

**Universidade de Brasília - UnB  
Instituto de Química - IQ  
Curso de Bacharelado em Química Tecnológica**

**Avaliação Tecnológica da Viabilidade da  
Catálise Heterogênea na Produção Industrial  
de Biodiesel no Brasil**

**Autor: Lorryne Esvícero Pimentel  
Orientador: Julio Lemos de Macedo**

**Brasília, DF  
2015**



**Lorrayne Esvícero Pimentel**

**Avaliação Tecnológica da Viabilidade da Catálise Heterogênea na Produção Industrial de Biodiesel no Brasil**

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao curso de graduação em Química Tecnológica da Universidade de Brasília como requisito para obtenção do Título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientador: Dr. Julio Lemos de Macedo

**Brasília, DF  
2015**

Pimentel, Lorryne Esvícero.

Avaliação Tecnológica da Viabilidade da Catálise Heterogênea na Produção Industrial de Biodiesel no Brasil / Pimentel, Lorryne Esvícero. Brasília: UnB, 2015. 63 p. : il. ; 29,5 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília, Instituto de Química, Brasília, 2015. Orientação: Dr. Julio Lemos de Macedo.

1. Catálise. 2. Catalisador heterogêneo. 3. Biodiesel  
I. de Macedo, Julio Lemos.

CDU Classificação

**Lorrayne Esvícero Pimentel**

Monografia submetida como requisito para obtenção do Título de Bacharel em Química Tecnológica do Instituto de Química da Universidade de Brasília, em 11/12/2015 apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

---

**Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo, IQ/UnB**  
Orientador

---

**Prof. Dr. José Joaquin Linares León, IQ/UnB**  
Membro Convidado

---

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Patrícia Regina Sobral e Sobral, UnB/FGA**  
Membro Convidado

Brasília, DF  
2015

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.”

Charles Chaplin

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus e a Santíssima Virgem Maria por terem estado comigo durante a realização deste trabalho, me iluminando e concedendo a graça da paciência, perseverança, fé e confiança.

Aos meus familiares: minha mãe Regiane, meu pai João e a minha irmã Nathiele pelo amor, carinho, apoio e por terem me feito viver o verdadeiro significado da palavra família.

Agradeço imensamente o Professor Julio pela orientação, que contribui ainda mais para o meu crescimento profissional. Agradeço também pelas horas tomadas, pelos momentos de descontração e pelo profissionalismo que contribuiu para a realização prazerosa deste trabalho.

Sou muito grata a minha amiga Izabele, aos amigos da UnB e aos amigos de laboratório, em particular a Munique, Rafael, Amanda, Matheus e Elon por terem me ajudado e estado comigo durante esse período.

Agradeço ainda por todos os outros círculos de amizade: Legião de Maria, CHGP, FIDES, pelo incentivo.

## RESUMO

O esgotamento das fontes de energia não renováveis, como petróleo e carvão, tem impulsionado novas pesquisas por combustíveis derivados de fontes renováveis de energia. O biodiesel é apontado como uma alternativa ao diesel de petróleo, pois o biodiesel apresenta diversas vantagens que reforçam a necessidade de se viabilizar a introdução deste combustível na matriz energética mundial. O biodiesel pode ser definido como ésteres de ácidos graxos de cadeia longa. As principais formas de produção de biodiesel são a transesterificação de triacilglicerídeos na presença de catalisadores alcalinos homogêneos e a esterificação de ácidos graxos na presença de catalisadores ácidos homogêneos, sendo a primeira a mais relevante. Diante das desvantagens intrínsecas dos catalisadores homogêneos, a ideia de substituí-los por catalisadores heterogêneos levaram a inúmeras pesquisas por materiais sólidos e parâmetros de reação que maximizassem a produção de biodiesel. Visando a viabilidade da catálise heterogênea na indústria de biodiesel, foi realizado uma revisão bibliográfica sobre os principais materiais reportados na literatura moderna. Além disso, foram estudados em laboratório dois catalisadores sólidos na produção de biodiesel, uma resina comercial de poliestireno/divinilbenzeno sulfonada e um material inédito baseado na pirólise do gluconato de potássio, resultando em conversões de 50 e 83%, respectivamente. Por fim, a avaliação tecnológica da viabilidade da catálise heterogênea na produção industrial de biodiesel no Brasil foi investigada através da análise dos principais parâmetros de reação (tempo, razão molar, temperatura e conversão). Dentre os diversos catalisadores, Ba/CaO e  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  se destacaram, apresentando condições brandas de reação e altas taxas de conversão (> 95%).

