

ESTUDO DO ÓXIDO DE ESTRÔNCIO COMO CATALISADOR HETEROGÊNEO NA SÍNTESE DE BIODIESEL

F. B. Bassetti; F. S. Ortega; A. A. Morandim.

Centro Universitário da FEI, Av. Humberto de Alencar Castelo Branco, 3972. CEP 09850-901. São Bernardo do Campo – SP, Brasil

RESUMO

Um dos métodos mais comuns para produzir biodiesel é a transesterificação de óleos na presença de metanol e catalisador. Os catalisadores podem ser homogêneos ou heterogêneos, sendo que os últimos consomem menos energia, são reaproveitáveis, portanto ambientalmente mais atraentes. Este estudo apresenta a otimização da reação de transesterificação por catálise heterogênea, utilizando óleo de soja, metanol e óxido de estrôncio como catalisador. As variáveis estudadas são a temperatura reacional e percentual em massa de catalisador na reação. A fração molar álcool/óleo foi mantida em 10:1, bem como o tempo de reação de 1h. Os resultados foram analisados estatisticamente em superfície de resposta e por testes de significância, onde é apontado que amostras com maior percentual de catalisador tendem a sofrer saponificação, o que atrapalha a reação. O maior rendimento da reação, levando-se em consideração a confiabilidade dos resultados, ocorreu quando o percentual de catalisador era mínimo, com temperatura variando entre 50°C e 53°C, atingindo 58% de conversão.

Palavras-chave: biodiesel, transesterificação, catálise heterogênea, óxido de estrôncio.

INTRODUÇÃO

Movido pelas normas ambientais, principalmente em um país em desenvolvimento como o Brasil, o biodiesel é um assunto de muita importância. Sua produção anual cresceu 660% nos últimos 5 anos, o que totalizou mais de 2,67 bilhões de litros no final de 2011 ⁽¹⁾, conforme mostra a Figura 1.

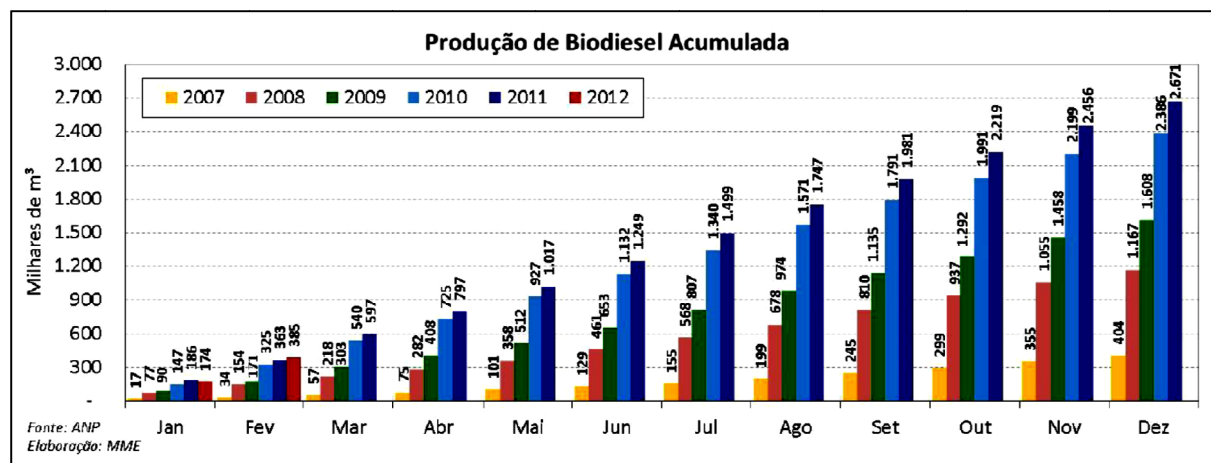


Figura 1 - Biodiesel: Evolução da produção anual acumulada ⁽¹⁾.

O biodiesel é sintetizado diretamente através da transesterificação de óleos vegetais, onde os triglicerídeos correspondentes reagem com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador. A equação da reação é representada na Figura 2. Também conhecido como ésteres metílicos de ácidos graxos, ou “fatty acid methyl esters” (FAME), mostra grande potencial para substituir o óleo diesel comum ⁽²⁾.

