



Utilização da fotocatalise na etapa de esterificação de ácidos graxos para a produção de biodiesel

Aline Posteral Silva

e-mail: aline_ps@hotmail.com

Márcia C. Manique, Annelise K. Alves, Carlos P. Bergmann

LACER – LABORATÓRIO DE MATERIAIS CERÂMICOS E REVESTIMENTOS
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS / ESCOLA DE ENGENHARIA / UFRGS

INTRODUÇÃO

A produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras com baixo valor comercial, como óleos residuais de fritura, tornou-se uma excelente alternativa para a substituição do óleo diesel. Devido ao alto teor de ácidos graxos livres, esses óleos necessitam de uma etapa de esterificação, no qual os ácidos graxos reagem com um álcool, formando ésteres alquílicos (biodiesel).

A utilização de catalisadores heterogêneos para a etapa de esterificação é uma alternativa que evita a geração de resíduos tóxicos gerados pela catálise homogênea (H_2SO_4). Outras vantagens da utilização de catalisadores heterogêneos são a facilidade de separação da solução e a possibilidade de reutilização do catalisador.

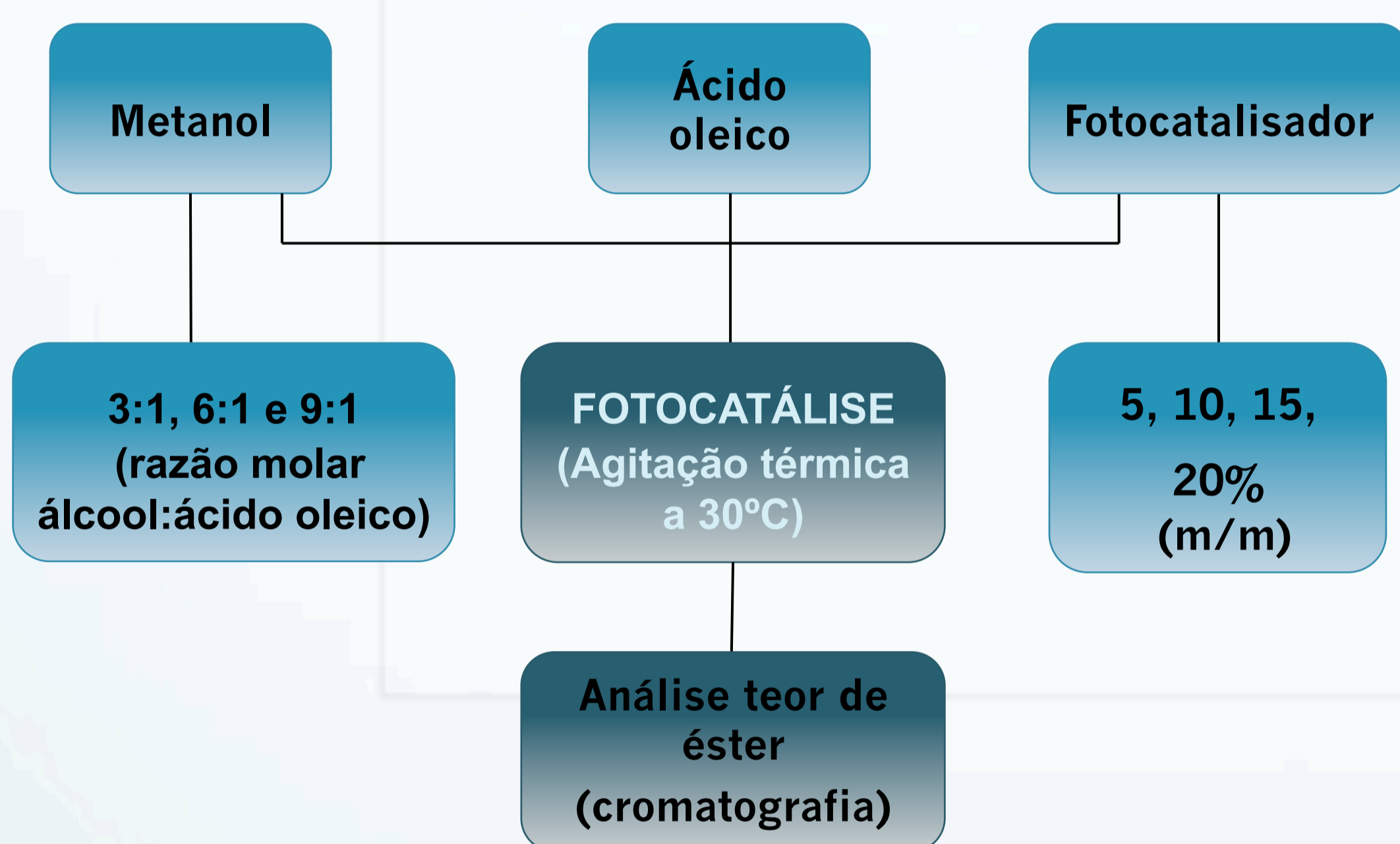
A fotocatalise apresenta-se como uma rota alternativa para o processo de esterificação com o potencial de oferecer altas conversões dos ácidos graxos em ésteres em um menor período de tempo. O fotocatalisador pode ser altamente ativo para o processo de esterificação e, além disso, a atividade fotocatalítica pode se manter inalterada em até 10 ciclos de utilização.

