

## USO DE ÓXIDO DE ESTRÔNCIO SUPORTADO EM ALUMINA CELULAR COMO CATALISADOR PARA A SÍNTESE DE BIODIESEL

F. B. Bassetti; F. S. Ortega

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

### RESUMO

*Embora a produção comercial de biodiesel seja feita essencialmente através da catálise homogênea, em valores elevados de pH, o uso de catalisadores heterogêneos consiste em uma alternativa mais atraente do ponto de vista ambiental, já que é reutilizável, pode ser facilmente separado do meio reacional e consome uma quantidade muito menor de água, comparado à catálise homogênea. Dentre os materiais usados como catalisador heterogêneo, destacam-se os óxidos metálicos do tipo MO, onde M é um metal alcalino-terroso, especialmente Ca ou Mg. Este trabalho avalia o uso de óxido de estrôncio como catalisador para a síntese de biodiesel. Os experimentos foram conduzidos com uma mistura de metanol e óleo de soja em proporção molar de 10:1, variando-se a temperatura e a concentração do catalisador em pó. Posteriormente, o SrO foi depositado sobre um suporte de alumina celular que foi usado como núcleo de um reator de fluxo pistonado. Os resultados de cromatografia gasosa indicam que a imobilização do estrôncio na superfície de uma alumina celular resulta em um catalisador de melhor desempenho, sendo possível atingir valores de conversão acima de 90%, enquanto que a extrema basicidade do SrO puro prejudicaram seu desempenho ao favorecer a reação de saponificação.*

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

### INTRODUÇÃO

Também conhecido como ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME), o biodiesel apresenta grande potencial para substituir o óleo diesel <sup>(1)</sup>. Em geral, o processo de transesterificação do óleo vegetal para biodiesel utilizando-se metanol

pode ser feito utilizando catálise heterogênea (ácida, alcalina ou enzimática) ou homogênea (ácida ou alcalina). A catálise homogênea fornece taxas mais rápidas de reação de transesterificação, no entanto, uma quantidade significativa de água é necessária para transferir o catalisador da fase orgânica para a fase aquosa. Por esta razão, é muito caro separar catalisadores homogêneos dos produtos da reação. A reação de transesterificação é representada na Figura 1.

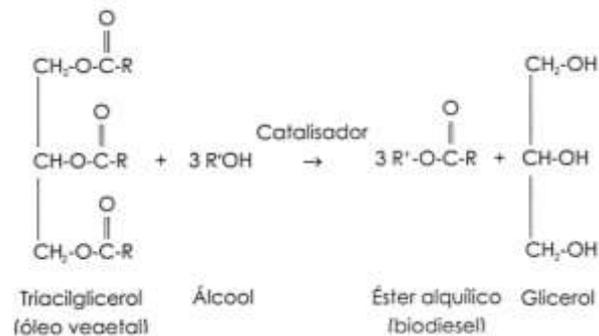


Figura 1. A reação de transesterificação. R é uma mistura de cadeias de ácidos graxos. O álcool usado na produção de biodiesel é geralmente o metanol (R = CH<sub>3</sub>).

Catálise heterogênea é assim denominada porque o sistema é uma mistura polifásica, portanto heterogêneo. Muitos tipos de catalisadores heterogêneos, tais como os óxidos de metais alcalino-terrosos e vários compostos de metais alcalinos suportados sobre alumina e zeólitas, podem catalisar reações de transesterificação. Entre os alcalino-terrosos, berílio e rádio não são geralmente considerados por serem cancerígenos e radioativos, respectivamente. Os óxidos restantes podem ser classificados em ordem de reatividade: BaO > SrO > CaO > MgO. O BaO é tóxico, e é solúvel em metanol, tornando-o inadequado para a catálise heterogênea. O MgO tem uma baixa reatividade para a transesterificação de óleos vegetais, o que requer altas temperaturas e pressões, e é mais propenso a induzir a saponificação. O CaO fornece uma taxa de reação lenta, que leva cerca de 2 horas para atingir um estado de equilíbrio. Em geral, os óxidos de metais alcalino-terrosos são facilmente corroídos pelo metanol, apresentando vida útil curta como catalisadores, exceto o SrO, que é insolúvel em metanol, óleos vegetais e FAME <sup>(1)</sup>.