De forma geral, o processo de transesterificação de óleos vegetais em biodiesel através do uso de metanol, pode ser feita usando catálise heterogênea (ácida, alcalina ou enzimática) ou homogênea (ácida ou alcalina). A catálise homogênea provê taxas de reação de transesterificação mais rápidas, no entanto, uma quantidade significativa de água é requerida para remover o catalisador dissolvido, por este motivo, o processo não é considerado ecologicamente correto ⁽²⁾. Entre as principais vantagens da catálise homogênea estão sua boa eficiência de conversão, além do reduzido tempo de reação comparativamente aos processos que utilizam catálise heterogênea, comprovando a popularidade deste método ^(3,4).

Atualmente o método de produção do biodiesel no Brasil é muito variado. Mesmo uma usina que possua um bom controle do seu processo e dos impactos ambientais, gasta aproximadamente 1 litro de água limpa para produzir 10 litros de biodiesel, utilizando catálise homogênea. Algumas usinas-piloto, por exemplo, produzem o combustível sem controle do impacto ambiental em seus processos, causando danos ao meio ambiente que não são compensados pela diminuição das emissões de gases de escape em veículos. A catálise homogênea então tem algumas desvantagens que restringem seu uso como um processo ecologicamente correto ⁽⁵⁾.

da produção de biodiesel a partir da transesterificação heterogênea de óleo de soja e metanol na presença de SrO ⁽¹¹⁾. No entanto, conforme apresentado em outros casos ^(9,10), a metodologia da superfície de resposta será a ferramenta utilizada para análise deste sistema de catálise heterogênea.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados como reagentes um óleo de soja comercial, álcool metílico (99% de pureza, Dinâmica Química Contemporânea Ltda; Diadema, SP, Brasil) e óxido de estrôncio (99,9% de pureza, Sigma-Aldrich, Saint Louis, MO, EUA). O catalisador (SrO) foi colocado em estufa à 120°C por 24 horas e logo em seguida transferido para um dessecador a vácuo antes de cada experimento, de modo a remover a água absorvida.

Os experimentos de transesterificação foram realizados em um reator de 500 cm^3 , utilizando um condensador de refluxo, para evitar a perda de metanol. Este reator foi imerso em água com um aquecedor controlado por termostato, de modo a manter a temperatura do experimento constante, conforme mostra a Figura 3.

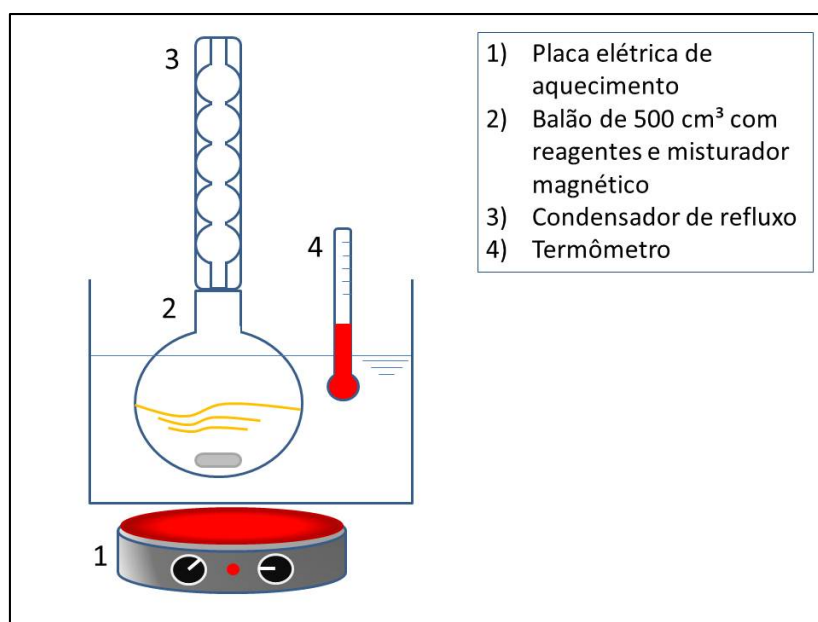


Figura 3 - Esquema do reator utilizado nas reações de transesterificação.