Os principais objetivos deste trabalho foram utilizar o processo de fotocatalise na etapa de esterificação do ácido oleico e avaliar as condições de reação, como concentração do catalisador (TiO_2 P25) e do metanol.

OBJETIVO

Investigar o uso de TiO_2 no processo de fotocatalise para esterificação de ácidos graxos, e avaliar as condições de reação de esterificação, como tempo de reação e concentração do catalisador e do metanol.

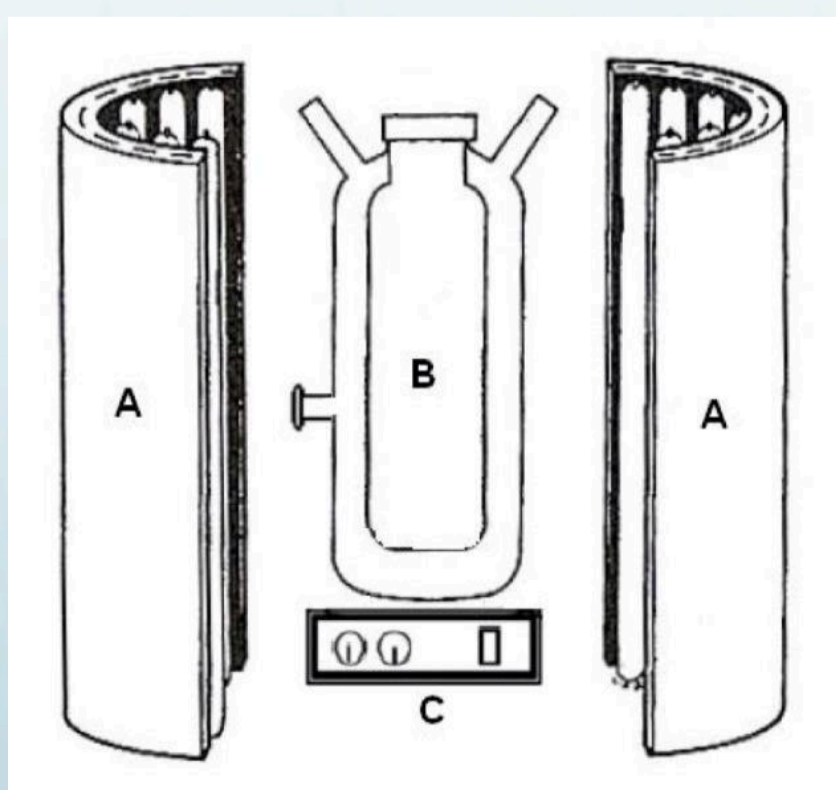
METODOLOGIA



A reação de esterificação do ácido oleico com metanol, na presença do catalisador TiO_2 P25, forma oleato de metila e água. Os experimentos foram realizados em um sistema fotocatalítico, apresentado pela figura abaixo, que consiste em um reator de vidro (B), dois suportes para irradiação de luz UV (A) e uma placa de agitação magnética (C). A temperatura do reator é mantida constante ($30^\circ C$) por um circulador de água termostatizado.

