



AVALIAÇÃO DA PEROVSQUITA $BaCeO_3$ COMO CATALISADOR NA CONVERSÃO DE ÓLEO DE SOJA EM BIODIESEL VIA ROTA ETÍLICA

Alexsandro Rocha da Silva; Gustavo Fernandes Quixadá; Paulo Eduardo da Costa Santos; Andarair Gomes dos Santos.

*Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Departamento de Agrotecnologia e Ciências Sociais –
andarair@ufersa.edu.br*

RESUMO

Este trabalho tem por finalidade testar a atividade catalítica da perovsquita $BaCeO_3$ para conversão de triglicerídeos em biodiesel a partir da reação de transesterificação do óleo de soja comercial. Para isso utilizou-se razão molar óleo-álcool de 1:6, temperatura controlada de 60°C , 1% em massa de catalisador em relação à massa do óleo durante 3 horas de reação e agitação mecânica de 350 rpm. Após a reação as fases foram separadas e o biocombustível preparado para sua caracterização onde a partir da mesma analisou-se a conversão a partir da análise termogravimétrica (TGA/DTA). Através dos resultados obtidos percebeu-se que a perovsquita testada nas condições reacionais estabelecidas apresentou uma pequena atividade catalítica gerando uma conversão em biodiesel de apenas 1,93%.

Palavras-chave: Biodiesel, Catálise Heterogênea, Perovsquita $BaCeO_3$, Transesterificação etílica.

1. INTRODUÇÃO

O mercado de combustíveis a partir de fontes renováveis tem crescido bastante nos últimos anos, principalmente em virtude da instabilidade político econômica do mercado do petróleo, e, além disso, a necessidade que se tem para reduzir as emissões de poluentes gasosos na atmosfera provenientes da queima de fontes não renováveis de energia. O biodiesel tem características e potencialidade para substituir o diesel derivado do petróleo [BAIL, et al., 2007].

A Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM) definiu biodiesel como um combustível constituído de ésteres de monoalquila de ácidos graxos de cadeias longas derivados de óleos vegetais ou gordura animal, que satisfaçam os requerimentos da norma ASTM D 6751. O biodiesel apresenta diversas vantagens quando comparado ao diesel derivado de petróleo: é derivado de fontes renováveis, biodegradável, não tóxico, apresenta

baixa emissão de poluentes, alto ponto de fulgor, excelente lubrificidade e pode ser usado puro ou misturado com diesel derivado do petróleo [MA; HANNA, 1999].

O biodiesel pode ser produzido pela transesterificação, também conhecida como alcoólise, de óleos vegetais e/ou gorduras animais, ou pela esterificação de ácidos graxos livres, mediante a utilização de um catalisador ácido, básico ou enzimático, que pode ser homogêneo ou heterogêneo [ZHANG et al., 2003].

Uma grande quantidade de resíduos indesejáveis é produzida durante o processo de conversão do óleo em biodiesel devido ao uso de catalisadores homogêneos [ALMERINDO, 2007]. Logo, é necessária a realização de um processo secundário de extração líquido-líquido, que por sua vez produzem quantidades excessivas de resíduos que demandam projetos, construção e instalação de estações de tratamento de efluentes,



acopladas as unidades de produção de biodiesel [PINTO *et al.*, 2005; CASTILHO, *et al.*, 2009 *apud* COLOMBO & BARROS, 2009].

A síntese do biodiesel também pode ser realizada por catálise heterogênea. Tal estratégia oferece vantagens técnicas e ambientais em relação à 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 *et al.*, 2008]. Os catalisadores CaO , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2/\text{ZnO}$, $\text{KI}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}/\text{NaOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$, KF/MgO , resinas de troca iônica são exemplos capazes de conduzir a reação de transesterificação [ZABETI *et al.*, 2009].

Os óxidos com estrutura do tipo perovskita apresentam a fórmula geral ABO_3 (sendo o cátion A maior que B) e demonstram alta atividade catalítica e boa estabilidade térmica até temperaturas da ordem de 1000 °C [TEJUCA *et al.*, 1989]. Tais perovskitas são de especial interesse por também apresentar condutividade elétrica e iônica, com excelente estabilidade química em uma ampla faixa de temperatura. Todavia, somente uma pequena fração de materiais com estrutura perovskita tem sido explorada como catalisadores [SANTOS *et al.*, 2014; LIMA *et al.*, 2012; STORTI *et al.*, 2014; SANTIAGO *et al.*, 2013].

