

## **XI-070 - PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL POR MEIO DA REAÇÃO DE TRANSÉSTERIFICAÇÃO VIA CATALISE HETEROGENEA**

**Paulo Sergio Theodoro<sup>(1)</sup>**

Engenheiro Químico. Mestre em Engenharia Química. Técnico de Laboratório Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Doutorando em Engenharia Química na Universidade Estadual de Maringá.

**Joseane Debora Peruço Theodoro**

Engenheira Química. Mestre e Doutora em Engenharia Química. Docente na Universidade Tecnologia do Paraná (UTFPR)- Campus Londrina-Pr.

**Pedro Augusto Arroyo<sup>(3)</sup>**

Engenheiro Químico.

Mestre e Doutor em Engenharia Química. Docente na Universidade Estadual de Maringá.

**Edson Antonio da Silva<sup>(4)</sup>**

Engenheiro Químico.

Mestre e Doutor em Engenharia Química. Docente na Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Gilberto Gutierrez Beltrão, 659 –Alta Floresta Toledo -PR - CEP: 85-905-200 - Brasil - Tel: (45) 99-310707 - e-mail: [paulostho@hotmail.com](mailto:paulostho@hotmail.com)

### **RESUMO**

Uma alternativa para reduzir a poluição atmosférica é substituir o uso do combustível de origem fóssil pelo combustível renovável. O biodiesel é considerado um combustível renovável, é uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, possui propriedades físico-químicas semelhantes às propriedades do diesel do obtido do petróleo. O presente trabalho tem como objetivo obter energia limpa pela produção de biocombustível por meio da reação de transesterificação etílica do óleo de crambe, via catalise heterogênea. Para isto, foi sintetizado e aplicado na reação de transesterificação o catalisador de óxido de cálcio suportado em alumina ( $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). O experimento foi realizado por meio de um planejamento estatístico fatorial o qual se definiu com variáveis independentes a temperatura e o tempo de reação e como variável dependente o percentual de éster etílico produzido. Os resultados indicaram que as variáveis independentes apresentam efeitos significativos sobre a reação de transesterificação. Assim conforme os resultados obtidos o percentual éster etílico produzido foi entorno de 40%

**PALAVRAS-CHAVE:** Biodiesel, bioenergia, energia limpa, catalisador, óxido de cálcio.

### **INTRODUÇÃO**

O uso de derivados do petróleo, como fonte de energia tem como agravante a geração de resíduos gasosos, causadores do efeito estufa. Uma alternativa para reduzir a poluição atmosférica é substituir o uso do combustível de origem fóssil pelo combustível renovável. Assim o biodiesel tem recebido mais e mais atenção como um combustível alternativo e promissor (TAUFIQ-YAP et al., 2010).

O biodiesel é considerado um combustível renovável porque os óleos vegetais e gorduras de origem animal são as principais matérias-primas utilizadas na sua produção. Biodiesel é uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, possui propriedades físico-químicas semelhantes às propriedades do diesel do obtido do petróleo. Ele tem um ponto de inflamação superior ao diesel mineral, o que garante maior segurança na sua utilização e também um número elevado de cetano e consequentemente uma alta capacidade de autoignição e combustão. A sua viscosidade é apropriada para utilização com motores a diesel, o biodegradável possui excelentes propriedades de lubrificação, o que prolonga a vida útil dos motores diesel. Fontes de biodiesel não contêm quantidades significativas de compostos de nitrogênio e enxofre. Portanto, ele tem menores quantidades de poluentes  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_x$  nas emissões e é muito mais limpo que o diesel de petróleo (BUASRI et al., 2012; GOMES et al., 2011; HAAS et al., 2006).