Estudos recentes mostram a eficácia do SrO como catalisador heterogêneo na transesterificação de óleo de soja e metanol <sup>(2-6)</sup>. Catalisadores heterogêneos têm algumas vantagens sobre o processo tradicional por catálise homogênea, uma vez que podem ser facilmente separados dos produtos líquidos, o que os torna mais

duráveis e reutilizáveis. Além disso, o SrO apresenta um pH extremamente alcalino e é altamente insolúvel em ésteres de ácidos graxos, óleos vegetais e metanol <sup>(6)</sup>.

Este trabalho propõe uma solução para criar um sistema de catálise heterogênea, immobilizando o catalisador sobre um substrato de alumina celular <sup>(7)</sup>. Espumas de alumina têm demonstrado um desempenho superior como suportes de catalisadores, em comparação com outros processos tradicionais, pelo menos em escala laboratorial. Isto foi atribuído à baixa queda de pressão e para a mistura excelente na direção radial, como consequência da tortuosidade do fluxo. Esta espuma recoberta pode ser utilizada como o núcleo de um reator de fluxo pistonado.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Avaliação da eficácia de óxido de estrôncio na transesterificação de biodiesel

Em uma primeira etapa, avaliou-se o efeito da temperatura ( $X_t$ ) e da concentração de catalisador ( $X_c$ ) sobre o grau de conversão dos reagentes em metil ésteres ( $Y_0$ ). Antes de cada ensaio, o pó de SrO de alta pureza (Sigma-Aldrich, 99,9%) foi seco em estufa a 120 °C durante 24 horas para remover a água absorvida e imediatamente transferido para um dessecador sob vácuo. Um óleo de soja comercial e metanol (99% de pureza, Dinâmica Química Ltda., Brasil), foram colocados em um reator de 500 mL utilizando um condensador de refluxo para evitar a evaporação do metanol para o meio ambiente. O reator foi imerso num banho de água com temperatura controlada (Fig. 2), onde o metanol e SrO foram mantidos sob agitação até a temperatura estabilizar.

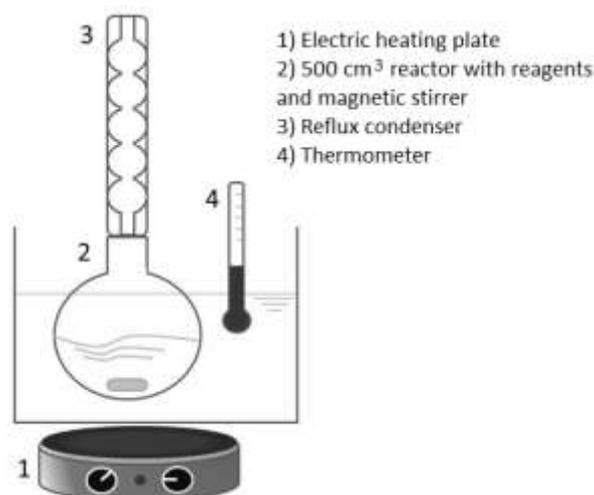


Figura 2. Esboço do reator usado para avaliar a eficiência do SrO como catalisador heterogêneo para a síntese de biodiesel.

Em seguida, o óleo de soja previamente aquecido à mesma temperatura foi introduzido no reator. A velocidade de agitação foi de aproximadamente  $600 \text{ min}^{-1}$  e tempo de reação de 1 hora foi utilizado para todas as experiências. A razão molar metanol / óleo manteve-se em 10:1. As outras condições de cada experiência são mostrados na Tabela 1. Após 1 hora de reação, as amostras foram centrifugadas por 15 minutos a  $2000 \text{ min}^{-1}$  e, depois da remoção da fase sólida, repousou por 48 horas em um funil de separação para separar a glicerina. Com uma pipeta, o produto da transesterificação de cada amostra, identificado pela cor, foi transferido para outro funil de separação onde foi lavado por três vezes em solução aquosa de ácido sulfúrico a 0,2 %P. Posteriormente, cada amostra foi transferida para um balão volumétrico ligado a um sistema de evaporação de vácuo, em que qualquer metanol residual e água foram removidos. Em seguida, as amostras foram transferidas para balões de Erlenmeyer contendo sulfato de sódio anidro para absorver a água residual. As amostras limpas foram dissolvidas em hexano e analisados por cromatografia gasosa (Varian Estrela 3600, coluna DBwax polar). A análise avaliou quantitativamente os ésteres metílicos dos ácidos graxos livres, diglicerídeos e triglicerídeos, obtida em cada condição de teste, comparando-os com os padrões.

Os efeitos da temperatura e da concentração de SrO sobre a conversão de ésteres metílicos foram avaliados por análise de superfície de resposta (DIAdem, National Instruments), testes de significância e intervalos de confiança (Minitab 16).