Para uma transesterificação estequiometricamente completa, uma proporção molar 3:1 de álcool por triacilglicerídeos é necessária. Entretanto, devido ao caráter reversível da reação, o

agente transesterificante geralmente é adicionado em excesso contribuindo, assim, para aumentar o rendimento do éster, bem como permitir a sua separação do glicerol formado [MEHER *et al.*, 2006; http://journeytoforever.org/biodiesel_make.html, 2015.] NAKATANI *et al.* [2009] utilizaram o óxido de cálcio, oriundo da calcinação do carbonato de cálcio a 700 °C, como catalisador para a metanólise do óleo de soja. Foram obtidas amostras de monoésteres com pureza da ordem de 99%, utilizando 20% de catalisador e RM de 6:1 por 4 h a 65 °C.

STORTI *et al.* [2014] testou a perovskita SrTiO_3 como catalisador para transesterificação etílica do óleo de soja utilizando 15% em massa de catalisador, 8 horas de reação e temperatura de 78 °C sob refluxo obtendo conversão de 99,44% em ésteres etílicos considerando-se assim o processo eficiente.

O objetivo principal deste trabalho foi testar o potencial catalítico da perovskita BaCeO_3 na reação de transesterificação do óleo de soja comercial para obtenção de biodiesel.

2. METODOLOGIA

Para a produção do biodiesel utilizou-se como reagente o óleo de soja comercial, álcool etílico P. A. (99,6%) e o material cerâmico do tipo perovskita de composição BaCeO_3 como catalisador.

2.1. Produção de catalisador

O material BaCeO_3 foi sintetizado segundo metodologia proposta por SANTOS *et al.*, [2014] O método consiste na diluição do EDTA ácido em hidróxido de amônia (1g: 10mL), sob agitação e aquecimento (40°C), com posterior introdução dos respectivos metais; adição do ácido cítrico seguido do aumento da temperatura até 80°C. As proporções definidas estequiometricamente e razão molar de EDTA ácido, ácido cítrico e íons metálicos totais de 1,0:1,5:1,0. Posteriormente, ajuste do pH 11 com



adição de hidróxido de amônia (NH_4OH), permanecendo sob agitação e aquecimento até a formação do gel, o qual foi tratado termicamente, a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 horas.

2.2. Reação de transesterificação etílica

A reação ocorreu-se por 3 horas a $60\text{ }^\circ\text{C}$ com razão molar (RM) de álcool-óleo 6:1 segundo a metodologia de MACLEOD et al. [2008]. Utilizou-se 1% de catalisador de acordo com a metodologia de RASHTIZADEH [2013] e a rota etílica sob agitação de 350 rpm.

Após a reação, o catalisador foi separado por centrifugação durante 10 minutos à 2500 rpm e logo depois realizada extração líquido-líquido utilizando solução a 10% de cloreto de sódio para que todo o excesso de álcool. A fim da eliminação de possíveis outros subprodutos oriundos da reação de transesterificação etílica presentes no óleo pudessem ser removidos do mesmo foram ainda realizadas 5 lavagens sucessivas com água destilada à $25\text{ }^\circ\text{C}$ medindo-se o pH da água de lavagem do biocombustível.

2.3 Análises de conversão

Realizou-se a análise do óleo de soja comercial e do biodiesel formado a fim de verificar a conversão da oleaginosa em ésteres etílicos de cadeia curta através de Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TGA/DTA) em equipamento NETZSCH STA 449F3 com razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera inerte utilizando nitrogênio como gás de arraste com vazão de $25\text{ mL}/\text{min}$.

Utilizou-se cadinhos de platina para medição e as massas das amostras pesadas foram de $4,295\text{ mg}$ de óleo de soja e $4,099\text{ mg}$ de biodiesel etílico para a realização do teste. Iniciou-se a análise termogravimétrica utilizando o equipamento operando inicialmente a

uma temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$ e finalizando o mesmo a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Análise do catalisador

A curva de difração de Raios X do pó da perovsquita BaCeO_3 obtido a partir do método de complexação combinando EDTA-Citrato com a razão molar de 1:1,5:1 e pH 11 está apresentada na Figura 1.

