

Efeito do tempo de reação no rendimento do biodiesel utilizando catalisador CaO-ZrO_2

Fernanda B. Silva¹, Maely J. C. Venâncio¹, Bruno T. S. Alves¹, Bianca V. S. Barbosa¹, José J. N. Alves¹ e Heleno B. S. Júnior¹

*Email: fernanda.b.silva@estudante.ufcg.edu.br

¹Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia Química

Resumo/Abstract

RESUMO - O objetivo do trabalho foi avaliar a influência do tempo na reação de transesterificação do óleo de soja para a produção do biodiesel utilizando o catalisador heterogêneo $0,3_ \text{CaO-ZrO}_2$. A síntese da solução sólida foi realizada pela metodologia sol-gel e caracterizada por difratometria de raios X, fisissorção de N_2 , Dessorção a Temperatura Programada (DTP) e Redução a Temperatura Programada (RTP). Nos difratogramas foram identificadas as diferentes fases estruturais do $0,3_ \text{CaO-ZrO}_2$. A partir das isotermas de adsorção foi evidenciado o perfil do tipo V, característico de materiais mesoporosos. Foi possível perceber pelo os perfis de RTP que a temperatura de redução do Zr^{4+} mudou para temperaturas mais altas com a presença de cálcio. O catalisador $0,3_ \text{CaO-ZrO}_2$ apresenta sítios ácidos fracos, moderados e fortes. A avaliação catalítica em diferentes tempos de reação de transesterificação (3, 5, 10, 15 e 20 h) mostrou que o tempo ideal para obter o rendimento máximo de biodiesel é 10 h à 150 °C por 3h utilizando razão óleo:álcool 1:20, e 15% de catalisador.

Palavras-chave: Solução sólida, CaO-ZrO_2 , Transesterificação

ABSTRACT - The objective of this work was to evaluate the influence of time on the transesterification reaction of soybean oil for biodiesel production using the heterogeneous catalyst $0.3_ \text{CaO-ZrO}_2$. The solid solution synthesis was performed through the sol-gel methodology and characterized by X-ray diffraction and N_2 physisorption. Through the diffractograms, different structural phases of $0.3_ \text{CaO-ZrO}_2$ were identified. Moreover, from the adsorption isotherms, a type V profile was evidenced, characteristic of mesoporous materials. Additionally, it was possible to observe through the TPR profiles that the reduction temperature of Zr^{4+} shifted to higher temperatures with the presence of calcium. Furthermore, the $0.3_ \text{CaO-ZrO}_2$ catalyst exhibits weak, moderate, and strong acid sites. Finally, the catalytic evaluation at different transesterification reaction times (3, 5, 10, 15, and 20h) demonstrated that the optimal time to achieve maximum biodiesel yield is 10 h at 150 °C for 3h using an oil:alcohol ratio of 1:20, and 15% catalyst.

Keywords: Solid solution, CaO-ZrO_2 , Transesterification

Introdução

O aumento das emissões de CO_2 e da demanda energética global impulsiona o uso de biocombustíveis como o biodiesel, que é sustentável e menos poluente (1). O biodiesel é produzido pela reação de transesterificação, na presença de óleo, álcool e catalisador. Catalisadores homogêneos são difíceis de separar, suscetíveis a saponificação e corrosão que podem reduzir o rendimento do biodiesel. Catalisadores heterogêneos, por sua vez, são mais estáveis, reutilizáveis e eficientes (2).

A reação de transesterificação é influenciada por alguns parâmetros como a razão álcool:óleo, concentração de catalisador na reação, temperatura e tempo (3).