Na reação de transésterificação de óleos, um triacilglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalisador para formar uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerol. O processo geral é uma sequência

de três reações consecutivas, na qual monoacilglicerídeos e diacilglicerídeos são formados como intermediários (SCHUCHARDT et al., 1998). Para uma reação de transesterificação estequiometricamente completa, uma proporção molar 3:1 de álcool por triacilglicerídeo é necessária. Entretanto, devido ao caráter reversível da reação, o agente transesterificante (álcool) geralmente é adicionado em excesso, contribuindo para aumentar o rendimento do éster e facilitar a separação do glicerol formado (GERIS et al., 2007; ZABETI et al., 2009; GOMES et al., 2011).

Na produção de biodiesel por meio da transesterificação o etanol e o metanol são os reagentes mais comumente empregados. Porém a possibilidade de utilização do álcool etílico na produção de biocombustível é de grande interesse sob aspectos socioambientais, por ser menos agressivo ambientalmente que o álcool metílico, uma vez que este é tradicionalmente produzido a partir de uma fonte fóssil, é mais tóxico e inflamável que o etanol.

A transesterificação via catálise heterogênea, oferece vantagens técnicas e ambientais em relação a catálise homogênea, pois facilita a purificação dos monoésteres alquílicos, permite a reciclagem do catalisador sólido ao longo de sua vida útil e minimiza a geração de efluentes. Além disso, facilita consideravelmente a recuperação e a purificação da glicerina. Vários sólidos têm sido propostos como catalisadores em potencial para a síntese do biodiesel. O desempenho destes materiais como catalisadores está naturalmente relacionado com a natureza dos sítios ácidos ou básicos encontrados nestes materiais (DI SERIO, 2008).

O uso de óleo de crambe, como matéria prima, na produção de biodiesel, é uma alternativa promissora, visto que dos grãos de crambe, além do óleo com teor variando em torno de 37%, extrai-se também o farelo, com ótimo valor nutritivo, que pode ser destinado como suplemento proteico na formulação de rações para ruminantes. O crambe abyssinica possui ciclo curto entre o plantio e a colheita e adapta-se muito bem aos climas quentes e frios e seu cultivo é totalmente mecanizado, sem afetar ou concorrer com produtos agrícolas destinados à alimentação. O triacilglicerol presente no óleo de crambe é formado em maior parte pelo ácido graxo erúico (CARLSON, 2007).

O emprego da catálise heterogênea na de produção do biodiesel visa à busca por processos produtivos nos quais se obtenha um produto final que atenda as especificações da ANP, com pouca geração de resíduos e o mais importante baixo custo de operação. Assim, torna-se necessário a investigação de catalisadores que permitam obter elevados rendimentos, que apresentem baixos custos de produção e alta estabilidade catalítica. Muitos estudos já foram desenvolvidos aplicando a catálise heterogênea ao processo de transesterificação de triacilglicerídeos. Entretanto, é ainda necessário minimizar a exaustão do catalisador, obter maiores conversões, reduzir a quantidade de catalisador, reduzir a lixiviação da fase ativa e avaliar os impactos da presença de seus resíduos na qualidade dos produtos (QUINTELLA, 2009). Por isto, é indispensável ampliar estudos no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos, visando ao aprimoramento desta tecnologia e, principalmente, à minimização do consumo de energia, de modo a se incorporar vantagens associadas ao potencial da sua reutilização, juntamente com as condições ótimas de operação.

O presente trabalho tem como objetivo obter energia limpa pela produção de biocombustível por meio da reação de transesterificação etílica do óleo de crambe, via catálise heterogênea.

O experimento foi elaborado por meio de um planejamento estatístico fatorial fracionado. Foi usado como variáveis independentes: temperatura reacional e tempo de reação. A variável resposta foi o percentual de éster etílico produzido.

Através do planejamento, podem-se determinar as variáveis que exercem maior influência no desempenho de um determinado processo, tendo como resultado: (a) redução da variação do processo e melhor concordância entre os valores nominais obtidos e os valores pretendidos; (b) redução do tempo de processo; (c) redução do custo operacional; e (d) melhoria no rendimento do processo (CALADO & MONTGOMERY, 2003).