**Palavras-chave:** transesterificação, catalisadores heterogêneos, biodiesel, viabilidade tecnológica.

## ABSTRACT

The depletion of non-renewable energy sources, such as oil and coal, have driven new researches for fuels derived from energy renewable sources. Biodiesel is recognized as an alternative to petroleum diesel fuel, because biodiesel shows several advantages that support the need to facilitate the introduction of this fuel in the world energy matrix. Biodiesel can be defined as esters of long chain fatty acids. The main forms of biodiesel production are the transesterification of triacylglycerides in the presence of homogeneous alkaline catalysts and the esterification of fatty acids in the presence of homogeneous acid catalysts, the first being the most relevant. Due to the intrinsic disadvantages of homogeneous catalysts, the idea of replacing it by heterogeneous catalysts led to an extensive investigation for solid materials and reaction parameters that could maximize the production of biodiesel. Aiming at the feasibility of heterogeneous catalysis in the biodiesel industry, this work reports a review about the main materials described in modern literature. In addition, two solid catalysts were studied in our laboratory for biodiesel production, a commercial sulfonated polystyrene/divinylbenzene resin and a new material based on the pyrolysis of potassium gluconate, showing 50 and 83%, respectively. Finally, the technologic evaluation about the feasibility of heterogeneous catalysis for the industrial production of biodiesel in Brazil was investigated by analyzing the most important reaction parameters (time, molar ratio, temperature and conversion). Among the numerous catalysts, Ba/CaO and  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  were single out due to mild reaction conditions and high conversion rates (> 95%).

**Keywords:** transesterification, heterogeneous catalysts, biodiesel and technological feasibility.



## LISTA DE ABREVIATURAS

- ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.
- NO<sub>x</sub> – Gases Nitrogenados.
- CAP – *Common Agricultural Policy*.
- EUA – Estados Unidos da América.
- ASTM – *American Society for Testing and Materials*.
- NBB – *National Biodiesel Board*.
- INT – Instituto de Tecnologia.
- IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas.
- CEPLAC – Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira.
- OVEG – Óleos Vegetais.
- PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel.
- B20 – Mistura 20%Biodiesel e 80%Diesel.
- AGL's – Ácidos Graxos Livres.
- TAG's – Triacilglicerídeos.
- HPA's – Heteropoliácidos.
- POM's – Polioxometalatos.
- GK – Gluconato de potássio.
- CHN – Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio.
- FTIR – Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier.
- FRX/EDX – Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva.
- TG – Termogravimetria.
- DTG – Termogravimetria Derivada.
- DTA – Análise Térmica Diferencial.
- TMS – Tetrametilsilano.
- HPAs – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos.
- TOF – *Turnover frequency*.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- IFP – *Institute Français du Petrole*.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Capacidade da produção anual de biodiesel na União Européia. Modificada de [22].	5
<b>Figura 2.</b> Principais culturas oleaginosas no Brasil. <sup>28</sup>	6
<b>Figura 3.</b> Reação de transesterificação de um triacilglicerídeo com três moléculas de etanol (relação estequiométrica), produzindo três moléculas de ésteres e uma de glicerol. <sup>13,24</sup>	7
<b>Figura 4.</b> Reação de esterificação de um AGL com uma molécula de álcool (relação estequiométrica), formando um éster de alquila e água.	8
<b>Figura 5.</b> Esquema da variação da energia de ativação no avanço da reação pelo uso de catalisadores. Reação: $A+B \rightarrow C+D$ . <sup>4</sup>	9
<b>Figura 6.</b> Reações secundárias que podem ocorrer durante a transesterificação de óleos vegetais: (1) hidrólise, (2) saponificação e (3) neutralização de AGL's. <sup>36</sup>	10
<b>Figura 7.</b> Mecanismo básico da reação de transesterificação. Modificado da referência [24].	11
<b>Figura 8.</b> Mecanismo ácido da reação de transesterificação. <sup>5</sup>	12
<b>Figura 9.</b> Publicações sobre catálise heterogênea para a produção de biodiesel desde o ano de 2005. <sup>40</sup>	13
<b>Figura 10. A:</b> Conversão em biodiesel usando tamanho de partícula 12 $\mu\text{m}$ e capacidade de permutação de 6% de $\text{Na}^+$ . <b>B:</b> Conversão em biodiesel usando tamanho de partícula de 0,5 $\mu\text{m}$ e capacidade de permutação de 10% de $\text{Na}^+$ . Modificada da referência [49].	16
<b>Figura 11.</b> Estrutura de Keggin do heteropoliânion $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ . <sup>65</sup>	20
<b>Figura 12.</b> Classificação dos polioxometalatos. <sup>66</sup>	21
<b>Figura 13.</b> Alterações na conversão do biodiesel pela transesterificação de óleo vegetal usado com metanol supercrítico. ●: 200 °C/3,3 MPa; ■: 220 °C/5,0 MPa; ▲: 240 °C/MPa; ▼: 250 °C/15,0 MPa e ◆: 260 °C/20 MPa. Modificado da referência [70].	22
<b>Figura 14.</b> Propriedades físicas das resinas de troca iônica testadas. Modificado da referência [77].	24
<b>Figura 15.</b> Conversões de biodiesel em função da temperatura da reação dos materiais $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ). Modificada da referência [85].	27