Na literatura, Liu, Wen e Cui (2015) (4) observaram que o rendimento do biodiesel aumentou conforme o tempo de reação aumentou de 1 para 6 h, obtendo um rendimento de 92,6%. Xie e Wang (2020) (5) observaram que a conversão dos triglicerídeos exibiu uma tendência crescente com o aumento do tempo de reação de 2 para 8 h, e a melhor conversão de óleo de 95,6% foi obtida em 8 h. Dehghani e Haghighi (2020) (6) estudaram a peneira molecular MCM-41 dopada com CaO/Zr com tempo de reação de 6 h e obtiveram um rendimento de 88,5%.

Catalisadores de um único metal, tendem à lixiviação e apresentam baixa estabilidade. As soluções sólidas são obtidas pela incorporação de um óxido metálico na estrutura de outro sem alterar a estrutura cristalina, oferecem melhor homogeneidade e desempenho catalítico (7). O CaO é um óxido alcalino barato, de longa vida útil e de alta porosidade, mas sensível à umidade e difícil de regenerar (8). Sua combinação com outro metal, como o ZrO₂, melhora a atividade catalítica, estabilidade e resistência a ambientes úmidos, além de facilitar a regeneração. A zircônia destaca-se como suporte por sua estabilidade térmica e resistência à corrosão, superando outros materiais tradicionais (9).

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito do tempo na reação de transesterificação do óleo de soja utilizando o catalisador heterogêneo 0,3_CaO-ZrO₂.

Experimental

Síntese do catalisador 0,3_CaO-ZrO₂

A solução sólida 0,3_CaO-ZrO₂ foi preparada com a razão molar CaO/ZrO₂ = 0,3, a partir dos precursores de nitrato de cálcio tetrahidratado (Ca(NO₃)₂·4H₂O) e de oxicloreto de zircônio octahidratado (ZrOCl₂·8H₂O). O Ca(NO₃)₂·4H₂O e ZrOCl₂·8H₂O foram dissolvidos em água com a adição lenta do hidróxido de amônio (NH₄OH) até a precipitação dos metais. O gel formado foi agitado por 1 h e levado para tratamento hidrotérmico em autoclaves à 120 °C por 24 h. O material obtido foi seco em estufa à 80 °C por 24 h. Os catalisadores foram ativados por calcinação sob fluxo de ar sintético com uma vazão de 150 mL·min⁻¹ à 800 °C por 6 h, e uma taxa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹.

Caracterização do suporte catalítico e do catalisador

Difração de Raios-X (DRX) - Os difratogramas foram realizados em um difratômetro de raios-X Shimadzu XRD-6000 com radiação CuKα, operando em uma tensão de 40 kV, corrente 30 mA, tempo por passo de 0,6 s com varredura entre 2θ = 1,5 e 80°.

Fisissorção de N₂ (BET) - A área de superfície de BET foi calculada numa faixa de pressão 0 – 1,0 da adsorção e a distribuição de tamanho de poros de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) foi obtida a partir da dessorção da isoterma utilizando o equipamento Quantachrome modelo NOVATOUCH LX²,

Dessorção a Temperatura Programada (DTP) - A análise de NH₃-TPD foi conduzida usando um instrumento AutoChem 2920 (Micrometrics) equipado com um detector de condutividade térmica (TCD). Uma quantidade de 100 mg de cada catalisador 0,3_CaO-ZrO₂ foi colocada em um reator de quartzo e pré-tratada da temperatura ambiente até 350 °C a uma taxa de 10 °C min⁻¹ sob fluxo de He durante 1 h. Em seguida, o sólido foi resfriado a 120 °C sob uma

mistura de 10% NH₃/He (vol./vol.) por 0,5 h. Para remover o NH₃ fisicamente adsorvido, a amostra foi purgada com fluxo de He por 1 h. Finalmente, a amostra foi aquecida até 900 °C a uma taxa de 10 °C min⁻¹, mantendo essa temperatura por 1 h enquanto monitorava a dessorção de NH₃.