## MATERIAIS E MÉTODOS

### PREPARO DOS CATALISADORES (CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Foi preparada uma solução de nitrato de cálcio tetra-hidratado (Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O) na concentração de 20 mMol de Ca<sup>+2</sup> por grama de suporte (alumina). A solução foi preparada na temperatura ambiente sem controle de pH. Após misturar a alumina com a solução de nitrato de cálcio, transferiu-se esta mistura para um rota evaporador. O processo de evaporação ocorreu sob vácuo, agitação e aquecimento a 90 °C. Ao término da evaporação da água a mistura sólida de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e nitrato de cálcio, foi transferida para uma estufa a 150 °C e mantida por um período de secagem de 8 horas. Em seguida a mistura foi calcinado a 500°C por 4 horas com rampa de aquecimento a 10°C/minuto. O catalisador obtido CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi caracterizados através da difração de raios-X, nas seguintes condições: radiação CuKα 40kV, 30 mA λ=1,54, intervalo de varredura (2θ) 10 a 70°, velocidade de varredura em 1°C/minuto.

### PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Foi elaborado um planejamento estatístico fatorial 2<sup>2</sup>; tendo variáveis independentes o tempo de reação e temperatura. Como variável resposta ou variável dependente foi usado a concentração percentual de éster etílico (%m/m). Os ensaios experimentais foram realizados conforme a matriz experimental descrito pela Tabela1.

**Tabela1: Matriz experimental do planejamento fatorial 2<sup>2</sup> Valores das variáveis aplicadas.**

Ensaio	Tempo (h)	Temperatura (°C)
1	1,5	95
2	3	95
3	1,5	130
4	3	130

### REAÇÃO DE TRANSÉSTERIFICAÇÃO

As reações de transésterificação foram realizadas em reatores batelada fechado, com controle de temperatura e sob agitação. Foi utilizado 1g de óleo de crumbe, 3ml de etanol absoluto e 10% de catalisador sobre a massa de óleo.

### QUANTIFICAÇÕES DO BIOCOMBUSTÍVEL

O percentual de biocombustível produzido foi avaliado pelos teores de éster etílico. Os teores foram determinados por cromatografia gasosa realizadas em cromatógrafo da marca Varian modelo CP3800, com detector de ionização de chama (DIC), e uma coluna capilar específica para separação de ácidos graxos BP – X70 – SGE de 30 m x 0,25 mm.

## RESULTADOS

A Figura 1 apresenta o difratograma do catalisador formado pelo óxido de cálcio depositado sobre a alumina (CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Observa-se através dos picos a formação da fase cristalina do CaO, Nitrato de Cálcio (Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) e do hidróxido óxido de alumínio (AlOOH). Para a identificação das fases, foram utilizados os arquivos cristalográficos do banco de dados JCPDS.