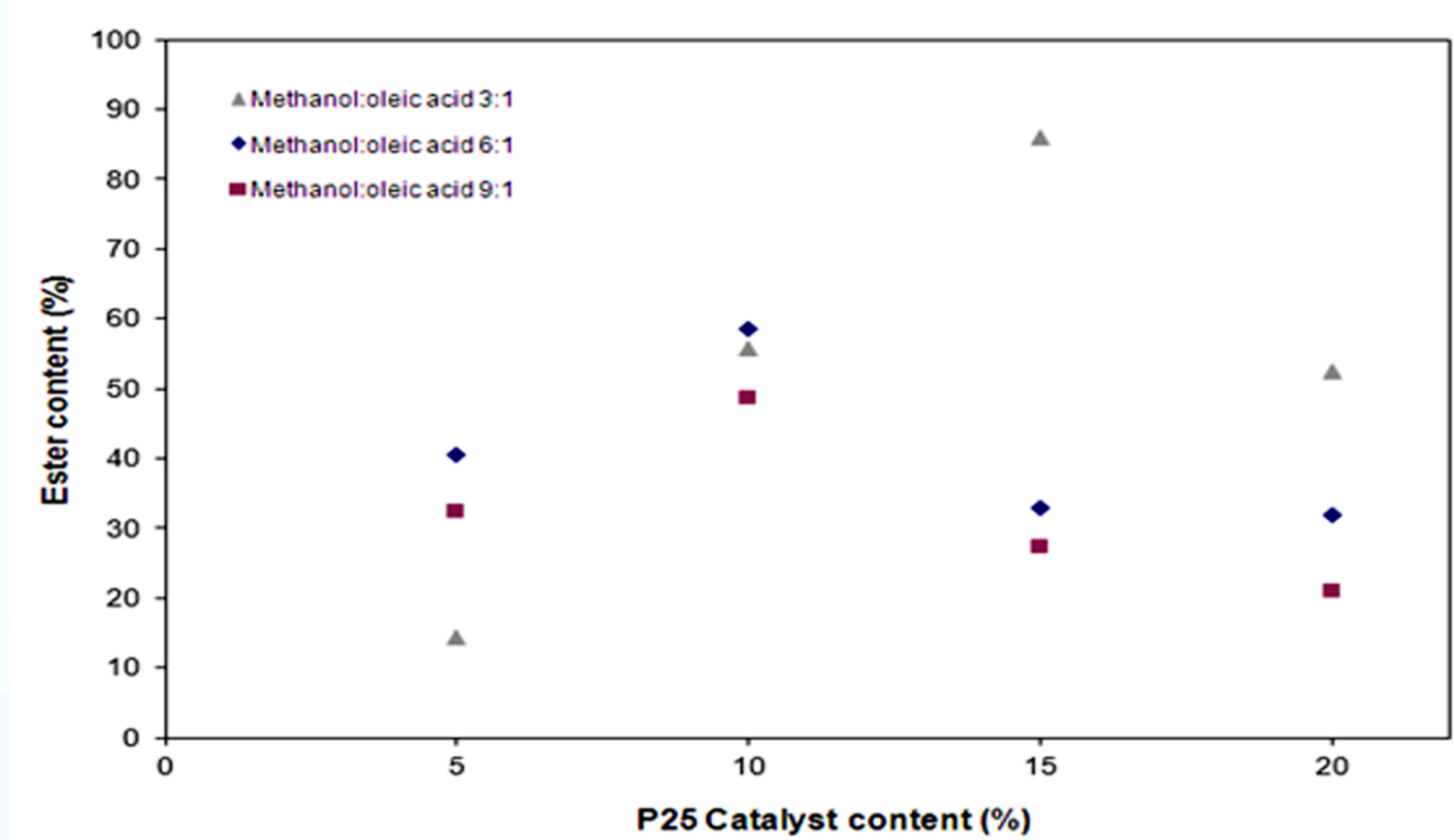
De acordo com a razão molar metanol: ácido oleico, foram preparadas soluções 3:1, 6:1 e 9:1. As concentrações de catalisador estudadas foram de 5, 10, 15 e 20% (m/m ácido oleico). Cada solução foi mantida sob irradiação UV e agitação constante, a temperatura de $30^\circ C$, por 4 horas. Três amostras em branco foram preparadas: ausência de luz UV e de catalisador; ausência de luz UV (com 15% de P25); e ausência de catalisador.

O cromatógrafo gasoso Shimadzu, modelo GC-17A, acoplado ao detector de espectrometria de massa, modelo 5050A foi utilizado para determinação da presença do oleato de metila em sua composição. A determinação do teor de éster foi obtida através de uma curva de calibração.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