Redução a Temperatura Programada (RTP) - A análise foi quantificada pela mistura de 5% de H₂ em N₂ fluído (30 mL/min) utilizando o equipamento Micrometrics AutoChem II 2920, a quantidade de captação durante a redução foi medida usando um detector de condutividade térmica (TCD). Uma quantidade de 50 mg de catalisador foi aquecida em um reator de quartzo da temperatura ambiente até 900 °C a uma taxa de 10 °C min⁻¹ durante 1 h.

Reação de transesterificação

O catalisador 0,3_CaO-ZrO₂ foi utilizado na reação de transesterificação nas seguintes condições reacionais: razão óleo:álcool 1:20, 15 % de catalisador em massa e 150 °C, variando o tempo de reação (3, 5, 10, 15 e 20 h). A mistura de óleo de soja, metanol e catalisador foi agitada em um reator de aço inoxidável tipo batelada fechada modelo 4848 PAAR. O óleo transesterificado foi colocado em um funil de decantação, permanecendo em repouso por 24 h para separação do catalisador, glicerol e biodiesel. O óleo transesterificado foi lavado com solução de ácido clorídrico [2M], e água deionizada até o pH neutro. O óleo foi deixado em repouso com o agente dessecante (MgSO₄) por 24 h e centrifugado.

Caracterização do óleo transesterificado

Cromatografia gasosa - O teor de éster metílico de ácido graxo foi analisado seguindo o método padrão de acordo com EN 14103 usando um cromatógrafo a gás Shimadzu GC 2010 Plus com um injetor split/splitless e detector de ionização de chama (FID).

Viscosidade Cinemática - determinada através do equipamento da marca Anton Paar Density Master DMA4100M acoplado a um viscosímetro automático de esfera em queda com precisão de 1x10⁻⁴ mPa·s⁻¹ à 40 °C.

Densidade - Os dados de massa específica foram determinados seguindo a norma estabelecida pela ASTM D1298, EN ISO 3675/12185 e ISO 3675/P32 utilizando o equipamento Density Master DMA 4100 M.

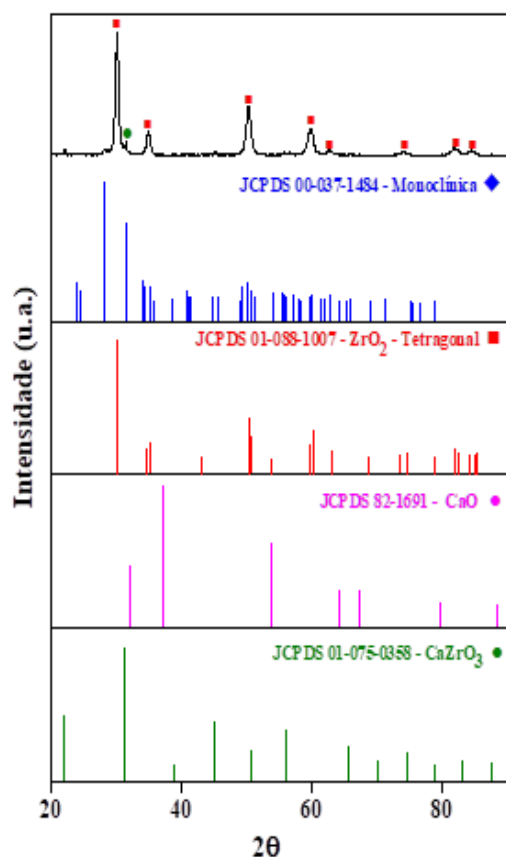
Resultados e Discussão

Difratometria de raios X.

No difratograma do catalisador 0,3_CaO-ZrO₂ (Figura 1) foram identificados picos correspondentes as fases,

tetragonal (*t*-ZrO₂) em $2\theta = 30,19; 35,08; 50,24; 59,35; 63,02; 74,68; 81,76$ e $84,69^\circ$ e do zirconato de cálcio (CaZrO₃) em $2\theta = 31,55^\circ$, de acordo com a biblioteca do *International Center for Diffractional Data (JCPDS)*, e com o auxílio das cartas cristalográficas N° JCPDS 00-017-0923, N° JCPDS 00-037-1484 e N° JCPDS 01-075-0358.