<b>Figura 16.</b> Representação simplificada da resina de troca iônica contendo sítios ácidos $\text{SO}_3\text{H}$ . As cores verde, branca, amarela e vermelha identificam os átomos de carbono, hidrogênio, enxofre e oxigênio, respectivamente. ....	32
<b>Figura 17.</b> Esquema de pirólise da glicose. Modificado da referência [89]. ....	33
<b>Figura 18.</b> Imagem do gluconato de potássio antes (a) <sup>93</sup> e após o procedimento de pirólise (b).....	34
<b>Figura 19.</b> Espectro de FTIR da amostra GK300 na região estrutural. ....	35
<b>Figura 20.</b> Planta simplificada do processo Esterfip-H <sup>TM</sup> . Modificada de [102].....	40

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Razão molar utilizada para cada matéria prima analisada.....	18
<b>Tabela 2.</b> Análise elementar por CHN, FRX/EDX e TG/DTG/DTA da amostra RH <sup>+</sup> .	32
<b>Tabela 3.</b> Análise elementar por CHN, FRX/EDX e TG/DTG/DTA da amostra GK300. .....	34
<b>Tabela 4.</b> Resultados obtidos da aplicação dos catalisadores na reação de transesterificação. ....	36
<b>Tabela 5.</b> Catalisadores heterogêneos selecionados como favoritos para uso industrial. ....	38

## SUMÁRIO

CAPA.....	I
FOLHA DE ROSTO.....	II
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	IV
LISTA DE ABREVIATURAS .....	IX
LISTA DE FIGURAS.....	X
LISTA DE TABELAS .....	XII
SUMÁRIO.....	XIII
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>3</b>
2.1. BIOCOMBUSTÍVEIS.....	3
2.1.1. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	7
2.1.2. REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO.....	8
2.2. CATALISADORES HOMOGÊNEOS .....	9
2.3. CATALISADORES HETEROGÊNEOS.....	13
2.3.1. ZEÓLITAS .....	14
2.3.2. ÓXIDOS.....	16
2.3.3. HETEROPOLIÁCIDOS.....	20
2.3.4. RESINAS.....	23
2.3.5. OUTROS MATERIAIS .....	25
2.4. OBJETIVOS.....	27
<b>3. EXPERIMENTAL .....</b>	<b>29</b>
3.1. MATERIAIS .....	29
3.2. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES .....	29
3.2.1. ATIVAÇÃO DA RESINA DE TROCA IÔNICA.....	29
3.2.2. GLUCONATO DE POTÁSSIO.....	29