Tabela 1 – Condições dos testes para avaliação da reação de transesterificação.

Teste	T [°C]	% P. SrO
1	46	1,50
2	46	2,75
3	46	4,00
4	50	1,50
5	50	2,75
6	50	4,00
7	53	1,50
8	53	2,75
9	53	4,00

#### Formação do filme de SrO sobre o suporte cerâmico

Amostras de cerâmica celulares com uma porosidade de cerca de 93% foram cortadas com a forma de discos com 2 mm de espessura e 12 mm de diâmetro.

Soluções aquosas de nitrato de estrôncio foram preparadas em concentrações de 20, 10, 5 e 1 %P, nas quais as espumas cerâmicas foram imersas e colocadas dentro de um dessecador a vácuo durante 5 minutos. Após este procedimento, as amostras foram secas a 60 °C por 24 horas e aquecidas a 1500 °C / 2 horas. Esta temperatura foi escolhida com o fim de evitar a formação de carbonato de estrôncio, uma vez que este composto foi detectado em amostras calcinadas a temperaturas até 1300 °C.

### Construção e avaliação do protótipo de reator

O corpo do reator foi construído em alumínio extrudado, com diâmetro exterior de 50 mm e espessura de parede de 2 mm. O comprimento total foi selecionado para alojar um elemento de cerâmica de 46 mm de comprimento e 36 mm de diâmetro e dois espaçadores teflon, que servem para dirigir o fluxo de e para assegurar que este elemento de cerâmica não se mova sob a pressão diferencial durante o bombeamento. As tampas foram feitas de alumínio, com rosca do tipo cônica para vedação do sistema, e um bico de latão foi colocado em cada tampa, para conectar mangueiras de silicone do sistema. O núcleo do reator foi constituído de uma espuma de alumina com 90% de porosidade e tamanho de poros na faixa de 50-150  $\mu\text{m}$ , impregnado em solução aquosa de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (1% P.) e calcinado a 1500 °C / 2 horas. O sistema completo, do tipo fechado, foi constituído de: reator, uma bomba peristáltica e um balão de 1000 ml com três bocas, onde os reagentes são armazenados. O recipiente foi ligado a um condensador de refluxo para evitar a evaporação do metanol e o aumento da pressão de vapor. Tanto o balão quanto o reator foram imersos num banho de água com temperatura controlada. A Figura 3 mostra os componentes e o sistema montado.

Após a construção e montagem do reator-protótipo, a experiência foi conduzida a 53 °C, que foi determinada como sendo a melhor temperatura a partir do experimento utilizando o óxido de estrôncio puro. Uma pequena amostra do líquido foi recolhida a cada 30 minutos, até completar 3 horas de experimento. As amostras recolhidas foram analisadas para a conversão de biodiesel por meio de cromatografia gasosa, conforme descrito anteriormente.

