodella, J.A.M. Cavalcante, R. Buffon; *Applied Catal. A: Gen.* 274 (2004) 213.

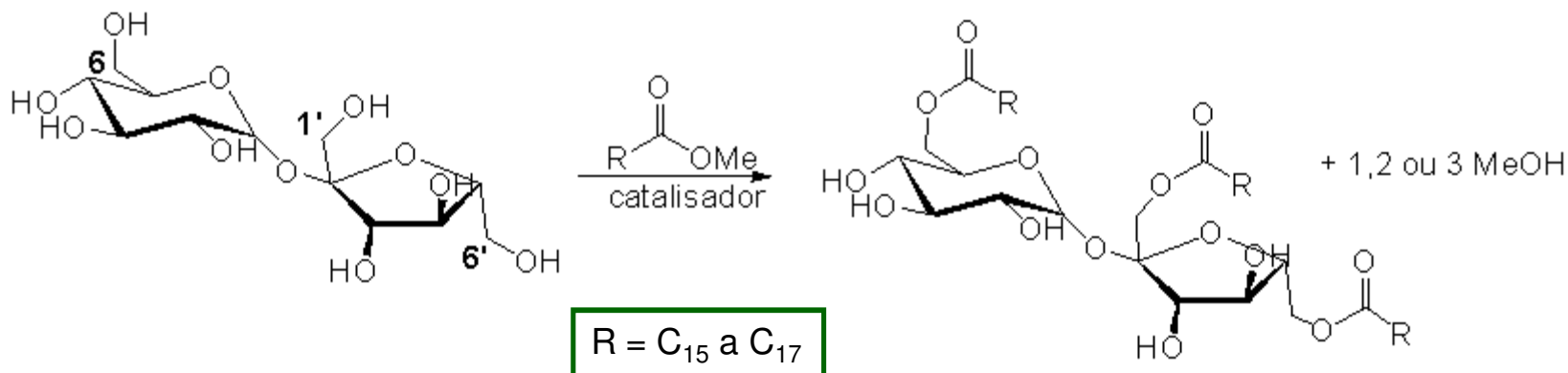


➔ Os poli-aldeídos obtidos são intermediários interessantes, pois podem ser hidrogenados e convertidos em polióis úteis na produção de poliuretanas, adesivos e lubrificantes.

Betaínas de ácidos graxos

R = C₁₅ a C₁₇

Ésteres graxos de sacarose

R = C₁₅ a C₁₇

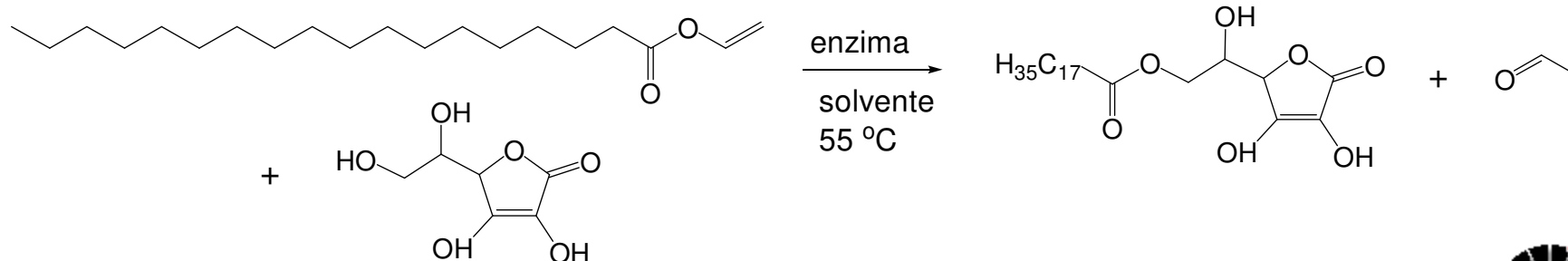
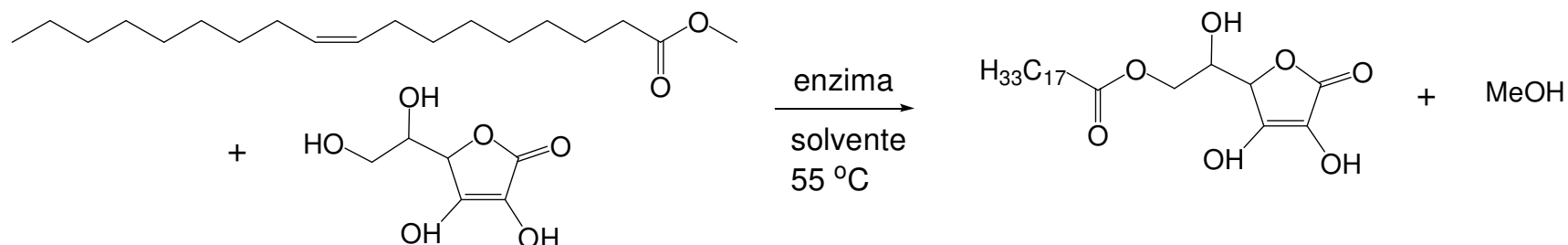
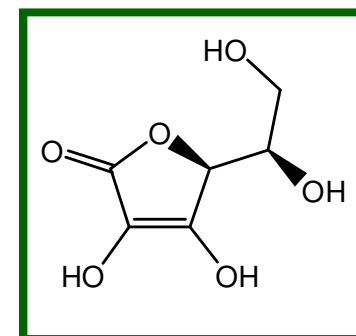
1,8 g de ésteres metílicos de óleo de soja, 1 g de sacarose e 0,1 g de Lipozyme; 72 h, 60 °C.
Seletividade de 73,4 % para os produtos mono-substituídos.

