

PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR CATÁLISE HETEROGÊNEA USANDO ÓXIDO MISTO CaO-CeO_2 COMO CATALISADOR

R. FERNANDES¹, C. R. de OLIVEIRA¹, M. I. MARTINS^{1,2},
V. L. CARDOSO¹ e M. H. M. REIS¹

¹ Universidade Federal Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química.

² Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Departamento de Engenharia Química.
E-mail para contato: miria@feq.ufu.br

RESUMO – O biodiesel vem se destacando como combustível renovável, com grande potencial para substituição do diesel de petróleo. A produção comercial de biodiesel é mais comumente realizada por reação de transesterificação de óleos vegetais ou animais, utilizando catalisadores básicos em condições homogêneas de catálise. No entanto, este processo de produção apresenta algumas desvantagens, tais como: formação de sabão e significativa geração de efluentes. Uma alternativa para simplificar as etapas de purificação do biodiesel, minimizar custos e efluentes é a utilização de catalisadores sólidos que podem ser removidos facilmente do processo produtivo, regenerados e reutilizados. Portanto, este trabalho apresenta um estudo sobre a produção de biodiesel por meio da transesterificação de óleo de soja com metanol, usando óxido misto CaO-CeO_2 como catalisador básico sólido. O catalisador foi obtido por co-precipitação e caracterizado por difração de raios-X. A reação foi conduzida num reator batelada, à 64° C, com razão molar metanol/óleo 20:1. O perfil cinético obtido apresenta forma sigmoide, obtendo-se rendimento de 85,8 % em 10 h de reação. Este resultado evidencia a possibilidade de utilização de CaO-CeO_2 , na produção de biodiesel. Otimização das variáveis de processo e estudos de reuso deste catalisador devem ser estudados para que seu uso comercial seja viabilizado.

Palavras-Chave: biodiesel, transesterificação, catálise heterogênea.

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel, conhecido também como éster metílico de ácidos graxos (FAME), é uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de matérias-primas renováveis lipídicas, tais como gorduras de óleo vegetal e animal. Considerando o fato do biodiesel possuir propriedades físicas semelhantes aos combustíveis diesel, muitos países ao redor do mundo têm explorado e usado biodiesel comercialmente, misturado ao diesel de petróleo, como EUA, Japão, Brasil, Índia, dentre outros (Janaun e Ellis, 2010).

A produção convencional de biodiesel se dá por transesterificação, podendo ser catalisada por meio de processos homogêneos, heterogêneos ou enzimáticos, bem como pela tecnologia supercrítica (Marchetti *et al.*, 2007).

A transesterificação catalítica por meio de processos homogêneos é a mais usada industrialmente, porém resulta em problemas, tais como: corrosão de equipamento e questões ambientais relativas à separação e disposição dos catalisadores residuais (Arzamendi *et al.*, 2008). O uso de catalisadores heterogêneos pode minimizar estas questões devido à sua capacidade de reutilização e por serem ecologicamente adequados. Estes facilitam a separação do produto, proporcionando um melhor grau de pureza, uma vez que a lavagem com água pode ser eliminada (Taufic-Yap *et al.*, 2011). Muitos autores têm proposto diferentes catalisadores sólidos (Semwal *et al.*, 2011) e segundo Borges e Díaz (2012), dentre eles, os óxidos metálicos representam o grupo de catalisadores básicos heterogêneos mais estudados na literatura, tais como: óxido de cálcio, óxido de magnésio, óxido de estrôncio, óxidos mistos e hidrotalcita.