3.3.	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	29
3.3.1.	ANÁLISE ELEMENTAR POR CHN E FRX/EDX .....	29
3.3.2.	MEDIDAS DE INFRAVERMELHO (FTIR) .....	30
3.3.3.	ANÁLISES TÉRMICAS (TG/DTG/DTA).....	30
3.4.	REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	30
3.4.1.	TESTES CATALÍTICOS .....	30
3.4.2.	PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL .....	30
3.4.3.	ANÁLISE DO BIODIESEL .....	31
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS &amp; DISCUSSÃO .....</b>	<b>32</b>
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DA RESINA.....	32
4.2.	CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR DERIVADO DO SAL DE GLICOSE .....	33
4.3.	ATIVIDADE CATALÍTICA DOS CATALISADORES.....	35
4.4.	AVALIAÇÃO TECNOLÓGICA DA VIABILIDADE DA CATÁLISE HETEROGÊNEA NA PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE BIODIESEL NO BRASIL .....	36
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>41</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>42</b>
	<b>ANEXOS .....</b>	<b>47</b>

# 1. INTRODUÇÃO

Em função do aumento exagerado da emissão de gases poluentes e da limitação das reservas petrolíferas, alvos de intensa investigação no âmbito econômico, social e ambiental, a produção de biocombustíveis veio como resposta a esses problemas. O interesse por fontes alternativas de energia teve início na década de 70, após a primeira crise do petróleo, incentivando as nações importadoras a buscarem alternativas para este insumo fóssil.<sup>1</sup> A partir desse episódio desencadearam-se vários programas governamentais de desenvolvimento de energias renováveis e inúmeras pesquisas buscando alternativas de melhorias na sua produção.<sup>2-5</sup>

O biodiesel vem sendo apontado como o principal substituinte do diesel do petróleo. Esse biocombustível ganhou significativo destaque entre os pesquisadores, tendo em vista sua produção ser a base de fontes renováveis como óleos vegetais e gordura animal.<sup>4</sup> Enquanto produto, pode-se dizer que o biodiesel tem diversas vantagens com relação ao diesel: (i) considerável redução na emissão de monóxido de carbono e outras partículas poluentes, resultando em uma baixa toxicidade;<sup>4</sup> (ii) facilmente biodegradável, facilitando assim sua absorção pelo meio ambiente;<sup>4,5</sup> (iii) baixo custo de matéria prima sabendo-se que o descarte de óleos vegetais é elevado; (iv) ausência de enxofre, evitando que se combine com ar e cause danos à saúde humana; e (v) não apresenta relevantes variações de desempenho de motor, quando se faz analogia ao diesel de petróleo.<sup>4-6</sup>

O biodiesel pode ser definido como um éster de ácidos graxos de cadeia longa.<sup>6-8</sup> As principais formas de produção de biodiesel são transesterificação de triglicerídeos na presença de catalisadores alcalinos e a esterificação de ácidos graxos na presença de catalisadores ácidos; sendo a primeira a mais relevante. Os catalisadores desempenham um papel fundamental no meio reacional.<sup>2,3,9-11</sup> Industrialmente, o biodiesel é produzido em larga escala utilizando-se catalisadores homogêneos alcalinos, que apresentam como fatores relevantes na sua escolha, altos valores de conversão e velocidade de formação dos produtos esperados.<sup>2,3</sup> Em contrapartida, os catalisadores heterogêneos, ainda se encontram em estágio de pesquisa e desenvolvimento inicial não sendo utilizados nas indústrias brasileiras. Porém, apresentam vantagens quando comparados ao primeiro devido às

propriedades intrínsecas dos catalisadores sólidos. A maior dificuldade em fazer a substituição se deve principalmente à necessidade do aumento da escala industrial.