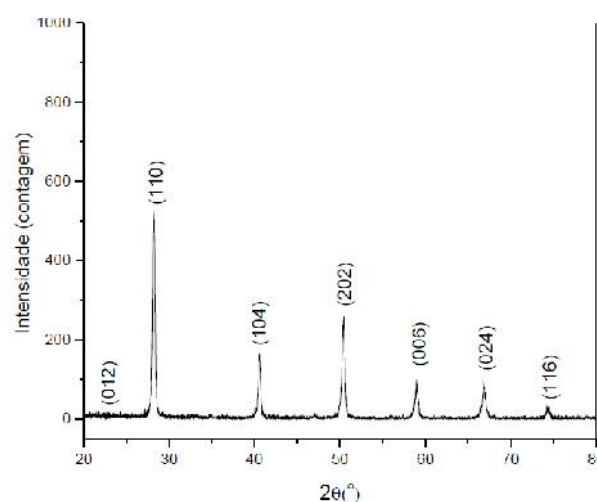


Figura 1 – Difratograma do BaCeO_3 obtido a partir do método de complexação combinando EDTA-Citrato com a razão molar de 1:1,5:1 e pH 11.

De acordo com os resultados mostrados pelo difratograma da Figura 1 a fase da perovsquita BaCeO_3 foi obtida através do método de síntese adotado. A fase BaCeO_3 foi confirmada a partir da carta padrão (ICSD – 79001). Em temperaturas de calcinação entre 800 e $900\text{ }^\circ\text{C}$ pode haver traços de uma segunda fase, o óxido de cério (CeO_2), sendo este completamente decomposto em uma temperatura superior a $900\text{ }^\circ\text{C}$ [KOFERSTEIN et al., 2010]. Logo, nas condições de tratamento térmico adotadas, com uma temperatura de $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 horas, a estrutura perovsquita está completamente desenvolvida, confirmada pelo difratograma.



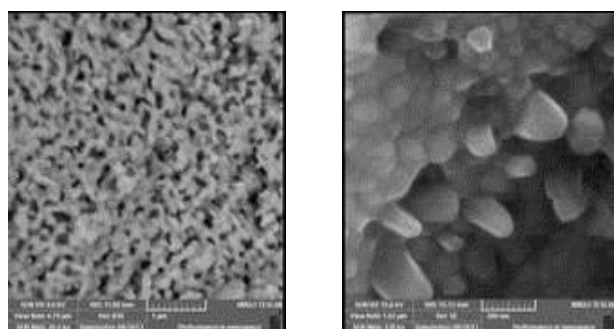
Alguns dados cristalográficos estão apresentados na Tabela 1 os quais foram obtidos através do refinamento Rietveld, onde foi confirmada a estrutura da perovsqita $BaCeO_3$ e os parâmetros de rede a, b e c com valores de 90° e tamanho de cristalito (TC).

Tabela 1 – Dados cristalográficos do pó da perovsqita $BaCeO_3$.

pH	Parâmetros de rede (nm)			TC (nm)	S
	a	b	c		
11	0,878	0,623	0,622	133,2	1,38

Após o refinamento pelo método de Rietveld utilizando o programa MAUD, pôde-se confirmar a estrutura cristalina ortorrômbica da perovsqita $BaCeO_3$ (grupo espacial Pmcn). Conforme os dados apresentados na Tabela 1, o tamanho médio de cristalito (TC) é 133,2 nm, em concordância com dados da literatura [RYU *et al.*, 1999].

As micrografias do pó obtidas através do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) estão apresentadas na Figura 2.



(A)

(B)

Figura 2 – Micrografias do pó da perovsqita $BaCeO_3$ obtidas através do MEV. (A) Micrografia aumentada em 20,5 kx (B) Micrografia aumentada em 136 kx.

Na Figura 2 pode ser observado através das micrografias que os pós da perovsqita $BaCeO_3$ formam aglomerados e apresentam estrutura monofásica e morfologia esférica irregular, em escala nanométrica. LOPES *et al.* [2012] em seu trabalho também analisou, através de microscopia eletrônica de varredura, pós da perovsqita $BaCeO_3$ sintetizados pelo método de complexação combinando EDTA-Citrato e relatou partículas com formatos de pequenos bastonetes submicrométricos. Pós sintetizados com pH igual a 6 mostraram a formação de um segunda fase indesejável, identificada como óxido de cério (CeO_2). Isso mostra que a amostra sintetizada com pH igual a 11 é uma boa escolha para se obter pós monofásicos do material $BaCeO_3$.

3.2. Análise Termogravimétrica e Diferencial (TGA/DTA)

Para verificar a conversão do óleo de soja em biodiesel, utilizou-se a técnica da termogravimetria. A Figura 3 mostra a perda de massa (%) referente as amostras do biodiesel e do óleo de soja.