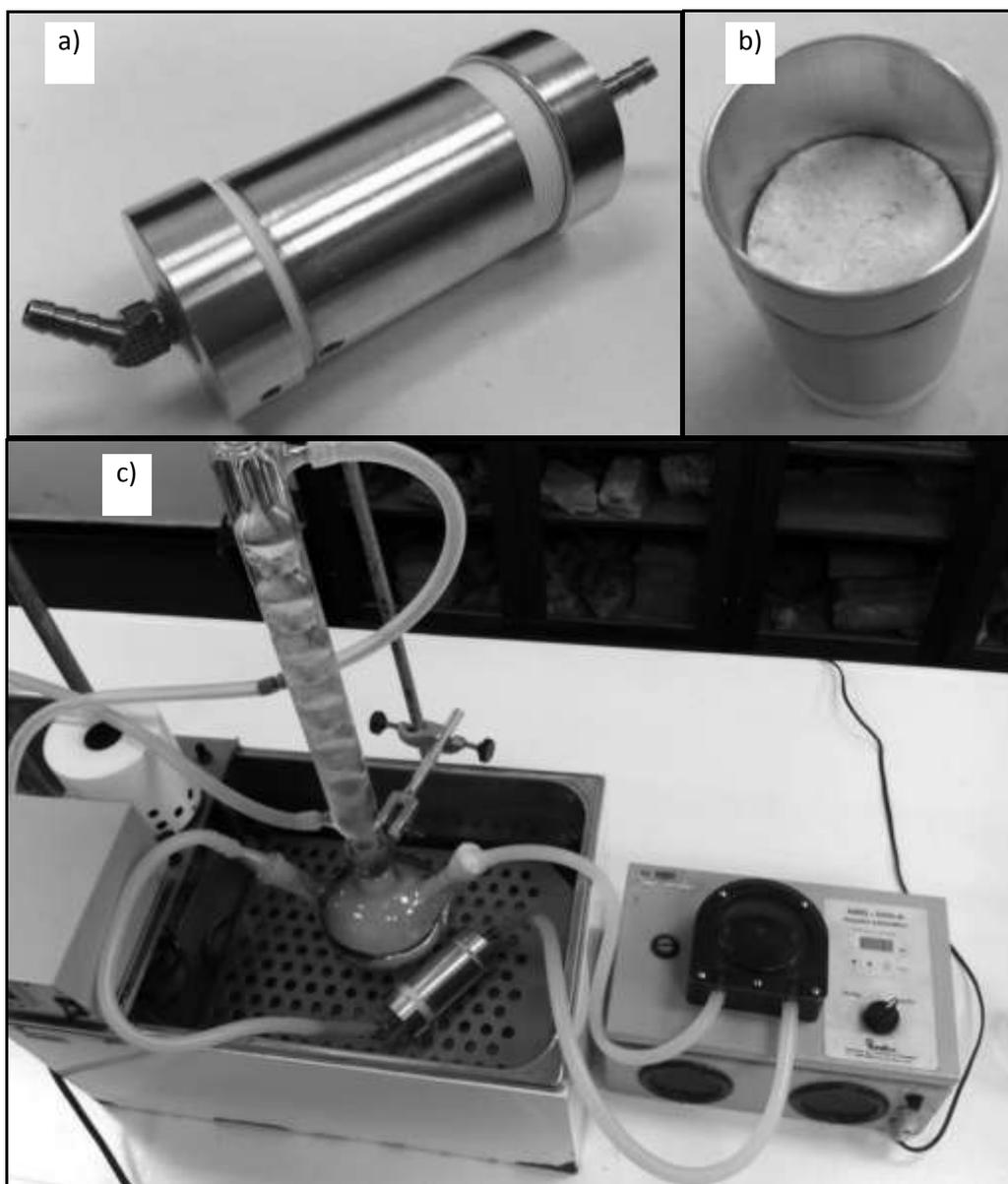


Figura 3. Detalhes do reator-protótipo: a) vista externa do reator, b) montagem parcial, com a espuma recoberta com SrO já instalada no interior do reator, c) sistema completo, incluindo o reator imerso num banho termostático e conectado ao reservatório e bomba peristáltica por mangueiras de silicone.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os efeitos da temperatura de reação ( $X_t$ ) e a concentração de catalisador ( $X_c$ ) sobre a conversão dos reagentes em metil ésteres é mostrada na Tabela 2. Os compostos e as suas concentrações, tal como identificados por cromatografia em fase gasosa, são apresentadas, bem como a conversão e total obtido em cada condição. Metil linoleato foi o principal produto da reação, o que representa cerca de 90% dos produtos da reação.

Tabela 2. Compostos identificados através do ensaio de cromatografia gasosa.

	$X_t$	$X_c$	Methyl myristate [%]	Methyl linoleate [%]	Methyl linolenate [%]	Methyl oleate [%]	Methyl stearate [%]	Total [%]
<b>Teste 1</b>	46	1,50	0	50,93	0	1,61	3,50	<b>56,04</b>
<b>Teste 2</b>	46	2,75	0	49,90	0	2,61	3,21	<b>55,72</b>
<b>Teste 3</b>	46	4,00	0	47,29	0,74	2,46	2,36	<b>52,85</b>
<b>Teste 4</b>	50	1,50	0	51,79	0	1,68	3,43	<b>56,91</b>
<b>Teste 5</b>	50	2,75	0	50,43	0	1,71	3,36	<b>55,50</b>
<b>Teste 6</b>	50	4,00	0,41	45,13	0,40	1,41	3,04	<b>50,39</b>
<b>Teste 7</b>	53	1,50	0	50,26	2,07	2,56	1,38	<b>56,26</b>
<b>Teste 8</b>	53	2,75	0	51,04	0,81	2,59	3,07	<b>57,51</b>
<b>Teste 9</b>	53	4,00	0	51,81	0,96	2,85	2,92	<b>58,54</b>

A conversão total em função da temperatura e da concentração de catalisador foi ajustada a um modelo de 3ª ordem, resultando na equação A, dentro de um intervalo de confiança de 95% e teste t-Student com valores menores do que 0,1.

$$Y = -0.7336575.X_t.X_c^2 + 0.0750994X_t^2.X_c + 0,00370327X_t^2.X_c^2 + 0.064660681X_t.X_c^3 - 0.00092687X_t^3.X_c \quad (A)$$

A Figura 4 mostra a superfície de resposta gerada a partir da Equação (A) e indica a melhor condição para a produção de biodiesel dentro do domínio especificado nas experiências, considerando-se um tempo de reação de 1 hora e relação molar de metanol para óleo de 10:1. A tendência observada mostra que temperaturas de reação mais baixas associadas com altas concentrações de catalisador resultam numa menor quantidade de ésteres metílicos. Por outro lado, a saponificação é um efeito indesejável que ocorre principalmente em temperaturas elevadas combinadas com altas concentrações de catalisador, inibindo a conversão em metil-ésteres. Verificou-se que o nível mais elevado de conversão ocorreu a 53 °C com concentração de catalisador de 1,5 %P.

As percentagens de conversão obtidas foram modestas, em comparação com o trabalho de Liu et al. <sup>(1)</sup>, que é uma das raras pesquisas que avalia o efeito de SrO na transesterificação de metanol e óleo de soja em biodiesel, no qual relatam que 95% de conversão foi obtido após 30 min. de reação. É importante notar que estes autores utilizaram uma proporção molar de metanol para óleo de 12:1, a concentração de óxido de estrôncio, de 4 %P. e temperatura de 65 °C. Também vale a pena notar que houve um cuidado especial para evitar um ambiente úmido, ou

mesmo a migração de umidade para o reator. No entanto, como SrO é altamente higroscópico, alguma umidade pode ter permanecido no pó, mesmo após aquecimento a 120 °C / 24 horas.

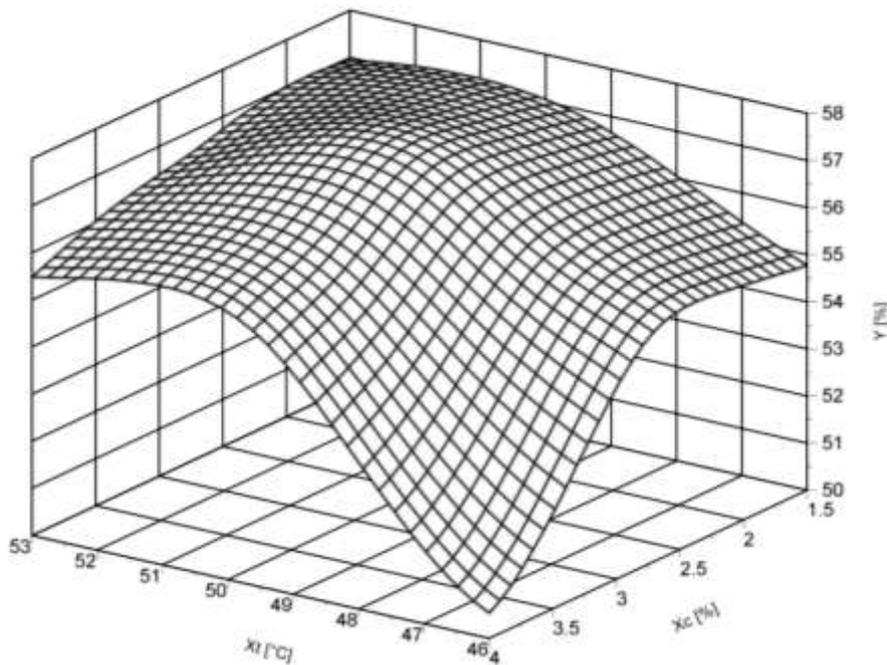
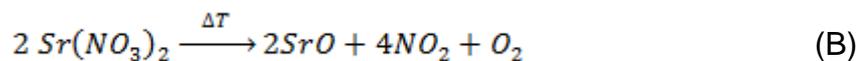


Figura 4. Superfície de resposta obtida para o modelo de terceira ordem, mostrando a taxa de conversão (Y) em função da temperatura (Xt) e da concentração de SrO (Xc).

#### Formação do filme de óxido de estrôncio sobre o suporte cerâmico

A equação B representa a decomposição de Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, responsável pela formação de um filme de SrO sobre o suporte de cerâmica celular. Considerando o peso atômico de cada elemento, esta reação produz 49%P. de SrO a partir da decomposição do Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.



A morfologia do filme obtido após impregnar os suportes celulares em soluções aquosas de nitrato de estrôncio com diferentes concentrações é mostrada na Figura 5, após calcinação a 1500 °C / 2 horas. Observa-se que os filmes obtidos a partir de soluções com 20 %P e 10%P de Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> apresentaram entupimento dos poros, o que é um efeito indesejável para as aplicações de cerâmica celulares que envolvem o transporte de fluidos. No entanto, para a solução com 5%P de Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> houve apenas um ligeiro entupimento dos poros e o filme apresentou uma estrutura lamelar, que pode proporcionar uma área de superfície mais elevada. O filme obtido

a partir da solução a 1%P de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  não pôde ser observado com o MEV, possivelmente por apresentar uma escala nanométrica.

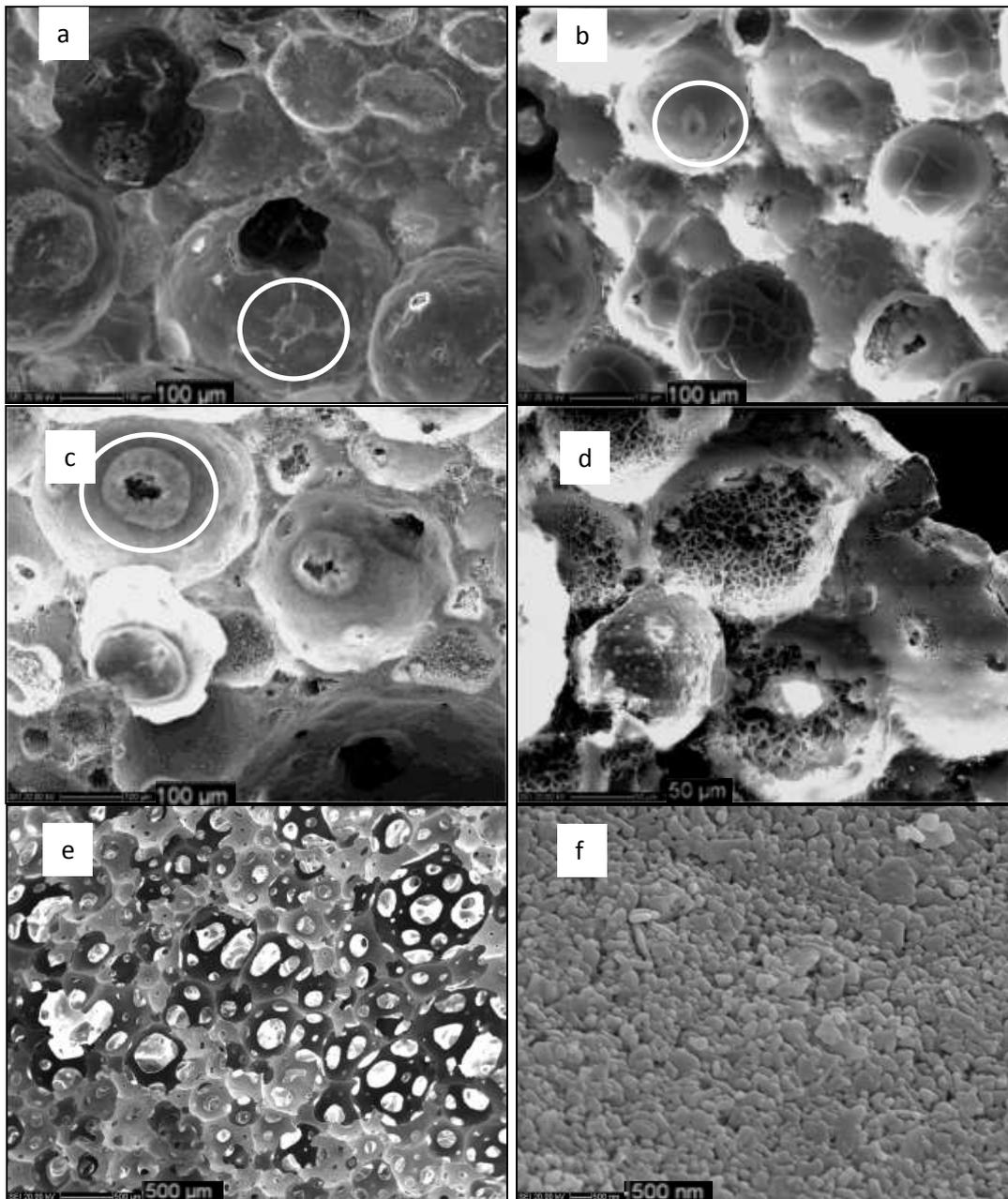


Figura 5. Morfologia dos filmes formados sobre o suporte de alumina celular com cerca de 83% de porosidade, após imersão em solução de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  e calcinação a 1500 °C / 2 horas: a) 20%P de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , com poros obstruídos; b) 10%P de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , com poros semi-obstruídos e filme trincado; c) 5%P de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  com obstrução parcial dos poros e sem fissuras observadas; d) 5%P de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , mostrando detalhes da estrutura lamelar formada, o que provavelmente contribui para aumentar a área da superfície, e) 1% em peso de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  sem obstrução dos poros e f) detalhe da superfície lisa, obtida com solução a 1%P de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ .

## Construção e avaliação do protótipo de reator

A Tabela 4 apresenta os principais componentes identificados por cromatografia gasosa em função do tempo de reação, utilizando a amostra celular impregnada em solução de 1%P. de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  e calcinada a 1500 °C / 2 horas. Os produtos da reação são diferentes daqueles apresentados na Tabela 1, que resume os resultados obtidos com SrO puro como um catalisador. A porcentagem de conversão observada em cada ensaio, considerando-se todos os ésteres metílicos obtidos são resumidas na Figura 6.

Tabela 3. Compostos identificados por análise de cromatografia em fase gasosa.

Time (min.)	Methyl laurate [%]	Methyl Myristate [%]	Methyl palmitate [%]	Methyl linoleate [%]	Methyl linolenate [%]	Methyl oleate [%]	Methyl Stearate [%]	Total [%]
60	12,89	0	1,97	2,56	3,50	6,21	0,66	<b>27,79</b>
90	40,11	1,13	3,20	5,69	5,89	10,34	1,27	<b>67,62</b>
120	18,23	0,65	4,16	4,30	8,55	16,24	1,69	<b>53,82</b>
150	28,25	0,85	3,51	4,33	7,03	13,03	0,85	<b>57,84</b>
180	13,72	0,33	2,23	57,75	5,04	9,04	2,58	<b>90,68</b>

A conversão total obtida no reator-protótipo excedeu os valores esperados. Como apresentado anteriormente, a experiência utilizando óxido de estrôncio puro como catalisador gerou valores de conversão em biodiesel de no máximo 58%, uma vez que um desempenho melhor foi impedido pela formação de sabão. No caso do reator-protótipo, após 1 hora de experiência foi observado um rendimento de cerca de 30%, que aumentou gradualmente até 90% após 3 horas. Não foi observada qualquer evidência de saponificação no sistema. O rendimento depois de 3 horas é próximo dos valores relatados por Liu et al. <sup>(1)</sup>, embora sob condições diferentes. Este comportamento, bem como a formação de compostos diferentes dos obtidos com SrO puro, está provavelmente relacionada com a formação de uma fase intermediária entre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e SrO, resultando em um sistema com pH menos básico, o que reduz a tendência de saponificação.

Devido ao procedimento de coleta do material, efetuado após o desligamento da bomba peristáltica, e também porque não há agitação do reservatório de reagentes (metanol e óleo de soja), é possível que as amostras tenham sido coletadas em condição na qual o líquido não estava suficientemente homogêneo, introduzindo alguma incerteza nos resultados.

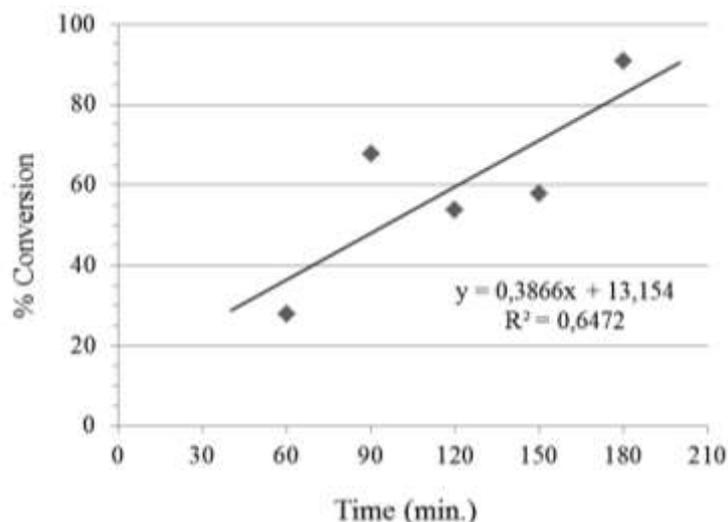


Figura 6. Porcentagem total de conversão em função do tempo, obtida no reator-protótipo.