Metanol e catalisador permaneceram sob agitação até que a temperatura requerida ficasse constante. Logo em seguida foi adicionado o óleo pré-aquecido na

temperatura requerida. A velocidade aproximada de agitação aplicada foi de 600 min⁻¹. Tempo reacional de 1 hora foi adotado para todos os experimentos, bem como a relação molar metanol/óleo, que permaneceu 10:1. As demais condições de cada experimento são mostradas na Tabela 1. Todos os experimentos foram feitos em duplicata, sendo reportados os valores médios obtidos.

Tabela 1 - Variáveis testadas nos experimentos de transesterificação.

Teste	T [°C]	%SrO
1	46	1,5
2	46	2,75
3	46	4
4	50	1,5
5	50	2,75
6	50	4
7	53	1,5
8	53	2,75
9	53	4

A análise dos resultados foi feita por cromatografia gasosa (Varian Star 3600, coluna polar DBWAX) após lavagem das amostras em solução aquosa ácida (ácido sulfúrico com concentração de 0,2% em volume) e remoção de resíduos a vácuo. O resultado da CG avaliou quantitativamente os metil ésteres, ácidos graxos livres, diglicerídeos e triglicerídeos obtidos em cada condição de ensaio.

A avaliação do efeito da temperatura e da concentração de SrO sobre a conversão dos metil-ésteres foi feita através de análise da superfície de resposta (DIAdem, National Instruments) e por testes de significância e intervalo de confiança ⁽⁸⁾ (Minitab 16).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O efeito da temperatura reacional (X_t) e do percentual em peso de catalisador (X_c) no meio reacional foram estudados com relação ao percentual de conversão dos reagentes em metil-ésteres (Y_0). A Tabela 2 apresenta os principais compostos identificados nos ensaios de cromatografia gasosa.

Tabela 2 - Compostos-padrão identificados em ensaios de cromatografia gasosa.

	Laurato de metila [%]	Miristato de metila [%]	Palmitato de metila [%]	Linoleato de metila [%]	Linoleneato de metila [%]	Oleato de metila [%]	Estearato de metila [%]	Total [%]
Teste 1	0	0	0	50,93	0	1,61	3,50	56,04
Teste 2	0	0	0	49,90	0	2,61	3,21	55,72
Teste 3	0	0	0	47,29	0,74	2,46	2,36	52,85
Teste 4	0	0	0	51,79	0	1,68	3,43	56,91
Teste 5	0	0	0	50,43	0	1,71	3,36	55,50
Teste 6	0	0,41	0	45,13	0,40	1,41	3,04	50,39
Teste 7	0	0	0	50,26	2,07	2,56	1,38	56,26
Teste 8	0	0	0	51,04	0,81	2,59	3,07	57,51
Teste 9	0	0	0	51,81	0,96	2,85	2,92	58,54

O percentual de conversão, considerando todos os metil-ésteres obtidos, é sumarizado na Tabela 3.

Tabela 3 – Percentual de conversão obtido nas diferentes condições de síntese.

Teste	X _t	X _c	Y ₀ [%]
1	46	1,5	56,04
2	46	2,75	55,72
3	46	4	52,85
4	50	1,5	56,91
5	50	2,75	55,50
6	50	4	50,39
7	53	1,5	56,26
8	53	2,75	57,51
9	53	4	58,54

Estes resultados foram então ajustados em um modelo de 2ª ordem, conforme a expressão (A). No entanto, a soma dos erros quadráticos demonstrou-se alta, de modo que este modelo não pode ser considerado representativo.

$$Y = 1.94686.X_t.X_c - 0.020704.X_t^2.X_c - 0.404433.X_c^2.X_t + 0,004824.X_t^2.X_c^2 \quad (A)$$

Um novo modelo foi então utilizado, desta vez de terceira ordem, mostrando que o intervalo de confiança era significativo e que a soma dos erros quadráticos permaneceu em um valor mais baixo quando comparado com o modelo quadrático

representado na equação (A). Por este motivo, o modelo da equação (B) foi considerado como representativo.

