

Uso de hidróxidos duplos lamelares-HDL na produção heterogênea de biodiesel a partir de óleos vegetais.

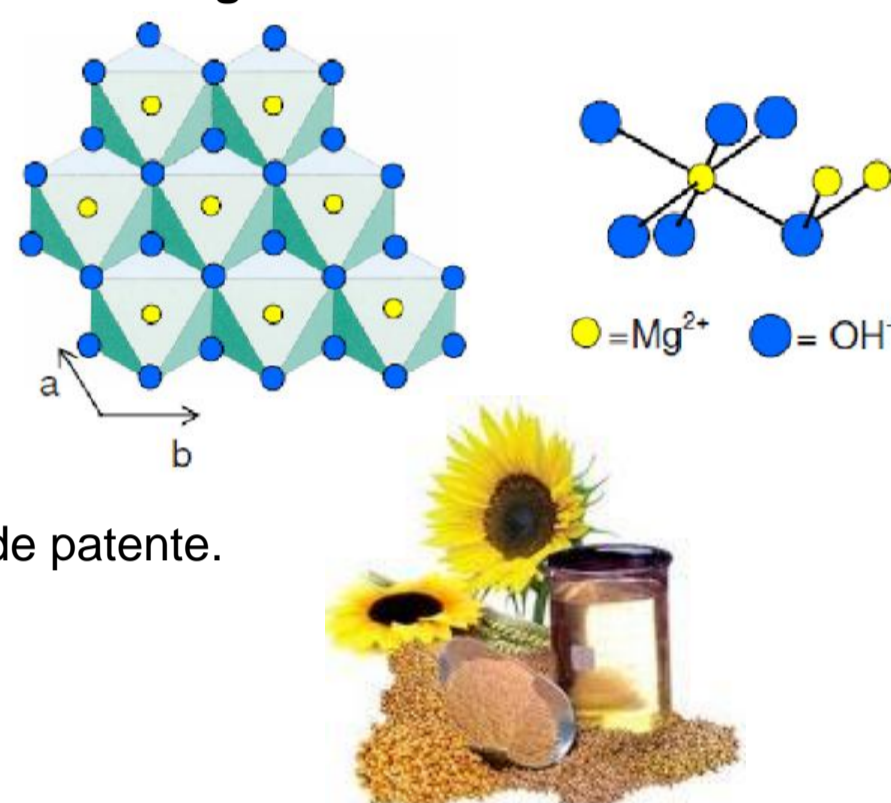
CALGAROTO, H.C.; ADAD, L.B.; WYPYCH, F.; DELFINO, L.D.; SILVA, P.R.; VECHIATTO, W.V.D.; ZAGONEL, G.F.; ADÃO, D.C.; SUCHEK, E.M.; COSTA, B.J.

Introdução

Atualmente o processo convencional de produção de biodiesel é a transesterificação de óleos vegetais com metanol na presença de catalisadores básicos homogêneos. Esse sistema de catalise tem problemas técnicos, como a dificuldade de remoção do catalisador depois da reação, a formação de emulsões e o grande desperdício de água. Neste contexto os catalisadores sólidos têm recebido grande atenção para substituir catalisadores homogêneos líquidos muito poluentes em reações orgânicas.

Catalisador Heterogêneo – Hidróxido Duplo Lamelar – Vantagens

- Processos químicos seletivo;
- Tamanho pequeno;**
- Baixa corrosividade;
- Fácil manipulação e separação;
- Previne Insaponificação indesejável;
- Possibilidade da reutilização do catalisador;
- Redução de desperdícios de materiais tóxicos;
- Simplificação do processo e redução de custos;
- Catalisador usado neste estudo está sob processo de patente.



Objetivo

Analisar a ação catalítica de hidróxidos duplos lamelares – HDL na produção de biodiesel a partir de óleos vegetais de crambe, nabo forrageiro, soja refinado e soja bruto, verificando condições reacionais e rendimentos.

Materiais e Métodos

Produção de Biodiesel

- 1a • Caracterização de óleos vegetais
- 2a • Reação de transesterificação metilica
- 3a • Destilação do álcool
- 4a • Separação de fases
- 5a • Cromatografia em camada delgada
- 6a • Ensaios Físicos-Químicos

Condições de reação: Proporção molar 1:50 (óleo:metanol) e 2% de catalisador (HDL); $T = 65^{\circ}C$; $t = 2h$.

