

PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO ZIRCONATO DE SÓDIO LIVRE E SUPORTADO EM POLIVINIL ÁLCOOL

C. E. ABE¹, L. H. O. PEREIRA¹, L. M. O. VAZ¹, M. H. M. REIS¹ e V. L. CARDOSO¹

¹ Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química
E-mail para contato: larah-2@hotmail.com

RESUMO – O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos eficientes é relevante na busca de processos alternativos que sejam economicamente viáveis para a produção comercial de biodiesel. Neste trabalho, estudou-se o zirconato de sódio (Na₂ZrO₃) suportado em material polimérico como catalisador para produção de biodiesel. Ensaio utilizando o catalisador sem suporte foram realizados a fim de comparar os resultados obtidos em ambas as configurações. Os testes foram realizados por meio da transesterificação do óleo de soja refinado e metanol com razão molar 6:1 (metanol:óleo) na temperatura de aproximadamente 55°C por 8h para o catalisador suportado e 4h para o catalisador livre. Utilizou-se 3% de catalisador em base mássica de óleo. Nas condições analisadas, o rendimento alcançou conversão de aproximadamente 80%. O zirconato de sódio apresentou resultados satisfatórios como catalisador para a reação de transesterificação do óleo de soja refinado mesmo quando suportado em material polimérico. A análise da viscosidade revelou que o biodiesel produzido atendeu a legislação vigente com relação a este parâmetro.

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é uma forma biodegradável e renovável de energia que consiste de mono alquil éster de ácidos graxos derivado de diversas fontes de óleo vegetais e gorduras animais (ZABETI et al., 2009).

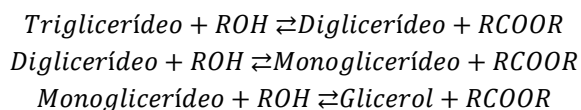
A transesterificação é a reação que ocorre a partir de uma gordura ou óleo com um álcool para formar ésteres e glicerol, e esta reação pode ser facilitada por um catalisador (Figura 1). Observa-se que o equilíbrio dessa reação requer grandes quantidades de álcool para deslocar o equilíbrio da reação na direção de formação do produto desejado. O metanol é o álcool mais utilizado devido ao baixo custo e às vantagens físicas e químicas do processo, embora o etanol seja renovável e ecologicamente correto (ARANSIOLA et al., 2013).

Figura 1 - Reação de Transesterificação do triglicerídeo com metanol em presença de catalisador. (Traduzido e adaptado de Tariq et al., 2012)



De maneira mais detalhada podemos dizer que a reação de transesterificação consiste de uma sequência de três reações consecutivas reversíveis, esquematizadas na Figura 2. De forma que a primeira etapa é a conversão do triglicerídeo em diglicerídeo, seguida pela conversão do diglicerídeo em monoglicerídeo, e finalmente o monoglicerídeo em glicerol, produzindo uma molécula de éster para cada glicerídeo em cada etapa (Tariq et al., 2012).

Figura 2 - Reação de Transesterificação do triglicerídeo com metanol em presença de catalisador. (Traduzido e adaptado de Tariq et al., 2012)



A presença de um catalisador na reação de transesterificação é indispensável para aumentar a taxa de reação e o seu rendimento. Os catalisadores podem ser classificados como homogêneos ou heterogêneos, dependendo como se apresentam na reação de transesterificação. Os catalisadores homogêneos atuam na mesma fase que a mistura de reação (líquida), enquanto que os catalisadores heterogêneos atuam em uma fase diferente da mistura de reação, e geralmente são sólidos (BORGES & DÍAZ, 2012).

O processo convencional de produção de biodiesel é a transesterificação de óleos vegetais com metanol em presença de catalisador básico homogêneo. Entretanto, este sistema catalítico apresenta alguns problemas tecnológicos, tais como a dificuldade de remover os catalisadores básicos após a reação, grande quantidade de efluentes produzidos e saponificação. Para tanto, o uso de catálise heterogênea em reações de transesterificação previne a saponificação indesejada e permite a simplificação do processo devido à redução dos custos de processamento pela eliminação de etapas adicionais associados aos catalisadores homogêneos (ANTUNES et al., 2008).

