



## X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica

*“Influência da pesquisa em Engenharia Química no desenvolvimento tecnológico e industrial brasileiro”*

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Universidade Severino Sombra  
Vassouras – RJ – Brasil

### SÍNTESE DE CATALISADOR DO TIPO PEROVSKITA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

**SANTIAGO\*<sup>1</sup>, T. S.A.; MARTINS<sup>2</sup>, M. I.; CARDOSO<sup>3</sup>, V.L.**

<sup>1</sup>Aluna da FEQ/UFU    <sup>2</sup>Doutoranda da FEQ/UFU    <sup>3</sup>Docente da FEQ/UFU  
Faculdade de Engenharia Química - Universidade Federal de Uberlândia  
Endereço – Av. João Naves de Ávila 2121- Uberlândia - MG - CEP 38408-100  
email: vicelma@ufu.br

**RESUMO** - Transesterificação de óleos vegetais com metanol constitui-se uma das rotas alternativas para produção de Biodiesel, combustível biodegradável, derivado de fontes renováveis, permitindo a substituição do óleo diesel fóssil sem necessidade de alterações dos motores. A produção comercial de biodiesel é conduzida usualmente por reação catalítica homogênea empregando-se hidróxidos básicos como catalisadores. Esse processo apresenta alguns problemas tecnológicos como geração significativa de efluente e formação de sabão. Estas questões têm levado ao estudo e desenvolvimento de diferentes tipos de catalisadores para a produção de biodiesel, visando à simplificação do processo de separação do mesmo da mistura reacional e redução de etapas e volume de resíduos gerados. Portanto, apresenta-se nesse trabalho um estudo da transesterificação de óleo de soja em biodiesel usando perovskita ( $\text{CaZrO}_3$ ) como catalisador. A perovskita foi obtida a partir de uma reação convencional e caracterizada por difração de raio X. A reação de transesterificação foi conduzida num reator encamisado a 64°C, sob agitação magnética, acoplado a um condensador, variando-se o tempo de reação. Os resultados da cromatografia evidenciaram a transesterificação e a viabilidade de utilização de  $\text{CaZrO}_3$  como catalisador na produção de biodiesel. Estudos referentes à reutilização e atividade catalítica são necessários visando sua implementação comercial.

**Palavras chave:** combustível renovável, transesterificação catalítica, catálise heterogênea.

### INTRODUÇÃO

O biodiesel, mistura de ésteres de ácidos graxos, é um combustível renovável, obtido principalmente a partir da transesterificação catalítica homogênea de óleos vegetais e gordura animal com álcoois, empregando-se hidróxidos básicos como catalisadores.

Usualmente, metanol é o álcool mais utilizado para a produção de biodiesel devido a seu baixo custo e disponibilidade (LEUNG *et al.*, 2010).

Embora o processo homogêneo resulte em maiores rendimentos, principalmente para teor de ácidos graxos livres (FFA's) menores que 1%, quando comparado à

\*Bolsista CNPq.

transesterificação catalítica heterogênea (KARMAKAR et al, 2010), o mesmo apresenta algumas desvantagens na sua aplicação, tais como: geração de grande quantidade de águas residuais durante a separação e purificação do produto e formação de subproduto indesejado (sabões) por reação do álcool com os FFA's presentes no meio reacional (SHARMA; SINGH, 2009); separação dispendiosa do catalisador homogêneo a partir da mistura reacional.

Dessa maneira, o desenvolvimento de catalisadores sólidos heterogêneos eficientes é relevante na busca de processos alternativos, que sejam economicamente viáveis, para a produção comercial de biodiesel. Óxidos metálicos representam o grupo de catalisadores básicos heterogêneos mais estudados na literatura; dentre eles tem-se o óxido de cálcio, óxido de magnésio, óxido de estrôncio, óxidos mistos e hidrotalcita (BORGES; DÍAZ, 2012).