Figura 1. Difratogramas do catalisador 0,3_CaO-ZrO₂.



É possível perceber a formação do pico correspondente ao zirconato de cálcio (CaZrO₃). A adição de CaO à estrutura do ZrO₂ resulta em uma forte interação entre Ca e Zr. Em concentrações menores de CaO, os íons Ca²⁺ podem substituir os íons Zr⁴⁺ na rede cristalina, formando uma solução sólida homogênea. Com proporções mais altas, o CaZrO₃ se torna evidente, mantendo a fase tetragonal da zircônia. A semelhança entre os raios iônicos de Ca e Zr permite essa substituição. Além disso, como o Ca tem maior capacidade de doação eletrônica que o Zr, a interação entre ambos contribui para maior estabilidade do catalisador (10) (11). Os difratogramas mostraram que não houveram formações de picos de difração de CaO. A ausência dos cristais de CaO sugere a formação de uma solução sólida homogênea de CaO-ZrO₂ (12).

Tabela 1. Percentual das fases do ZrO₂, tetragonal e monoclinica, e do tamanho médio do cristalito dos catalisadores CaO-ZrO₂.

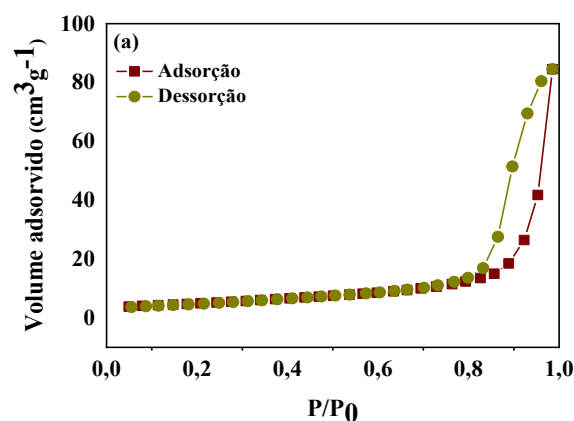
Catalisador	t-ZrO ₂ (%)	m-ZrO ₂ (%)	Tc (nm)
0,3_CaO-ZrO ₂	100	0,0	14,79

A partir dos difratogramas é possível medir o percentual das fases, tetragonal (*t*-ZrO₂) e monoclinica (*m*-ZrO₂), e os tamanhos médios dos cristalitos (*T_c*). Verifica-se que o catalisador apresentou apenas a fase tetragonal do ZrO₂. Uma maior quantidade do teor de óxido de cálcio favorece a estabilidade da fase tetragonal do ZrO₂, e tende a incorporar ao redor do ZrO₂, permitindo que íons de cálcio entrem na rede cristalina a altas temperaturas, o que inibe a transformação de fase (10).

Fisissorção de N₂ (Método BET).

A Figura 2 mostra as curvas de adsorção e dessorção do catalisador 0,3_CaO-ZrO₂.

Figura 2. Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ do catalisador 0,3_CaO-ZrO₂.

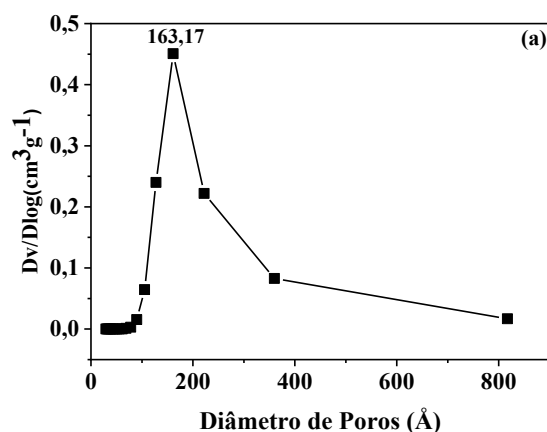


Observa-se na Figura 2 que o catalisador apresenta isotermas do tipo V, característico de materiais mesoporosos. As isotermas apresentam duas regiões bem definidas: à baixa pressão relativa $P/P_0 < 0,74$, corresponde a adsorção de N₂ na monocamada; a segunda região $P/P_0 > 0,74$ onde ocorre o loop de histerese H3.

