



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E
TERRITÓRIO (ILATIT)**

ENGENHARIA QUÍMICA

**CATALISADORES HETEROGÊNEOS NO PROCESSO DE
TRANSESTERIFICAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL: UMA
REVISÃO SISTEMÁTICA**

WILLIAN RUPOLO

Foz do Iguaçu
2022

**CATALISADORES HETEROGÊNEOS NO PROCESSO DE
TRANSESTERIFICAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL: UMA
REVISÃO SISTEMÁTICA**

WILLIAN RUPOLO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof. Dr^a Andreia Cristina Furtado

Foz do Iguaçu
2022

WILLIAN RUPOLO

**CATALISADORES HETEROGÊNEOS NO PROCESSO DE
TRANSESTERIFICAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL: UMA
REVISÃO SISTEMÁTICA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

BANCA EXAMINADORA



Orientadora: Prof.ª. Dr.ª. Andreia Cristina Furtado
UNILA



Prof.ª. Dr.ª Renata Braga Soares
UNILA



Prof.ª. Dr.ª. Caroline Da Costa Silva Goncalves
UNILA

Foz do Iguaçu, 19 de dezembro de 2022.

TERMO DE SUBMISSÃO DE TRABALHOS ACADÊMICOS

Nome completo do autor(a): _____

Curso: _____

| Tipo de Documento | |
|------------------------|--|
| (.....) graduação | (.....) artigo |
| (.....) especialização | (.....) trabalho de conclusão de curso |
| (.....) mestrado | (.....) monografia |
| (.....) doutorado | (.....) dissertação |
| | (.....) tese |
| | (.....) CD/DVD – obras audiovisuais |
| | (.....) _____ |

Título do trabalho acadêmico: _____

Nome do orientador(a): _____

Data da Defesa: ____/____/____

Licença não-exclusiva de Distribuição

O referido autor(a):

a) Declara que o documento entregue é seu trabalho original, e que o detém o direito de conceder os direitos contidos nesta licença. Declara também que a entrega do documento não infringe, tanto quanto lhe é possível saber, os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade.

b) Se o documento entregue contém material do qual não detém os direitos de autor, declara que obteve autorização do detentor dos direitos de autor para conceder à UNILA – Universidade Federal da Integração Latino-Americana os direitos requeridos por esta licença, e que esse material cujos direitos são de terceiros está claramente identificado e reconhecido no texto ou conteúdo do documento entregue.

Se o documento entregue é baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não a Universidade Federal da Integração Latino-Americana, declara que cumpriu quaisquer obrigações exigidas pelo respectivo contrato ou acordo.

Na qualidade de titular dos direitos do conteúdo supracitado, o autor autoriza a Biblioteca Latino-Americana – BIUNILA a disponibilizar a obra, gratuitamente e de acordo com a licença pública *Creative Commons Licença 3.0 Unported*.

Foz do Iguaçu, ____ de _____ de _____.

Assinatura do Responsável

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus pela minha vida, família e amigos e por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades e chegar até aqui.

Agradeço também aos meus pais Celso e Odilene e ao meu irmão Gabriel por sempre me incentivarem, mesmo nos momentos mais difíceis, e por me apoiarem em todas as minhas decisões, sem vocês eu não teria chegado aqui.

Agradeço a minha orientadora e professora Dr^a Andréia Cristina Furtado por todo o auxílio durante o desenvolvimento deste trabalho, mas sobretudo pelo seu profissionalismo e amor pelo que faz.

A todos os professores que me acompanharam durante os anos de graduação, cada um de vocês me ajudou a me tornar a pessoa e profissional que eu sou hoje.

Aos meus amigos Maria, Kenny, Miguel, Gabriela, Letícia Vivian, Hugo, Letícia Lisik, Carlos Daniel, Luís, Adrian, Eduardo, Ghessyca, Karen, Noelia, Yessica e Rafael por estarem ao meu lado durante esses anos, compartilhando os momentos bons e ruins, vocês sempre terão um lugar especial no meu coração.

Agradeço também a Universidade Federal pelo ensino público e de qualidade, mas também pelas experiências únicas de intercâmbio cultural que ela proporciona.

RESUMO

Os catalisadores heterogêneos vêm ganhando espaço nos estudos relacionados a reação de transesterificação para a produção de biodiesel, devido a características como: possibilidade de recuperação e reutilização em novos ciclos reacionais, fácil separação ao final da reação, pode ser projetado para ter maior atividade, seletividade e tempo de vida e por não produzir sabões por neutralização de ácidos graxos livres. Deste modo, este trabalho teve como objetivo realizar uma revisão sistemática de literatura referente aos catalisadores heterogêneos utilizados na reação de transesterificação para a produção de biodiesel e propor um processo reacional a partir da catálise heterogênea baseado nas informações presentes nos artigos estudados. A seleção dos artigos relacionados a produção de biodiesel com a utilização de catalisadores heterogêneos foi realizada a partir da busca em plataformas digitais, como Science direct, Scielo, Google Acadêmico e CAPES. Posteriormente foram aplicados filtros para limitar os artigos a serem analisados, sendo eles: Ser open access e possuírem data de publicação entre 2017 e 2022, abordar o processo de transesterificação, contendo dados de rendimento/conversão e serem revisados por pares. A partir da análise dos artigos selecionados, quanto ao tipo de catalisador, rendimento e reutilização em ciclos reacionais posteriores, o catalisador que apresentou os melhores resultados foi selecionado para o desenvolvimento da proposta de um processo reacional a nível industrial. Dos cinco artigos analisados foi possível observar, quanto ao rendimento em apenas um ciclo reacional, que o catalisador RS-SO₃H apresentou o menor rendimento (90,38%) e a dolomita DCC800 apresentou o melhor rendimento, este fato pode ser explicado pela área superficial dos catalisadores, pois o DCC800 apresenta uma área superficial elevada (507 m² g⁻¹) quando comparado ao catalisador RS – SO₃H (39,11 m² g⁻¹). Em relação a análise quanto a reutilização do catalisador foi possível observar que os catalisadores DCC800 e RS – SO₃H apresentaram os melhores resultados, podendo ser reutilizado em 8 ciclos reacionais consecutivos, com uma variação de rendimento baixa, de 98,92% no primeiro ciclo para 94,99% no último ciclo para o catalisador DCC800 e de 90,37 no primeiro ciclo para 88,56% para o catalisador RS – SO₃H. Por fim, a partir dos resultados obtidos, o catalisador DCC800 foi selecionado para o desenvolvimento da proposta do processo produção do biodiesel a partir da reação de transesterificação utilizando catálise heterogênea, sendo este sistema composto pelas seguintes etapas: transporte dos reagentes até o reator, etapa reacional (reator batelada) e a recuperação do catalisador pelo processo de centrifugação. Portanto, a partir da análise dos artigos e dos resultados obtidos foi possível evidenciar a aplicabilidade dos catalisadores heterogêneos para a produção do biodiesel, pois estes apresentam ótimos resultados em relação ao rendimento e a reutilização dos mesmo em ciclos reacionais consecutivos, o que pode trazer vantagens econômicas ao processo.

Palavras-chave: Catalisadores heterogêneos; biodiesel; transesterificação; revisão de literatura.

ABSTRACT

The heterogeneous catalysts have been gaining space in studies related to transesterification reaction for the production of biodiesel, due to characteristics such as: possibility of recovery and reuse in new reaction cycles, easy separation at the end of the reaction, can be designed to have greater activity, selectivity and lifetime and for not producing soaps by neutralization of free fatty acids. Thus, this work aimed to perform a systematic review of literature related to heterogeneous catalysts used in transesterification reaction for biodiesel production and propose a reaction process from heterogeneous catalysis based on the information present in the studied articles. The selection of articles related to biodiesel production using heterogeneous catalysts was performed from the search in digital platforms such as Science direct, Scielo, Google Academic and CAPES. Subsequently, filters were applied to limit the articles to be analyzed: Being open access and having a publication date between 2017 and 2022, addressing the transesterification process, containing yield/conversion data, and being peer-reviewed. From the analysis of the selected articles, regarding the type of catalyst, yield and reuse in subsequent reaction cycles, the catalyst that presented the best results was selected for the development of a proposed reaction process at the industrial level. From the five articles analyzed it was possible to observe, as to the yield in only one reaction cycle, that the catalyst RS-SO₃H presented the lowest yield (90.38%) and the dolomite DCC800 presented the best yield. This fact can be explained by the surface area of the catalysts, since DCC800 presents a high surface area (507 m² g⁻¹) when compared to the catalyst RS - SO₃H (39.11 m² g⁻¹). In relation to the analysis regarding the reuse of the catalyst it was possible to observe that the catalysts DCC800 and RS - SO₃H presented the best results, being able to be reused in 8 consecutive reaction cycles, with a low yield variation, from 98.92% in the first cycle to 94.99% in the last cycle for the catalyst DCC800 and from 90.37 in the first cycle to 88.56% for the catalyst RS - SO₃H. Finally, based on the results obtained, the catalyst DCC800 was selected for the development of the proposed biodiesel production process from the transesterification reaction using heterogeneous catalysis, and this system consists of the following steps: transport of reactants to the reactor, reaction step (batch reactor) and recovery of the catalyst by the centrifugation process. Therefore, from the analysis of the articles and the results obtained, it was possible to evidence the applicability of heterogeneous catalysts for the production of biodiesel, because they present excellent results in relation to yield and the reuse of the same in consecutive reaction cycles, which can bring economic advantages to the process.

Key words: Heterogeneous catalysts; biodiesel; transesterification; literature review.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| FIGURA 1: Reação de transesterificação para a produção de biodiesel | 18 |
| FIGURA 2: Mecanismo de transesterificação por catálise ácida. | 19 |
| FIGURA 3: Efeito do catalisador na velocidade da reação | 20 |
| FIGURA 4: Propriedade de troca iônica pela estrutura das zeólitas | 24 |
| FIGURA 5: Processo de produção do catalisador RS – SO ₃ H | 29 |
| FIGURA 6: Estrutura do catalisador RS – SO ₃ H..... | 29 |
| FIGURA 7: Estrutura de uma zeólita do tipo Sodalita | 31 |
| FIGURA 8: Diagrama do processo de produção de biodiesel utilizando o catalisador DCC800 | 40 |

LISTA DE GRÁFICOS

| | |
|--|----|
| Gráfico 1: Quantidade de biodiesel produzida (milhões de m ³) por região | 15 |
| Gráfico 2: Produção de biodiesel (milhões de m ³) entre 2017 e 2021 | 16 |
| Gráfico 3: Rendimento por ciclo reacional para o catalisador DCC800 | 34 |
| Gráfico 4: Rendimento por ciclo reacional para o catalisador RS – SO ₃ H | 35 |
| Gráfico 5: Rendimento por ciclo reacional para a Sodalita enriquecida com íons K ⁺ e NA ⁺ | 35 |
| Gráfico 6: Rendimento por ciclo reacional para a zeólita 2D (NA/ITQ-2) | 36 |
| Gráfico 7: Rendimento por ciclo reacional para o catalisador CaO..... | 37 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Porcentagem do biodiesel adicionado ao diesel com o passar dos anos. | 16 |
| Tabela 2: Número de unidades produtoras de biodiesel por estado..... | 17 |
| Tabela 3: Quantidade de artigos por plataforma após a aplicação dos critérios de seleção..... | 26 |
| Tabela 4: Artigos selecionados para o presente trabalho..... | 27 |
| Tabela 5: Sistema de classificação para a variável rendimento..... | 28 |
| Tabela 6: Características dos catalisadores..... | 32 |
| Tabela 7: Rendimento dos catalisadores analisados..... | 33 |
| Tabela 8: Rendimento dos catalisadores DCC800 e RS – SO ₃ H por ciclo reacional | 38 |

Sumário

| | |
|---|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 11 |
| 2 OBJETIVO..... | 12 |
| 3 REFERENCIAL TEÓRICO | 13 |
| 3.1 BIOCOMBUSTÍVEIS..... | 13 |
| 3.1.1 <i>BIODIESEL</i> | 13 |
| 3.1.1.1 BIODISEL NA MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA..... | 14 |
| 3.2 TRANSESTERIFICAÇÃO..... | 17 |
| 3.3 CATALISADORES..... | 20 |
| 3.3.1 <i>CATALISADORES HOMOGÊNEOS</i> | 21 |
| 3.3.2 <i>CATALISADORES ENZIMÁTICOS</i> | 22 |
| 3.3.3 <i>CATALISADORES HETEROGÊNEOS</i> | 22 |
| 3.3.3.1 ZEÓLITAS..... | 23 |
| 4 METODOLOGIA..... | 25 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 29 |
| 5.1 CLASSIFICAÇÃO DOS CATALISADORES..... | 29 |
| 5.2 ANÁLISE DO RENDIMENTO NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO..... | 32 |
| 5.3 ANÁLISE DA REUTILIZAÇÃO DOS CATALISADORES..... | 33 |
| 5.4 PROPOSTA DE UM PROCESSO REACIONAL UTILIZANDO A CATÁLISE HETEROGÊNEA..... | 38 |
| 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS | 42 |
| 7 REFERÊNCIAS | 43 |

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, com a crescente discussão relacionada a energias sustentáveis e a necessidade de substituição dos combustíveis fósseis, os estudos que visam entender e melhorar o processo de produção dos biocombustíveis se tornam necessários, pois a diminuição da dependência de combustíveis fósseis traz benefícios, como redução na emissão de gases do efeito estufa (MATA et al., 2012), além de serem uma alternativa para suprir a demanda energética e agregar valor aos produtos agrícolas (ECKERT, 2016).

A produção de biocombustíveis é uma alternativa energética capaz de reduzir a emissão de gases tóxicos e a dependência de combustíveis derivados do petróleo (NOOR et al., 2018). Analisando aspectos de mercado, tem-se que a produção de biocombustíveis se concentra principalmente nos EUA, Brasil e União Europeia (ECKERT, 2016). Sendo que o Brasil possui capacidade para ser o líder na produção de biocombustíveis, podendo, futuramente, substituir 60% da demanda mundial de óleo diesel. De acordo com EPE (2020), em 2021 a frota brasileira de veículos do tipo flex era de aproximadamente 31 milhões de veículos (77,5% da frota), sendo que em 2030 este valor passará para aproximadamente 43 milhões de veículos flex, o que representará aproximadamente 82,7% da frota de veículos leves no país.

O etanol e o biodiesel representam os principais tipos de biocombustíveis produzidos, sendo o biodiesel produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais (ANP, 2020). Segundo a MP 214, Lei do Petróleo, 1997, o biodiesel pode ser definido como “combustível renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais, que possam substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil”. No Brasil, espécies oleaginosas como soja, mamona, girassol e milho apresentam potencial para a produção de biodiesel (DANTAS, 2006).

Um dos fatores que influenciam diretamente o custo e a eficiência do processo de transesterificação para a produção do biodiesel é o tipo e a quantidade de catalisador utilizado. Devido a este fator vários catalisadores vêm sendo estudados para esta finalidade (ULLAH et al., 2015).

Sendo assim, este trabalho tem como objetivo realizar uma revisão sistemática de literatura referente aos catalisadores heterogêneos utilizados no processo de produção de biodiesel e proposição de um processo reacional de catálise heterogênea baseado nas informações presentes nos artigos estudados.

2 OBJETIVO

Realizar um levantamento de artigos sobre a produção do biodiesel pelo processo de transesterificação analisando os catalisadores heterogêneos utilizados na reação.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Fazer uma busca na literatura por artigos que apresentem dados referentes ao processo de produção do biodiesel pela reação de transesterificação.
- Analisar os catalisadores quanto ao rendimento do processo de transesterificação, reutilização em ciclos reacionais consecutivos e aplicabilidade em escala industrial
- Propor um processo reacional de catálise heterogênea a partir das informações presentes nos artigos estudados.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 BIOCOMBUSTÍVEIS

De acordo com ANP (2020) os biocombustíveis são derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia.

3.1.1 BIODIESEL

De acordo com BRASIL (2004), o biodiesel é definido como “combustível para motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil”.

Comparado aos combustíveis de origem fóssil, pode-se destacar algumas vantagens do biodiesel, como o fato de que o biodiesel possui características, como a densidade, semelhantes ao diesel tornando seu uso facilitado, seja puro ou com mistura, não necessitando desenvolvimento de novos motores, sendo assim, capaz de atender as frotas de veículos a diesel já existentes, tornando essa uma vantagem comercial deste combustível (SIQUEIRA, 2019).

Em relação ao caráter ambiental, a diminuição da emissão de poluentes favorece a utilização do biodiesel em relação ao diesel proveniente de combustíveis fósseis, pois sua queima diminui em 70% a emissão de hidrocarbonetos, em 80% de CO₂ e em 50% a emissão de material particulado, além de ser também responsável pela redução da emissão de SO₂ (GOMES, 2009). Análises do ciclo de vida (ACV) realizadas pelo Departamento de Energia dos EUA demonstraram que o biodiesel emite um volume de CO₂ 78,5% menor do que o volume gerado pela combustão do óleo diesel de origem fóssil (NGUYEN, 2012).

Outro ponto importante de se destacar em relação ao biodiesel é a sua biodegradabilidade (característica de algumas substâncias químicas poderem ser usadas como substratos por microrganismos, sendo estas substâncias empregadas para produção de energia e criação de outras substâncias como aminoácidos, novos tecidos e novos organismos) (SOUZA, 2018). Este fator é considerado um processo crucial na diminuição natural dos contaminantes, pois é responsável pela redução do volume destes

contaminantes e pela transformação destes em produtos não tóxicos, trazendo assim benefícios ambientais e a saúde da população (PETERSON & MÜLLER, 2006).

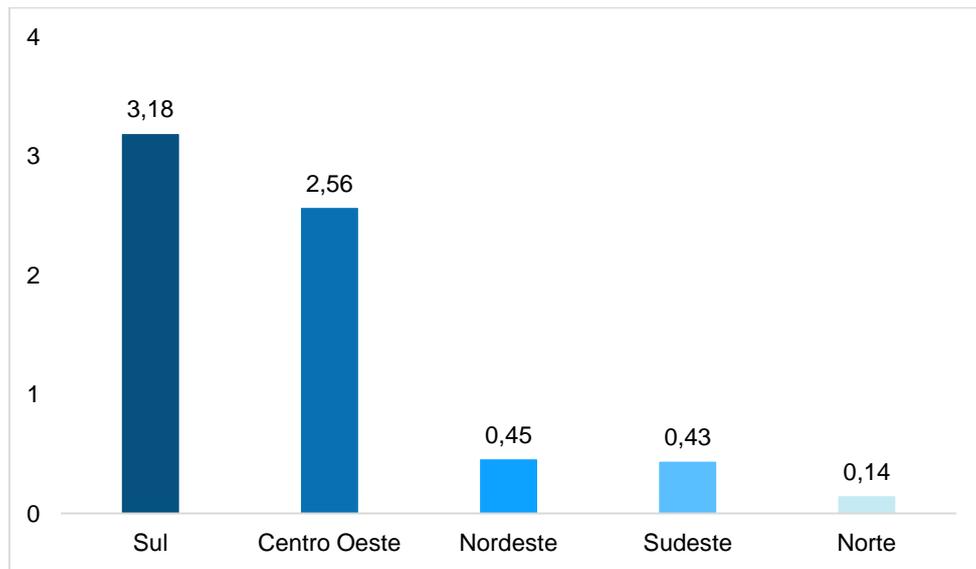
A biodegradabilidade do biodiesel ocorre devido a sua estrutura molecular na forma de éster com dois átomos de oxigênio ligados a dois radicais orgânicos que o torna biologicamente disponível e mais susceptível ao ataque enzimático, processo responsável por transformá-lo em um substrato de crescimento (PETERSON & MÜLLER, 2006).

Porém, a utilização do biodiesel também apresenta algumas desvantagens, sendo a principal delas: a competição com a produção de alimentos devido a utilização de óleos vegetais comestíveis e de origem vegetal principalmente em relação a biodiesel de primeira geração (SINGH et. al, 2019).

Além da competição com a produção de alimento a utilização destes óleos gera um aumento no custo de produção principalmente devido ao uso de óleos comestíveis e de origem vegetal, já que estas matérias-primas possuem valor de mercado superior ao dos combustíveis fósseis, gerando assim um empasse, pois, as indústrias extratoras necessitam abastecer o setor energético e alimentício, encarecendo assim essa matéria prima (NGUYEN et al., 2012). Outras desvantagens são: pequeno aumento na emissão de gases Nox, menor estabilidade oxidativa (RAMOS et. al, 2019),

3.1.1.1 BIODISEL NA MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA

De acordo com a ANP (2022) a produção de biodiesel se concentra majoritariamente nas regiões Sul e Centro-Oeste, como pode ser visto no gráfico 1.

Gráfico 1: Quantidade de biodiesel produzida (milhões de m³) por região

Fonte: ANP, 2022

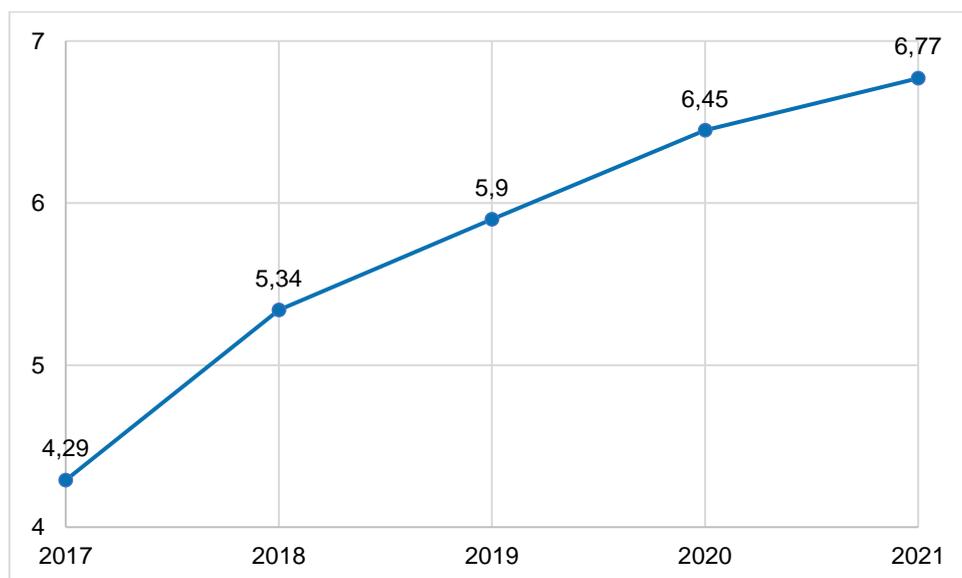
De acordo com ANP (2022), a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, como mistura ao diesel fóssil, teve início em 2004, de maneira experimental, posteriormente, entre 2005 e 2007 a comercialização do biodiesel misturado ao diesel, no teor de 2%, passou a ser voluntária. No entanto, no ano de 2005, com a Lei nº 11.097/2005 tornou-se obrigatório a introdução do biodiesel na matriz energética nacional. Posteriormente, no ano de 2008, entrou em vigor a obrigatoriedade da adição de um teor mínimo de biodiesel de 2% (B2) ao diesel comercializado no país. Com o passar dos anos, esse percentual cresceu, chegando no ano de 2020 a uma porcentagem de 12%, conforme pode ser visto na tabela 1.

Tabela 1: Porcentagem do biodiesel adicionado ao diesel com o passar dos anos.

| Data | Porcentagem biodiesel adicionada ao diesel |
|---------------|---|
| Janeiro/2008 | 2% |
| Julho/2008 | 3% |
| Julho/2009 | 4% |
| Janeiro/2010 | 5% |
| Agosto/2014 | 6% |
| Novembro/2014 | 7% |
| Março/2017 | 8% |
| Março/2018 | 10% |
| Março/2019 | 11% |
| Março/2020 | 12% |

Fonte: ANP, 2022.

A inserção do biodiesel em caráter obrigatório fez com que a produção tivesse um aumento de maneira gradativa. Entre 2017 (obrigatoriedade de 8%) e 2020 (obrigatoriedade de 12%) a produção brasileira de biodiesel teve um salto de aproximadamente 66,5% (Gráfico 2). Em 2022, 57 indústrias produtoras de biodiesel estavam presentes em 15 estados brasileiros, conforme pode ser visto na tabela 2.

Gráfico 2: produção de biodiesel (milhões de m³) entre 2017 e 2021

Fonte: Adaptado de ANP, 2022

Tabela 2: Número de unidades produtoras de biodiesel por estado

| Estado | Nº de unidades produtoras |
|--------------------|----------------------------------|
| Mato Grosso | 17 |
| Rio Grande do Sul | 9 |
| Goiás | 9 |
| São Paulo | 3 |
| Bahia | 3 |
| Santa Catarina | 2 |
| Rondônia | 2 |
| Rio de Janeiro | 2 |
| Paraná | 2 |
| Pará | 2 |
| Mato Grosso do Sul | 2 |
| Tocantins | 1 |
| Piauí | 1 |
| Minas Gerais | 1 |
| Ceará | 1 |

Fonte: Adaptado de ANP, 2022

3.2 TRANSESTERIFICAÇÃO

A transesterificação tem uma grande importância para as indústrias produtoras de biodiesel, pois o produto gerado apresenta características físico-químicas, como a viscosidade cinemática, semelhantes ao óleo diesel (KNOTHE et al., 2010). Este processo se baseia na reação entre um óleo vegetal e um álcool de cadeia curta (geralmente metanol ou etanol) na presença de um catalisador, tendo como produto uma mistura de ésteres (biodiesel) e glicerol (STOSSBERG, 2018) como pode ser visto na reação da figura 1.

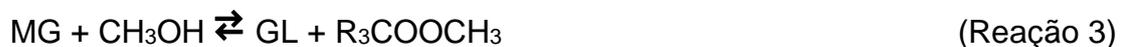
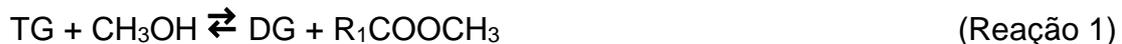
Figura 1: Reação de transesterificação para a produção de biodiesel



Fonte: GAMBA, 2019

De acordo com Knothe & Gerpen (2005), a reação de transesterificação é considerada uma reação reversível, porém quando esta ocorre em meios alcalino a reação reversa não ocorre ou pode ser desconsiderada para fins de análise do processo, pois, como o glicerol é imiscível em biodiesel ocorre uma separação de fases.

A transesterificação é composta por três etapas reversíveis. Na primeira etapa, a reação entre o triglicerídeo (TG) e o álcool resulta em uma molécula de diglicerídeo (DG) e éster (R_1COOR) (Reação 1). Posteriormente, ocorre a reação entre o DG e o álcool, produzindo uma molécula de monoglicerídeo (MG) e outra de éster (R_2COOR) (Reação 2). E por fim, tem-se a formação do glicerol (GL) e do éster proveniente da última cadeia carbônica disponível (R_3COOR) (Reação 3). A mistura de ésteres (RCOOCH_3) formada nesta sequência de reações é conhecida como biodiesel (SANTANA, 2008).

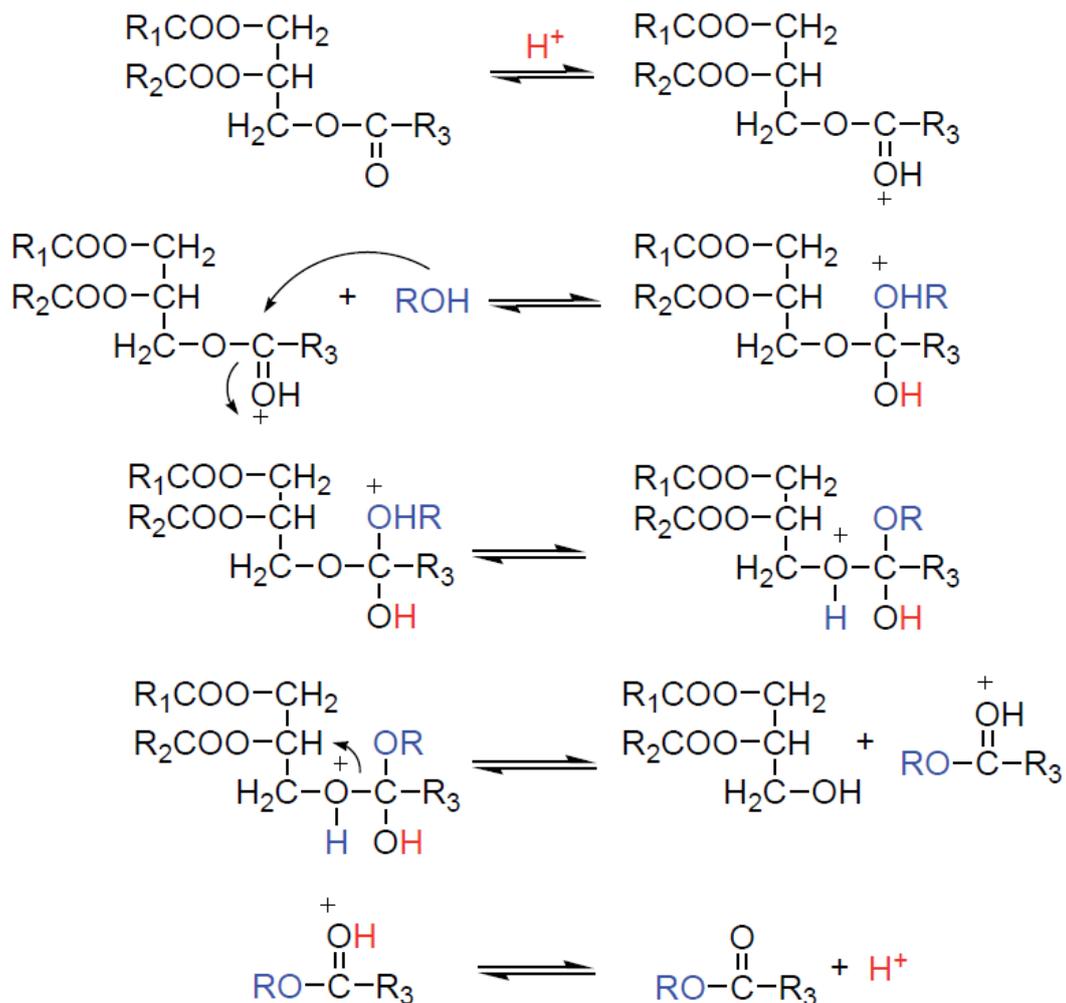


A reação de transesterificação na presença de um catalisador básico, se inicia com a reação da base (geralmente KOH ou NaOH) com álcool (geralmente metanol ou etanol), formando um alcóxido e água. Em seguida temos o ataque nucleófilo ao carbono carbonílico do triacilglicerídeo (eletrófilo) formando um intermediário tetraédrico e a partir do rearranjo deste intermediário teremos a formação de uma molécula de monoéster graxo e a base conjugada de um diacilglicerídeo que após ser protonada formará uma molécula de diacilglicerídeo. Estas reações se repetem de forma que o diacilglicerídeo formado também

é atacado pelo nucleófilo, dando origem a segunda molécula de monoéster graxo e uma molécula monoacilglicerídeo que, reagirá novamente através do mesmo mecanismo, resultando na terceira molécula de monoéster graxo e uma molécula de glicerol (RAMOS et. al, 2016).

No mecanismo do processo de transesterificação utilizando catalisadores homogêneos ácidos (Figura 2), inicialmente o catalisador promove a protonação do oxigênio presente no grupo carbonila da molécula de triglicerídeo, aumentando assim a eletrofilicidade do carbono adjacente tornando-o mais suscetível ao ataque nucleofílico, resultando assim na formação de uma molécula de éster (diglicerídeo). Esta etapa descrita anteriormente é realizada outras duas vezes, resultando assim na formação final de uma molécula glicerínica e três moléculas de éster (LAM et al., 2010).

Figura 2: Mecanismo de transesterificação por catálise ácida

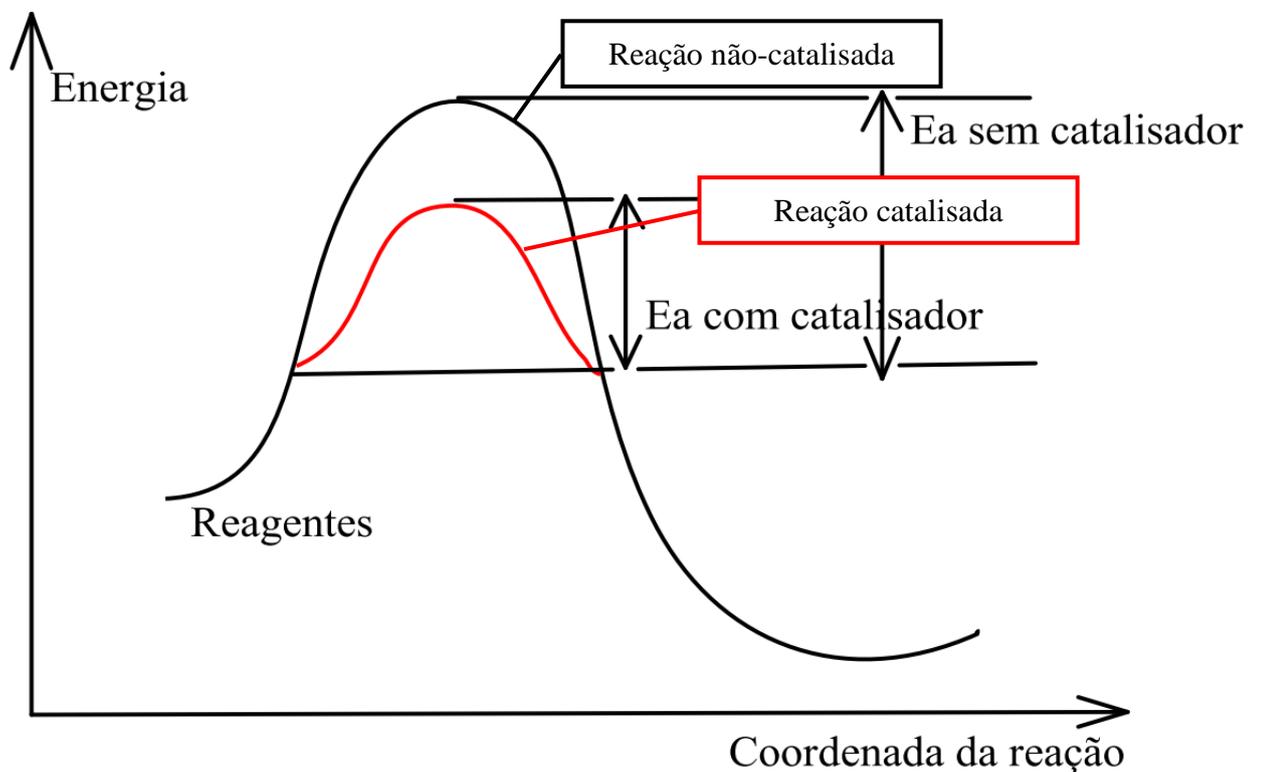


Fonte: Costa, 2011.

3.3 CATALISADORES

O catalisador pode ser definido como uma substância química responsável pelo aumento da velocidade de uma reação, sem sofrer alteração química permanente, nem alteração em quantidade, permanecendo inalterado ao final do processo reacional (CARDOSO et al., 2020), sendo que o aumento da velocidade da reação ocorre devido a redução da energia de ativação pelo catalisador (Figura 3), mostrando um caminho alternativo e conduzindo o processo reacional por uma rota energeticamente mais favorável (SOARES, 2017).

Figura 3: Efeito do catalisador na velocidade da reação



Fonte: DIAS et. al, 2012.

Os catalisadores utilizados no processo de produção do biodiesel podem ser divididos em três grupos: catalisadores heterogêneos, quando o catalisador e os reagentes estão em fases distintas, sendo que geralmente o catalisador é um sólido e os reagentes líquidos ou gasosos (FOGLER, 2020), catalisadores homogêneos, quando o catalisador e produtos estão na mesma fase, e catalisadores enzimáticos que podem ser considerados um caso especial de catálise heterogênea, sendo as reações catalisadas por proteínas e

enzimas (SHINE, 2022).

3.3.1 CATALISADORES HOMOGÊNEOS

A catálise homogênea, atualmente, é a rota mais utilizada para o processo de produção do biodiesel, sendo está dividida em catalisadores alcalinos e ácidos. Segundo PALM (2022), os catalisadores homogêneos alcalinos apresentam uma velocidade de reação cerca de 4000 vezes maior quando comparada com os catalisadores homogêneos ácidos (CHANGMAI et. al, 2020).

Em relação aos catalisadores alcalinos, os mais utilizados são o hidróxido de sódio e hidróxido de potássio, com a reação ocorrendo em pressão atmosférica (STOJKOVIĆ et al., 2014). Também se utiliza excesso de álcool, usualmente 6:1 para que seja possível atingir maiores conversões e para garantir uma melhor separação do glicerol/biodiesel (RAMOS et al., 2011). Por apresentar altos rendimentos em um curto tempo de reação, em relação aos processos utilizando outros catalisadores, a reação de transesterificação na presença de um catalisador homogêneo alcalino se tornou a rota mais utilizada pelas indústrias para a produção do biodiesel (KNOTHE & GERPEN, 2005).

A grande desvantagem em relação a utilização de catalisadores homogêneos alcalinos se deve ao fato de que estes possuem uma forte intolerância à presença de ácidos graxos livres e água no meio reacional (STOJKOVIĆ et al., 2014). Para que o processo reacional ocorra de maneira satisfatória, a matéria-prima utilizada necessita de uma concentração de Ácidos Graxos Livres (FFA) e ausência de água, pois a presença destes no meio reacional causará o processo conhecido como saponificação gerando uma perda de rendimento, devido a reação dos FFA com o catalisador, e perda de qualidade do biodiesel, devido a formação de emulsões que dificultam o processo de purificação do biodiesel (ROVERE et. al, 2020).

Em relação à catálise homogênea ácida, o principal catalisador utilizado é o ácido sulfúrico. A principal vantagem em relação ao processo utilizando catalisadores alcalinos é a tolerância aos ácidos graxos livres, diminuindo assim as reações de saponificação. Por conta disso, permite a utilização de óleos vegetais residuais e com elevado índice de acidez (ATHAR & ZAIDI, 2020).

As principais desvantagens da utilização de catalisadores ácidos são: riscos de corrosão e contaminação, dificultando assim aplicações em nível industrial, necessidade de

uma razão molar álcool:óleo maior (entre 30:1 e 50:1), além do problema relacionado a cinética de reação, que faz com que a reação ocorra de maneira mais lenta (SU & GUO, 2014).

3.3.2 CATALISADORES ENZIMÁTICOS

Em relação aos catalisadores enzimáticos, temos que as lipases vem ganhando espaço nos estudos referentes a produção de biodiesel pela rota catalítica enzimática, devido ao seu baixo custo quando comparado a outras enzimas e pela capacidade de catalisar reações de transesterificação dos triglicerídeos em condições mais amenas (SEMWAL et al., 2011).

A grande vantagem da utilização destes catalisadores é a facilidade de separação ao final da etapa reacional, possibilidade de reações em condições de temperatura e pH mais baixos, diminuição de rejeitos industriais. Porém, estes também apresentam desvantagens como: custo de aquisição alto, baixa taxa reacional, desativação enzimática com pequenas variações de temperatura e pH (LAM et al., 2010).

3.3.3 CATALISADORES HETEROGÊNEOS

Os catalisadores heterogêneos vêm ganhando espaço nos estudos relacionados à produção de biodiesel principalmente pelo fato de que estes podem ser recuperados e reutilizados para novos ciclos reacionais (SANTOS, 2016).

Os catalisadores heterogêneos podem ser classificados em suportados ou mássicos. Os catalisadores suportados são formados por um suporte e uma fase ativa. O suporte tem como objetivo “suportar” o catalisador impedindo que a fase ativa seja transferida e solubilizada na fase líquida da reação (CORDEIRO et al., 2011). Por outro lado, os catalisadores mássicos são formados essencialmente pelo composto que irá agir como catalisador (fase ativa) no processo reacional (FERREIRA et. al, 2021)

As principais vantagens do uso de catalisadores heterogêneos são: menor potencial corrosivo, apresentam menos problemas na eliminação, fácil separação ao final da reação, pode ser projetado para ter maior atividade, seletividade e tempo de vida (CORDEIRO et al., 2011).

Para o processo de produção do biodiesel os catalisadores mais estudados são aqueles que possuem sítios ácidos e/ou básicos de Lewis que se relacionam com a

natureza dos óxidos e grau de hidratação superficial, sendo que os catalisadores com sítios básicos são mais eficazes no processo de transesterificação (SILVA et al., 2015).

Outro fator importante de se destacar em relação a utilização deste tipo de catalisadores, é que ele não produz sabões por neutralização de ácidos graxos livres, diferentemente dos catalisadores homogêneos alcalinos (SHIBASAKI-KITAKAWA et al., 2006).

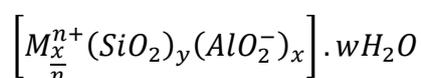
Os catalisadores heterogêneos podem ser classificados em diferentes grupos, sendo os principais: óxidos metálicos, zeólitas, argilas, bases orgânicas, complexos metálicos, sais inorgânicos, resinas de troca iônica (PIMENTEL, 2015).

3.3.3.1 ZEÓLITAS

As zeólitas possuem grande destaque nos estudos referentes à utilização de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel (CARDOSO et al., 2020). De acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) estes catalisadores podem ser definidos como qualquer estrutura tridimensional formada por tetraedros, contendo Si ou Al, coordenados entre si por átomo de oxigênio (BAERLOCHER et al., 2007).

Uma das grandes vantagens que tornam as zeólitas catalisadores destaque na produção de biodiesel por via heterogênea é o fato de que este material apresenta alta área superficial, alta propriedade de adsorção (DIAS & DIAS, 2004), forte acidez de Brønsted dos sítios da ligação Si-(OH)-Al (COSTA, 2011).

De acordo com Loiola (2006) a célula unitária das zeólitas é formada pela seguinte estrutura:



Sendo:

M: cátion do metal alcalino ou alcalino terroso.

n: valência do cátion de compensação

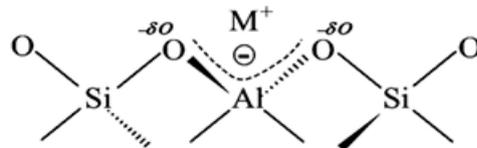
x + y: o número de tetraedros por célula unitária

w: número de moléculas de água por célula unitária.

É possível verificar uma correlação entre a quantidade de cátions e a quantidade de átomos de alumínio, isto ocorre devido à carga negativa da estrutura resultante da substituição isomórfica de átomos de silício por átomos de alumínio em coordenação

tetraédrica (Figura 4), a carga negativa formada no processo de substituição é compensada pelos cátions presentes no interior das cavidades e canais da zeólita (DYER, 2007).

Figura 4: Propriedade de troca iônica pela estrutura das zeólitas



Fonte: MARTINS & CARDOSO, 2006.

Estes cátions presentes no interior das zeólitas se unem a elas através de forças eletrostáticas fracas, devido a este fator, quando a zeólita está presente em uma solução é possível que estes cátions sejam trocados com os cátions presentes nas soluções, fazendo com que as zeólitas possuam uma alta capacidade de troca catiônica (DYER, 2007).

4 METODOLOGIA

Este trabalho se trata de uma revisão sistemática sobre os catalisadores heterogêneos utilizados no processo de transesterificação para a produção de biodiesel. Posteriormente, a partir da análise dos artigos selecionados, será proposto um sistema reacional para a produção do biodiesel utilizando catálise heterogênea.

Primeiramente, foi realizado uma busca por artigos em português, inglês ou espanhol, nas plataformas Science direct, Scielo, Google Acadêmico e CAPES relacionados ao processo de transesterificação para a produção de biodiesel.

Para a busca utilizou-se operadores booleanos para determinar quais palavras ou expressões os artigos deveriam apresentar e algumas condições, sendo estas descritas a seguir:

- Estrutura de pesquisa para as plataformas Science direct, Scielo e CAPES: Biodiesel AND "heterogeneous catalyst" AND transesterification AND NOT (esterification OR review)
- Estrutura de pesquisa para a plataforma Google Acadêmico: allintitle: Biodiesel transesterification "heterogeneous catalyst" - review - esterification
- Ser open access e possuírem data de publicação entre 2017 e 2022.
- Os artigos deverão abordar o processo de transesterificação, contendo dados de rendimento/conversão.
- As revistas deverão ser revisadas por pares.

Na pesquisa foram obtidos 270 artigos, sendo que após a aplicação das condições anteriormente descritas 20 artigos satisfizeram os critérios elencados, conforme pode ser visto na tabela 3.

Tabela 3: Quantidade de artigos por plataforma após a aplicação dos critérios de seleção

| | Scielo | Science Direct | Google Acadêmico | CAPES |
|---|---------------|---------------------------|-----------------------------|--------------|
| Artigos open acess (2017 - 2022) | 4 | 42 | 42 | 182 |
| Artigos disponíveis para leitura | 3 | 42 | 21 | 138 |
| Artigos revisados por pares, com dados de rendimento do processo de transesterificação | 0 | 5 | 1 | 14 |

Fonte: O Autor, 2022.

Na etapa seguinte, foi realizado uma verificação individual dos 20 artigos satisfizeram os critérios elencados e foram selecionados os que apresentavam dados referentes ao rendimento obtido nos ciclos reacionais em que o catalisador foi reutilizado. Assim, os 5 artigos selecionados para este trabalho estão descritos na tabela 4.

Tabela 4: Artigos selecionados para o presente trabalho

| Autores, Ano de publicação e Revista | Título | Catalisador |
|--|---|--|
| MOHAMED et al., 2019, Egyptian Journal of Petroleum | High operative heterogeneous catalyst in biodiesel production from waste cooking oil | RS – SO ₃ H (Sulfonatos aromáticos policíclicos) |
| ABUKHADRA et al., 2021, Materials Research Express | Sustainable conversion of waste corn oil into biofuel over different forms of synthetic muscovite-based K ⁺ /Na ⁺ sodalite as basic catalysts; characterization and mechanism | Sodalita enriquecida com íons K ⁺ e Na ⁺ |
| TRISUPAKITTI et al., 2018. Brazilian Journal of Chemical Engineering | Golden apple cherry snail shell as catalyst for heterogeneous transesterification of biodiesel | CaO |
| AJALA et al., 2019. Brazilian Journal of Chemical Engineering | Synthesis of solid catalyst from dolomite for biodiesel production using palm kernel oil in an optimization process by definitive screening design | Dolomita DCC800 |
| PANG et al., 2020, Green Energy & Environment | Efficient transesterification over two-dimensional zeolites for sustainable biodiesel production | Zeólita 2D (Na/ITQ-2) |

Fonte: O Autor, 2022.

Os trabalhos selecionados foram analisados em relação a 3 fatores, sendo eles:

- Classificação do tipo de catalisador heterogêneo.
- Rendimento.
- Aplicabilidade em escala industrial.

Para analisar o rendimento dos catalisadores no processo de transesterificação para a produção do biodiesel criou-se um sistema de classificação que está descrito na tabela 5.

Tabela 5: Sistema de classificação para a variável rendimento

| Classificação | Rendimento |
|----------------------|-------------------|
| Ótimo | > 95% |
| Bom | 90% - 95% |
| Regular | 80% - 90% |
| Ruim | < 80% |

Fonte: O Autor, 2022.

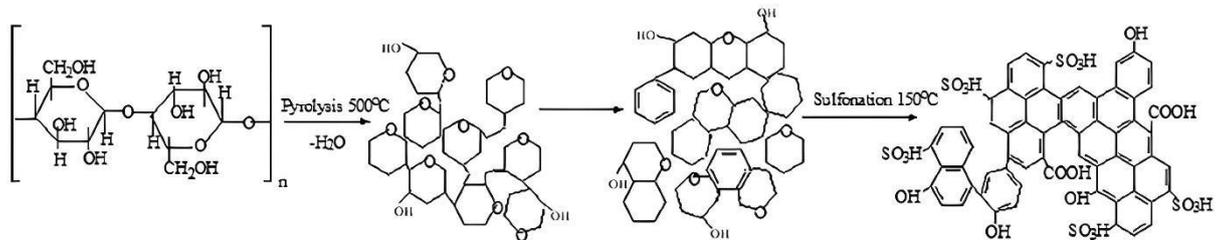
Por fim, o catalisador que apresentou melhores resultados foi utilizado na proposta de um sistema reacional de transesterificação por catálise heterogênea para a produção do biodiesel.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CLASSIFICAÇÃO DOS CATALISADORES

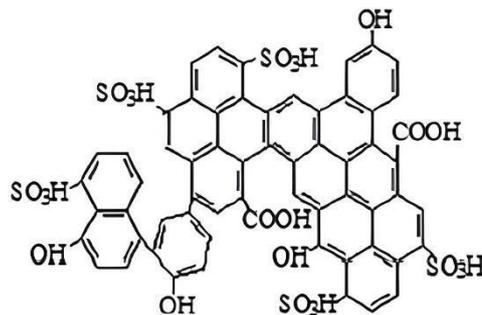
O catalisador RS – SO₃H utilizado por Mohamed et al. (2019) é um catalisador ácido, mais especificamente um sulfonato policíclico ácido preparado a partir da pirólise da casca de arroz e posterior sulfonação na presença de ácido sulfúrico (Figura 5). Consiste em uma estrutura contendo carbono amorfo com grupos hidroxila e carboxila, e uma alta densidade de SO₃H (adicionado a estrutura do catalisador pelo processo de sulfonação) (Figura 6)

Figura 5: Processo de produção do catalisador RS – SO₃H



Fonte: MOHAMED et al., 2019.

Figura 6: Estrutura do catalisador RS – SO₃H



Fonte: MOHAMED et al., 2019.

O catalisador DCC800 utilizado por Ajala et al. (2019) é um catalisador do tipo óxido, produzido a partir de dolomita. A dolomita, mineral comumente encontrado em rochas sedimentares continentais, marinhas e rochas metamórficas, é um duplo carbonato básico de cálcio e magnésio (CORREIA et al., 2015). O processo de calcinação é realizado para que ocorra a decomposição da dolomita em óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio

(MgO), produtos de interesse para o processo de catálise, conforme pode ser visto na equação 1 (ILGEN, 2011).

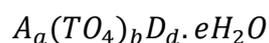


Para a produção do catalisador DCC800, a dolomita foi calcinada a 800°C por um período de 2h com uma taxa de aquecimento cumulativa de 30°C/min.

Trisupakitti et al. (2018) avaliaram o catalisador CaO, produzido a partir da desproteínação e calcinação da concha do caramujo *Pomacea canaliculata*. O CaO é um dos catalisadores mais utilizados no processo de transesterificação para obtenção do biodiesel, devido ao fato de apresentar alto rendimento e outras características como: menor toxicidade, baixa solubilidade em metanol, alta atividade catalítica, baixo custo, facilidade de separação e pela possibilidade de poder ser utilizado em condições reacionais brandas (FAROOQ et al., 2018).

A zeólita 2D (Na/ITQ-2) é uma zeólita básica produzida a partir do método de troca iônica no estado sólido (SSIE), método responsável pela adição de sítios ativos de sódio a estrutura da zeólita. Este método garantiu a zeólita 2D características como grande área superficial, estabilidade dos sítios ativos e alta concentração de sítios ativos básicos (Pang et al., 2020).

A Sodalita enriquecida com íons K⁺ e Na⁺, descrita por Abukhadra et al. (2021) é um catalisador do tipo zeólita sintetizada a partir de muscovite. Este tipo de zeólita apresenta a seguinte fórmula química:



Sendo:

a: Cátion

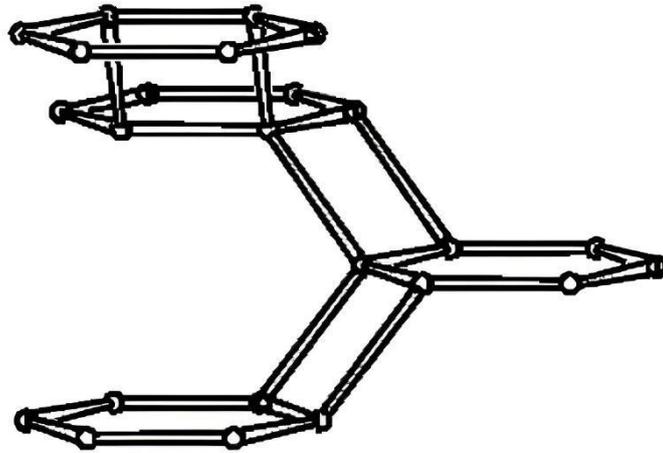
d: Ânion

e: N° de moléculas de água

T: Átomo do sítio tetraédrico (Al, Si, Ga, Ge e B)

Sua estrutura se baseia em uma caixa octaédrica truncada formada pela união de átomos de Si e Al que estão tridimensionalmente ligados. A entrada e saída desta zeólita é regulada por anéis de seis membros formados por Al e Si tetraédricos (Figura 7), assim, os ânions ficam fortemente presos na estrutura assim que entram nela (OCANTO et al., 2005).

Figura 7: Estrutura de uma zeólita do tipo Sodalita



Fonte: OCANTO et al., 2005

Como visto anteriormente, existe uma vasta quantidade de catalisadores heterogêneos que podem ser aplicados na reação de transesterificação para a produção de biodiesel, como bases orgânicas, complexos metálicos, sais inorgânicos, resinas de troca iônica, zeólitas, óxidos, dentre outros. Analisando a Tabela 6, é possível verificar que dois catalisadores utilizados no presente trabalho são classificados como zeólitas, dois como catalisadores do tipo óxido e um catalisador do tipo ácido, mais especificamente um sulfonato policíclico.

Tabela 6: Características dos catalisadores

| Catalisador | Descrição |
|--|--|
| RS – SO ₃ H | Sulfonato Policíclico ácido preparado a partir da pirólise da casca de arroz e posterior sulfonação na presença de H ₂ SO ₄ . Sua estrutura química consiste em uma estrutura contendo carbono amorfo com grupos hidroxila e carbonila e uma alta densidade de SO ₃ H |
| DCC800 | Catalisador do tipo óxido, produzido a partir do processo de calcinação da dolomita (mineral comumente encontrado em rochas sedimentares continentais, marinhas e rochas metamórficas), sendo este processo responsável pela decomposição da dolomita em óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO), produtos de interesse para o processo de catálise. |
| CaO | Catalisador do tipo óxido produzido a partir das etapas de desproteínação e calcinação da concha do caramujo <i>Pomacea canaliculata</i> . |
| Zeólita 2D (Na/ITQ-2) | A zeólita 2D (Na/ITQ-2) é uma zeólita básica produzida a partir do método de troca iônica no estado sólido (SSIE), método responsável pela adição de sítios ativos de sódio a estrutura da zeólita |
| Sodalita enriquecida com íons K ⁺ e Na ⁺ | Catalisador do tipo zeólita sintetizada a partir de muscovite. Sua estrutura se baseia em uma caixa octaédrica truncada formada pela união de átomos de Si e Al que estão tridimensionalmente ligados. |

Fonte: O Autor, 2022.

5.2 ANÁLISE DO RENDIMENTO NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Avaliando o rendimento apresentado pelos catalisadores descritos acima, considerando apenas um ciclo reacional, na reação de transesterificação (Tabela 7), verificou-se que apenas o catalisador RS-SO₃H (MOHAMED et al., 2019) teve rendimento considerado bom (entre 90 - 95%), enquanto os rendimentos dos demais catalisadores

foram considerados ótimos, isto é, rendimentos superiores a 95%. Esses resultados indicam que tais catalisadores podem ser considerados como potenciais catalisadores com aplicabilidade industrial quando levado em consideração apenas o fator rendimento em um ciclo reacional, pois sua utilização será viável em relação a quantidade de biodiesel (produto de interesse) produzido por ciclo reacional.

Tabela 7: Rendimento dos catalisadores analisados

| Catalisador | Rendimento |
|--|-------------------|
| Dolomita DCC800 | 98,69% |
| Zeólita 2D (Na/ITQ-2) | 97% |
| Sodalita enriquecida com íons K ⁺ e Na ⁺ | 95,4% |
| CaO | 95,2% |
| RS-SO ₃ H | 90,37% |

Fonte: O Autor, 2022.

Analisando as características dos catalisadores avaliados, é possível verificar que a dolomita DCC800, catalisador que apresentou o melhor rendimento, possui uma área superficial elevada ($507 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) quando comparado ao catalisador RS – SO₃H ($39,11 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) que apresentou o menor rendimento. Este fator corrobora os dados obtidos, pois de acordo com Özkar (2009) a atividade catalítica está diretamente relacionada com a área superficial do catalisador.

5.3 ANÁLISE DA REUTILIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Na análise da reutilização dos catalisadores dois fatores foram levados em conta, a vida útil do catalisador, isto é, a quantidade de ciclos em que o catalisador pode ser reutilizado, e a variação da conversão no decorrer do processo.

O catalisador DCC800 (AJALA et al., 2019) foi o que apresentou os melhores rendimentos em diversos ciclos reacionais. O catalisador foi avaliado em 8 ciclos consecutivos, pois após o 8 ciclo o rendimento da reação cai abruptamente, com o rendimento de biodiesel variando entre 98,92% no primeiro ciclo e 94,99% no último ciclo. A queda mais expressiva na conversão foi observada entre o 1º (98,92%) e o 2º ciclo (aproximadamente 97,70%), sendo as variações no rendimento nos ciclos posteriores muito

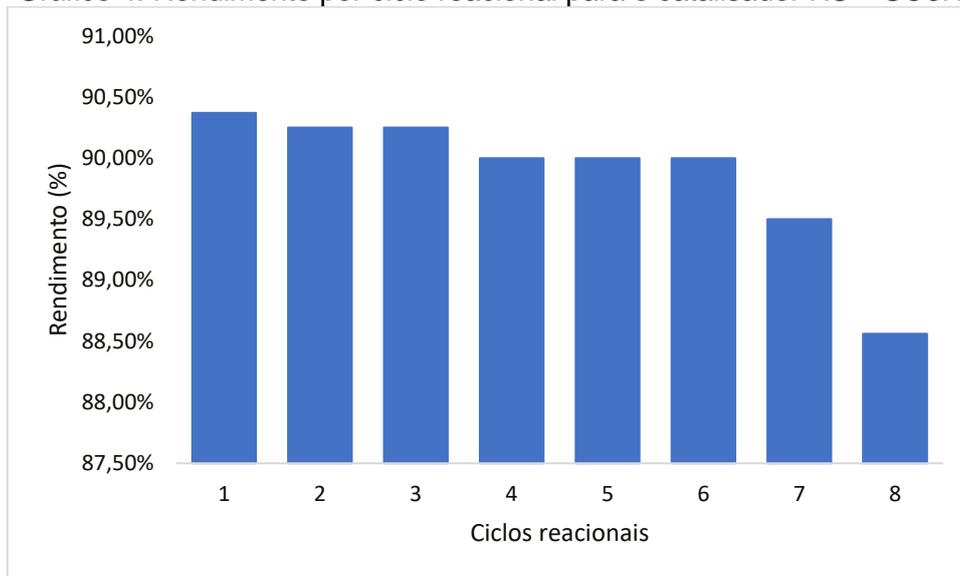
menores (aproximadamente 97,2% para o 3º ciclo, 97% para o 4º ciclo, 96,80% para o 5º ciclo, 96,30 para o 6º ciclo, 95,70% para o 7º ciclo), conforme pode ser visto no gráfico 3.



Fonte: Adaptado de AJALA et al., 2019.

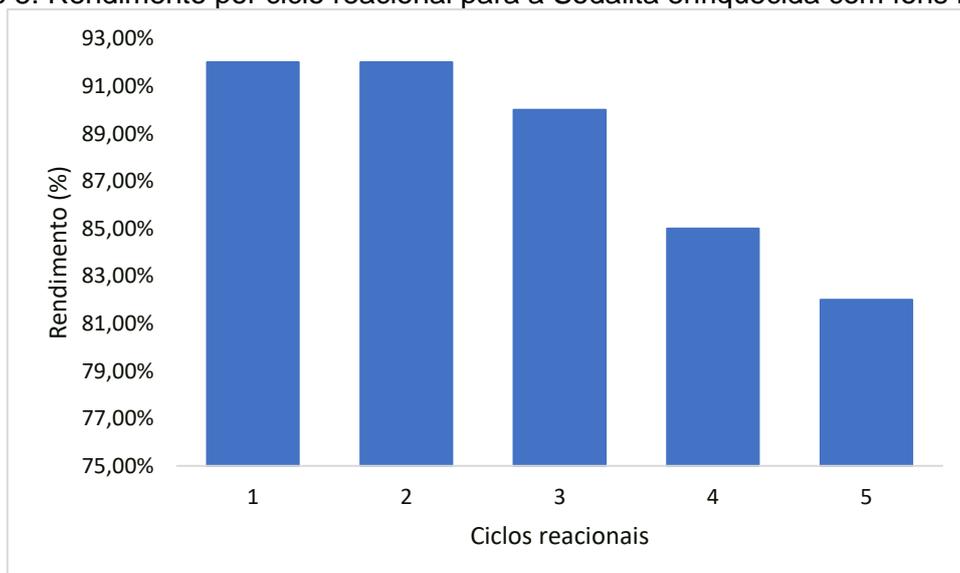
De acordo com os autores, a redução do rendimento da reação com a reutilização do catalisador pode ter ocorrido devido a desativação parcial do catalisador causada pela lixiviação dos sítios ativos ou até mesmo mudanças estruturais provocadas pela presença de água no meio reacional.

O catalisador RS – SO₃H (MOHAMED et al., 2019) assim como no trabalho descrito anteriormente foi utilizado em 8 ciclos consecutivos sem apresentar uma variabilidade significativa na conversão do biodiesel. A variação entre o 1º e o 8º ciclo foi de 90,37% para 88,56%, sendo que entre o 1º, 2º e 3º ciclo (90,37%, aproximadamente 90,25% para o 2º e 3º ciclo) a redução no valor do rendimento foi praticamente nula, o que também foi observado entre o 4º e o 6º ciclos, com rendimento para ambos de aproximadamente 90,00%. As quedas mais significativas ocorreram entre o 6º e o 7º ciclo (aproximadamente 90,00% para aproximadamente 89,50%) e entre o 7º e o 8º ciclo (aproximadamente 89,50% para 88,56%) conforme pode ser visto no gráfico 4. Essa diminuição do rendimento do catalisador ocorreu devido ao processo de lixiviação dos grupos -SO₃H.

Gráfico 4: Rendimento por ciclo reacional para o catalisador RS – SO₃H

Fonte: Adaptado de MOHAMED et al., 2019.

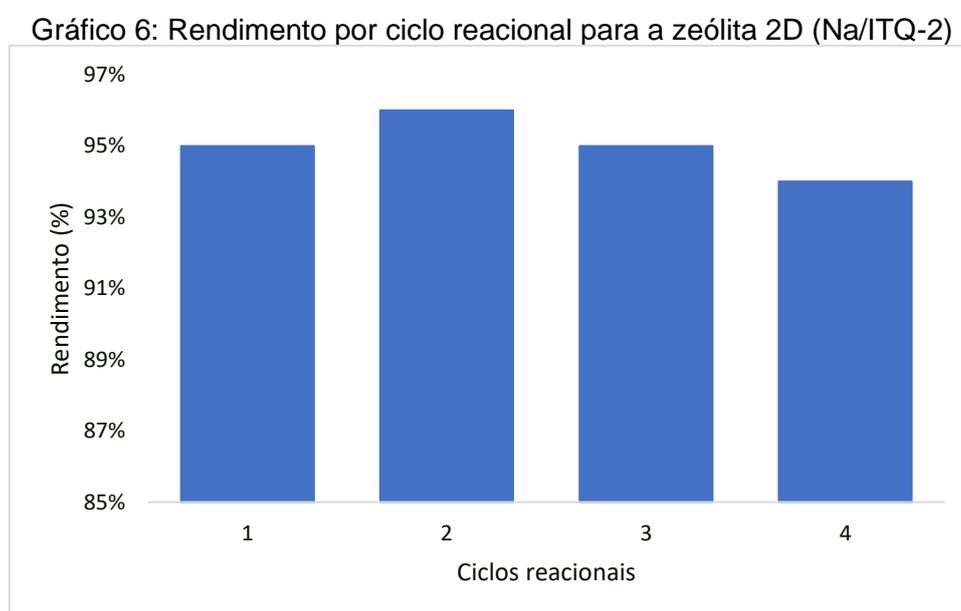
A Sodalita enriquecida com íons K⁺ e Na⁺ (ABUKHADRA et al., 2021), apresentou também rendimentos satisfatórios quando reaproveitada no processo de produção do biodiesel, podendo ser utilizada em 5 ciclos consecutivos sem uma variação significativa no rendimento do biodiesel. Para este catalisador, o rendimento da reação de transesterificação foi superior a 92,00% para os dois primeiros ciclos, superior a 90,00% para o terceiro ciclo, 85,00% para o quarto ciclo e 82,00% para o quinto ciclo (Gráfico 5).

Gráfico 5: Rendimento por ciclo reacional para a Sodalita enriquecida com íons K⁺ e Na⁺

Fonte: Adaptado de ABUKHADRA et al., 2021

De acordo com os autores, a queda no valor do rendimento com o decorrer dos ciclos reacionais ocorre possivelmente devido a adsorção das moléculas de óleo e/ou glicerol pelos sítios ativos do catalisador, ocasionando assim a desativação de alguns sítios ativos.

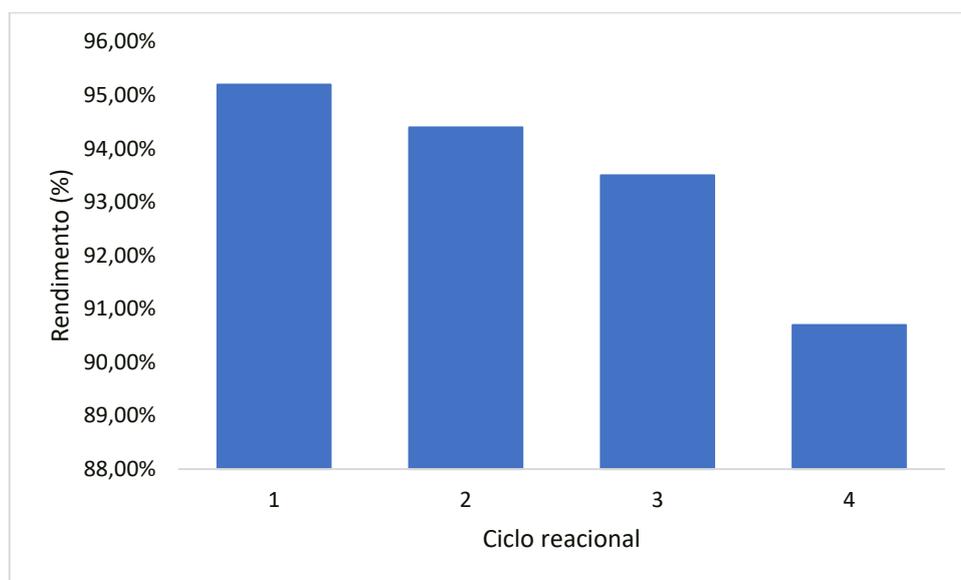
A zeólita 2D (Na/ITQ-2), avaliada por Pang et al. (2020) manteve atividade praticamente inalterada em 4 ciclos reacionais, com uma conversão média de 95,00%. Um comportamento que destaca este catalisador em relação aos outros avaliados por esses autores, foi manutenção da atividade catalítica durante os ciclos reacionais, como pode ser verificado no gráfico 6 abaixo. De acordo com os autores, isto se deve a fatores como: ótima estabilidade dos sítios básicos e ao efeito sinérgico de alta concentração de sítios ativos básicos.



Fonte: PANG et al., 2020.

Por fim, o catalisador CaO estudado por Trisupakitti et al. (2018) também manteve elevado rendimento na produção do biodiesel durante 4 ciclos reacionais, sendo a variação entre o 1° e o 4° ciclo de 95,20% para 90,70%, como pode ser visto no gráfico 7.

Gráfico 7: Rendimento por ciclo reacional para o catalisador CaO



Fonte: Adaptado de TRISUPAKITTI et al., 2018.

Analisando o gráfico também é possível notar que entre o 3º (93,50%) e o 4º ciclo (90,70%) ocorreu o decréscimo no valor da conversão mais significativo, comparado aos demais. Os autores concluíram que a redução do rendimento pode ser explicada por dois fatores, a redução da sensibilidade do catalisador devido a reação e a adsorção de glicerol, triglicerídeos e dos produtos intermediários da reação de transesterificação (diglicerídeos e monoglicerídeos) nos sítios ativos do catalisador.

Analisando os resultados descritos anteriormente é possível concluir que a maioria dos catalisadores analisados apresentaram uma boa estabilidade na utilização em ciclos reacionais consecutivos. Os catalisadores que mais se destacaram foram o catalisador DCC800 que obteve um decréscimo no valor da conversão de 3,93% após 8 ciclos reacionais, o catalisador RS – SO₃H que obteve um decréscimo de 1,81% após 8 ciclos e a zeólita 2D (Na/ITQ-2) que obteve um decréscimo de 1% após 4 ciclos reacionais.

A tabela 8 apresenta os valores dos rendimentos para os catalisadores DCC800 e RS – SO₃H. Esses catalisadores foram considerados devido a sua elevada estabilidade, fator a ser considerado na seleção do catalisador para qualquer processo reacional.

Tabela 8: Rendimento dos catalisadores DCC800 e RS – SO₃H por ciclo reacional

| Ciclo Reacional | Rendimento do catalisador DCC800 | Rendimento do catalisador RS – SO₃H |
|------------------------|---|---|
| 1 | 98,92% | 90,37% |
| 2 | 97,70% | 90,25% |
| 3 | 97,20% | 90,25% |
| 4 | 97,00% | 90,00% |
| 5 | 96,80% | 90,00% |
| 6 | 96,30% | 90,00% |
| 7 | 95,70% | 89,50% |
| 8 | 94,99% | 88,56% |

Fonte: O Autor, 2022.

A partir da análise da tabela acima é possível concluir que o catalisador DCC800 utilizado por Ajala et al. (2019) foi o que mais se destacou dentre os catalisadores analisados, por apresentar os maiores rendimentos reacionais e também pelo fato de que este catalisador pode ser utilizado em até 8 ciclos reacionais consecutivos mantendo um rendimento considerado ótimo (> 95%) de acordo com os critérios estabelecidos neste trabalho, e também sem apresentar um decréscimo expressivo no rendimento.

Essa possibilidade de reutilização do catalisador em uma quantidade significativa de ciclos reacionais faz com que o custo do processo seja menor, tornando assim o catalisador DCC800 viável de ser aplicado a nível industrial.

5.4 PROPOSTA DE UM PROCESSO REACIONAL UTILIZANDO A CATÁLISE HETEROGÊNEA

O catalisador utilizado na proposta do processo produção do biodiesel a partir da reação de transesterificação utilizando catálise heterogênea é a dolomita DCC800, pois ele apresentou a maior conversão (98,69%) e os melhores resultados podendo ainda ser reutilizado em até 8 ciclos, mantendo bons índices de rendimento.

A proposta do sistema reacional foi desenvolvida a partir da metodologia utilizada para o estudo do catalisador DCC800 desenvolvida por AJALA et. al, (2019) em seu artigo,

sendo o sistema reacional composto pelas seguintes etapas:

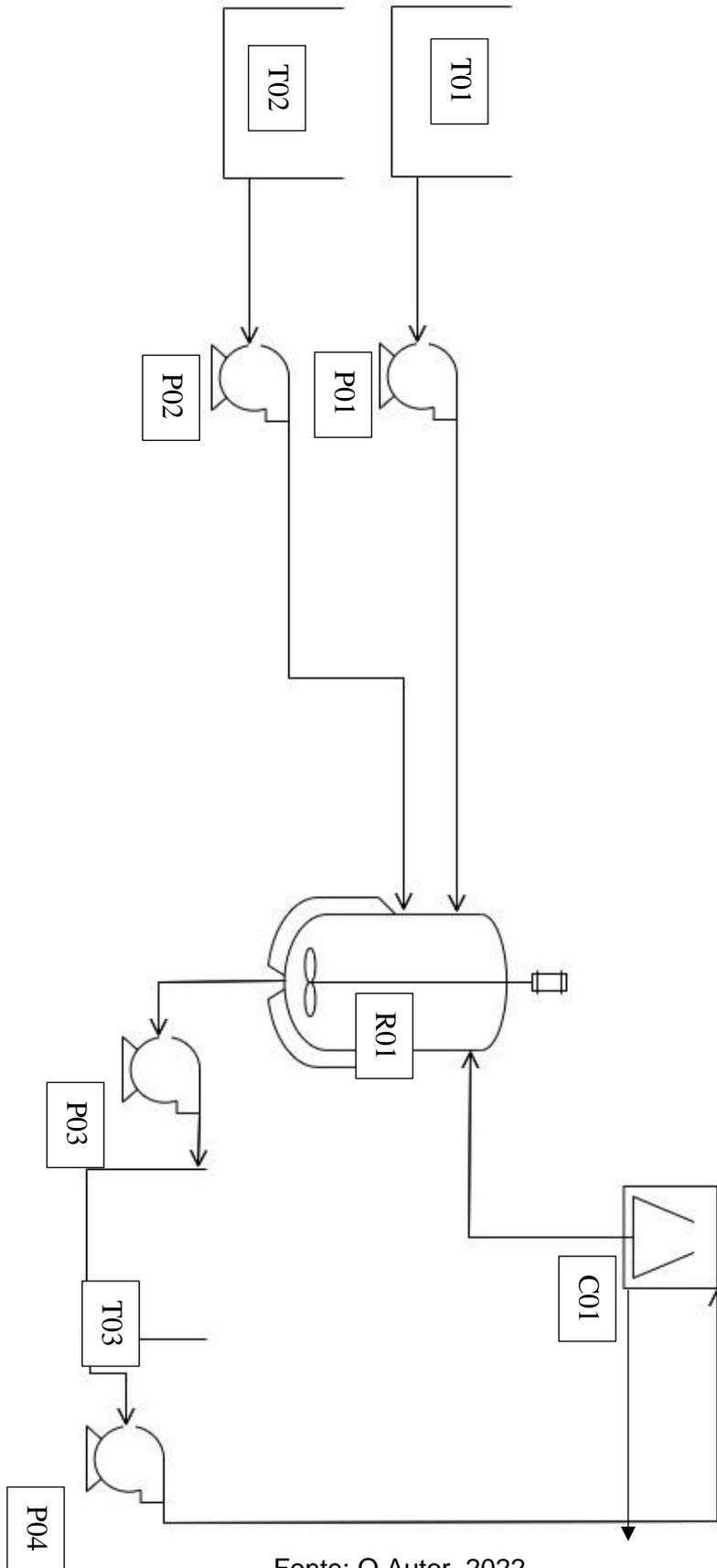
- Transporte dos reagentes até o reator;
- Etapa reacional;
- Recuperação do catalisador.

A primeira etapa do processo (Figura 8) consiste no abastecimento do reator, onde os reagentes metanol e óleo, presentes nos tanques de armazenamento T01 e T02, respectivamente, serão transportados, com o auxílio de bombas (B01 e B02), e adicionados ao reator R01 com uma razão molar metanol:óleo de 12:1, sendo posteriormente adicionado ao reator o catalisador DCC800 a uma proporção de 8% m/m óleo. O reator batelada encamisado opera sob agitação de 100 rpm a uma temperatura de 65°C por um período de 4 horas.

Após a etapa reacional, a mistura contendo catalisador, produtos e os reagentes não convertidos são bombeados com o auxílio de uma bomba (B03) e armazenados no tanque de armazenamento T03, sendo esta mistura posteriormente bombeada, através da bomba B04, e centrifugada em uma centrífuga (C01) operando com uma Força Centrífuga Relativa de 1000 x g. Esta etapa tem como objetivo separar o catalisador DCC800 da mistura reacional, para que o mesmo possa ser reutilizado nos próximos ciclos reacionais. O catalisador separado na etapa anterior será adicionado novamente ao reator contendo os reagentes para o próximo ciclo reacional e a mistura contendo os produtos e reagentes não convertidos será encaminhada para as etapas posteriores de separação e purificação.

Este processo será repetido por até 8 ciclos reacionais, pois a partir deste ponto a eficiência do catalisador diminui drasticamente como especificado anteriormente.

Figura 8: Diagrama do processo de produção de biodiesel utilizando o catalisador DCC800



6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A utilização de catalisadores heterogêneos no processo de produção do biodiesel vem se destacando devido principalmente a características como: possibilidade de recuperação e reutilização em ciclos reacionais consecutivos. Sendo assim, estudos que visam analisar a produção, utilização e levantamento de informações sobre estes catalisadores tornam-se crescentes.

O presente trabalho teve como objetivo realizar uma revisão sistemática de literatura, sendo analisados catalisadores heterogêneos empregados na reação de transesterificação para a produção do biodiesel, a partir de características como rendimento e a possibilidade de reutilização dos catalisadores em ciclos reacionais consecutivos e possibilidade de aplicação a nível industrial.

A partir da análise de artigos foi possível identificar os catalisadores que apresentaram características favoráveis, de acordo com parâmetros de classificação definidos, quanto a sua utilização no processo reacional. Sendo que, dentre os catalisadores analisados o DCC800 foi o que apresentou melhores resultados, rendimento de 98,69% e possibilidade de reutilização em 8 ciclos reacionais consecutivos sem uma perda significativa de rendimento.

A partir dos resultados obtidos na análise dos artigos e da metodologia proposta por AJAL et. al (2019) em seu trabalho obtidos foi proposto um processo reacional utilizando a catálise heterogênea, sendo este processo composto pelas etapas de transporte dos reagentes, processo reacional (realizado em um reator batelada encamisado operando sob agitação de 100 rpm a uma temperatura de 65°C por um período de 4 horas) e por fim o processo de recuperação do catalisador, por meio de centrifugação em uma centrífuga operando a uma Força Centrífuga Relativa de 1000 x g.

7 REFERÊNCIAS

ABUKHADRA, M. R.; ADLII, A.; JUMAH, M. N. B.; OTHMAN, S. I.; ALRUHAIMI, R. S.; SALAMA, Y. F.; ALLAM, A. A. **Sustainable conversion of waste corn oil into biofuel over different forms of synthetic muscovite-based K⁺/Na⁺ sodalite as basic catalysts; characterization and mechanism**. Materials Research Express, v. 8, pág. 1 - 13, 2021.

Agência Nacional de Petróleo (ANP). **Biocombustíveis**. 28 mar. 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel/biodiesel/especificacao-do-biodiesel>. Acessado em: 3 out. 2022.

Agência Nacional de Petróleo (ANP). **Especificação do biodiesel**. 25 jul. 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/paineis-dinamicos-da-anp/paineis-e-mapa-dinamicos-de-produtores-de-combustiveis-e-derivados/painel-dinamico-de-produtores-de-biodiesel>. Acessado em: 3 out. 2022.

Agência Nacional de Petróleo (ANP). **Painel Dinâmico de Produtores de Biodiesel**. 11 dez. 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/qualidade-de-produtos/biocombustiveis>. Acessado em: 1 out. 2022.

Agência Nacional do Petróleo. **Biocombustíveis**. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/qualidade-de-produtos/biocombustiveis>. Acessado em: 21 dez. 2022.

AJALA, E. O.; AJALA, M. A.; ODETOYE, T. E.; OKUNLOLA, A. T. **Synthesis of solid catalyst from dolomite for biodiesel production using palm kernel oil in an optimization process by definitive screening design**. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 36, n. 2, p. 979 - 994, 2019.

ATHAR, M.; ZAIDI, S. **A review of the feedstocks, catalysts, and intensification techniques for sustainable biodiesel production**. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 8, p. 1 – 85, 2020.

BAERLOCHER, C. MCCUSKER, L. B. OLSON, D. H. **ATLAS OF ZEOLITE FRAMEWORK TYPES**. 6. ed. Amsterdam: Elsevier, 2007.

BRASIL. **Medida Provisória Nº 214**, De 13 De Setembro De 2004. Altera dispositivos das Leis nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, e 9.847, de 26 de outubro de 1999. Diário Oficial da União, Brasília – DF, 2004.

CARDOSO, T. S., SANTOS, R. A., COSTA, R. T. T., AVIZ, E. O., ARAÚJO, J. F. **Uma revisão da utilização de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel**. Brazilian Applied Science Review, Curitiba - PR, v. 4, n. 1, p. 240-276, 2020.

CHANGMAI, B.; VANLAVENI, C.; INGLE, A. P.; BHAGAT, R.; ROKHUM, S. L. **Widely used catalysts in biodiesel production: a review**. The Royal Society of Chemistry, v. 10, p. 41625–41679, 2020.

CORDEIRO, C. S., SILVA, F. R., WYPYCH, F. **Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel)**. Química Nova, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.

Engenharia de Energia na Agricultura

CORREIA, L. M., CAMPELO, N. S., NOVAES, D. S., CAVALCANTE, C. L., CECILIA, J. A., RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E., VIEIRA, R. S. **Characterization and application of dolomite as catalytic precursor for canola and sunflower oils for biodiesel production**. Chemical

Engineering Journal, v. 269, p. 35–43, 2015.

COSTA, P. P. K. G. **Catalisadores químicos utilizados na síntese de biodiesel**. Embrapa Agroenergia, Brasília – DF, 2011.

DIAS, F. R. F.; FERREIRA, V. F.; CUNHA, A. C. **Uma Visão Geral dos Diferentes Tipos de Catálise em Síntese Orgânica**. Revista Virtual de Química, v. 4, p. 840 – 871, 2012.

DANTAS, M. B. **Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho (Zea mays L.)**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa - PB, 2006.

DIAS, S. C. L., DIAS, J. A, MACEDO, J. L. **Multiple adsorption process description of zeolite mordenite acidity**. Science Direct. Microporous and Mesoporous Materials. p. 119-125. 6 abr. 2004.

DYER, A. **Ion-exchange properties of zeolites and related materials**. Introduction to Zeolite Science and Practice. 3rd. Elsevier, 2007.

ECKERT, C. T. **Avaliação da produção de etanol a partir de distintos híbridos de milho na região oeste do Paraná**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Energia na Agricultura), Programa de Pós-Graduação *Strictu Sensu* em Engenharia de Energia na Agricultura, Cascavel - PR, 2016.

Empresa de Pesquisa Energética (EPE). **Demanda de energia dos veículos leves: 2021-2030**. nº3, Rio de Janeiro – RJ, 2020.

FAROOQ, M., RAMLI, A., NAEEM, A., MAHMOOD, T., AHMAD, S., HUMAYUN, M., & ISLAM, M. G. U. **Biodiesel production from date seed oil (Phoenix dactylifera L.) via eggshell derived heterogeneous catalyst**. Chemical Engineering Research and Design, 644–651, 2018.

FERREIRA, L. E. M.; RIBEIRO, RUAN STEVAN DE ALMEIDA; MADRIAGA, V. G.; VASCONCELOS, S. C.; SHIMABUKURO, E. T. T.; ROSSA, VINICIUS; VIEIRA, S. S.; PASSOS, F. B.; LIMA, T.M. **Uma breve revisão sobre a catálise por átomos isolados: Conceitos e aplicações**. Química Nova, Vol. 45, p. 194-206, 2021.

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 6. ed. New Jersey: Prentice, 2020.

GAMBA, M. **Produção de biodiesel através de catálise enzimática em líquido iônico**. Dissertação (Mestrado em Química), Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, 2009.

GOMES, M. M. R. **Produção de biodiesel a partir da esterificação dos ácidos graxos obtidos por hidrólise de óleo de peixe**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro – RJ, 2009.

ILGEN, O. **Dolomite as a heterogeneous catalyst for transesterification of canola oil**. Fuel Processing Technology, v. 92, p. 452–455, 2011.

KNOTHE, G., GERPEN, J. V. **The Biodiesel Handbook**. 2. ed. AOCS Publishing, 303 pág., 2005.

KNOTHE, G.; KRAHL, J.; GERPEN, J. V. **The Biodiesel Handbook**. 2. ed. Urbana, Illinois - USA: AOCS PRESS, 2010.

LAM, M. K., LEE, K. T., MOHAMED, A. R. **Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a**

review. *Biotechnology Advances*. v. 28, p. 500 – 518. 2010.

LOIOLA, A. R. **Diagênese acelerada de caulim à zeólita NaA para uso no abrandamento de águas.** Dissertação (Mestrado em Química), Programa de Pós-Graduação em Química Orgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - CE, 2006.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. **Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas.** *Química Nova*, v. 29, n. 2, p. 358-364, 2006.

MATA, T. M., SOUSA, I. R. B. G., VIEIRA, S. S, CAETANO, N. S. **Biodiesel Production from Corn Oil via Enzymatic Catalysis with Ethanol.** *Energy & fuels*, 18 abr. 2012.

MOHAMED, R. M., KADRY, G. A., ABDEL-SAMAD, H. A., AWAD, M. E. **High operative heterogeneous catalyst in biodiesel production from waste cooking oil.** *Egyptian Journal of Petroleum*. p. 59 - 65, 2019.

NGUYEN, N. **Optimization of biodiesel production plants.** Tese (Doutorado em Filosofia), Universidade de Nebraska, Lincoln - Nebraska, USA, 2012.

NOOR, C. W. M., NOOR, M. M., MAMAT, R. **Biodiesel as alternative fuel for marine diesel engine applications: A review.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.94, p.127-142, 2018.

OCANTO, F., LINARES, C., URBINA, C. N., ÁLVAREZ, R. **Síntesis y caracterización de zeólita tipo sodalita con cloruro como anion de compensación.** *Acta Microscópica*, v. 14, p. 15 - 21, 2005.

ÖZKAR, S. **Enhancement of catalytic activity by increasing surface area in heterogeneous catalysis.** *Applied Surface Science*, p. 1272–1277, 2009.

PALM, M. O. **Investigação de rota catalítica assistida por plasma em reações de transesterificação e avaliação de desempenho ambiental por meio de indicadores de sustentabilidade.** Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis – SC, 2022.

PANG, H., YANG, G., LI, L., YU, J. **Efficient transesterification over two-dimensional zeolites for sustainable biodiesel production.** *Green Energy & Environment*, p. 405 - 413, 2020.

PETERSON, C. L., MÜLLER, G. **Biodiesel: biodegradabilidade, demandas químicas e biológicas de oxigênio e toxicidade.** Manual de biodiesel. São Paulo: Blucher, 2006.

PIMENTEL, L. E. **Avaliação Tecnológica da Viabilidade da Catálise Heterogênea na Produção Industrial de Biodiesel no Brasil.** Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química Tecnológica), Graduação em Química Tecnológica, Universidade de Brasília - UNB, Brasília - DF, 2015.

RAMOS, L. P., SILVA, F. R., MANGRICH, A. S., CORDEIRO, C. S. **Tecnologias de Produção de Biodiesel.** *Revista Virtual de Química*, v. 3, n. 5, 22 out. 2011.

RAMOS, L. P.; KOTHE, V.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; MUNIZ-WYPYCH, A. S.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. S. **Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis.** *Revista Virtual de Química*, v. 9, p. 317-369, 2016.

RAMOS, M.; DIAS, A.P.S.; PUNA, J.F.; GOMES, J.; BORDADO, J.C. **Biodiesel Production Processes and Sustainable Raw Materials.** *Energies*, v.12, p. 3 – 30, 2019.

ROVERE, B. O.; RODRIGUES, J. H.; TELEKEN, J. G. **Redução do índice de acidez através da neutralização e esterificação para produção de biodiesel**. Brazilian Journal of Development, V. 6, p. 24678-24686, 2020.

SANTANA, G.C.S. **Simulação e análise de custos na produção de biodiesel a partir de óleos vegetais**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campinas, Campinas, São Paulo, 2008.

SANTOS, M. F. V. **Produção de Biodiesel por Transesterificação Utilizando Catalisador Heterogêneo (KOH/Al₂O₃)**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química do Petróleo), Graduação em Química do Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal - RN, 2016.

SEMWAL, S., ARORA, A.K., BADONI, R.P., TULI, D.K. **Biodiesel production using heterogeneous catalysts**. Bioresource Technology, v. 102, n. 3, p. 2151–2161, 2011.

SHIBASAKI-KITAKAWA, N., HONDA, H., KURIBAYASHI, H., TODA, T., FUKUMURA, T., YONEMOTO, T. **Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst**. Bioresour Technology. P. 416 – 421, 2006.

SHINE, L. S. **Revisão crítica de técnicas para estudo de propriedades base de catalisadores heterogêneos**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química), Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR, São Carlos – SP, 2022.

SILVA, J. C. T., GONDIM, A. D., GALVÃO, L. P. F. C., EVANGELISTA, J. P. C., ARAUJO, A. S., JÚNIOR V. J. F. **Thermal stability evaluation of biodiesel derived from sunflower oil obtained through heterogeneous catalysis (KNO₃/Al₂O₃) by thermogravimetry**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 119, p. 715–720, 2015.

SINGH, D.; SHARMA, D.; SONI, S. L.; SHARMA, S.; SHARMA, P. K.; JHALANI, A. **A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel**. Fuel, v. 262, p. 1 – 15, 2020.

SIQUEIRA, A. P. L. **Proposição de incorporação e método para a produção de biodiesel de segunda geração derivados de resíduos sólidos orgânicos**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Ambiental e Energias Renováveis), Graduação em Engenharia Ambiental e Energias Renováveis, Universidade Federal Rural da Amazônia – UFRA, Belém – PA, 2019.

SOARES, P. M. **Estudo Catalítico de Compostos à base de Nióbio na Esterificação do Ácido Oleico com Etanol**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química), Graduação em Química, Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI), Universidade Tecnológica Federal do Paraná- UTFPR, Curitiba - PR, 2017.

SOUZA, M. L.; FREITAS, D. A. F.; GONÇALVES, C. S. **Biodegradabilidade para a produção de energia renovável**. Divers@ Revista Eletrônica Interdisciplinar, v. 11, p. 26-38, 2018

SU, F., GUO, Y. **Advancements in solid acid catalysts for biodiesel production**. Green Chemistry, v. 16, n. 6, p. 2934–2957, 2014.

STOJKOVIĆ, I. J., STAMENKOVIĆ, O. S., POVRENOVIĆ, D. S., VELJKOVIĆ, V. B. **Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkalically catalyzed transesterification**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 32, p. 1–15, 2014.

STOSSBERG, M. M. **Produção de Biodiesel a partir da Reação de Transesterificação por Rota**

Metilica utilizando Óxido Bimetálico (Ca/Nb). Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química), Graduação em Química Bacharelado, Centro De Ciências Exatas Da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte

TRENTIN, C. M. **Estudo da cinética de transesterificação não catalítica de óleo de soja com co-solvente em reator micro tubo.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Regional Integrada. Erechim – RS, 2010.

TRISUPAKITTI, S., KETWONG, C., SENAJUNK, W., PHUKAPAK, C., WIRIYAUMPAIWONG, S. **Golden apple cherry snail shell as catalyst for heterogeneous transesterification of biodiesel.** Brazilian Journal of Chemical Engineering. v. 35, n. 4, p. 1283 - 1291, 2018.

ULLAH, F., DONG, L., BANO, A., PENG, Q., HUANG, J. **Current advances in catalysis toward sustainable biodiesel production.** Journal of the Energy Institute, pp. 1–11, 2015.