

PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE CRAMBE, VIA CATALISE HETEROGÊNEA

P.S. THEODORO.¹, P. A. ARROYO¹, E. A. da SILVA², R.Z.Raia¹

¹ Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química

² Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: paulostho@hotmail.com

(um espaço)

RESUMO – O uso de derivados do petróleo, como fonte de energia tem como agravante a geração de resíduos gasosos, causadores do efeito estufa. Uma alternativa para reduzir a poluição atmosférica é substituir o uso de combustível de origem fóssil pelo combustível renovável, como o biodiesel. Assim o presente trabalho teve como objetivo produzir biodiesel a partir do óleo vegetal de Crambe, via catalise heterogênea através da reação de transesterificação etílica. O percentual de éster etílico produzido foi determinado por cromatografia gasosa, e as fases cristalinas do catalisador foram determinadas por DRX. Por meio do planejamento estatístico fatorial fracionado ($3^{(3-1)}$), foi avaliada a influência da temperatura, tempo de reação, e concentração da solução precursora da fase ativa usada na impregnação do suporte, sobre o percentual de éster produzido. Os resultados indicaram maior percentual de éster, em baixa temperatura para tempo elevado e alta temperatura para reduzido tempo de reação.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Energia renovável

O uso de derivados do petróleo, como fonte de energia tem como agravante a geração de resíduos gasosos, causadores do efeito estufa. Uma alternativa para reduzir a poluição atmosférica é substituir o uso de combustível de origem fóssil pelo combustível renovável, como o biocombustível.

Biocombustível, segundo a Lei N° 9.478, de 06.08.1997 é definido como sendo um combustível derivado de biomassa renovável que pode substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo (ANP, 2009).

Toda a produção mundial de biocombustíveis se baseia hoje nas chamadas tecnologias de primeira geração, o que significa produção de etanol a partir de açúcares ou amidos e o biodiesel a partir de óleos vegetais (Leite, et. al 2007).

Mundialmente as matérias-primas graxas mais utilizadas para produção de biodiesel são os óleos vegetais, mas a escolha se dá de acordo com a disponibilidade de oferta. Dentre as oleaginosas utilizada destacam-se o girassol, a canola, a soja, a colza, o algodão, o amendoim e a

mamona, este último óleo com viscosidade 100 vezes superior ao diesel de petróleo (DEMIRBAS, 2002).

Oleaginosas de cultivo bem desenvolvido, com alto teor de óleo, e boa produtividade são os parâmetros iniciais para a escolha da matéria-prima a ser utilizada no processo de transesterificação. Devido às dimensões continentais do território brasileiro as oleaginosas com maior teor de óleo e pesquisadas atualmente são a mamona, girassol e o amendoim. Entretanto, a soja mesmo apresentando um baixo teor de óleo é apontada como uma cultura com grande potencial para abastecer as usinas de biodiesel, devido aos conhecimentos acumulados sobre o seu cultivo, ao grau de desenvolvimento dos processos de extração do óleo e ao uso dos subprodutos gerados no esmagamento do grão. Para atender a demanda por oleaginosas com alta conversão de biodiesel, larga produção e que agreguem não somente a mão de obra familiar e local, têm sido pesquisados ainda, como culturas promissoras que não competem com as alimentícias, o pinhão manso, o nabo forrageiro, o pequi, o buriti e a macaúba, crambe etc.

A maior parte dos óleos vegetais é composta de 98 a 99% de triacilgliceróis (TAG: muitas vezes chamados de triglicerídeos). Quimicamente, os TAG, são constituídos fundamentalmente de três ácidos unidos por ligações éster a uma molécula de glicerol, também chamado de glicerina. Os TAG dos óleos vegetais contêm tipicamente diferentes tipos de ácidos graxos. Como cada ácido graxo apresenta propriedades químicas peculiares, provavelmente, este é o parâmetro de maior influência sobre as propriedades dos óleos vegetais, ou seja, as propriedades físicas e químicas dos óleos vegetais estão atreladas aos tipos e proporções ácidos graxos que compõem quimicamente os triacilgliceróis (Knothe et al., 2006). A Figura 1 apresenta um exemplo de uma estrutura química de um triacilglicerol



Figura 1- Estrutura Química de um Triglicerídeo (Fontana, 2011).