A partir da Figura 3 verifica-se uma distribuição de poros unimodal na faixa de mesoporosos com um pico central em 163,17 Å. A adição do CaO no ZrO₂ pode levar a um aumento no diâmetro de poros, o que pode ser atribuído à estabilização da fase tetragonal. Além disso, a formação de uma solução sólida homogênea (CaO-ZrO₂) leva à criação de vacâncias de oxigênio, distorções

estruturais e alteração da microestrutura, resultando na formação de poros maiores (12).

Figura 3. Distribuição do volume de poros do catalisador 0,3_CaO-ZrO₂



A partir da Tabela 2 é possível perceber que o catalisador apresenta uma área superficial pequena e um diâmetro de poro grande devido às distorções da rede e as vacâncias de oxigênio (13). Essas características favorecem a estabilidade da estrutura do catalisador, a formação dos mesoporos e o processo de adsorção nos sítios ativos (3).

Tabela 2. Parâmetros texturais dos catalisadores 0,3_CaO-ZrO₂.

S_{BET} (m ² /g)	S_{EXT} (m ² /g)	S_{MICRO} (m ² /g)	V_{total} (m ³ /g)	D_p (nm)
30,55	17,50	12,88	0,13	16,12

A Figura 4 mostra que o perfil do termograma obtido pela DTP-NH₃ do catalisador 0,3_CaO-ZrO₂ apresentou um pico de dessorção relacionado aos sítios ácidos fracos (159,5 °C), dois picos correspondentes aos sítios moderados (312,16 e 463,5 °C) e um pico correspondente aos sítios ácidos fortes (823,33). Observa-se na Tabela 3 que a maior quantidade de NH₃ adsorvida são nos sítios ácidos fortes. O que indica grande potencial para reações de esterificação e transesterificação para produção de biodiesel (14).

Figura 4. Análise DTP-NH₃ do catalisador 0,3_CaO-ZrO₂.

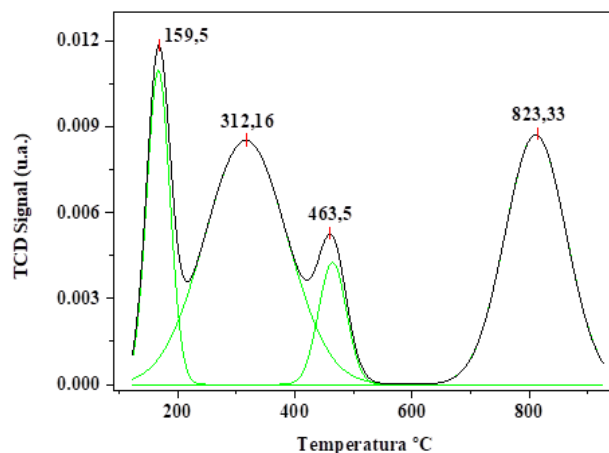
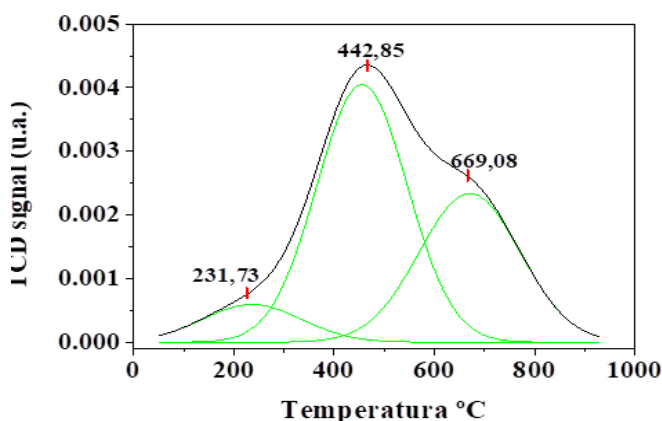


Tabela 3. Quantidade de NH₃ adsorvida do 0,3_CaO-ZrO₂.