$$Y = -0.73365754.Xt.Xc^2 + 0.07509935Xt^2.Xc + 0,003703267Xt^2.Xc^2 + 0.064660681Xt.Xc^3 - 0.00092687Xt^3.Xc \quad (B)$$

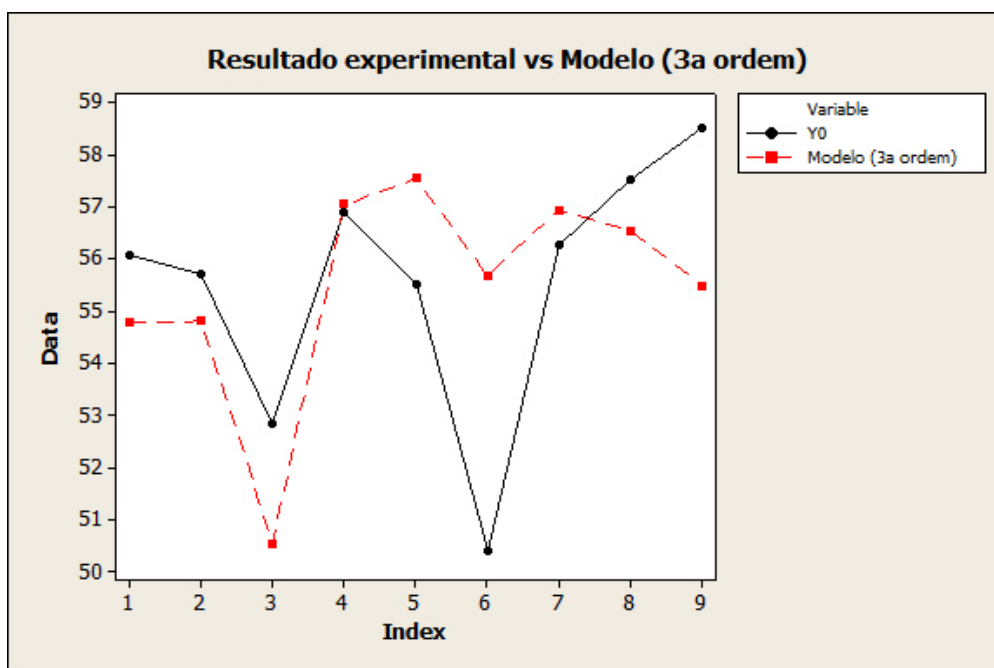


Figura 4 - Resultados experimentais vs modelo (3a ordem)

Os detalhes da análise estatística do modelo (B) estão representados na Tabela 4.

Tabela 4 - Análise estatística para modelo com termos cúbicos

Número de experimentos	9	
Teste de significância:		
Nível	95%	
SQ _t	48,9	
MQ _t	6,1	
t-student	0,0667	
	-0,7248	0,7426
Intervalo de confiança	0,0757	0,0745
para coeficientes do	0,0039	0,0035
modelo	0,0653	0,0640
	-0,0009	-0,0009

A superfície de resposta do modelo de 3ª ordem é exibida na Figura 5. O ponto ótimo para a maior percentual de conversão corresponde à temperatura de 53°C e

concentração de catalisador em torno de 1,5%. De modo geral, temperaturas reacionais mais baixas, associadas à maior concentração de catalisador, produziram uma menor quantidade de metil-ésteres. A concentração de catalisador apresentou melhor resultados quando seu valor variou entre 1,5% e 2,75% em peso. Este modelo de superfície de resposta indica a condição ideal para a produção de biodiesel, dentro do domínio especificado nos experimentos, tempo reacional de 1 hora e proporção molar metanol/óleo constante, de 10:1.