Segundo Kouzu e Hidaka (2012), o óxido de cálcio ( $CaO$ ) apresenta um desempenho catalítico superior aos demais catalisadores sólidos básicos na transesterificação de óleos vegetais com metanol. Por outro lado, apresenta reação muito mais lenta que a transesterificação catalítica homogênea aplicada atualmente para a produção de biodiesel, além de ser facilmente envenenado com  $CO_2$  e  $H_2O$  presentes no ar. Dessa forma, alguns pesquisadores têm testado a preparação de óxidos mistos a partir da combinação de  $CaO$  com outros óxidos metálicos, buscando aumentar sua atividade catalítica. Kawashima et al. (2008) estudaram diferentes óxidos mistos contendo *Ca*, *Ba*, *Mg* ou *La*, sendo que os catalisadores contendo *Ca* apresentaram alta atividade e rendimentos de aproximadamente 90% de metil éster.

Assim, neste trabalho investigou-se a transesterificação de óleo de soja para produção de biodiesel usando metanol e catalisadores básicos sólidos do tipo perovskita ( $CaZrO_3$ ), sintetizado em laboratório.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Preparação do catalisador

O catalisador  $CaZrO_3$ , foi sintetizado utilizando-se o método do estado sólido, a partir de uma mistura equimolar de  $ZrO_2$  e  $CaCO_3$ , conforme descrito por Kawashima et al. (2008). A mistura foi moída e posteriormente calcinada. A calcinação foi realizada com fluxo de ar ( $Q_{ar} = 30\text{mL/min}$ ) até  $500^\circ\text{C}$  a uma taxa de  $2^\circ\text{C/min}$ , mantida por 2h nessa temperatura e elevadas até  $1050^\circ\text{C}$  à mesma taxa, mantida nessa temperatura por 4h. As amostras de catalisador obtidas foram acondicionadas em um dessecador.

### Caracterização da estrutura do catalisador

A caracterização da estrutura do catalisador foi obtida pelo método de difração de raio X (DRX). Os ensaios foram realizados num difratômetro Shimadzu, modelo XRD600, com fonte de radiação monocromática de  $CuK\alpha$  obtida por 40kV em corrente de filamento de 30mA. As medidas foram feitas com um intervalo de varredura de  $2\theta$  entre  $10^\circ$  e  $80^\circ$  e passo de  $0,02^\circ$  a uma velocidade de  $1,2^\circ/\text{min}$ .

### Reação de Transesterificação

O catalisador sintetizado nesse trabalho foi testado na reação de transesterificação do óleo de soja comercial com metanol. As reações foram conduzidas à pressão atmosférica, em reator batelada encamisado com capacidade de 50mL, sob agitação magnética, acoplado a um condensador. O produto final foi evaporado a vácuo para remover o excesso de metanol e o catalisador foi separado por centrifugação a 8000rpm durante 10min e posteriormente separado do glicerol utilizando-se um funil de separação.

Os experimentos foram conduzidos à temperatura de  $64^\circ\text{C}$ , com 8% (base mássica) de catalisador, a uma razão molar (RM) metanol/óleo 7:1, variando-se o tempo de reação conforme apresentado na Tabela 1. As condições reacionais foram escolhidas com base no trabalho de Kawashima (2008).

**Tabela 1** - Condições reacionais dos experimentos usando perovskita como catalisador sólido para a reação de produção de biodiesel

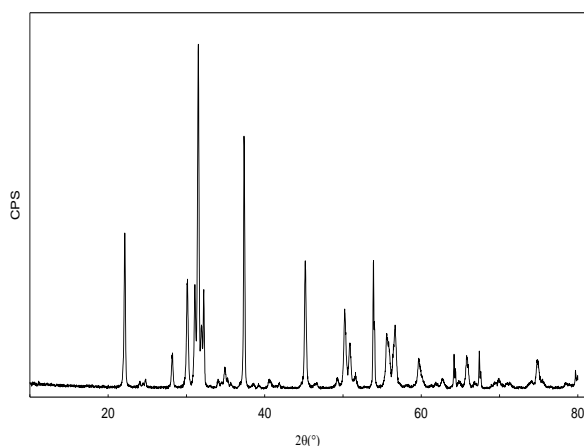
Experimento	RM (metanol/óleo)	Tempo de reação(h)
1	7:1	3
2	7:1	5
3	7:1	7
4	7:1	10