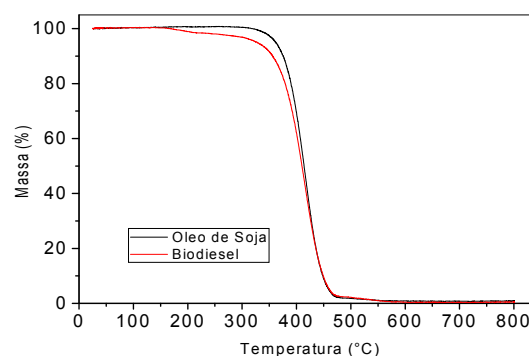


Figura 3: Perda de massa (%) do óleo de soja e do biodiesel em função da temperatura ($^\circ C$).

Analisando a Figura 3, vemos que uma pequena parte do óleo foi convertida em biodiesel. Para $250^\circ C$ a perda de massa foi de 98,048%, ou seja, apenas 1,952% do óleo de soja foram convertidos em biodiesel etílico para as condições reacionais estabelecidas. De acordo com



LEONARDO [2012] a curva de TG do biodiesel etílico deveria somente mostrar perda de massa iniciando-se a 122 °C com máximo em 208 °C, finalizando em 250 °C que é a temperatura final de degradação do biodiesel.

A Figura 4 a seguir mostra a curva Termogravimétrica Diferencial (DTG) tanto do biodiesel indicada pelo tracejado vermelho quanto do óleo de soja indicado pelo tracejado preto.

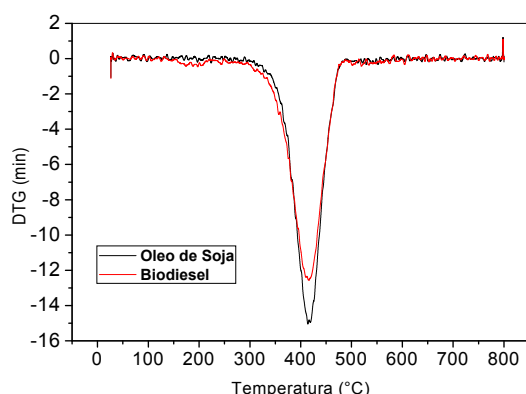


Figura 4: Análise DTG do óleo de soja e biodiesel

A partir da Figura 4 observa-se que há um pequeno desvio na temperatura de 200° C no que se refere à curva do biodiesel indicando que pequena parte do que foi convertido na reação química foi volatilizado. Já os compostos do óleo de soja perdem massa em temperaturas próximas a 400°C fazendo com que as curvas do óleo de soja e do biodiesel estivessem bem próximas já que todo o óleo não foi totalmente convertido em biodiesel.

LIMA [2012] testou o catalisador SrZrO₃ do tipo Perovskita com tamanho de cristalito de 35,56 nm na reação de transesterificação metílica do óleo de soja sob condições reacionais de 3 horas, temperatura de 60°C e 3% de massa de catalisador obtendo conversão de 1,6%. Os autores também fizeram testes catalíticos quando a perovskita sintetizada em meio ácido e observavam uma mudança estrutural para tetragonal e

cúbica e verificou que a fase tetragonal proporcionou conversão de 98%.

4. CONCLUSÕES

A perovskita BaCeO₃ testada como catalisador na reação de transesterificação em biodiesel não apresentou considerável conversão nas condições reacionais estudadas (RM óleo-álcool 1:6, 1% de massa de catalisador e tempo de reação de 3 horas). De acordo com alguns estudos que testaram o potencial catalítico de perovskitas como catalisador na produção de biodiesel um aumento na % de catalisador, bem como o tempo de reação favoreceu de forma significativa a conversão de oleaginosas em biodiesel.

5. Agradecimentos

Aos laboratórios de Físico-Química e de Análises Magnéticas e Ópticas da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN).

6.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMERINDO, G. I. **Catalisador heterogêneo MgO obtido por diferentes métodos para a produção de biodiesel - rota etílica**. Congresso Brasileiro da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2007.

BAIL, A.; SANTOS, V. C.; SOUZA, V. H.; SHIRLEY, N.; RAMOS, L. P. **Uso de diferentes sólidos inorgânicos como catalisadores heterogêneos de reações de transesterificação**. Congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel, v. 2, 2007.

CASTILHO, A. P. et. al. **Avaliação preliminar da produção de biodiesel por catálise heterogênea mediante ensaios experimentais**. Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2009.