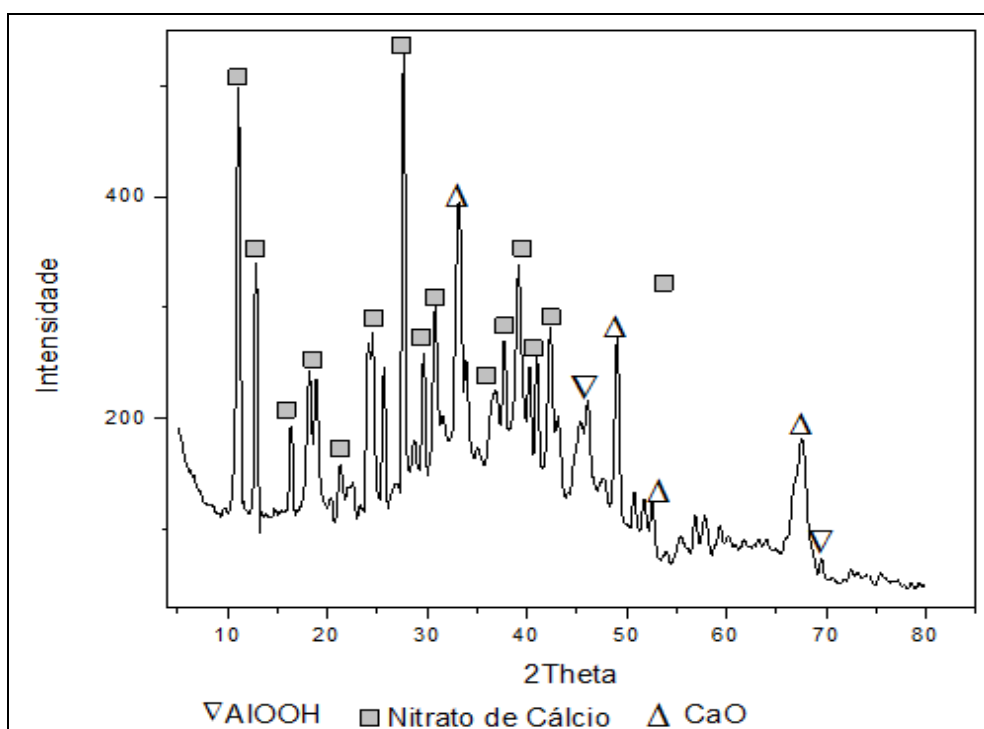


Figura 1: Difratoograma do Catalisador

A Figura 2, apresenta a superfície de resposta do planejamento fatorial  $2^{2^2}$ . Nesta superfície de resposta, é possível observar o comportamento do percentual de éster produzido, na reação transesterificação do óleo de crambe, em função das variáveis: temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) da reação, tempo (min.) de processo.

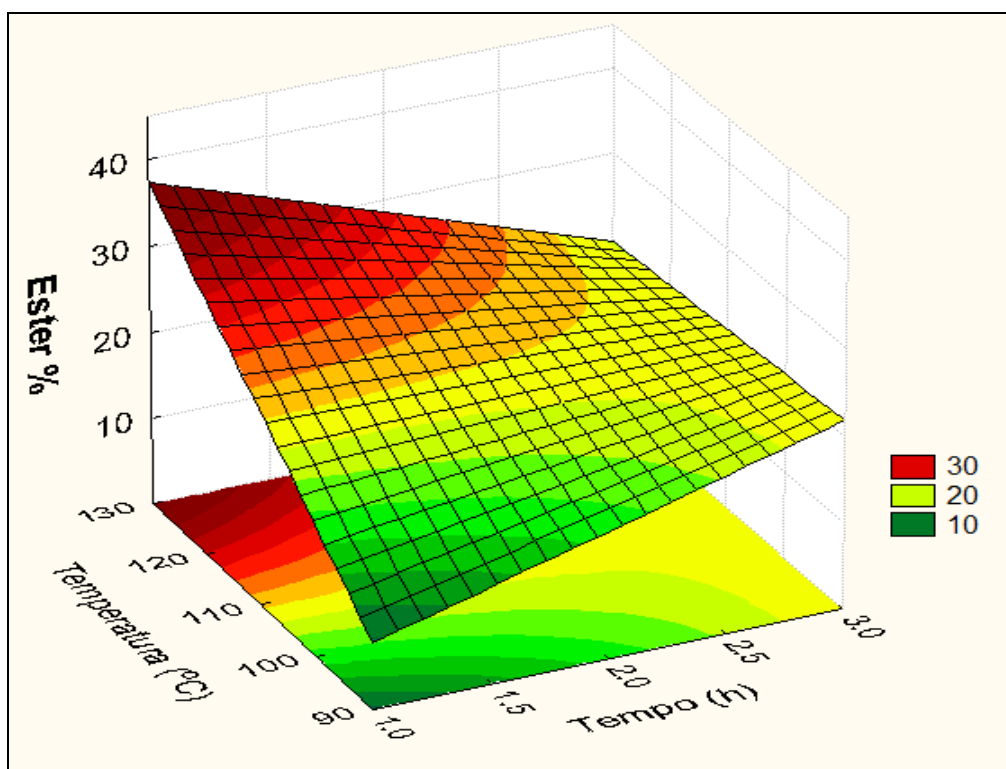


Figura2 Superfície de resposta do percentual de éster obtido em função do tempo e da temperatura de reação.