O desempenho catalítico dos óxidos mistos CaMgO e CaZnO na transesterificação de óleo de pinhão manso foram estudados por Taufic-Yap *et al.* (2011), obtendo-se rendimentos próximo a 80 % durante 04 reações consecutivas. Kawashima *et al.* (2008) avaliaram a atividade catalítica de diferentes óxidos mistos contendo Ca, Ba, Mg ou La. Dentre eles, o uso dos óxidos CaZrO₃ e CaO-CeO₂, resultou em rendimentos (%FAME) superiores a 80 %. Desta forma, foram analisados neste trabalho, a transesterificação do óleo de soja em metanol com uso de catalisador misto CaO-CeO₂ para a produção de biodiesel, obtendo o perfil cinético da reação nas condições estudadas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Síntese do catalisador

O óxido misto CaO-CeO₂ foi preparado por co-precipitação, conforme descrito por Lima (2006), a partir de soluções equimolares de Ca(NO₃)₂.2H₂O e (NH₄)₂Ce(NO₃)₆. As duas soluções foram misturadas e foi, então, adicionada, rapidamente, solução aquosa de Na₂CO₃ 0,5 M, sob agitação vigorosa, até que o pH da solução se mantivesse igual a 8,0. O precipitado formado foi lavado com água deionizada e filtrado até pH neutro. A amostra foi seca a 65° C durante 20 h. Posteriormente foi triturada e calcinada, com fluxo de ar (Qar = 30 mL/min) até 550° C a uma taxa de 2° C/min, mantidas por 3 h nessa temperatura e elevadas até 900° C à mesma taxa, mantidas nessa temperatura por 10 h. As amostras de catalisador obtidas foram acondicionadas em um dessecador.

2.2. Caracterização 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 α obtida por 40 kV em corrente de filamento de 30 mA. As medidas foram feitas com um intervalo de varredura de 2 θ entre 5 e 80° e passo de 0,02° a uma velocidade de 1,2°/min.

2.3. 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 50 mL, sob agitação magnética, acoplado a um

condensador, conforme apresentado na Figura 1. O produto final (10 h) foi evaporado a vácuo para remover o excesso de metanol e o catalisador foi separado por centrifugação a 8000 rpm durante 10 min e posteriormente separado do glicerol utilizando-se um funil de separação.

Os experimentos foram conduzidos à temperatura de 64° C, com 4 % (base mássica) de catalisador, a uma razão molar (RM) metanol/óleo 20:1. Para se obter o perfil cinético da reação, coletou-se 1 mL de amostra em 2, 4, 7 e 10 horas de reação. Após a coleta, as amostras eram centrifugadas para a separação do catalisador e armazenadas sob refrigeração para posterior análise do rendimento obtido em função do tempo de reação.

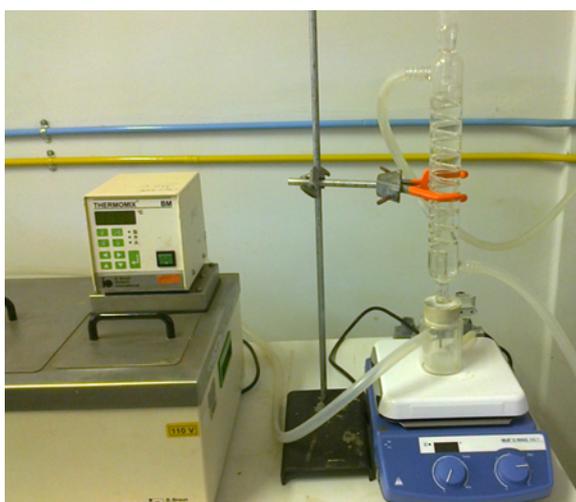


Figura 1 – Sistema de reação usado no experimento.

