RELATÓRIO TÉCNICO 2: CATÁLISE ÁCIDA NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

TECHNICAL REPORT 2: ACID CATALYSIS IN THE PRODUCTION OF BIODIESEL

DE BONI, Luis Alcides Brandini^{1,3}. GOLDANI, Eduardo²

¹Laboratory of Environmental Processes. Building 30F - Room 109; Computer Integrated Manufacturing. Building 30F - Room 104. PUCRS - Av. Ipiranga, 6681 - Partenon - Porto Alegre – RS. Brazil.
* e-mail: deboni@tchequimica.com

²Tchequimica Cons. LTDA. Center for Applied Research in Renewable Fuels and Diesel Like Fuels. Coronel Corte Real, 992/23 - Petrópolis. Zip code: 90630-080. Porto Alegre – RS. Brazil.
* e-mail: goldani@tchequimica.com

³Tchequimica Cons. LTDA. Center for Applied Research in Photonics. Coronel Corte Real, 992/23 - Petrópolis. Zip code: 90630-080. Porto Alegre – RS. Brazil. Telephone: (0-xx-51) 9154-2489

Received 21 December 2009; received in revised form 11 January 2010; accepted 12 January 2010

RESUMO

Desde a implantação do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel, através da Lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005, diversas matérias-primas vêm sendo empregadas na produção do biocombustível. A reação mais comumente empregada no processo é a transesterificação que, dentre outras características, requer uma matéria-prima com baixo índice de acidez. Quando essa condição não é satisfeita tem-se como alternativa a síntese por esterificação, que visa a conversão de ácidos graxos livres em mono-alquilésteres. A reação de esterificação pode utilizar como catalisador o ácido sulfúrico, que, por sua vez, pode reagir com o álcool utilizado, na reação produzindo dimetilsulfato. Essa nota técnica tem por objetivo discutir as reações e fatores envolvidos quando do uso da reação de esterificação, como a exposição à produtos carcinogênicos.

Palavras-chave: Biodiesel, Catálise Ácida, Dimetilsulfato, Doenças Ocupacionais.

ABSTRACT

Several raw materials have been used in the biodiesel production since the implementation of the National Program of Production and Use of Biodiesel through the Brazilian Law 11.097 of January 13th 2005. The most common way used to produce this biofuel is the transesterification reaction which, among others features, requires a raw material with low acidity level. When this condition is not reached, the esterification reaction is alternatively used to convert free fatty acids into mono alkyl esters. Sulfuric acid is one of the catalysts that can be used in the esterification reaction which, therefore, can react with the alcohol generating dimethylsulfate. The aim of this technical report is to discuss the chemical reactions involved when the esterification reaction is used and the effects that this may cause, such as exposure to carcinogenic products.

Keywords: Biodiesel, Acid Catalysis, Dimethylsulfat, Occupational Diseases.

Introdução

No Brasil a produção do biodiesel geralmente é conduzida através da reação de transesterificação. Tal reação requer que a matéria-prima possua baixo índice de acidez, para ocorrer uma alta taxa de conversão de triglicerídios em mono-alkilésteres. Quando esta condição não é satisfeita uma solução que pode ser adotada é a reação de esterificação da matéria-prima afim de converter os ácidos graxos livres (AGL) em ésteres. Do contrário, ocorre uma reação de saponificação entre os AGL e o catalisador alcalino, utilizado na reação de esterificação, produzindo sabões. Esta reação paralela ocasiona uma perda no volume final de biodiesel produzido, proporcional ao teor de AGL. Os sabões também atuam como agentes emulsificantes, dificultando a separação da glicerina do biodiesel.

Desenvolvimento

A reação de esterificação segue bibliograficamente quatro linhas distintas, que serão denominadas de linha A (Canakci e Gerpen, 1999), B (Magalhães, 2008), linha C (Kac, 2009¹) e a linha D (linha adota por GTQ²), exemplificadas, de modo resumido, pelas equações a seguir.

Linha A

1- Diluição do catalisador no álcool:

2- Adição da solução de catalisador aos AGL

Linha B)

1- Adição de álcool aos AGL ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{AGL}$), produzindo uma dispersão.

2- Adição de H_2SO_4 (catalisador) à dispersão

Linha C)

1- Iniciar com linhas A ou B.

2- Neutralizar o catalisador com NaOH.

Linha D)

1- Iniciar com a linha A.

2- Terminar com o item 2 da linha C.