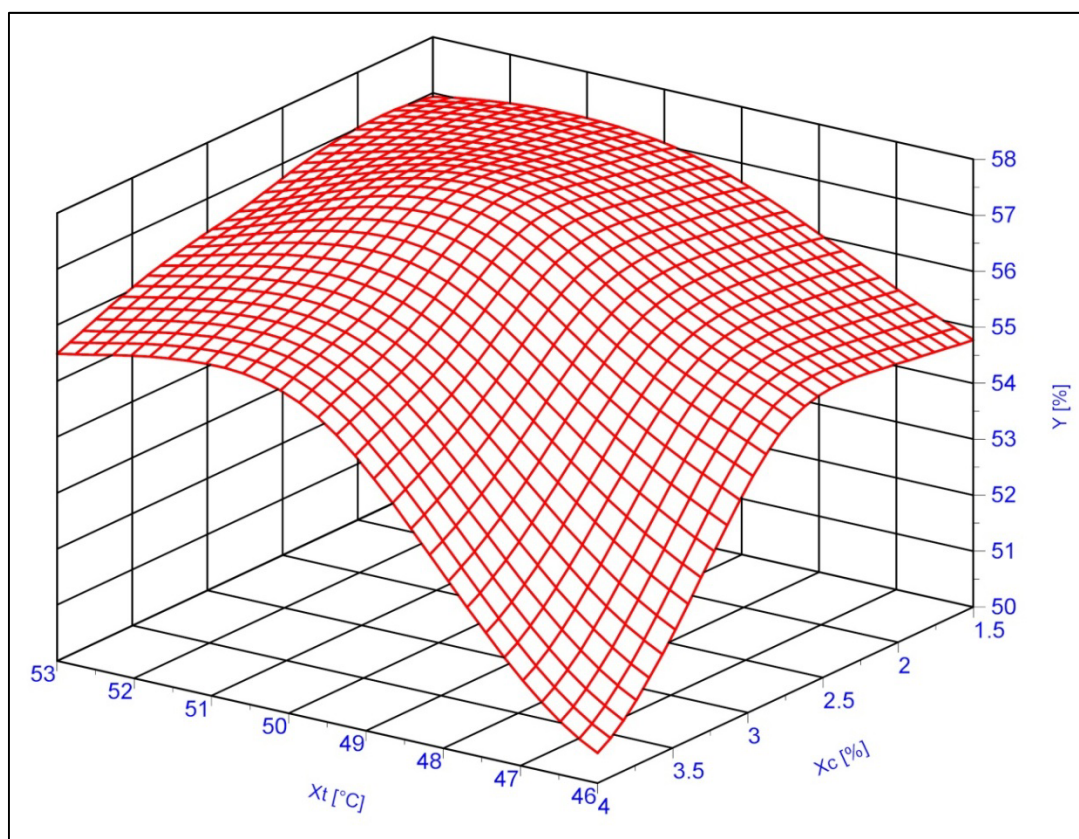


Figura 5 - Superfície de resposta para modelo de terceira ordem obtido, mostrando a taxa de conversão (Y) em função da temperatura (X_t) e concentração de SrO (X_c).

A saponificação foi um efeito indesejado que inibiu a separação de ésteres do glicerol, diminuindo a conversão em metil-ésteres. A saponificação ocorreu principalmente em altas temperaturas reacionais combinadas com altas concentrações de catalisador. Nestas condições, o uso do óxido de estrôncio tornou o sistema altamente básico e higroscópico.

Para diminuir a saponificação, o óleo de soja deve ser pré-tratado para reduzir o conteúdo de ácidos graxos livres e água. Adicionalmente, além da secagem do

catalisador, cuidados adicionais devem ser tomados para evitar contato com ar úmido no interior do reator usado no experimento e durante a preparação e montagem do mesmo.

CONCLUSÕES

Este trabalho investigou o uso do óxido de estrôncio como catalisador heterogêneo sobre a transesterificação do óleo de soja e metanol em biodiesel. Os valores de taxa de conversão em diferentes temperaturas e concentrações de catalisador foram analisados estatisticamente através de uma superfície de resposta e por testes de significância. As amostras com maior percentual de catalisador tenderam a sofrer saponificação, o que atrapalhou a reação. O maior rendimento da reação, considerando-se a confiabilidade dos resultados, foi de 58% e ocorreu a menor concentração de catalisador avaliada (1,5%) e com temperatura variando entre 50°C e 53°C. Estes resultados foram considerados válidos dentro do domínio estudado e das condições de reação empregadas. De forma geral, pelo fato do óxido de estrôncio ser higroscópico, e dado a basicidade do sistema, a saponificação foi fator limitante da reação de transesterificação. Em condições de altas temperaturas e altas concentrações de catalisador verificou-se baixo rendimento da reação de transesterificação, o que pode ser também associado ao favorecimento da reação de saponificação. A elevada basicidade do SrO é provavelmente um dos fatores que favorece a saponificação. Esta característica pode ser amenizada através da associação do SrO com outros óxidos, como a alumina, resultando em catalisadores com menor tendência de promover saponificação e, portanto, mais eficientes na síntese do biodiesel.