Os óleos utilizados como matéria-prima se encontravam sem pré-tratamento. O produto final foi analisado por cromatografia gasosa de alta resolução (DIN EN 14103) e ensaios físico-químicos tendo como base os seguintes métodos: Teor de água (ASTM D 6304), Estabilidade à oxidação (DIN EN 14112) e número de acidez (NBR 14248), sendo analisado conforme a Resolução ANP nº 04 de 02 de fevereiro de 2010.

Resultados e Discussão

As Tabelas 1 e 2 apresentam, respectivamente, dados experimentais de alguns testes físico-químicos para caracterização dos diferentes óleos e dados experimentais dos diferentes ésteres (biodiesel) obtidos.

Tabela 1. Dados experimentais dos diferentes óleos vegetais na proporção 1:50.

OLEAGINOSAS	TEOR DE ÁGUA (mg/kg)	NÚMERO DE ACIDEZ (mgKOH/g)	ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO (h)
Soja Bruto	1.066,00	1,5320	3,900
Soja Refinado	774,55	0,1617	12,345
Crambe	580,00	2,6780	17,700
Nabo Forrageiro	652,00	7,6120	7,000

A determinação da acidez pode fornecer um dado importante na avaliação do estado de conservação do óleo. Um processo de decomposição, altera quase sempre a concentração dos íons hidrogênios. A decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, sendo que a reação é quase sempre acompanhada pela formação de ácidos graxos livres. O biodiesel metílico de Crambe (sem adição antioxidante) possui estabilidade de 6,275 horas à $110^{\circ}C$ enquadrando-se na Portaria da ANP resolução nº 4 de 02 de fevereiro de 2010 que estabelece 6h. O mesmo ainda apresenta número de acidez melhor se comparado com bicombustível de soja, porém não está de acordo com a Portaria ANP (0,5 mgKOH/g).

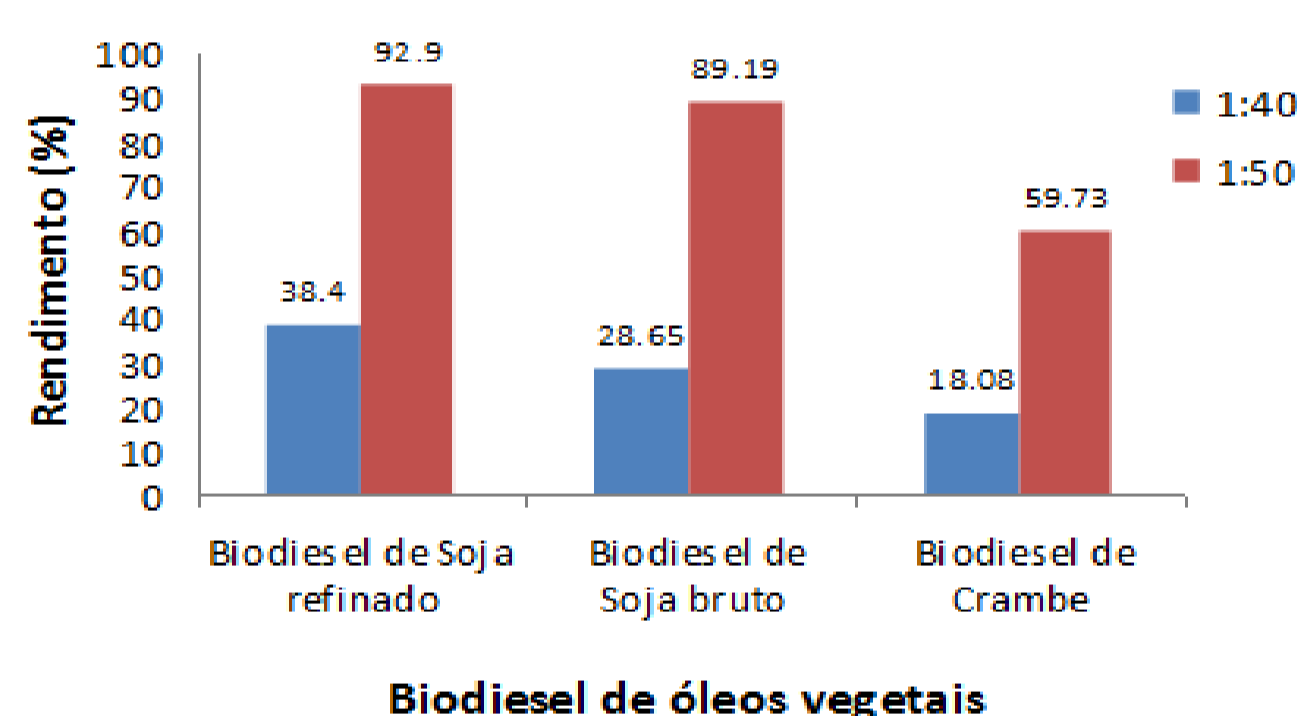
Os teores de água, de ambos os produtos se encontram fora do especificado na portaria ANP que é de 500 mg/kg. Contudo, o resultado que mais se aproxima do ideal é do biodiesel de crambe (tabela 2). Os teores de água podem ser enquadrados na resolução se utilizada secagem à vácuo. A composição do biodiesel depende do tipo de matéria prima utilizada. Os ácidos palmíticos e esteáricos são saturados, enquanto os oléicos são insaturados e os linoléicos são poliinsaturados. Contudo, vale lembrar que a forma de armazenamento, vedação do local e a forma de manuseio para testes físico-químicos podem alterar suas propriedades, pois estão expostos a diversas formas e agentes de contaminação.