Catalisador	NH ₃ adsorvida (mmol.g ⁻¹)				Sítios ácidos (mmol.g ⁻¹ .m ⁻²)
	Fracos	Moderados	Fortes	Totais	
0,3_CaO-ZrO ₂	0,02	0,06	0,09	0,19	6,32 x 10 ⁻³

Pelo perfil de RTP (Figura 5) verifica-se que o CaO na estrutura do ZrO₂ afeta a redutibilidade do Zr⁴⁺ para Zr³⁺. É possível perceber que a temperatura de redução do Zr⁴⁺ está mudando para uma temperatura mais alta. O catalisador 0,3_CaO-ZrO₂ mostra dois picos principais que podem ser atribuídos à redução do Zr⁴⁺ na camada superficial e/ou na subcamada do catalisador. Esses perfis sugerem que o CaO esteja incorporado na rede do ZrO₂ (15).

Figura 5. Análise RTP-NH₃ do catalisador 0,3_CaO-ZrO₂.



Avaliação catalítica: reação de transesterificação

Observa-se na Tabela 3 que o rendimento do biodiesel aumenta à medida que o tempo de reação aumenta. O tempo de reação é um parâmetro importante que influencia no rendimento do biodiesel. No processo de transesterificação, os reagentes são adsorvidos na superfície do catalisador, a transferência de massa aumenta no meio, álcool e óleo (16). Ao atingir o rendimento máximo de biodiesel com 10 h de reação, nenhum aumento significativo no rendimento foi observado com um tempo de reação maior. O aumento subsequente no tempo de reação resulta no consumo contínuo de reagentes que podem promover a reação reversa, diminuindo a taxa de reação com menores rendimentos de biodiesel. O aumento no tempo de reação pode resultar em reações secundárias, como na reação de saponificação (3).

Tabela 3. Rendimento em ésteres metílicos, densidade, viscosidade dos biodieseis obtidos com base nos catalisadores CaO-ZrO₂.

Tempo (h)	Rendimento (%)	Viscosidade 40 °C (mm ² .s ⁻¹)	Densidade (Kg.m ⁻³)
3	61,3	7,27	896,9
5	87,0	4,82	886,7
10	95,2	4,97	888,3
15	69,9	7,97	897,7
20	32,4	14,80	910,8

O padrão EN 3104 estabelecido para viscosidade cinemática à 40 °C é entre 3,5 e 5,0 mm² s⁻¹, e o padrão EN 12185 para a densidade indica a faixa entre 860 e 900 kg m⁻³. Os óleos transesterificados pelo catalisador 0,3_CaO-ZrO₂ apresentou viscosidade dentro do padrão nos tempos de reação de 5 e 10 h. Quanto à densidade, os biodieseis produzidos nos tempos de 3, 5, 10 e 15 h atenderam aos requisitos estabelecidos pelas normas. Embora, as densidades e viscosidades estejam dentro da norma, o rendimento de ésteres ainda é baixo, o que indica uma reação para produção de biodiesel é incompleta devido a reações secundárias (17) (18).