REFERÊNCIAS

- (1) MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – BRASIL. Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis. N. 21, 22 p. Março de 2012. Disponível em: (<http://www.mme.gov.br/spq/menu/publicacoes.html>)

- (2) LIU, X.; HE, H.; WANG, Y.; ZHU, S. Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst. *Catalyst Communications*, n. 8, p. 1107-1111, 2007.
- (3) QIU, F.; LI, Y.; YANG, D.; LI, X.; SUN, P. Biodiesel production from mixed soybean oil and rapeseed oil. *Applied Energy*, n. 88, p. 2050-2055, 2011.
- (4) LI, Y.; QIU, F.; YANG, D.; SUN, P.; LI, X. Transesterification of soybean oil and analysis of bioproduct. *Food and Bioproducts Processing*. p. 6, 2011.
- (5) ZABETI, M.; DAUD, W. M. A. W.; AROUA, M. K. Activity of solid catalyst for biodiesel production: A review. *Fuel Processing Technology*, n. 90, p. 770-777, 2009.
- (6) KIM, H.-J.; KANG, B.-S.; KIM, M.-J.; PARK, Y. M.; KIM, D.-K.; LEE, J.-S.; LEE, K.-Y. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. *Catalyst Today*, n. 93-95, p. 315-320, 2004.
- (7) HELWANI, Z.; OTHMAN, M. R.; AZIZ, N.; KIM, J.; FERNANDO, W. J. N. Solid heterogeneous catalyst for transesterification of tryglicerides with methanol: A review. *Applied Catalyst*, n. 363, p. 1-10, 2009.
- (8) MELLO, V. M.; POUSA, G. P. A. G.; PEREIRA, M. S. C.; DIAS, I. M.; SUAREZ, P. A. Z. Metal Oxides as heterogeneous catalysts for esterification of fatty acids obtained from soybean oil. *Fuel Processing*, n. 92, p. 53-57, 2011.
- (9) VICENTE, G.; COTERON, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production. *Industrial Crops and Products*, n. 8, p. 29-35, 1998.
- (10) SANTOS, R. O.; COMPRI, I. G.; MORANDIM-GIANETTI, A. A.; TORRES, R. B. Optimization of the Transesterification Reaction in Biodiesel Production and Determination of Density and Viscosity of Biodiesel/Diesel Blends at Several Temperatures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, n. 56, p. 2030-2038, 2011.
- (11) BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Porto Alegre: Bookman, 2010. p. 413

STRONTIUM OXIDE AS HETEROGENEOUS CATALYST FOR BIODIESEL PRODUCTION

ABSTRACT

One of the most common methods for biodiesel production is through the transesterification of oils with methanol and a catalyst. The referred catalyst may be homogeneous or heterogeneous, whereas the heterogeneous need less energy and can be reused, therefore environmentally attractive. This study presents the optimization of transesterification by heterogeneous catalyst, using soy oil, methanol and strontium oxide as the catalyst. The studied variables are transesterification time and the catalyst percentage over oil mass. The alcohol/oil molar proportion was kept 10:1 for all experiments, as well as reaction time of 1 hour. Results were analyzed using statistical tools as Response Surface Method and significance tests. Experiments with higher concentration of catalyst are more likely to form soap, which hinders transesterification. Maximum efficiency of the reaction was achieved when catalyst percentage was minimal, with temperatures ranging 50°C to 53°C, with up to 58% of conversion, taking into account the results accuracy and reliability.

Keywords: biodiesel, transesterification, heterogeneous catalysis, strontium oxide.