COLOMBO, K.; BARROS, A. A. C. **Utilização de catalisadores heterogêneos na produção de Biodiesel.** Evidência, v. 9, p. 7-16, 2009.

DI SERIO, M. **Heterogeneous catalysts for biodiesel production.** Energy and Fuels, v. 22, p. 207-217, 2008.

<http://journeytoforever.org/biodiesel_mak e.html>, acessada em Janeiro 2015.

KÖFERSTEIN R., JÄGER L., EBBINGHAUS S. G. **Sintering of a fine grained BaCeO₃ powder obtained from a co-precipitation method,** Journal Material Science, v. 45, p. 6521–6527, 2010.

LEONARDO, R. S.; **Estudo da estabilidade de biodiesel com misturas de antioxidantes por um método de pdsc de baixa pressão.** 2012, 52p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Rio de Janeiro – RJ.

LIMA, J. R. O. **Desenvolvimento de materiais catalisadores heterogêneos a Base de estrôncio (sr) e zircônio (zr) para a transesterificação de óleos e gorduras - síntese, caracterização e performance reacional.** 2012, Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Química. Araraquara-SP.

LOPES, F. W. B.; ARAB, M.; MACEDO, H. P.; SOUZA, C. P.; SOUZA, J. F.; GAVARRI, J. R. **High tand methane conversion capability of BaCeO₃ perovskite.** Powder Technology, v. 219, pag. 186–192, 2012.

MA, F.; HANNA, M. A. **Biodiesel production: A review.** Bioresource Technology, v. 1, p. 70, 1999.

MACLEOD, C. S.; HARVEY, A. P.; LEE, A. F.; WIOSLN, K. **Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production.** Chemical Engineering Journal, v. 135, p. 63-70, 2008.

MEHER, L. C.; SAGER, D. V.; NAIK, S. N. **Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 10, 248-268, 2006.

NAKATANI, N.; TAKAMORI, H.; TAKEDA, K.; SAKUGAWA, H. **Transesterification of soybean oil using combusted oyster shell waste as a catalyst.** Bioresource Technology, v. 100, p. 1510, 2009.

PINTO, A. C. **Biodiesel: an overview.** Journal of Brazilian Chemical Society, v. 16, p. 1313-1330, 2005.

RASHTIZADEH E., FARZANEH F., **Transesterification of soybean oil catalyzed by Sr-Ti mixed oxids nanocomposite.** Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2013.

RYU, K. H., HAYLE, S. M. **Chemical stability and proton conductivity of doped BaCeO₃-BaZrO₃ solid solutions.** Solid State Ionics, v. 125, p. 355-367, 1999.

SANTIAGO, T. S. A.; MARTINS, M. I.; CARDOSO, V. L. **Síntese de catalisador do tipo perovskita para produção de biodiesel.** Faculdade de engenharia química, Uberlândia, UFU, 2013.

SANTOS, A. G.; ARAB M; PATOUT L SOUZA C. P. **LaNi_{0.3}Co_{0.7}O₃- and SrFe_{0.2}Co_{0.8}O₃- Ceramic Materials: Structural and Catalytic Reactivity under CO Stream,** Catalysts, v. 4, p. 77, 2014.



SANTOS, A. G.; SILVA, R.R.; DANTAS, A. G. O.; LOBATO, M. F.; SOUZA C. P., **Efeito do pH, Razão molar de EDTA: Ácido cítrico: íons metálicos totais e do tratamento térmico na obtenção da BaCeO₃ com base no método de complexação EDTA-Citrato.** Revista Verde, v.9, p. 149-162, 2014.

STORTI, F.; LANFREDI, S.; NOBRE, M. A. L. **Síntese, caracterização estrutural e análise do Potencial catalítico do SrTiO₃ e das Perovskitas duplas de Sr_{1-x}K_xTiCu_{x/2}O₃, onde x = 0,2; 0,3 e 0,5, na Preparação de Biodiesel.** 2014, p. 3051. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Programa de Pós Graduação em Química. São José do Rio Preto-SP.

TEJUCA, L. G.; FIERRO, J. L.; TASCÓN, J. M. D. **Structure and reactivity of perovskite type oxides.** Advances in Catalysis, v. 36, p. 237-328, 1989.

ZABETI M., DAUD W. M. A. W., AROUA M. K. **Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review.** Fuel Process Technology, v. 90, p. 770-777, 2009.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; MCLEAN, D. D. **Biodiesel production for waste cooking oil: Process design and technological assessment .** Bioresource Technology, v. 89, p. 1-16, 2003.