

Preparo e aplicação da hidrotalcita na produção de biodiesel

Isabela C. Curado^{1,2}, Emerson Leo Schultz¹, Grace F. Ghesti², Itânia Soares Pinheiro¹*

Introdução

O biodiesel é produzido industrialmente pela transesterificação básica, utilizando um catalisador homogêneo. Embora o processo já esteja bem estabelecido, existe um grande esforço das pesquisas para encontrar um catalisador heterogêneo com eficiência semelhante ao catalisador homogêneo. Esse catalisador traria benefícios como a possibilidade de reutilização em ciclos consecutivos, menor geração de resíduos, e consequente facilidade de purificação do biodiesel e glicerina.

Uma gama de catalisadores heterogêneos vem sendo pesquisada para a síntese do biodiesel. Alguns exemplos são: óxidos metálicos como CaO, MgO, SrO, carbonatos MgCO₃, BaCO₃, zeólitas básicas e as hidrotalcitas (HELWANI et al., 2009). As zeólitas, apesar de apresentarem alta seletividade na produção de biodiesel, podem não gerar altas taxas de conversão devido à sua limitação quanto ao tamanho da molécula a ser sintetizada, pois seus canais podem dificultar a passagem de moléculas maiores e assim, sua difusão no espaço cristalino. Já as hidrotalcitas possuem características favoráveis na produção de biodiesel, pois a presença de água, apesar de comprometer a atividade de alguns catalisadores heterogêneos, pouco afeta as hidrotalcitas. Essas últimas possuem vantagens, como o fácil preparo e baixo custo (ELLABBAN et al., 2014).

Esse trabalho tem como objetivo produzir hidrotalcita e testá-la na produção de biodiesel.

Metodologia

A hidrotalcita foi preparada segundo Villanueva (2005) e Andrade (1997). O método utilizado foi da coprecipitação, utilizando a solução (B) formada por agentes precipitantes, carbonato de sódio anidro (Na₂CO₃) e hidróxido de sódio (NaOH), titulada pela solução (A) composta por nitrato de alumínio nonaidratado (Al(NO₃)₃.9H₂O) e nitrato de magnésio hexaidratado (Mg(NO₃)₂.6H₂O). A razão molar para a hidrotalcita sintetizada foi de Al/(Al+Mg) 0,20, calcinada a 550 °C. O processo de envelhecimento, importante na formação cristalina, foi feito em repouso de 21h em temperatura ambiente. A filtração foi necessária

¹ Embrapa Agroenergia, PqEB, Av. W3 Norte (final), Brasília/DF, Brasil, 70770-901;

² Laboratório de Catálise, Universidade de Brasília, Campus Universitário Darcy Ribeiro, Brasília/DF, Brasil, 70910-900.

*isabelaccurado@gmail.com, Itania.soares@embrapa.br

até o pH 7-8, para a retirada dos íons Na^+ que podem contaminar o catalisador. Após a secagem em estufa por 18h a 110 °C realizou-se a calcinação em rampas como citado em Villanueva (2005). Os resultados foram comparados com a hidrotalcita comercial fornecida pela empresa japonesa Kyowa Chemical Industry Co., Ltd. As hidrotalcitas foram identificadas como HT 550 (hidrotalcita sintetizada) e HT COM (hidrotalcita comercial).

Para caracterização da hidrotalcita foram realizadas análises de difração de raios x (DRX), marca Rigaku, modelo D/MAX-2A/C e análise térmica (TG/DTG/DTA), equipamento 2960 Simultaneous DSCTGA (TA Instruments).

Os catalisadores foram ativados em mufla a 300 °C, por duas horas. Para as reações de transesterificação foram variados os parâmetros: razão molar óleo/álcool, concentração de catalisador, e tempo de reação. As reações foram todas processadas a 100 °C e agitação de 1000 rpm. As reações foram conduzidas em mini reatores de 5 mL, utilizando 1 g de óleo de soja. O teor de éster foi determinado segundo método proposto por Ghesti (2009), utilizando um espectrômetro de infravermelho médio, marca PerkinElmer, modelo Spectrum Two e os dados foram tratados com o programa OPUS.

Resultados e Conclusões

Nas análises de difração de raios X, os picos característicos da hidrotalcita não calcinada foram agudos e simétricos para valores baixos de 2θ , nos planos (003) e (006), referentes à presença de pequenos cristais formados por poucas lamelas empilhadas e picos assimétricos e de baixa intensidade para ângulos maiores, de acordo com o descrito por Andrade (1997). Após a calcinação, há a permanência da fase de óxidos mistos de MgO nas difrações de 43 e 63° (2θ) (ANDRADE, 1997). Para as análises térmicas, foi possível notar a presença de três picos endotérmicos, referentes à: perda de água, desidroxilação e remoção de carbonatos. Além disso, a temperatura de calcinação estabelecida de 550°C foi escolhida para o favorecimento da formação de óxidos mistos, a fase mais ativa para a hidrotalcita.

Para a produção de biodiesel, foram encontrados os seguintes teores de éster nas reações:

HT COM – razão molar óleo/álcool - 1:18; concentração de catalisador – 10%; e tempo de reação – 4 h; teor de éster – 100%.

HT COM – razão molar óleo/álcool - 1:18; concentração de catalisador – 10%; e tempo de reação – 2 h; teor de éster – 71,53%.

HT COM – razão molar óleo/álcool - 1:12; concentração de catalisador – 10%; e tempo de reação – 2 h; teor de éster – 64,13%.

HT 550 – razão molar óleo/álcool - 1:12; concentração de catalisador – 5%; e tempo de reação – 2 h; teor de éster – 50,20%.

Com base nos dados obtidos pode-se concluir que o uso da hidrotalcita como catalisador para biodiesel é promissor. A hidrotalcita sintetizada não mostrou um valor muito satisfatório quando comparada a hidrotalcita comercial. No entanto, novos testes devem ser feitos otimizando os parâmetros através de um planejamento experimental.

Deve-se ressaltar ainda que estudos devem ser conduzidos tanto com aumento de escala quanto na reutilização desses catalisadores já que a principal vantagem do catalisador heterogêneo é possibilitar sua reutilização. Além disso, os catalisadores podem ainda ser testados com óleos ácidos. Quando se utiliza óleo ácido para produção de biodiesel, normalmente é necessária uma etapa extra no processo pra esterificar os ácidos graxos livres. Encontrar um catalisador capaz de esterificar os ácidos graxos livres e transesterificar os triglicerídeos é, sem dúvida, um grande desafio e pode representar enorme ganho para o processo.

Referências

- ANDRADE, R. de C. dos S. **Remoção de Cr(VI) de soluções aquosas utilizando argilas aniônicas tipo hidrotalcita**. 1997. 140 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP.
- ELLABBAN, O.; ABURUB, H.; BLAABJERG, F. Renewable energy resources: current status, future prospects and their enabling technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 39, p. 748-764, 2014.
- GHESTI, G. F. **Preparação e caracterização de catalisadores para produção de biocombustíveis**. 2009. 123 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de Brasília, Brasília, DF.
- HELWANI, Z.; OTHMAN, M. R.; AZIZ, N.; FERNANDO, W. J. N.; KIM, J. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: a review. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 90, n. 12, p. 1502-1514, 2009.
- VILLANUEVA, S. B. L. **Preparação e caracterização de hidrotalcitas Mg/Al calcinadas e suas propriedades catalíticas para reações de conversão de etanol**. 2005. 238 f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP.