

Avaliação comparativa do óxido de cálcio como catalisador na síntese de biodiesel: Influência de massa, tempo reacional, temperatura e tempo de calcinação

Raony Vinícius Santos Fonseca^{1*}, Silvia Fernanda Moya¹, Raphael Soeiro Suppino¹

¹Laboratório de Engenharia de Processos Catalíticos e Biorrefinarias / Departamento de Engenharia de Processos / Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, Brasil.

*r234434@dac.unicamp.br

Resumo/Abstract

RESUMO - O biodiesel tem se destacado como uma alternativa sustentável aos combustíveis fósseis, sendo a catálise heterogênea uma rota promissora na síntese por facilitar a separação e o reuso dos catalisadores. Avaliou-se a atividade catalítica do óxido de cálcio obtido a partir da decomposição térmica do $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ na síntese de biodiesel via transesterificação etanólica. Testes exploratórios foram realizados, variando-se a massa empregada (0,51% ou 1,02% m/m em relação ao óleo de soja), a temperatura de calcinação (550 ou 600 °C), tempo de calcinação (4 ou 6 h) e o tempo reacional (2,5 ou 5 h). O meio reacional foi analisado por cromatografia gasosa. O acréscimo da massa de catalisador promoveu aumento do rendimento de biodiesel de 32,0% para 99,1%. O incremento da temperatura de calcinação de 550 para 600 °C aumentou o rendimento de 25,2% para 97,0%. O aumento no tempo de calcinação de 4 para 6 h não se mostrou relevante. A redução do tempo reacional de 5 para 2,5 h não comprometeu a conversão (97,7%). Os resultados indicam que o CaO derivado de nitrato apresenta performance promissora como catalisador heterogêneo na produção de biodiesel, sobretudo quando calcinado a 600 °C.

Palavras-chave: catalisador heterogêneo, óxido de cálcio, biodiesel, transesterificação, etanol.

ABSTRACT - Biodiesel has stood out as a sustainable alternative to fossil fuels, with heterogeneous catalysis representing a promising route for synthesis by facilitating catalyst separation and reuse. The catalytic activity of calcium oxide obtained from the thermal decomposition of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ was evaluated in the synthesis of biodiesel via ethanol transesterification. Exploratory tests were carried out by varying the catalyst mass (0.51 or 1.02% wt relative to soybean oil), calcination temperature (550 or 600 °C), calcination time (4 or 6 h), and reaction time (2.5 or 5 h). The reaction medium was analyzed by gas chromatography. Increasing the catalyst mass led to an increase in biodiesel yield from 32.0% to 99.1%. Raising the calcination temperature from 550 to 600 °C improved the yield from 25.2 to 97.0%. Increasing the calcination time from 4 to 6 h was not significant. Reducing the reaction time from 5 to 2.5 h did not compromise conversion (97.7%). The results indicate that nitrate-derived CaO shows promising performance as a heterogeneous catalyst in biodiesel production, especially when calcined at 600 °C.

Keywords: heterogeneous catalyst, calcium oxide, biodiesel, transesterification, ethanol.

Introdução

A necessidade de substituir combustíveis fósseis por fontes renováveis tem motivado o desenvolvimento de biocombustíveis como o biodiesel, obtido pela reação de transesterificação entre óleos vegetais e álcoois de cadeia curta, como o metanol ou o etanol, na presença de catalisadores (1, 2).

A transesterificação pode ser conduzida em presença de catalisadores homogêneos ou heterogêneos. Catalisadores homogêneos alcalinos, como KOH e NaOH, apresentam alta atividade, mas dificultam a separação do produto e geram subprodutos indesejáveis em reações paralelas de saponificação (3). Catalisadores heterogêneos, por outro lado, permitem separação mais simples, reuso e menor geração de resíduos, podendo ser considerados mais sustentáveis em processos industriais (4).

O óxido de cálcio (CaO) é um catalisador heterogêneo amplamente estudado devido ao seu baixo custo e disponibilidade, contando ainda com uma alta basicidade. Estudos recentes com catalisadores heterogêneos à base de CaO suportados em *biochar* têm demonstrado alto desempenho, com conversões superiores a 90% sob condições operacionais brandas e tempos viáveis de reação. Esses catalisadores também apresentam boa reusabilidade, embora a lixiviação de Ca^{2+} e o envenenamento por umidade atmosférica e CO_2 ainda sejam limitações observadas. Esses aspectos destacam o potencial do CaO como base sólida para transesterificação, mesmo quando utilizado sem suporte (5).

Através do processo de decomposição térmica, materiais como ossos, conchas e sais podem ser precursores do CaO, entre eles o nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) (6). A decomposição térmica desse sal ocorre em várias etapas, com liberação de água e gases nitrogenados, levando à formação de CaO ativo a partir de 550 °C, com o evento de perda de massa total superior a 75% (7).

Neste trabalho, avalia-se o desempenho catalítico de amostras de CaO obtidas a partir da decomposição térmica do nitrato de cálcio tetraidratado. São comparadas amostras preparadas em diferentes temperaturas de calcinação, massas de catalisador e tempos de reação, utilizando metodologia adaptada presentes na literatura.

Experimental

Foi utilizado o $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99%) como sal precursor, que foi decomposto via calcinação em mufla, a 550 ou 600 °C, sob taxa de aquecimento de 10 °C/min por 4 ou 6 horas. Após 1h de resfriamento dentro da mufla, o CaO obtido era retirado, pesado e adicionado ao frasco que continha o óleo de soja comercial e o etanol (Anidrol, 99,5%), com razão molar óleo:etanol de 1:9. A massa de catalisador utilizada foi 0,51 ou 1,02% em relação à massa de óleo empregada. O procedimento de calcinação foi adaptado da literatura, onde é descrita a ativação térmica de CaO a partir de nitratos (6).

Os testes catalíticos na reação de transesterificação foram conduzidos sob agitação e refluxo, a 70 °C em um agitador magnético (C-MAG HS 7 – IKA), equipado com um controlador de temperatura (ETS-D5 – IKA). A temperatura reacional e a razão molar dos reagentes foram parâmetros fixos para todas as amostras. Essas condições foram adaptadas com base em estudos de transesterificação etanólica com catalisadores de CaO (7, 8).

Os ésteres etílicos e glicerídeos foram quantificados utilizando cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização de chama (Agilent CG-FID 7890A) seguindo as normas ASTM D6584 e EN14105. Os rendimentos de biodiesel foram calculados de acordo com a Equação 1:

$$\text{rendimento (\%)} = \left[\frac{\text{massa de etil ésteres}}{\text{massa de triglicerídeos}} \right] \times 100 \text{ (Equação 1)}$$

As conversões dos triglicerídeos foram obtidas a partir dos cálculos, utilizando a Equação 2:

$$\text{conversão (\%)} = \left[\frac{\text{massa de etil ésteres}}{\sum (\text{massa de tri, di, monoglicerídeos e etil ésteres})} \right] \times 100 \text{ (Equação 2)}$$

A formação de CaO foi observada devido a dois critérios: perda de massa durante a calcinação do $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e a análise por difração de raios X (DRX).

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta a caracterização por DRX do material calcinado.

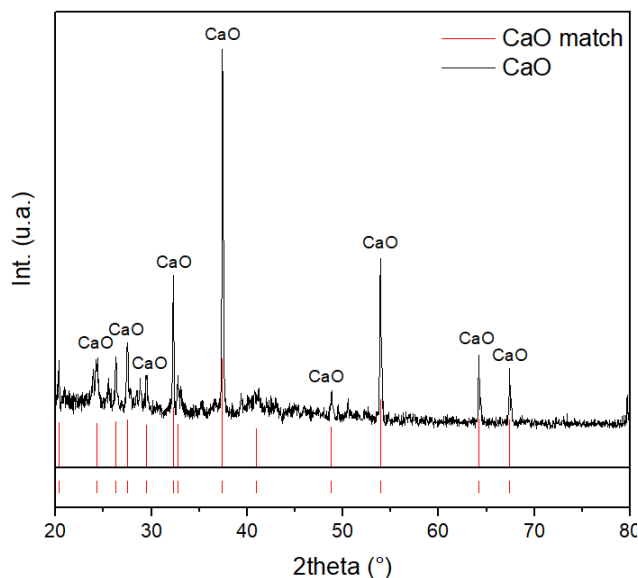


Figura 1. Difratoograma do material calcinado a 600 °C por 4h.

O difratograma obtido revelou picos característicos do CaO cristalino nos ângulos de $2\theta \approx 32,2^\circ, 37,3^\circ, 53,8^\circ, 64,2^\circ$ e $67,4^\circ$. Também foram observados picos de menor intensidade que também são do CaO, em conformidade com o padrão ICDD 00-037-1497. O CaO obtido corresponde à fase cristalina cúbica. A análise gravimétrica dos materiais indicou que houve também a perda de massa, na ordem de grandeza apresentada pela literatura, após o fim do processo de decomposição térmica, confirmando assim a eficácia da calcinação na obtenção da fase ativa do catalisador (7).