O rendimento da reação foi avaliado pela determinação do teor de ésteres metílicos de ácidos graxos (% FAME). A determinação da porcentagem de FAME foi realizada num cromatógrafo a gás CG2010-AF equipado com injetor Split/splitless da Shimadzu e autoinjector AOC-20i acoplado a um detector de ionização de chama (FID) e uma coluna capilar específica para a separação de ácidos graxos, RTX-WAX, usando hélio como gás de arraste. Uma solução de heptadecanoato de metila foi usada como padrão interno.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização do catalisador

A Figura 2 apresenta o difratograma do catalisador sintetizado. Neste difratograma os picos de difração de maior intensidade ficaram em torno de $2\theta = 28,48^\circ$, $33,00^\circ$, $47,36^\circ$, $56,19^\circ$, $58,93^\circ$, $69,22^\circ$, $76,48^\circ$, $78,84^\circ$ e podem ser relacionados à estrutura cristalina do óxido misto $(\text{Ce}_{0,9}\text{Ca}_{0,1})\text{O}_{1,9}$ de acordo com padrão ICSD:180859. Observa-se também no difratograma, picos de óxido de cálcio (ICSD:28905), caracterizando uma fase adicional na amostra. Como foi obtido um óxido misto com estrutura distinta da fase perovskita (CaCeO_3), o mesmo passa a ser denominado, neste trabalho, como óxido misto $\text{CaO} - \text{CeO}_2$

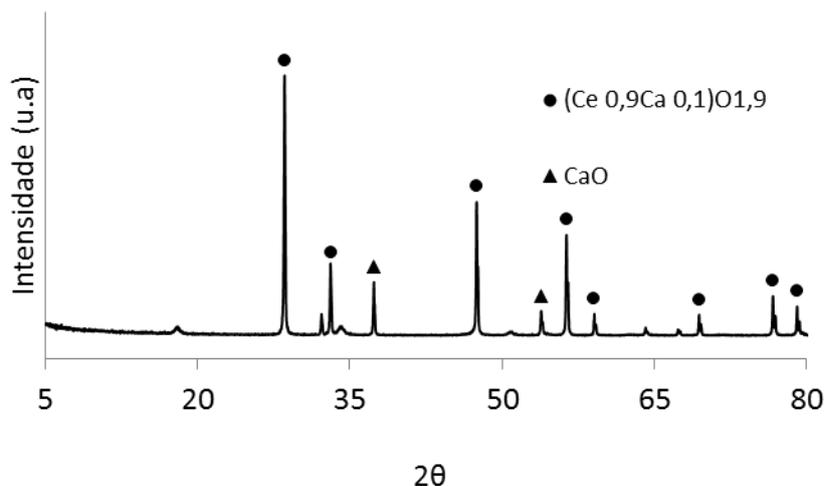


Figura 2 – Difratoograma de raio-X da amostra CaCeO_3 calcinada a 900°C .

3.2. Reação de transesterificação

O perfil cinético da reação de transesterificação do óleo de soja com metanol, usando o óxido misto CaO-CeO_2 como catalisador é apresentado na Figura 3.

A % de FAME obtida em 10 horas de reação foi de 85,8 %. Este resultado está de acordo com o resultado obtido por Kawashima *et al.* (2008). As condições reacionais devem ainda ser otimizadas a fim de obter % de FAME maior que 97 %, de forma a atender a legislação quanto ao teor de éster em biodiesel. Contudo, o biodiesel analisado não foi purificado e, assim, o resultado final da % de FAME deve ser maior que este reportado.

O perfil cinético obtido se assemelha à forma sigmoidal, observando-se 03 (três) etapas distintas. Perfis semelhantes foram reportados por diferentes autores, para reações de transesterificação catalisadas tanto na fase líquida (catálise homogênea), como na fase sólida (catálise heterogênea) (Leung *et al.*, 2010; Endalew *et al.*, 2011; Deshmanea *et al.*, 2013).

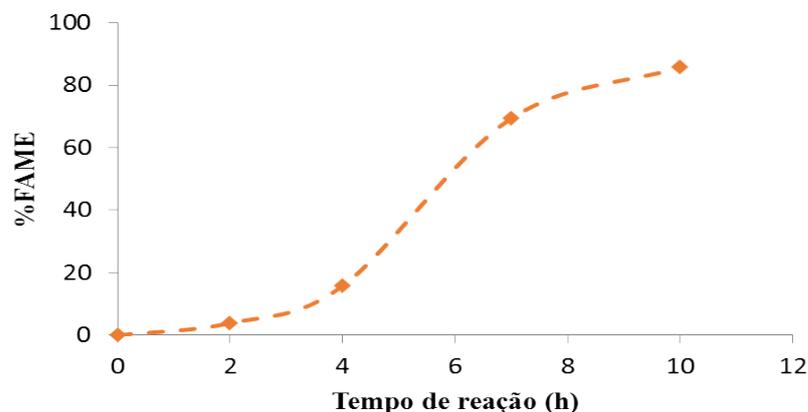


Figura 3 - Perfil cinético da reação de transesterificação com metanol para o catalisador CaCeO_3 (RM=20:1, T= 64° C e 4 % (m/m) de catalisador).

Na primeira etapa (início da reação) a velocidade de reação é lenta devido às restrições de transferência de massa (sistema trifásico, sólido-líquido-líquido). Na segunda etapa, depois de se atingir determinada concentração de FAME, a velocidade de reação aumenta significativamente. Segundo Deshmanea *et al.* (2013), nesta fase, o biodiesel que começa a se formar atua como co-solvente e a fase líquida torna-se homogênea, ou seja o sistema de reação torna-se bifásico (sólido-líquido), sendo responsável por este aumento. A terceira e última fase é lenta, a reação está próxima à condição de equilíbrio.

4. CONCLUSÕES

O óxido misto CaO-CeO_2 apresentou desempenho catalítico satisfatório para a produção de biodiesel, com rendimento de 85,8 %FAME em 10 h de reação. As curvas cinéticas obtidas apresentaram forma sigmoide, com três etapas distintas. O estudo e otimização do sistema reacional, ou seja, quantidade de catalisador, tempo de reação e razão molar (RM) metanol/óleo, bem como, a capacidade de reutilização deste catalisador devem ser investigadas para que seu uso comercial seja viabilizado.

5. AGRADECIMENTO

Os autores agradecem a FAPEMIG, CNPq, CAPES e VALE S/A pelo apoio financeiro.

6. REFERENCIAS

- ARZAMENDI, G.; ARGUÑARENA, E.; CAMPO, I.; ZABALA, S.; GANDÍA, L. M. Alkaline and alkaline-earth metals compounds as catalysts for the methanolysis of sunflower oil. *Catalysis Today*, v. 133, p. 305-313, 2008.
- 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.

- DESHMANEA, V. G.; ADEWUYIB, Y. G. Synthesis and kinetics of biodiesel formation via calcium methoxide base catalyzed transesterification reaction in the absence and presence of ultrasound. *Fuel.*, v. 107, p. 474–482, 2013.
- ENDALEW, A. K.; KIROS, Y.; ZANZI, R. Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. *Biomass Bioenergy.*, v. 35, p. 3787–3809, 2011.
- JANAUN, J.; ELLIS, N. Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel. *Renewable Sustainable Energy Review.*, v. 14, p. 1312–1320, 2010.
- KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K. Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. *Bioresource Technology.*, v. 99, p. 3439–3443, 2008.
- 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.
- LIMA, S. M. Preparação e aplicação de óxidos tipo perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ e $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ para obtenção de gás de síntese a partir do metano. 203f. *Dissertação de Doutorado*, Universidade Federal de São Carlos, Engenharia Química, 2006.
- MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. *Renewable Sustainable Energy Review.*, v. 11, p. 1300–1311, 2007.
- SEM WAL, S.; ARORA, A. K.; BADONI, R. P.; TULI, D. K. Biodiesel production using heterogeneous catalysts Review. *Bioresource Technology.*, v. 102, p. 2151-2161, 2011.
- TAUFIQ–YAP, Y. H.; LEE, H. V.; YUNUS, H. R. Calcium-based mixed oxide catalysts for methanolysis of jatropha curcas oil to biodiesel. *Biomass and Bioenergy.*, v. 35, p. 827-834, 2011.