Assim, esse trabalho tem por objetivo, a análise dos diversos catalisadores heterogêneos reportados na literatura de produção de biodiesel via transesterificação e/ou esterificação e verificar a aplicação destes materiais na indústria química brasileira. Além disso, objetivou-se adicionar ao projeto o estudo de dois catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel, uma resina ácida e um material básico obtido da pirólise do gluconato de potássio.



## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1. BIOCOMBUSTÍVEIS

O esgotamento das fontes de energia não renováveis, como petróleo e carvão, tem impulsionado novas pesquisas por combustíveis derivados de fontes renováveis de energia.<sup>11</sup> No Brasil, de acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP através da lei nº 11097 de 13 de janeiro de 2005 (que dispõe sobre a introdução de biodiesel na matriz energética brasileira) biocombustível é definido como sendo: “*Combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil*”.<sup>7,8</sup> Já para biodiesel a definição da mesma lei é: “*Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil*”.<sup>5</sup> Quimicamente, é o nome dado a ésteres de alquila de ácidos graxos de cadeia longa.<sup>7,8</sup>

O biodiesel é apontado como uma alternativa ao diesel de petróleo, pois quando comparados, o biodiesel apresenta vantagens em diversos aspectos que reforçam a necessidade de se viabilizar a introdução deste combustível na matriz energética mundial:<sup>4,5</sup>

- ✓ Aspecto ambiental: é produzido por fontes renováveis de energia, como óleos vegetais, resíduos de fritura ou gordura animal, que minimizam os gastos com tratamentos de esgotos e resíduos;<sup>5,8,11</sup> e não tóxico, pois reduz a emissão de gases poluentes e nocivos a saúde humana podendo, também, ser reciclado pelas plantas no processo de fotossíntese.<sup>3</sup>
- ✓ Aspecto Tecnológico: promove o aprimoramento de novas tecnologias, fortalecendo a indústria nacional de bens e serviços; melhora o desempenho de motores onde são empregados, diminuindo as etapas de combustão; apresenta maior ponto de fulgor (temperatura mínima na qual a mistura combustível-ar torna-se inflamável) que o diesel mineral, significando não ser inflamável nas condições normais de transporte,

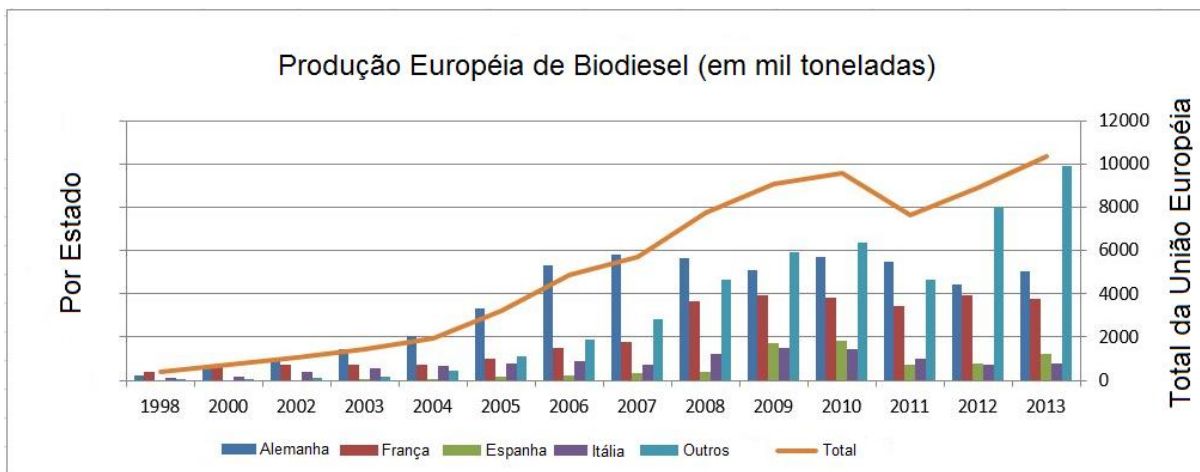
manuseio e armazenamento, proporcionando maior segurança em sua utilização.<sup>3-5,12</sup>