Figura 2. Dados experimentais dos diferentes ésteres (biodiesel) na proporção 1:50.

	TEOR DE ÁGUA (mg/kg)	ÍNDICE DE ACIDEZ (mgKOH/g)	ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO (h)
Portaria ANP	500.0	0.50	6.00
Biodiesel de Soja Refinado	829.1	1.24	2.90
Biodiesel de soja bruto	672.2	1.21	1.40
Biodiesel de Crambe	524.4	0.91	6.27

O óleo de crambe possui mais ligações saturadas e poliinsaturadas do que o óleo de soja e nabo forrageiro, já o óleo de nabo forrageiro possui maior número de ligações saturadas, e como visto anteriormente, essas ligações duplas acarretam vários danos e dificuldades na formação do produto. A presença de uma alta quantidade de ácido erúico no óleo de soja lhe confere características físico-químicas favoráveis à fluidez mesmo em baixas temperaturas, no entanto torna-o susceptível à degradação por processos de oxidação comprovados pelo elevado índice de peróxido e absorvidade.

Gráfico 1. Comparativo de rendimentos entre reações com diferentes proporções molares.



O biodiesel de óleo de crambe apresentou uma melhor qualidade, pois este possui menor número de acidez (0,91 mgKOH/g) e uma elevada estabilidade à oxidação (6,30h) comparado ao biodiesel de soja refinado (1,24 mgKOH/g e 2,90h) e ao biodiesel de soja bruto (1,21 mgKOH/g e 1,40h). Porém, o óleo de soja refinado apresentou uma melhor taxa de conversão em biodiesel (92,9%) e esses problemas relacionados com as suas propriedades físico-químicas podem ser solucionadas com aditivos. Os óleos vegetais de soja bruto, soja refinado e crambe quando empregados na razão molar de 1:50 (óleo:metanol) em uma rota metilica com 2% de catalisador em relação a massa de óleo, apresentaram bons rendimentos (%): 92,90, 89,19, 59,73 para o biodiesel de óleo de soja bruto, biodiesel de soja refinado e biodiesel de crambe, respectivamente.

Agradecimentos

À fundação Araucaria pela concessão da bolsa de iniciação científica. Ao IAPAR Londrina pela extração e fornecimento dos óleos, ao professor Dr. Fernando Wypych-UFPR pelo fornecimento do catalisador e ao TECPAR pela estrutura laboratorial.

Referências Bibliográficas

- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. *Resolução ANP nº 04*. 2010.
- American Society for testing and material. ASTM D6304 *Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration*. 2007.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 14248: *Produtos de petróleo- determinação do número de acidez e da basicidade- Método do indicador*. 2009.
- Dambiski, L. *Síntese de biodiesel de óleo de nabo forrageiro empregando metanol supercrítico*, 2007. 94p.
- Lutterbach, M. Barreto, A. Tomachuk, C. R., Ferraz, O. B. Cavalcanti, E. *Avaliação da tendência à biocorrosão e da estabilidade a oxidação de biodiesel metílico de soja e mistura B5*, 2007.
- Takemoto, E. Tavares, M. Caruso, S. F. M. Rodrigues, S.M.R. Pimentel, A. S. *Óleos e gorduras. Métodos físico-químicos para análise de alimentos*. 2006.