Em virtude da alta viscosidade cinemática dos óleos vegetais, tornam-se inviável a utilização destes diretamente com combustível.

A viscosidade cinemática dos óleos vegetais é bem superior a viscosidade dos combustíveis convencionais derivados de petróleo. Altas viscosidades causam a má atomização do combustível na câmara de combustão do motor, acarretando sérios problemas operacionais como a ocorrência de depósitos em suas partes internas.

De alguns métodos existentes para resolver o problema da viscosidade dos óleos vegetais, tem-se a transesterificação. Que resulta na produção de um alquil éster com propriedades semelhante ao diesel de origem fóssil, o biodiesel.

1.2 Biodiesel

A Agência Nacional do Petróleo do Brasil definiu por meio da portaria 225 de setembro de 2003, biodiesel como sendo o conjunto de ésteres de ácidos graxos oriundos de biomassa, que atendam a especificações determinadas para evitar danos aos motores. O biodiesel é uma evolução na tentativa de substituição do óleo diesel por biomassa, iniciada pelo aproveitamento de óleos vegetais “in natura”. É obtido geralmente por meio da reação de óleos vegetais, gorduras animais novas ou usadas, com um intermediário ativo, formado pela reação de um álcool em presença de um catalisador, processo conhecido como transesterificação. Os produtos da reação química são um éster (o biodiesel) e o glicerol. O biodiesel é destinado ao consumo direto ou como aditivo e o glicerol é destinado a outros segmentos industriais.

Os ésteres têm características físico-químicas muito semelhantes às do diesel, o que possibilita a utilização destes em motores do ciclo diesel sem a necessidade de adaptações significativas ou onerosas (HAAS et al., 2006). Uma determinação quantitativa da possibilidade do uso do biodiesel como combustível diesel é o número de cetano.

A escala de cetano esclarece porquê o uso dos triacilgliceróis encontrados em óleos vegetais, gordura animal e seus derivados, serem alternativas adequadas para combustível diesel. O segredo está na cadeia longa, linear e não ramificada dos ácidos graxos, que é quimicamente similar às existentes em n-alcenos do combustível diesel convencional de boa qualidade (KNOTHE et al., 2006).

Na reação de transesterificação de uma gordura ou óleo, um triglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalisador para formar uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerol, como apresentado na Figura 2.

Figura

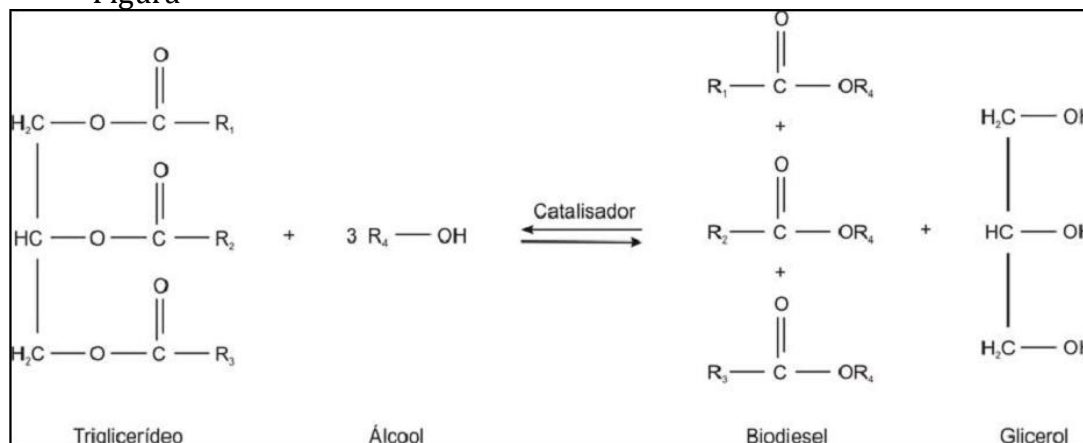


Figura - 2 Equação da reação de transesterificação de um triglicerídeo (Silveira, 2011).

Em escala mundial o agente transesterificante de cadeia curta usada na reação de transesterificação é o etanol ou metanol. Podendo ser empregado também butanol.

A possibilidade de utilização do álcool etílico na produção de biocombustível é de grande interesse sob aspectos socioambientais, por ser menos agressivo ambientalmente que o álcool metílico, uma vez que este é tradicionalmente produzido a partir de uma fonte fóssil, é mais tóxico e inflamável que o etanol.

1.3 Produção do Óleo de Crambe

Originário da região do mediterrâneo, o crambe contém um óleo não comestível. É pouco conhecido no Brasil e seu cultivo foi iniciado em 1995, no Mato Grosso do Sul. A planta é altamente tolerante à seca, possui ciclo curto (90 a 95 dias), com todo o seu cultivo mecanizado. A planta adapta-se muito bem aos climas quentes e frios, sendo resistente às pragas e doenças (RURAL SEMENTES, 2010).

O crambe (*Crambe abyssinica*) é da família das Brassicaceae, bem próximo a outras brássicas como colza (canola), nabo forrageiro e mostarda. O gênero crambe contém cerca de trinta espécies, sendo que o único membro cultivado é o crambe abyssinica (DESAI et al., 1997).

O óleo extraído do crambe é de ótima qualidade, sendo empregado na indústria química, farmacêutica, cosméticos e ceras. As sementes do crambe podem apresentar 37% de óleo (CARLSON, 2007). O triacilglicerol presente no óleo de crambe é formado em maior parte pelo ácido graxo erúico

1.4 Catalise heterogênea

Preparação dos Catalisadores: A grande maioria dos catalisadores utilizados consiste de pequenos cristaltos metálicos dispersos sobre um suporte de alta área superficial. Vários métodos de preparação de catalisadores têm sido empregados. Estes métodos podem ter muitas

variações segundo o tipo de suporte, solução do metal a ser depositado e, como é feita a deposição e posterior tratamento. As diferentes formas de contato entre o metal e o suporte advêm das características de cada método. A atividade e seletividade dos catalisadores metálicos suportados dependem da estrutura física e química dos componentes ativos, bem como dos diferentes métodos de preparação os quais influenciam drasticamente nas propriedades catalíticas (Marochio, 1996).

Existem diversas técnicas de incorporação do catalisador ao suporte, como: Impregnação, precipitação ou coprecipitação, troca iônica, mistura mecânica, adsorção em fase vapor (Ciola, 1981). A Figura apresenta um esquema geral de preparação de catalisador, divida em três fases.

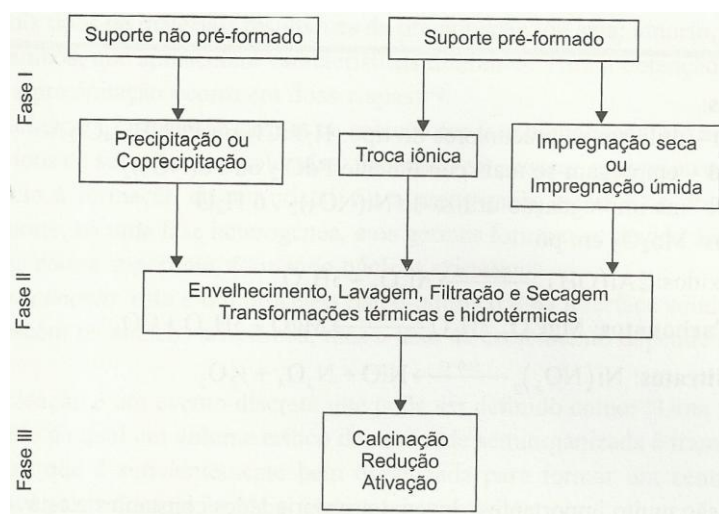


Figura -3 Esquema Geral de preparação (Schmal, 2011).