- ✓ Aspecto Social: diversidade no plantio de oleaginosas, considerando as características de cada região, possibilitando maior aproveitamento do solo disponível no país e também a possibilidade de geração de empregos.<sup>4,5</sup>
- ✓ Aspectos Econômicos: investimento crescente em torno da agricultura no país; subsídios para os ruralistas proporcionando crescimento da economia; redução da importação de petróleo e maior exportação do biocombustível; geração e abastecimento de energia elétrica em comunidades isoladas.<sup>5</sup>

Em contrapartida, o biodiesel apresenta algumas desvantagens, sendo elas: (i) aumento da viscosidade oriunda da facilidade de cristalização do biocombustível em baixas temperaturas;<sup>5,12</sup> (ii) instabilidade oxidativa, decorrente das ligações insaturadas existentes nas cadeias carbônicas provenientes de ácidos graxos, que podem comprometer o armazenamento e a utilização (porém pode ser resolvido utilizando aditivos que conservem melhor o biodiesel);<sup>5,13</sup> (iii) maior emissão de gases nitrogenados (NO<sub>x</sub>) proveniente da combustão do biodiesel;<sup>5,12,13</sup> (iv) pode causar grandes impasses no que se refere a impactos sobre a oferta de alimentos.<sup>13,14</sup> Essas desvantagens não superam as vantagens e podem ser facilmente revertidas, fazendo-se algumas adaptações, por isso, a busca para usá-lo como substituto do diesel convencional tem crescido e empolgado pesquisadores, agricultores, economistas e agências governamentais.<sup>4,5,13</sup> Desse modo, a produção mundial do biodiesel vem recebendo incentivos do governo, como forma de controle do desenvolvimento dos países nesta área.<sup>13,14</sup> Tais incentivos são baseados nos fatores sociais, ambientais e econômicos citados anteriormente.

A Europa é a líder mundial em produção de biodiesel (Figura 1) e vem produzindo biodiesel em escala industrial desde 1992, primeiramente em resposta às ações de várias instituições e ações da União Europeia, sendo Alemanha, França e Itália as três maiores potências produtoras.<sup>15,16</sup> Com as mudanças ocorridas nas regras da Política Comum de Agricultura – *European Union's Common Agricultural Policy (CAP)* – a produção deste biocombustível teve um crescimento

influyente.<sup>15,17,18</sup> A queda do preço dos óleos vegetais, principalmente da colza (óleo de canola) - principal matéria prima utilizada para a produção de biodiesel na Europa<sup>19-21</sup> - e do alto preço dos derivados de petróleo no século XXI, também contribuíram para o aumento da produção europeia do biodiesel.<sup>15-17</sup>



**Figura 1.** Capacidade da produção anual de biodiesel na União Europeia. Modificada de [22].

O programa americano de Biodiesel é bem menor que o europeu e é baseado em pequenos produtores de soja - principal matéria prima, seguida pelos óleos de fritura. O crescimento na produção deste biocombustível nos Estados Unidos (EUA) começou a crescer exponencialmente a partir de 1999 perdurando até os dias atuais.<sup>15</sup> Os padrões para o biodiesel são determinados e fixados pela norma *American Society for Testing and Materials* (ASTM), enquanto a política de produção e utilização do combustível é estabelecida pelo *National Biodiesel Board* (NBB).<sup>23</sup>

No Brasil, desde 1920, o Instituto de Tecnologia (INT) já estudava e testava combustíveis alternativos e renováveis.<sup>24,25</sup> Na década de 70, o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), a Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira (CEPLAC) e o INT juntaram-se para desenvolver projetos com essa finalidade, o qual se destacou o DENDIESEL.<sup>24,25</sup> Ainda na década de 70, foram elaborados testes experimentais para verificar as propriedades do biodiesel, um novo combustível a base de óleos vegetais com propriedades similares ao óleo diesel convencional. Porém, esse biocombustível não teve uma grande importância em decorrência da abundância e baixos custos do petróleo.<sup>24</sup>