A qualidade do biodiesel bruto produzido foi avaliada pela medição do teor de ésteres metílicos de ácidos graxos (% FAME). A medida da porcentagem de FAME foi realizada num cromatógrafo gasoso CG2010-AF equipado com injetor Split/splitless da Shimadzu e autoinjeter AOC-20i acoplado a um detector de ionização de chama (FID) e uma coluna capilar específica para a separação de ácidos graxos, RTX-WAX, de 30 m × 0,25 x 0.25µm, usando hélio como gás de arraste. Uma solução de heptadecanoato de metila foi usada como padrão interno.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização do catalisador

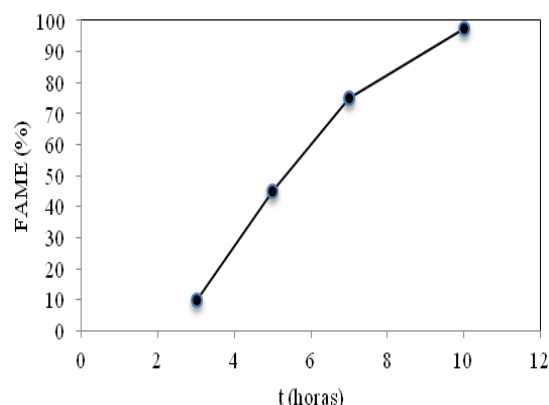
O difratograma do óxido misto tipo perovskita sintetizado e utilizado neste trabalho é apresentado na Figura 1, sendo típico do óxido misto tipo perovskita com razão Mg / Al = 1 calcinado a 1050°C por 4h. Difratograma similar, para o mesmo óxido misto é apresentado por Kawashima et al. (2008).



**Figura 1** - Difratograma de raios-X da amostra de  $\text{CaZrO}_3$  com estrutura do tipo perovskita.

### Reação de transesterificação

Os resultados obtidos na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol, usando  $\text{CaZrO}_3$  como catalisador é apresentado na figura 2 a seguir. A % de FAME obtida em 10 horas de reação foi de 97,4%, significando que o catalisador sintetizado apresenta boa atividade nas condições propostas neste trabalho.



**Figura 2** - Perfil de éster metílico na reação de transesterificação com metanol para o catalisador  $\text{CaZrO}_3$ .

## CONCLUSÃO

A transesterificação usando-se hidrotalcita perovskita como catalisadores básicos heterogêneos mostra-se promissora para a produção de biodiesel. A otimização do sistema reacional, ou seja, quantidade de catalisador, tempo de reação e razão molar (RM) metanol/óleo, bem como, a capacidade de reutilização desses catalisadores devem ser alvo de estudos para viabilizá-los comercialmente. O rendimento (%FAME), fator preponderante na escolha do catalisador a ser usado na transesterificação de óleos vegetais para produção de biodiesel, também deve ser alvo de estudo minucioso a fim de que se possa escolher o catalisador que demonstre a maior eficiência catalítica.

## REFERÊNCIAS

BORGES, M. E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. **Renewable and**

**Sustainable Energy Reviews**, v.16, p. 2839– 2849, 2012.

KARMAKAR, A., KARMAKAR, S.;  
MUKHERJE, S. Properties of various  
plants and animals feedstocks for  
biodiesel production. **Bioresource  
Technology**, 2010.

KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.;  
HONDA, K. Development of  
heterogeneous base catalysts for biodiesel  
production. **Bioresource Technology**, v.  
99, p. 3439–3443, 2008.

KOUZU, M.; HIDAKA, J. Transesterification  
of vegetable oil into biodiesel catalysed by  
CaO: A review. **Fuel**, v. 93, p. 1–12,  
2012.

LEUNG, D. Y.C.; WU, X. ; LEUNG, M.K.H;  
A review on biodiesel production using  
catalyzed transesterification. **Applied  
Energy**, v. 87, p. 1083 – 1095, 2010.

SHARMA Y.C.; SINGH, B. Development of  
biodiesel: current scenario.  
**Renewable and Sustainable Energy  
Reviews**, V.13, P.1646–51, 2010

## **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem a FAPEMIG,  
CNPQ, CAPES e VALE pelo apoio financeiro.