

Obtenção de biodiesel metílico de diferentes óleos e gorduras por transesterificação em dois estágios.

de Oliveira, D.M. (ULBRA/CIENTEC) ; Santos, V.O.B. (ULBRA/CIENTEC) ; Ongaratto, D.P. (ULBRA/CIENTEC) ; Fontoura, L.A.M. (CIENTEC/ULBRA) ; Naciuk, F.F. (IQ-UNICAMP) ; Kunz, J.D. (ULBRA) ; Souza, A.O. (UFPEL) ; Pereira, C.M.P. (UFPEL) ; Samios, D. (UFRGS)

RESUMO

Biodieseis metílicos de óleos de palma, canola, milho, arroz, uva, amendoim, girassol e soja, além de sebos de boi e ovelha e banha de porco foram obtidos por metodologia TDSP (transesterification double step process), a qual consiste na aplicação de catálise homogênea alcalina (KOH) seguida de uma segunda etapa com catálise ácida (H₂SO₄). Em condições experimentais controladas, os produtos são obtidos com pureza e rendimento elevados. A composição dos biodieseis foi determinada por cromatografia gasosa.

PALAVRAS CHAVES

biodiesel; transesterificação; metanol

INTRODUÇÃO

O biodiesel é uma mistura de ésteres graxos, os quais são obtidos através da reação de transesterificação de óleos ou gorduras. Assim como outros biocombustíveis, o biodiesel é uma realidade e sua produção e consumo vem crescendo no mundo inteiro. No Brasil, sua adição ao diesel fóssil tornou-se obrigatória em 2008. Hoje, é usado na proporção de 5 % no combustível comercializado no país. Como combustível, o biodiesel apresenta diversas características vantajosas quando comparado com o diesel. Do ponto de vista ambiental, é livre de compostos de enxofre e aromáticos, tem uma menor contribuição no efeito estufa, é biodegradável e obtido a partir de fontes renováveis. Com relação aos aspectos econômicos, pode diminuir a dependência dos países importadores de petróleo daqueles que o produzem e estimular a produção agrícola e o desenvolvimento rural. No que diz respeito ao desempenho, o biodiesel apresenta maiores ponto de fulgor, número de cetano e poder lubrificante. Por fim, pode ser usado em motores com ignição por compressão sem que haja a necessidade de modificações mecânicas. Evidentemente, há algumas desvantagens. O poder calorífico é menor do que no diesel. Além disso, degrada-se por oxidação com facilidade e tem a tendência de formar cristais a baixas temperaturas. Neste trabalho, biodieseis de óleos de palma, canola, milho, arroz, uva, amendoim, girassol e soja, além de sebos de boi e ovelha e banha de porco foram obtidos por metodologia TDSP. A metodologia TDSP (transesterification double step process) consiste na aplicação de catálise homogênea alcalina (KOH) seguida de uma segunda etapa com catálise ácida (H₂SO₄). Esta metodologia tem se mostrado eficaz para a obtenção do produto com elevadas pureza e taxa de conversão da matéria-prima (SAMIOS et al., 2011).

MATERIAL E MÉTODOS

Os óleos vegetais e a banha suína utilizados são comerciais e foram adquiridos em supermercado. Os sebos bovino e de ovelha foram adquiridos no mercado e submetidos a aquecimento a 90°C até a separação em duas fases. A fase líquida, o sebo, foi separada por filtração a quente. O óleo de aves foi fornecido por uma empresa da região. As reações foram conduzidas sob refluxo em balão de 250 mL, com aquecimento em banho-maria e agitação magnética. O balão foi carregado com 50 g de matéria-prima fundida, pura ou em misturas, a 65 oC, seguidos de 20 mL solução de KOH 25 mg mL⁻¹ em metanol. A mistura foi deixada em agitação vigorosa nesta temperatura por 1 h. A seguir, na mesma temperatura e agitação, adicionou-se uma mistura de 30 mL do álcool e 0,75 mL de H₂SO₄ 18 M. A mistura foi deixada nas mesmas condições iniciais por 1 h adicional. Após, foi filtrada e levada ao rotavapor para a eliminação do metanol excedente. A mistura foi então transferida para um funil de separação. A fase inferior, a glicerina, foi separada e o biodiesel lavado com água a 90

°C (2 x 25 mL). Após a lavagem, o produto foi mais uma vez levado ao rotavapor para eliminação da umidade. Alternativamente, as reações foram conduzidas em reator de 1 L com agitador mecânico (300 rpm) e banho termostático (65°C) em uma escala seis vezes maior. A pureza foi determinada segundo as normas EN14103:2003. Biodieséis de sebo e banha apresentam quantidade significativa de heptadecanoato de metila (C17:0). Neste caso, soluções da amostra com e sem a adição do padrão interno são preparadas e analisadas. Os índices de acidez das matérias-primas foram estimados por titulometria de neutralização. As massas específicas foram determinadas em balões volumétricos de 10 mL.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os principais resultados são apresentados na Tabela 1. Os índices de acidez das matérias-primas foram estimados como inferiores a 2,5 mg KOH g⁻¹ de amostra, exceto para a palma. As massas específicas foram encontradas no intervalo especificado pela ANP, 850 a 900 kg m⁻³. Quando a reação foi conduzida em reator de 1 L, purezas acima do limite inferior especificado, 96,5 %, foram observadas, exceto para o sebo de ovelha. Os rendimentos, expressos como o produto da pureza com a razão entre as massas de biodiesel e matéria-prima, foram superiores a 91 %. Nos casos em que a transesterificação foi conduzida em banho-maria e com agitação magnética, em geral, a pureza obtida é mais baixa, o que pode ser atribuído à dificuldade de controle na agitação e na temperatura. Evidentemente, o rendimento também diminui. Para a transesterificação do óleo de palma, o índice de acidez elevado deve contribuir para o resultado mais baixo, visto que parte do catalisador é consumido durante a primeira etapa. A reação é de fácil execução. Em particular, as etapas de separação das fases e purificação do biodiesel são rápidas sem que se observe a formação de emulsões. A Tabela 2 apresenta as composições expressas como teores de ésteres graxos, obtidas a partir dos cromatogramas. Os biodieséis de sebo de boi e ovelha e o de óleo de palma apresentam um teor de cadeias saturadas de aproximadamente 45 %. Na banha, é cerca de 10 % mais baixo. Nos biodieséis derivados dos demais óleos, os teores de insaturados variam na faixa de 83 a 91 %, exceto para o de arroz, para o qual o valor encontrado foi de 75 %.

Tabela 1

Tabela 1. Resultados experimentais: índice de acidez da matéria-prima (IA_{TG}), massa específica da matéria-prima (d_{TG}) e do biodiesel (d_{BD}), pureza do biodiesel (P) e rendimento da reação (R).

Material-prima	$IA_{TG} /$ (mg KOH g^{-1}) ^b	$d_{TG} /$ (kg m^{-3}) ^b	$d_{BD} /$ (kg m^{-3}) ^b	P / (%) ^b	R/ (%)
amendoim	0,08 ± 0,01	911 ± 3	865 ± 7	96,9 ± 2,8	95,7
arroz	0,5 ± 0,2	917 ± 1	876 ± 5	96,7 ± 2,6 ^a	96,1
banha	2,1 ± 0,1	-	871 ± 3	97,3 ± 1,8 ^a	91,7
canola	0,08 ± 0,02	915 ± 3	877 ± 2	101,3 ± 2,9 ^a	92,9
girassol	0,0896 ± 0,0003	918 ± 8	875 ± 7	87,8 ± 1,2	86,7
milho	0,09 ± 0,04	917 ± 3	876 ± 2	100,4 ± 1,5 ^a	91,1
palma	11,6 ± 0,2	-	871 ± 5	95,2 ± 2,0	91,3
sebo de boi	2,56 ± 0,09	-	867 ± 1	99,2 ± 1,4 ^a	96,1
sebo de ovelha	1,262 ± 0,004	-	867 ± 1	90,4 ^a	-
soja	0,069 ± 0,008	915 ± 1	879 ± 2	98,7 ± 1,7 ^a	96,7
uva	0,20 ± 0,01	917 ± 3	882 ± 2	96,3 ± 0,5	93,1

^a Reações conduzidas no reator se 1 L com agitador mecânico e banho termostaticado. ^b intervalo de confiança (95 %), medidas em triplicata.

Tabela 2

Tabela 2. Teor de ésteres graxos no biodiesel(%).

biodiesel	C14:0	C16:0	C16:1	C17:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	Outros
amendoim	0,1	8,3	0,0	0,0	0,5	62,4	21,9	0,7	6,1
arroz	0,2	21,3	0,1	0,0	1,2	36,7	37,2	1,2	2,1
banha	1,3	22,6	3,5	0,5	9,2	41,8	17,4	0,5	3,2
canola	0,1	4,8	0,2	0,0	1,3	64,5	20,9	5,2	3,0
girassol	0,1	6,6	0,1	0,0	2,9	33,8	55,0	0,2	1,4
milho	0,0	11,9	0,1	0,0	1,2	35,9	49,3	0,0	1,6
palma	0,9	41,6	0,1	0,1	3,2	41,5	12,0	0,2	0,5
sebo de boi	3,2	25,2	3,6	1,2	15,7	42,0	0,8	0,6	7,6
sebo de ovelha	2,5	19,9	1,8	1,5	21,4	42,9	1,6	1,1	7,4
soja	0,1	10,5	0,1	0,0	2,0	24,9	53,4	4,6	4,6
uva	0,0	7,1	0,1	0,0	3,4	20,9	66,0	0,6	2,0

CONCLUSÕES

Transesterificações metálicas de onze diferentes matérias-primas foram conduzidas em dois estágios com catálise básica seguido de ácida. A metodologia é de fácil execução e leva ao biodiesel com alta pureza e rendimento. A composição dos biodieseis como teores de ésteres graxos foi determinada por cromatografia gasosa.

AGRADECIMENTOS

FINEP, FAPERGS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

SAMIOS, D.; PEDROTTI, F.; NICOLAU, A.; REIZNAUTT, Q. B.; MARTINI, D. D.; DALCIN, F. M. 2009. A transesterification Double step process - TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triglycerides. Fuel Processing Technology, 90: 599-605.