Em 1983, estando em alta o preço do petróleo, foi lançado o programa Óleos Vegetais – OVEG, o qual testava a utilização de biodiesel e misturas combustíveis

em veículos.<sup>24,25</sup> Foram realizados vários testes com o uso monitorado de uma mistura de 20% biodiesel e 80% de diesel convencional (B20), posteriormente com outras proporções desses combustíveis, percebendo-se a viabilidade técnica do biodiesel como combustível.<sup>24,25</sup> Porém, os elevados custos de produção, em relação ao óleo diesel, impediram seu uso em escala comercial.<sup>25</sup>

Em 2003, surge no Brasil o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) com o objetivo de prevenir a carência energética através das ampliações gradativas da presença de fontes renováveis na matriz energética brasileira, diminuir gastos na importação do diesel, reduzir o nível de desemprego e melhorar a distribuição de renda no país com a adoção deste biocombustível.<sup>24</sup>

As pesquisas e o desenvolvimento da tecnologia de produção de biodiesel no Brasil começaram a ser ajustadas de acordo com o tipo de cultura de oleaginosa de cada região (Figura 2).<sup>14,15,24,26,27</sup> Na região Norte, a fonte mais usada é dendê; na região Nordeste as principais são mamona, amendoim, pinhão-manso e algodão; na região Centro-Oeste e Sudeste, predominam mamona, soja, algodão e girassol; e no Sul, soja, algodão, girassol e canola.<sup>24</sup> A soja e a mamona tem sido as principais oleaginosas apoiadas pelo Governo Brasileiro, tornando-as matérias-primas fundamentais para diversos estudos na área de biodiesel.<sup>14,15,24,27</sup>

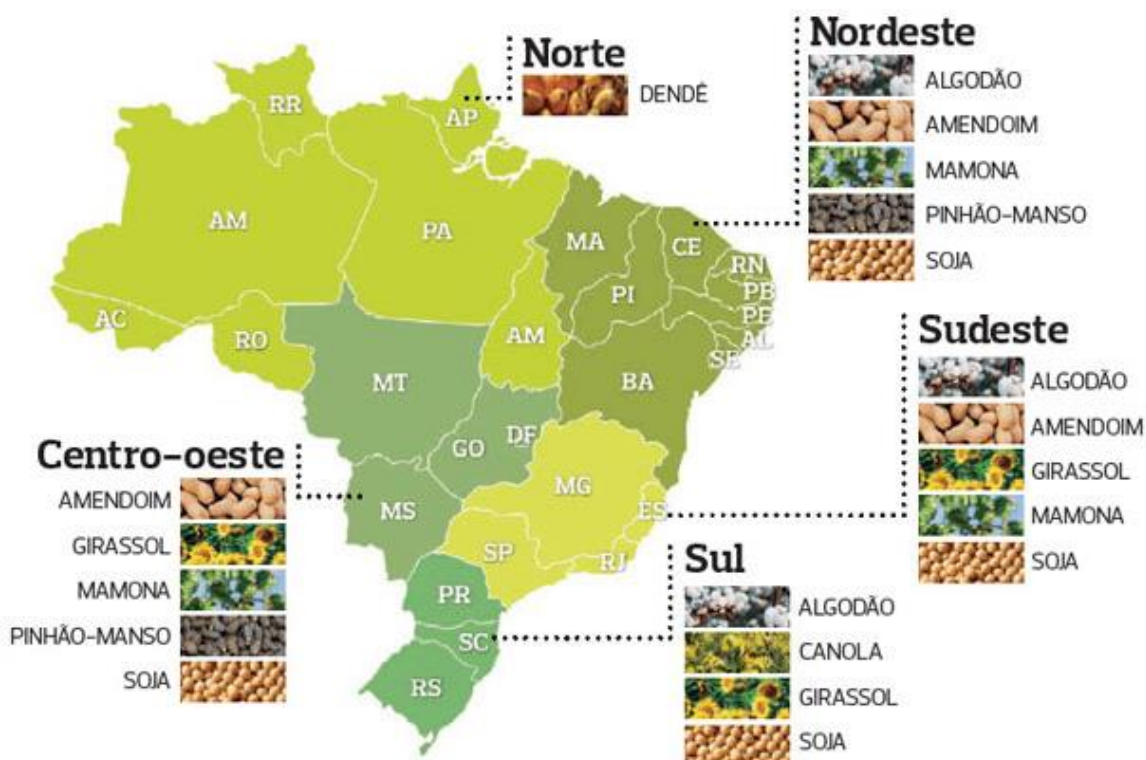
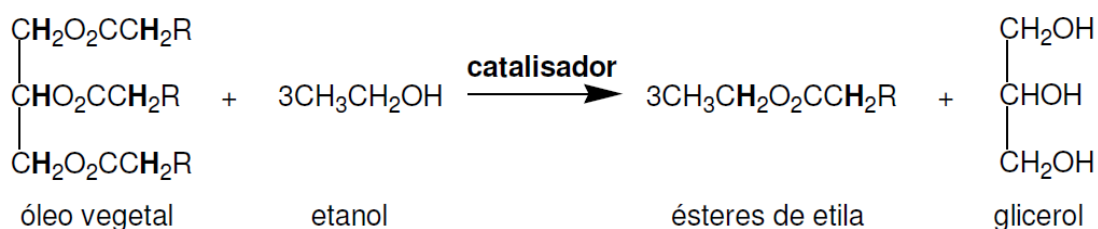