Como pode ser observado o percentual de éster foi proporcional ao tempo de reação e temperatura. Porém com maior efeito da temperatura. Isto é uma indicação muito clara de que estas variáveis são significativas para processo de obtenção do éster etílico a partir do óleo de crambe via catalise heterogênea.

## CONCLUSÃO

A produção de biocombustível por meio da catálise heterogênea empregando com matéria prima o óleo de crambe e como catalisador o  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  mostrou-se promissor atingindo teor de éster próximo a 40%. No entanto conforme observado nos resultados, o percentual de éster pode ser maximizado para valores mais elevados da temperatura. Da mesma forma o aumento da temperatura de calcinação pode resultar em um catalisador mais ativo, podendo aumentar o rendimento reacional. Assim torna-se interessante o desenvolvimento de estudos mais intensos, que possam contribuir para o desenvolvimento da produção deste biocombustível.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANP-RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008 <http://nxt.anp.gov.br> acesso em 17/09/2012. 13:50.
2. BUASRI, A.; KSAPABUTR, B.; PANAPOY M. ; CHAIYUT, N. Biodiesel production from waste cooking palm oil using calcium oxide supported on activated carbon as catalyst in a fixed bed reactor. Korean J. Chem. Eng., 29(12), 1708-1712 (2012).
3. CALADO, VERÔNICA; MONTGOMERY, DOUGLAS C. Planejamento de Experimentos usando o Statistica. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais LTDA. 2003. 260 p.
4. CARLSON, A. S. et al. Oil crop platforms for industrial uses. Outputs from the EPOBIO project. 04/2007. [http://www.svenskraps.se/frotidning/komplmat/SFT\\_2009\\_nr7\\_0704OilCropsReport.pdf](http://www.svenskraps.se/frotidning/komplmat/SFT_2009_nr7_0704OilCropsReport.pdf) Acesso: em junho 2014.
5. DEMIRBAS, AYHAN. Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines. London: Springer, c2008 208 p, il.
6. DI SERIO, M.; TESSER, R.; PENGMEI, L.; SANTACESARIA, E.; Energy Fuels 2008, 22, 207.
7. GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S., CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M.; Biodiesel de Soja – Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica; Química Nova, vol. 30, nº 5, 1369-1373, 2007.
8. GOMES, M. C. S.; ARROYO, P.A.; PEREIRA N. C. Biodiesel production from degummed soybean oil and glycerol removal using ceramic membrane. Journal of Membrane Science 378 (2011) 453– 461
9. HAAS, M. J.; MCALLON, A. J.; YEE, W.C.; FOGLIA, T.A.A. Process Model to Estimate Biodiesel Production Costs. Bioresource Technology. v.97, (2006), pg. 671-678.
10. LEITE, R.C. DE C.; LEAL, M. R. L. V.. O biocombustível no Brasil. Novos estudos. - CEBRAP [online]. 2007, n.78, pp. 15-21. ISSN 0101-3300. <http://dx.doi.org/10.1590/S0101-33002007000200003>.
11. QUINTELLA, C. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. A.; NETO, P. R. C.; TORRES, E. A.; CASTRO, M. P.; JESUS, C. A. C. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&. Quím. Nova vol.32 no. 3 São Paulo 2009
12. SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M.; Transesterification of Vegetable Oils: a review ;Journal of the Brazilian Chemical Society , vol. 9, nº 1, p.199-210, São Paulo maio/junho 1998.
13. TAUFIQ-YAP, Y.H.; LEE, H.V.; HUSSEIN, M.Z.; YUNUS, R. Calcium-based mixed oxide catalysts for methanolysis of Jatropha curcas oil to biodiesel. Biomass and bioenergy 35 ( 2011) 827e 834.
14. ZABETI, M.; DAUND, W.M.A.; AROUA M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review Fuel Processing Technology. Volume 90, Issue 6 , junho de 2009, Pages 770-777.