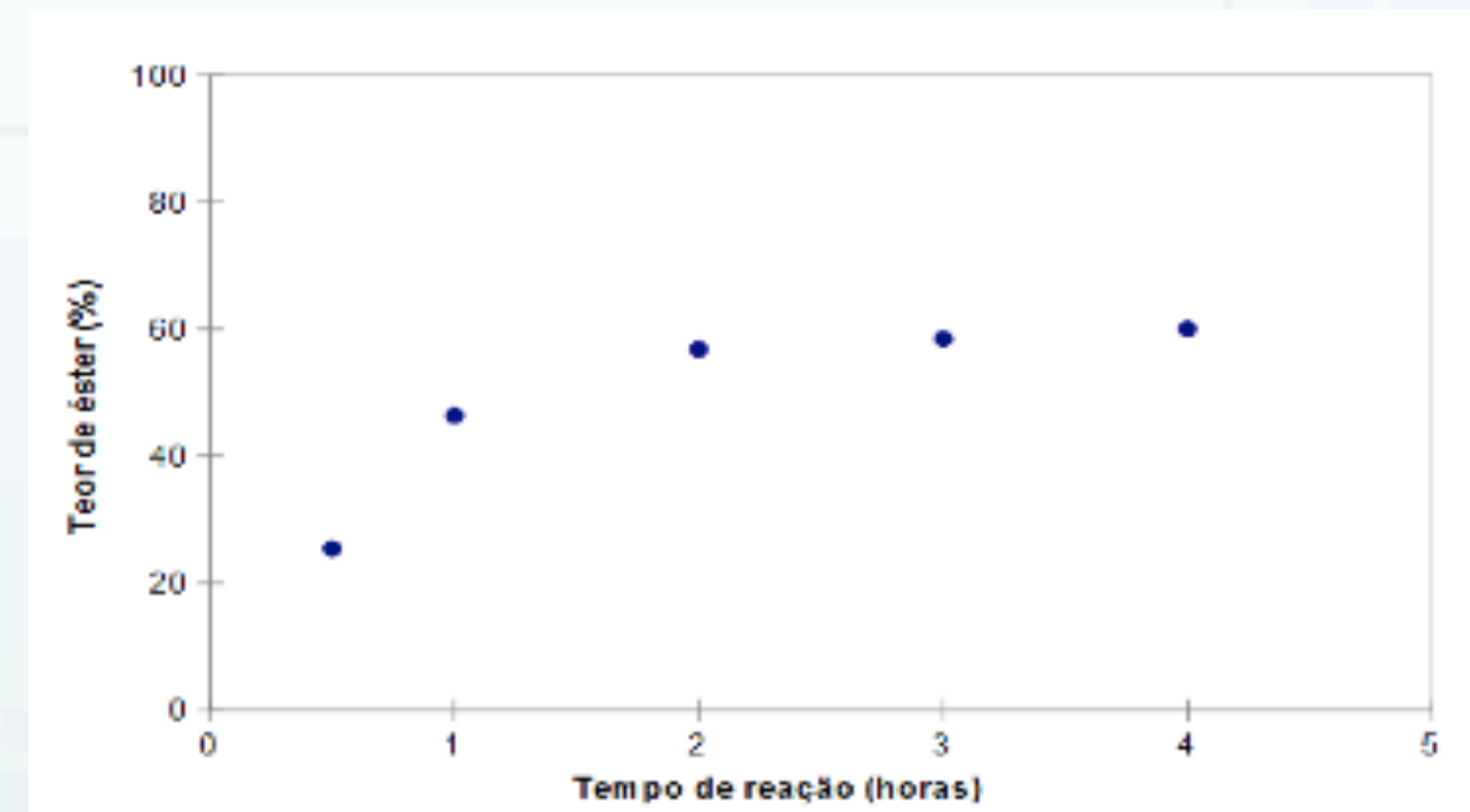
Os resultados dos ensaios, de acordo com o teor de catalisador, estão apresentados no gráfico a seguir. A melhor conversão em éster (oleato de metila) foi da amostra com razão molar de 3:1 (metanol:ácido oleico) e 15% de catalisador, com uma esterificação de 86,0%. Assim, não é necessário utilizar um grande excesso estequiométrico de metanol para ocorrer a reação de esterificação.



Há uma queda na conversão em éster em todas as amostras onde foram utilizados 20% de catalisador. A concentração de catalisador pode ter elevado a saturação da solução, prejudicando essencialmente a absorção de luz UV pelo fotocatalisador e, conseqüentemente, impedindo sua reação com o ácido oleico e o metanol.

A amostra em branco preparada em ausência de luz UV e catalisador obteve uma conversão de 3,4% em éster. A amostra preparada sem a presença de luz UV e com 15% de catalisador obteve o valor de 10,6%. A amostra preparada sem a presença de catalisador (0%) e com presença de luz UV apresentou uma esterificação de 32,6%. Isto significa que ocorre a reação de esterificação sem a presença do catalisador, mas ainda com um rendimento menor em presença deste para algumas amostras. A reação que ocorre neste caso é a reação de fotólise, ou seja, a reação ocorre apenas pelo efeito da radiação UV.

A fim de obter uma relação com o tempo de reação, a amostra de melhor resultado (15% de catalisador e 3:1 de metanol) foi analisada a cada uma hora, durante 4 horas. Os resultados da coleta de amostras em diferentes tempos de irradiação UV são mostrados no gráfico abaixo.



Observa-se que a taxa de conversão em éster estabiliza-se em apenas 2 horas de reação. Desta forma, a reação de esterificação por fotocatalise ocorre em um tempo de reação menor do que em outras reações com catálise heterogênea (média de 5 horas).

CONCLUSÃO

A esterificação por fotocatalise apresenta-se como uma alternativa promissora para a produção de biodiesel. A produção de oleato de metila obteve bons resultados na concentração de 3:1 de metanol, com uma conversão de 86,0% utilizando 15% do catalisador P25. Isto mostra que não é necessário um grande volume de metanol para que uma reação efetiva em éster seja obtida. O uso de um catalisador heterogêneo é um processo mais limpo em comparação com a etapa tradicional (catálise homogênea ácida).