Cinco testes catalítico foram conduzidos para avaliação dos seguintes parâmetros sobre o rendimento de biodiesel: massa de catalisador, tempo reacional, temperatura e tempo de calcinação. A Tabela 1 apresenta as condições experimentais utilizadas e os rendimentos obtidos.

Tabela 1. Condições de preparo do CaO.

Amostra	Calcinação (h)	CaO (% m/m)	Tempo reacional (h)
R1	4	0,51	5
R2	4	1,02	5
R3*	6	1,02	5
R4	6	1,02	5
R5	4	1,02	2,5

*R3 passou por calcinação a 550°C e todas as restantes foram a 600°C.

As variações de parâmetros tiveram como propósito a avaliação das condições ótimas dentre os testes estudados. A Tabela 2 apresenta as conversões e os rendimentos obtidos nas reações de transesterificação.

Tabela 2. Conversão e rendimentos das amostras após a reação de transesterificação.

Amostra	Conversão (%)	Rendimento (%)
R1	63,8	32,0
R2	99,4	99,1
R3	71,4	25,2
R4	98,6	97,0
R5	99,0	97,7

R1 e R2 – Influência da massa de catalisador: Na comparação entre as amostras R1 (0,51%) e R2 (1,02%), observou-se um aumento expressivo no rendimento, de 32,0% para 99,1%. Essa comparação sugere que o aumento da quantidade de catalisador promove uma maior disponibilidade de sítios básicos ativos, favorecendo a conversão dos triglicerídeos em ésteres etílicos. A massa de 0,51% provavelmente não foi suficiente para catalisar de forma eficiente todo o volume da mistura reacional, o que pode ter comprometido a taxa de conversão. Tal efeito também é observado na literatura (2, 3).

R3 e R4 – Influência da temperatura de calcinação: Nesse caso, R3 (550 °C, 6 h) gerou rendimento de 25,2%. R4 (600 °C, 6 h) atingiu 97,0%. Esse resultado está de acordo com a literatura, que indica que temperaturas inferiores a 600 °C podem resultar em formação incompleta de CaO, com resíduos de nitrato ou intermediários pouco ativos na transesterificação. A elevação da temperatura favorece a decomposição do precursor e a formação de uma superfície com maior basicidade no catalisador (2, 9, 10). Estudos de TGA mostram que a decomposição total do nitrato só ocorre a partir de 600 °C, o que explica o desempenho inferior de R3 (7). O aumento do tempo de calcinação de 4h para 6h não implicou em melhorias significativas no desempenho

catalítico, sugerindo que 4 h já são suficientes para a formação efetiva do CaO ativo sob as condições utilizadas.

R2 e R5 – Influência do tempo reacional: Para as amostras R2 e R5, com 1,02% de catalisador calcinado a 600 °C, R2 foi conduzida por 5 h (99,1%) e R5 por 2,5 h (97,7%). Tais resultados indicam que a maior parte da conversão ocorre nas primeiras horas de reação, e que tempos reacionais mais curtos podem ser suficientes para alcançar altas conversões, otimizando o processo em termos de tempo e consumo energético.

A Figura 2 exibe os rendimentos obtidos para cada combinação de parâmetros testada, permitindo visualizar de forma comparativa os diferentes cenários.

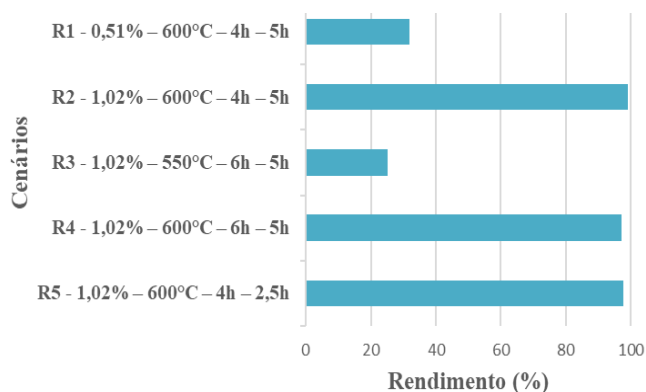


Figura 2. Condições e rendimento dos cenários reacionais.

Observa-se que o cenário com menor rendimento (R1) está associado a uma menor massa de catalisador (0,51%), demonstrando a relevância da carga catalítica na performance da reação. Em contrapartida, os cenários com 1,02% de CaO exibiram rendimentos significativamente superiores, ambos com valores próximos a 99%. Quando o cenário em R3 é analisado, é possível inferir que a calcinação a 550 °C prejudica a atividade catalítica, mesmo diante de um tempo prolongado de decomposição térmica. Já em R5 é demonstrado que é possível manter alta eficiência mesmo com tempo reacional reduzido, sugerindo potencial para otimização do processo.

O cromatograma da amostra R5 é apresentado na Figura 3.

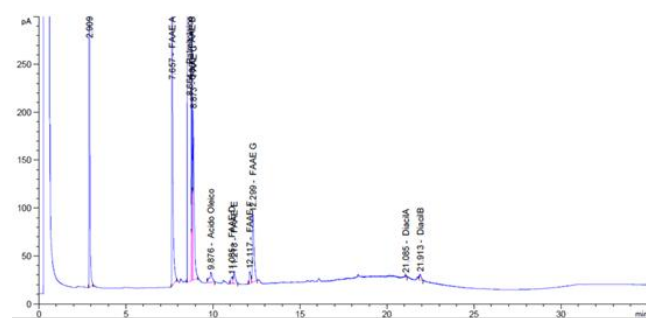


Figura 3. Cromatograma da amostra R5.

O cromatograma obtido revela a predominância de ésteres etílicos com picos definidos e intensidade elevada, característicos de alta conversão do óleo em biodiesel. A baixa intensidade de picos relativos a diglicerídeos evidencia que a reação foi praticamente completa em apenas 2,5 horas. O rendimento obtido (97,7%) demonstra a eficiência catalítica mesmo com tempo reacional reduzido, indicando, em R5, potencial para aplicações com maior viabilidade técnica e eficiência energética.

Conclusões

O CaO obtido por decomposição térmica do $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ demonstrou-se eficiente na catálise heterogênea da transesterificação etanólica de óleo de soja. A massa de catalisador e a temperatura de calcinação influenciaram diretamente a conversão. A redução do tempo reacional foi possível sem perda significativa de rendimento. Entre as condições avaliadas, a amostra R5 exibiu o melhor balanço entre eficiência catalítica e tempo de reação, alcançando rendimento de 97,7% em apenas 2,5 h. Isso indica que a temperatura de calcinação de 600 °C por 4 h, associada a uma carga de 1,02% de catalisador, é suficiente para ativar o CaO e proporcionar reações rápidas e eficazes. A metodologia empregada, baseada em estudos recentes da literatura, se mostrou eficaz para obtenção de biodiesel com alta conversão.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) (Código de Financiamento 001). Ao grupo de pesquisa LOPCA-REF-BIORREF, pelas instalações laboratoriais disponibilizadas para a realização deste trabalho.

Referências

1. A. M. Tayeb; S. M. Farouk; S. M. S. Abdel-Hamid; R. M. Osman, *Chem. Eng. Technol.* **2024**, 47, e2300238.
2. M. Zabeti; W. M. A. W. Daud; M. K. Aroua, *Fuel Process. Technol.* **2009**, 90, 770–777.
3. M. Morshed; K. Ferdous; M. R. Khan; M. A. Islam; M. T. Uddin. *Fuel*, **2011**, 90(8), 2981–2986.
4. M. Kouzu; J. Hidaka, *Fuel* **2008**, 87, 2798–2806.
5. V. M. Melo; G. F. Ferreira; L. V. Fregolente, *Renew. Energy* **2024**, 216, 119214.
6. S. Seesanong; C. Seangarun; B. Boonchom; N. Laohavisuti; W. Boonmee; S. Thompho; P. Rungrojchaipon. *Materials*, **2024**, 17(15), 3875.
7. A. Zhao; B. Xiong; Y. Han; H. Tong, *Thermochim. Acta* **2022**, 714, 179264.
8. P. F. Guebara. Tese de Doutorado. Universidade Estadual Paulista. **2021**.
9. M. L. Granados; M. D. Z. Poves; D. M. Alonso; R. Mariscal; F. C. Galisteo; R. Moreno-Tost; J. Santamaría; J. L. G. Fierro, *Appl. Catal.* **2007**, 73, 317–326.
10. Y. C. Wong; Y. P. Tan; Y. H. Taufiq-Yap; I. Ramli, *Sains Malays.* **2014**, 43(5), 783–790.