Discussões

Naturalmente as Equações 1, 2 e 3, das linhas A e B, apresentam variações na sua composição em função da estequiometria, porém o resultado principal é a conversão de AGL em mono-alkilésteres. A terceira linha de produção adiciona uma etapa de conversão do catalisador em sulfato de sódio, neutralizando o catalisador. A quarta linha, geralmente utilizada pelo Grupo Tchê Química, adota a linha A, complementada pelo término do catalisador.

Mas afinal, o que poderia conter de tão especial a molécula relacionada/derivada do catalisador dimetilsulfato ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ - CAS *number* 77-78-1), que fascina ou preocupa tanto os químicos, a ponto de uma reação ser conduzida por quatro metodologias diferentes, considerando-se que a formação desta molécula é inevitável (segundo nosso ponto de vista), especialmente por que é ela que propicia a esterificação dos AGL, em uma reação de equilíbrio químico entre ésteres e AGL (Bettelheim e Landesberg, 2000)?

Também deve-se considerar a existência das reações de desidratação de álcoois (Clark, 2003). Porém é importante ressaltar que, o metanol não sofre reação de desidratação com o H_2SO_4 , ao invés disso, o éster dimetilsulfato é formado (UCC, 2000).

Talvez, o fato que chame tanto a atenção, e eventualmente cause alguma preocupação nos profissionais da área, deva-se ao 11 ROC⁴ (NTP, 2009). Segundo o 11 ROC, o dimetilsulfato, e sua molécula equivalente derivada do etanol, dietilsulfato, são antecipadamente aceitas como

¹ Acesso em 2009.

² GTQ = Grupo Tchê Química.

³ Bio = mono-alkiléster

⁴ 11th Report on Carcinogens

carcinogênicas em humanos. Ainda segundo o 11 ROC, as rotas primárias para a potencial exposição ocupacional à estas moléculas, são a inalação ou o contato com a pele, no local de sua síntese.

Conclusões

Sob nosso ponto de vista, após termos trabalhado com todas as linhas, observamos que as linhas A e D apresentam os melhores resultados em termos de facilidade de separação dos produtos e rendimento.

A linha D foi introduzida nas pesquisas da do Grupo Tchê Química para minimizar, virtualmente eliminando, a probabilidade de ocorrer a liberação de dimetilsulfato nos subprodutos da reação de esterificação.

A caracterização inicial da matéria-prima deve ser bem feita, de modo a utilizar quantidades próximas ao mínimo estequiométrico de reagentes e catalisador, reduzindo deste modo a produção dos subprodutos e da necessidade de neutralizações subsequentes.

Também acreditamos que empresas que não possuem estrutura adequada para trabalhar com a reação de esterificação não devem optar por esta rota especialmente com este catalisador, pois colocam em risco a saúde de seus funcionários.

Agradecimentos

O Professor De Boni agradece a PETROBRAS e ao CNPq pelo auxílio financeiro.

Leituras sugeridas

1. Canakci, M. Van Gerpen, J.. **Biodiesel Production via Acid Catalysis**. American Society of Agricultural Engineers. Transactions of the ASAE. Vol. 42(5):1203-1210. 1999.

2. Kac, Aleks. **Foolproof biodiesel process: Journey to Forever**. Disponível em: <http://www.journeytoforever.org/biodiesel_aleksnew.html>. Acesso em Mar 2009.
3. Silva, Tatiana de Oliveira Magalhães da. **Síntese e caracterização de biocombustíveis obtidos a partir do arroz e seus derivados**. Porto Alegre: PUCRS, 2008. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, 2008.
4. Bettelheim, Frederick A.; Landesberg, Joseph M.. **Laboratory Experiments for General Organic and Biochemistry**. 4 Ed. Orlando: Saunder College Pub, 2000.
5. Report on Carcinogens, Eleventh Edition; U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, National Toxicology Program (NTP). **11th Report on Carcinogens** (11 RoC). Disponível em: <<http://ntp.niehs.nih.gov/ntp/roc/roc11.zip>>. Acesso em Ago 2009.
6. Clark, Jim. **Dehydration of alcohols**. 2003. Disponível em: <<http://www.chemguide.co.uk/organicprop/s/alcohols/dehydration.html>>. Acesso em Mar 2009.
7. UCC - University College Cork. **Methanol**. 2000. Disponível em: <<http://www.ucc.ie/academic/chem/dolchem/html/comp/methanol.html>>. Acesso em Mar 2009.
8. Chemical Abstracts Service (CAS). **CAS Registry Number: 77-78-1**. Disponível em: <<http://www.commonchemistry.org/ChemicalDetail.aspx?ref=77-78-1>>. Acesso em Dez 2009.