Os catalisadores heterogêneos alcalinos apresentam muitas vantagens, pois são não corrosivos, são ecologicamente benéficos e apresentam menor problema para descarte. Também são separados mais facilmente do produto e podem ser preparados para terem maior atividade, seletividade e vida mais longa do catalisador. Atualmente, muitos catalisadores heterogêneos alcalinos são usados para transesterificação tal como óxidos de metais alcalinos terrosos, além de vários compostos de metal alcalino suportados sobre alumina ou zeólita. Entretanto, para a maioria dos catalisadores alcalinos em suporte, o sítio ativo é facilmente corroído pelo metanol e apresenta um ciclo de vida curto (LIU et al., 2008). Guerreiro e colaboradores (2010) avaliaram o desempenho catalítico de hidrotalcita imobilizada em suporte polimérico de poli(vinil álcool) (PVA), o qual apresentou desempenho satisfatório para a transesterificação do óleo de soja.

O catalisador sólido alcalino Na_2ZrO_3 apresenta elevada basicidade e tem sido estudado para a produção de biodiesel por transesterificação. Este catalisador apresenta muitas vantagens tal como elevada atividade, condições de reação amenas, longo ciclo de vida. Um dos gargalos do emprego do zirconato de sódio é a desativação por lixiviação (SANTIAGO-TORRES et al., 2014).

O objetivo principal deste trabalho é avaliar a produção de biodiesel utilizando o zirconato de sódio como catalisador sólido em suas formas livre e suportado em poli(vinil álcool).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Reagentes

Para a reação de transesterificação utilizou-se óleo de soja comercial e metanol (99,8%, Vetec Brasil). Para a síntese do catalisador, utilizou-se óxido de zircônio (99,9%, Merck) e carbonato de sódio (99,5%, Isofar).

2.2. Preparação do Catalisador

O zirconato de sódio (Na_2ZrO_3) utilizado neste estudo como catalisador alcalino foi sintetizado utilizando-se o método do estado sólido, a partir de uma mistura equimolar de óxido de zircônio (ZrO_2) e carbonato de cálcio (Na_2CO_3). A mistura de reagentes foi calcinada em forno mufla até 900°C a uma taxa de aquecimento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ e mantida nessa temperatura por 4 horas. A amostra do catalisador sintetizado foi analisada em um difratômetro de raios-x da PANalytical utilizando 40 kV e 40 mA com intervalo de varredura de 2θ entre 5 e 70° , passo de $0,02^\circ$ e velocidade $0,13^\circ\text{s}^{-1}$.

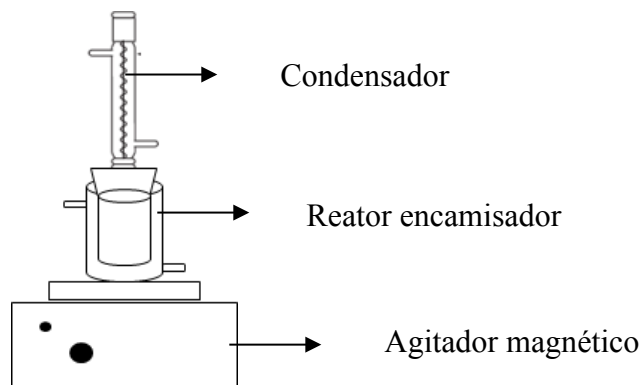
2.3. Preparação do Catalisador Suportado

Primeiramente foi preparada a solução do polímero utilizado como suporte dissolvendo-se o polímero sólido em água na proporção mássica de 1:10 (massa de polímero:massa de água), sob agitação constante a 80°C até haver a completa dissolução do material polimérico. Para imobilização do catalisador, 5 ml de solução polimérica foi espalhada sobre uma lâmina de vidro, em seguida o catalisador foi peneirado sobre o polímero e, então, a lâmina foi imersa em metanol por 30 minutos. Uma segunda camada de polímero foi espalhada e imersa novamente em metanol para promover a inversão de fase, formando um suporte com duas camadas poliméricas.