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os catalisadores foram preparados a partir das soluções de nitrato de cálcio tetra-hidratado nas seguintes concentrações: (1,5,10) mMol de Ca^{+2} , por grama de suporte (alumina). As soluções foram preparadas em temperatura ambiente e sem controle de pH. Após misturar a alumina com a solução de nitrato de cálcio, transferiu-se esta mistura para o rota evaporador. O processo de evaporação foi feito sob vácuo, agitação e com aquecimento a 90 °C. Ao término da evaporação da água a mistura sólida de Al_2O_3 e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ foi transferida para uma estufa a 150 °C e mantida por um período de secagem de 8 horas. Em seguida a mistura foi calcinada a 800°C por 4 horas, com rampa de aquecimento a 10°C/minuto.

Em princípio os catalisadores produzidos foram avaliados por meio da difratometria de raios X, através dos difratogramas. Nestes gráficos observa-se a formação das fases cristalinas para cada tipo de catalisador. A difratometria de raios X pelo método pó radiação Cu K α foi realizada nas condições de 40 kV e 30mA com goniômetro ao passo de 1°/min., sob uma faixa de varredura de 5° a 80° (2 θ) e λ em 1,5 nm. Para a identificação das fases, foram usados arquivos cristalograficos banco de JCPDS do software PCDFwin.

As reações de transesterificação foram realizadas de acordo com os ensaios da matriz experimental representada pela Tabela 1, produzida pelo planejamento fatorial fracionado $3^{(3-1)}$. As reações foram conduzidas em reator batelada, com controle de temperatura. O reator utilizado consistiu de um balão de destilação de 50 ml de fundo redondo, conectado em um condensador sob-refrigeração. Foi utilizado para agitar o meio reacional uma barra magnética com um agitador magnético. Foi utilizado 2g de óleo/4,6g de etanol absoluto e 5% de catalisador

Após o tempo de reação na temperatura programada, o reator é resfriado para interromper a reação. Os produtos da reação de transesterificação foram transferido para um tubo de ensaio de 20 ml e adicionado 4 ml de solução saturada de NaCl, para promover a separação dos produtos, em que o éster obtido ficou na parte superior do tubo. Com uma pipeta de Pasteur o éster foi transferido para um vial e acondicionado na estufa em 60 °C por duas horas, para retirada dos resíduos de álcool e em seguida foi armazenado na geladeira, para posterior determinação da concentração através da cromatografia gasosa.

Tabela 2.1 Matrix experimental, planejamento fatorial fracionado

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (minutos)	Conc. de Ca (mMol)
1	60	30	1
2	130	180	10
3	130	30	5
4	60	105	10
5	95	30	10
6	130	105	1
7	60	180	5
8	95	105	5
9	95	180	1

3 RESULTADOS E DISCUSÕES

3.1 Resultados do planejamento fatorial $3^{(3-1)}$

A Figura 4 e 5, apresentam as superfícies de respostas do planejamento fatorial $3^{(3-1)}$, neste experimento usou-se catalisadores produzidos por meio do $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinados a 800 °C. Considerando com variável resposta a teor de éster e como variáveis independente o tempo de reação a temperatura e concentração da fase ativa na solução precursora. Nestes gráficos é possível observar o comportamento do percentual de éster produzido na reação transesterificação do óleo de crambe. Foi avaliado o efeito das seguintes variáveis, sobre a reação de transesterificação: Temperatura (°C), tempo (min.), concentração de cálcio (fase ativa) na solução precursora (mMol).