Observou-se que não houve remoção de material do núcleo cerâmico e da sua película de catalisador, já que todas as amostras apresentaram aparência límpida. O experimento foi realizado uma única vez, sem réplicas. Apesar de requerer um tempo de reação longo para atingir uma alta taxa de conversão e da variação encontrada nas amostras colhidas entre 1,5 h e 2,5 h, o reator-protótipo mostrou-se eficaz na transesterificação do óleo de soja e álcool metílico. Assim, uma nova abordagem é proposta para a produção de biodiesel por catálise heterogênea. Este protótipo de reator será usado como referência para novos estudos, nos quais serão avaliadas outras condições de teste, tais como temperatura de reação, tamanho de poros e porosidade do suporte cerâmico e espessura do filme de catalisador, com o potencial de ser otimizado e aplicado em processos industriais.

## CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou o desenvolvimento de um reator de fluxo pistonado destinado a promover a transesterificação do óleo de soja e de metanol em biodiesel utilizando catálise heterogênea. Primeiramente, a eficácia do SrO como catalisador heterogêneo foi avaliada e um rendimento máximo de 58% foi obtido com 1,5 %P de catalisador e temperatura de  $51,5 \pm 1,5$  ° C. O dispositivo foi constituído de um suporte de alumina macroporosa recoberta com um filme fino de SrO. Porque o SrO é higroscópico e o sistema apresenta basicidade extrema, a ocorrência de reação de saponificação foi observada como fator limitante para a transesterificação. Uma vez que o SrO foi depositado sobre um suporte de catalisador alumina, a basicidade

sistema foi reduzida, provavelmente devido à formação de um composto intermediário entre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SrO}$ . Este suporte foi utilizado como o núcleo de um reator de fluxo pistonado levando a um rendimento de até 90,7% de biodiesel, após 3 horas de reação. Nenhuma evidência de saponificação foi observada no reator.

## REFERÊNCIAS

1. LIU, X. et al. Transesterification of soybean oil to biodiesel using  $\text{SrO}$  as a solid base catalyst. *Catalyst Communications* 8, Beijing, China, p. 1107-1111, 2007.
2. GRYGLEWICZ, S. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. *Bioresource Technology*, n.70, p. 249-253, 1999.
3. SAKA, S., KUSDIANA, D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel*, n. 80, p. 225–231, 2001.
4. LI, YIHUAI et al. Transesterification of soybean oil and analysis of bioproduct. *Food and Bioprod Process*, China, 2011.
5. QIU, Fengxian et al. Biodiesel production from mixed soybean oil and rapeseed oil. *Applied Energy*, China, v. 88, p. 2050-2055, 2011.
6. ZABETI, Masoud et al. Activity of solid catalyst for biodiesel production: A review. *Fuel Processing Technology*. Malaysia, v. 90, p. 770-777, 2009.
7. SCHEFFLER, M.; COLOMBO, P. (Ed.). *Cellular ceramics: structure, manufacturing, properties and applications*. Seattle: Wiley-VCH, 2005. 645 p.

## USE OF CELLULAR CERAMIC-SUPPORTED SRO AS A CATALYST FOR THE SYNTHESIS OF BIODIESEL

### ABSTRACT

*One of the most common methods for the production of biodiesel is the transesterification of oils in the presence of methanol and a catalyst. The catalysts may be homogeneous or heterogeneous, with the latter consuming less energy, being reusable, thus more environmentally attractive. Although there are many studies on the use of alkaline earth oxides as heterogeneous catalysts for the synthesis of biodiesel, few papers deal with the use of strontium oxide. Additionally, these catalysts have been studied as particles dispersed in the reaction medium. This study investigates the potential use of strontium oxide as a catalyst for the synthesis of biodiesel, initially as a particulate material, under various temperatures and catalyst concentrations in the reaction medium. The results showed that  $\text{SrO}$  is a potential catalyst, reaching up to 58% conversion. In a second step, a thin film of  $\text{SrO}$  was deposited on a catalyst support consisting of a cylinder of cellular alumina produced by direct foaming of a suspension, followed by heating at  $1500^\circ\text{C}$  for 2 hours. This impregnated foam was used as the core of a plug flow reactor prototype for the synthesis of biodiesel. With this prototype it was possible to achieve up to 90% of conversion of soy oil and methanol into biodiesel, after 3 hours. This result discloses the potential of this new approach for the synthesis of biodiesel.*

Keywords: cellular ceramics, biodiesel, heterogeneous catalysis, strontium oxide.