Conclusões

Os difratogramas indicaram a formação da solução sólida, com a presença da fase tetragonal do ZrO₂ e do zirconato de cálcio (CaZrO₃). As propriedades texturais mostraram que a adição do CaO na estrutura do ZrO₂ diminui a área específica da superfície e aumenta o diâmetro de poro. A análise de RTP mostra que a temperatura de redução do Zr⁴⁺ mudou para temperaturas mais altas com a presença de cálcio. O perfil de DTP-NH₃ do catalisador 0,3_CaO - ZrO₂ apresenta sítios ácidos fracos, moderados e fortes. Os testes catalíticos variando o tempo de reação mostraram que o tempo ideal para obter o rendimento máximo de biodiesel é com 10 h de reação à 150 °C, com concentração de catalisador no meio de 15% e razão óleo:álcool 1:20.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado da Paraíba (FAPESQ), ao Programa de Mestrado e Doutorado Acadêmico para Inovação (MAI/DAI), Universidade Federal da Campina Grande (UFCG), ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química (PPGEQ) e ao Laboratório de Caracterização Catálise e Biocombustíveis (LACCBIO).

Referências

1. W. U. Rahman; R. I. A. Khan; S. Ahmad; S. M. Yahya; Z. A. Khan; S. L. Rokhum; G. Halder, *Bioresource Technology Reports*, **2023**, 1-11.
2. C. Chen; L. Cai; L. Zhang; W. Fu; Y. Hong; X. Gao; Y. Jiang; L. Li; X. Yan; G. Wu, *Chemical Engineering Journal*, **2020**, 1-13.
3. D. T. Oyekunle; M. Barasa; E. A. Gendy; S. K. Tiong, *Process Safety and Environmental Protection*, **2023**, 844-867.
4. L. Liu; Z. Wen; G. Cu, *Fuel*, **2015**, 176-182.
5. W. Xie; H. Wang, *Renewable Energy*, **2020**, 1709-1719.
6. S. Dehghani; M. Haghighi. M, *Renewable Energy*, **2020**, 801-812.
7. V. J. Fratello; L. A. Boatner; H. A. Dabkowska, A. Dabkowski; T. Siegrist; K. Wei; C. Gugushev; D. Klimm; M. Brützam; D. G. Schlom; S. Subramanian, *Journal of Crystal Growth*, **2024**, 1-14.
8. N. A. A. Razak; Y. H. Taufiq-Yap; D. Derawi, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2024**, 1-11.
9. I. Fatimah; I. Yanti; T. E. Suharto; S. Sagadevan, *Inorganic Chemistry Communications*, **2022**, 1-15.
10. H. Li; Y. Wang; X. Ma; M. Guo; Y. Li; G. Li; P. Cui; S. Zhou; M. Yu, *Renewable Energy*, **2022**, 970-977.

11. S. Liu; Z. Song; J. Wang; B. Han; Y. Sun, *Vacuum*, **2023**, 1-15.
12. F. Tana; E. Giglio; S. Cometa; A. D'agostino; A. Serafini; F. Variola; N. Bono; R. Chiesa; L. Nardo, *Journal of the European Ceramic Society*, **2020**, 3698-3706.
13. X. Song; Y. Ding; J. Zhang; C. Jiang; Z. Liu; C. Lin; W. Zheng; Y. Zeng, *Journal of Materials Research and Technology*, **2023**, 648-655.
14. I. Ghasemi; M. Haghighi; E. Bekhradinassab; A. Ebrahimi, *Renewable Energy*, **2024**, 1-14.
15. J. D. A. Bellido; J. E. Souza; J. M'peko; E. M. Assaf, *applied catalysis a: general*, **2009**, 215-223.
16. A. Bahadoran; S. Ramakrishna; B. Oryani; L. A. Al-Keridis; H. R. Nodeh; S. Rezaia, *Fuel*, **2022**, 1-7.
17. D. Y. C. Leung; Y. Guo, **2006**, Fuel Processing Technology, **2006**, 883-890.
18. H. Yu; J. Sun; X. Chen; B. Wang; X. Liang; M. Gao; H. Si, *Renewable Energy*, **2023**, 1-12.