2.4. Reação de Transesterificação

Os ensaios foram conduzidos a temperatura de 55°C , com 3% (massa de óleo) de catalisador, razão molar metanol:óleo (RM) 6:1. A reação foi realizada em reator batelada encamisado com capacidade de 150 mL (Figura 3), sob agitação magnética vigorosa a fim de promover a homogeneização dos reagentes que são imiscíveis entre si. O reator foi acoplado a um condensador de refluxo para evitar a perda de metanol durante o processo reacional. Para se proceder a reação, alimentou-se o reator, primeiramente, com óleo, em seguida adicionou-se o metanol e por último o catalisador, sendo que os reagentes foram mantidos sob agitação por 4 horas para o catalisador livre e 8 horas para o catalisador suportado. O produto da reação foi evaporado a vácuo para remover o excesso de metanol presente no meio reacional e o catalisador foi separado por centrifugação a 8000 rpm durante 10 min. O produto final foi acondicionado em um funil de separação que permitiu a decantação do glicerol produzido por 12 h.

Figura 3 - Desenho esquemático do sistema reacional utilizado nos testes de transesterificação.



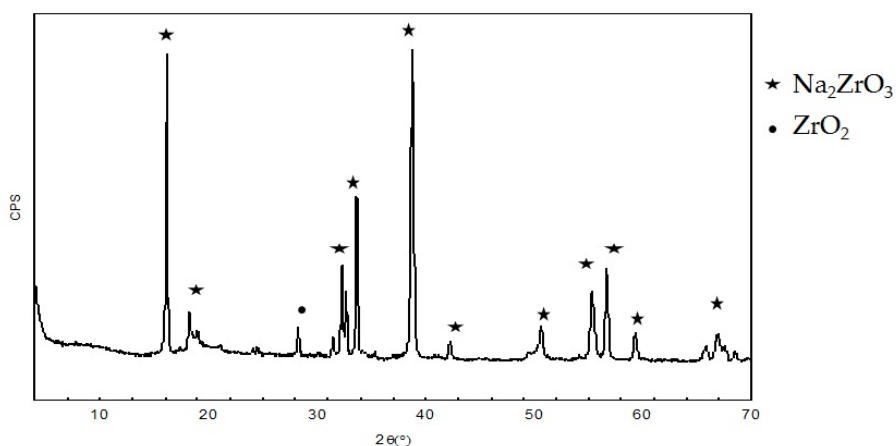
As amostras do biodiesel bruto de todos os testes foram analisadas em cromatógrafo gasoso CG2010-AF equipado com injetor Split/splitless da Shimadzu e autoinjeter AOC-20i acoplado a um detector de ionização de chama (FID) e uma coluna capilar específica para a separação de ácidos graxos, RTX-WAX, de 30 m x 0,25 x 0,25 μ m, usando hélio como gás de arraste e uma solução de heptadecanoato de metila como padrão interno. Tais análises permitiram avaliar o teor de ésteres metílicos de ácidos graxos (%FAME) presentes no biodiesel produzido. Além disso, avaliou-se a viscosidade cinemática a 40°C em um viscosímetro digital de bancada da marca Brookfield modelo LV-DV III Ultra, com adaptador para pequenas amostras e Spindle's 18 e 31 (de acordo com a amostra), acoplado a um banho termostático para controle da temperatura.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização do Catalisador

O difratograma gerado pela análise da amostra do catalisador sintetizado utilizado neste trabalho está apresentado na Figura 4, sendo típico do zirconato de sódio conforme apresentado por Santiago-Torres et al. (2014).

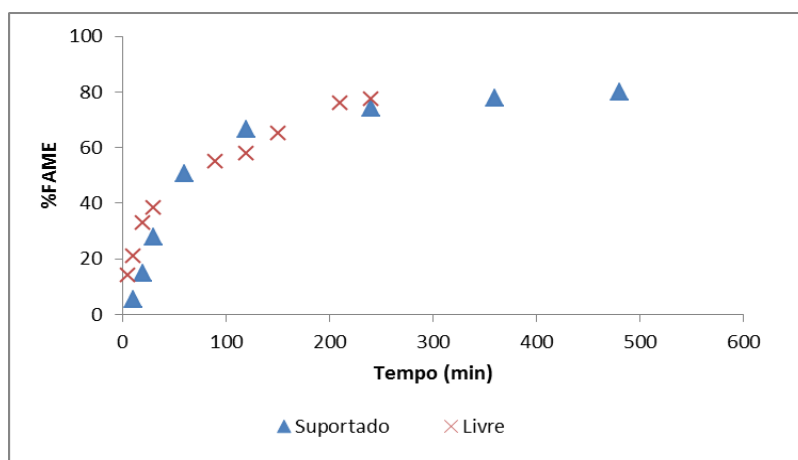
Figura 4 - Difratograma da amostra de catalisador sintetizado



3.2. Reação de transesterificação

A cinética para as condições reacionais estudadas estão apresentadas na Figura 5, para o catalisador suportado em PVA e livre. Observa-se que a transesterificação se procede rapidamente ao início da reação e alcançam aproximadamente o mesmo rendimento ao final do processo reacional.

Figura 5 - Perfil cinético das reações com catalisador livre e suportado em PVA



Na Tabela 1 estão apresentados os resultados de teor de ésteres metílicos (%FAME) e viscosidade cinemática do biodiesel obtido, sendo que em 8 horas de reação para o catalisador suportado a conversão foi de 80,5% para catalisador suportado e 77,5% para o catalisador livre, para a síntese do biodiesel em 4 horas de reação significando que o catalisador sintetizado apresenta boa atividade nas duas formas de utilização propostas neste trabalho. Além disso, os resultados revelaram que a viscosidade cinemática encontrada nas amostras analisadas atende o limite estabelecido pela norma regulamentadora ANP 45/2014 (BRASIL, 2014) que compreende o intervalo entre 3,0 a 6,0 mm²s⁻¹.

Tabela 1 – Resultado de %FAME e viscosidade para o catalisador livre e suportado em PVA

Parâmetro	Catalisador	
	Livre	Suportado
%FAME	77,5	80,5
Viscosidade (mm ² s ⁻¹)	4,6	5,7

6. CONCLUSÃO

Muitos autores têm pesquisado diferentes tipos de catalisadores heterogêneos com alta eficiência na produção de biodiesel, diante disso os resultados obtidos neste trabalho mostraram que o catalisador sólido o Na₂ZrO₃ em ambas as formas (livre e suportado em PVA) apresentaram resultados semelhantes. Desta forma o catalisador sintetizado se mostrou eficiente a transesterificação do óleo de soja, inclusive quando suportado em PVA. Estudos

mais aprofundados devem ser realizados sobre a recuperação deste catalisador, avaliando sua estabilidade e atividade catalítica ao longo de sucessivos ciclos reacionais.

7. REFERÊNCIAS

ANTUNES, W. M.; VELOSO, C. D. O.; HENRIQUES, C. A. Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids. **Catalysis Today**, v. 133-135, p. 548–554, 2008.

ARANSIOLA, E. F.; OJUMU, T. V; OYEKOLA, O. O.; MADZIMBAMUTO, T. F. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. **Biomass and Bioenergy**, v. 61, p. 276–297, 2013. Elsevier Ltd.

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, n. 5, p. 2839–2849, 2012. Elsevier Ltd.

BRASIL. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 45, de 25 de agosto de 2014. ,2014. Diário Oficial da União, Brasília, DF.

GUERREIRO, L.; PEREIRA, P. M.; FONSECA, I. M.; et al. PVA embedded hydrotalcite membranes as basic catalysts for biodiesel synthesis by soybean oil methanolysis. **Catalysis Today**, v. 156, n. 3-4, p. 191–197, 2010. Elsevier B.V.

LIU, X.; HE, H.; WANG, Y.; ZHU, S.; PIAO, X. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. **Fuel**, v. 87, n. 2, p. 216–221, 2008.

SANTIAGO-TORRES, N.; ROMERO-IBARRA, I. C.; PFEIFFER, H. Sodium zirconate (Na_2ZrO_3) as a catalyst in a soybean oil transesterification reaction for biodiesel production. **Fuel Processing Technology**, v. 120, p. 34–39, 2014. Elsevier B.V.

TARIQ, M.; ALI, S.; KHALID, N. Activity of homogeneous and heterogeneous catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization of biodiesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 8, p. 6303–6316, 2012. Elsevier.

ZABETI, M.; WAN DAUD, W. M. A.; AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 6, p. 770–777, 2009. Elsevier B.V.