A. Lindner, U. Schuchardt, *Anais do XIII Congresso Brasileiro de Catálise e 3º Congresso de Catálise do Mercosul.*

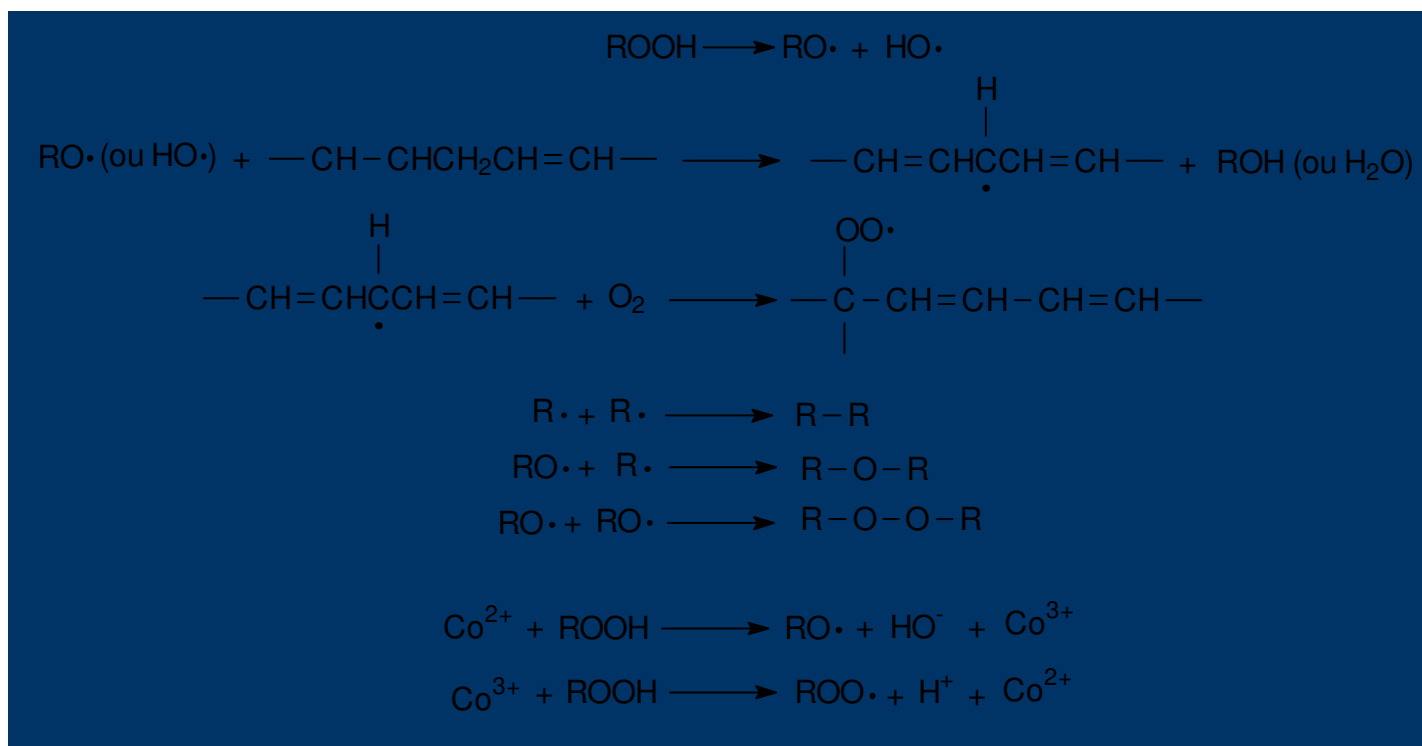
Ésteres Graxos de Ácido Ascórbico

A alta hidrofiliabilidade do ácido ascórbico limita a eficácia em cosméticos ou produtos que contenham óleos e gorduras.

Uma alternativa para tornar o ácido ascórbico mais lipofílico é convertê-lo em um éster graxo.







1. Período de indução, no qual os antioxidantes naturais presentes (tocoferóis) são consumidos.
2. Rápida incorporação de oxigênio, principalmente na presença de iniciadores.



3. Uma complexa seqüência de reações autocatalíticas, nas quais os hidroperóxidos são consumidos e um filme reticulado é formado.
4. Por fim, reações de clivagem formam subprodutos com baixa massa molar.

Conclusões

-  A conversão de biomassa em insumos e/ou energia pode ser realizada através de métodos térmicos, químicos ou microbiológicos.
-  Os óleos vegetais podem ser utilizados tanto para a produção de energia quanto para insumos químicos.
-  Uma ampla gama de produtos pode ser obtida a partir de matérias-primas renováveis.
-  É importante que haja um compromisso entre as diferentes áreas de conhecimento para o desenvolvimento de abordagens sistemáticas para novas sínteses e tecnologias. Desse modo, o desejado desenvolvimento sustentável poderá ser alcançado mais facilmente.



Obrigado
pela atenção

APROVEITAMENTO
DA BIOMASSA