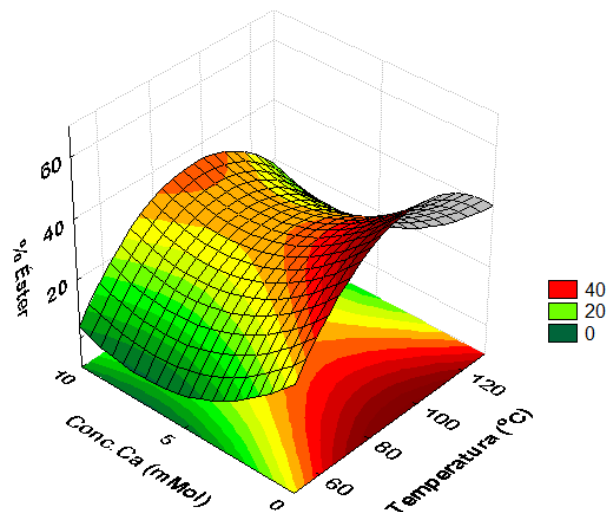


Figura - 4 Superfície de resposta do percentual de éster obtido em função da $[Ca^{+2}]$ e da temperatura de reação.

Na superfície de resposta, representada pela Figura, é demonstrado o percentual de éster produzido em função da concentração de cálcio da solução precursora $Ca(NO_3)_2$ usada na produção do catalisador e da temperatura ($^{\circ}C$) de reação. Como pode ser observado, na temperatura de $95^{\circ}C$ e para baixas concentrações de cálcio obteve-se maior percentual éster em torno de 61%.

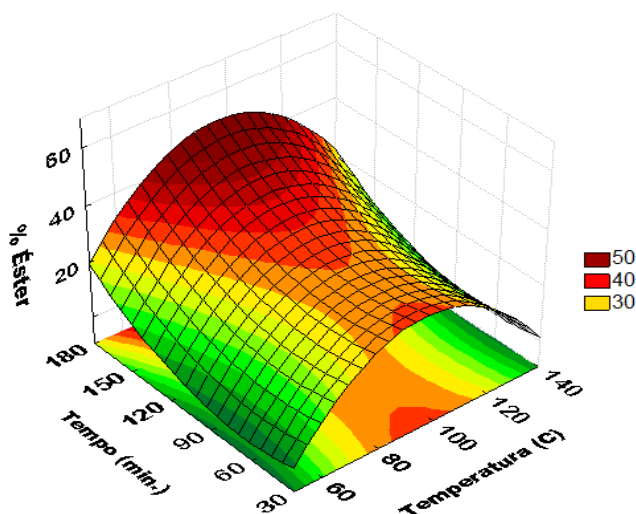


Figura 5 Superfície de resposta do percentual de éster obtido em função do tempo e da temperatura de reação.

Na superfície de resposta, mostrada pela Figura 5 é apresentado o percentual de éster produzido, em função do tempo (min.) e da temperatura ($^{\circ}C$) de reação. Conforme a superfície de

resposta, na temperatura de 95 °C e para tempos acima de 150 minutos, foi obtido maior percentual éster.

Em concentração mais elevada de cálcio possivelmente ocorreu baixa dispersão da fase ativa sobre o suporte a alumina. Isto causou a desativação do catalisador por sinterização. Na sinterização ocorre uma aglomeração da fase ativa reduzindo a área contato como os reagentes. Quando a fase ativa esta bem dispersa sobre suporte, o catalisador oferece maior área de contato para os reagentes, resultando em maior eficiência catalítica, com um, maior percentual de éster.

4 REFERÊNCIAS

Leite, R.C. de C.; Leal, M. R. L. V.. **O biocombustível no Brasil. Novos estudos.** - CEBRAP [online]. 2007, n.78, pp. 15-21. ISSN 0101-3300. <http://dx.doi.org/10.1590/S0101-33002007000200003>.

ANP-RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008 acesso em 17/09/2012.13:50.[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20%202008.xml?f=templates\\$fn=documentframe.htm\\$3.0\\$q=\\$x=\\$nc=6637](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20%202008.xml?f=templates$fn=documentframe.htm$3.0$q=$x=$nc=6637)

Demirbas, Ayhan. **Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines.** London: Springer, c2008. x, 208 p, il.

Haas, M. J.; Mcallan, A. J.; YEE, W.C.; Foglia, T.A.A.. **Process Model to Estimate Biodiesel Production Costs.** Bioresour Technology. v.97,(2006), pg. 671-678.