Figura 2. Principais culturas oleaginosas no Brasil.<sup>28</sup>

### 2.1.1. Reação de Transesterificação

O biodiesel é principalmente obtido a partir da reação de transesterificação (também denominada de alcoólise), que consiste na reação de um óleo vegetal<sup>4</sup> (molécula de triglicerídeo) ou gorduras animais<sup>24</sup> na presença de álcoois, gerando ésteres de ácidos graxos (biocombustível) e glicerol.<sup>4,5</sup> O esquema representativo desta reação é representado na Figura 3.



**Figura 3.** Reação de transesterificação de um triacilglicerídeo com três moléculas de etanol (relação estequiométrica), produzindo três moléculas de ésteres e uma de glicerol.<sup>13,24</sup>

A literatura aponta que a reação de transesterificação sofre os efeitos das variações causadas pelos tipos e proporções de álcool, por diferentes catalisadores e suas quantidades, pela agitação da mistura, pela temperatura e pelo tempo de duração da reação.<sup>4,13</sup>

Devido à variedade de óleos que podem ser usados para a produção de biodiesel, mudanças no procedimento da reação, principalmente no que se refere a catalisadores, tem de ser realizadas devido à presença de água ou ácidos graxos livres (AGL's) nas matérias primas.<sup>13</sup> A água é um dos causadores de reações paralelas de saponificação, consumindo o catalisador e reduzindo a eficiência da reação de transesterificação; os ácidos graxos, dependendo do catalisador utilizado na reação, podem reagir com o mesmo e gerar também reações de saponificação. Para que o processo de produção de biodiesel seja satisfatório, é preciso que os óleos vegetais utilizados contenham no máximo 0,5% de AGL's, valor este que é determinado pelo teor de acidez através de titulações básicas, utilizando fenolftaleína como indicador.<sup>6,10,13</sup>

O tipo de álcool primário utilizado, preferencialmente metanol ou etanol, é determinante na composição do produto final<sup>4</sup> e se faz necessário utilizá-lo em excesso, para forçar o equilíbrio para o lado do produto desejado.<sup>24,25</sup> Segundo Freedman e colaboradores,<sup>29</sup> a alcoólise com metanol é tecnicamente mais viável do

que a alcoólise com etanol devido: a menor presença do teor de água, que retarda a reação;<sup>10</sup> o baixo custo; e a maior polaridade, facilitando a separação do biodiesel e da glicerina.<sup>16</sup> Por outro lado, o etanol apresenta vantagens ambientais, pois pode ser produzido de fontes renováveis além de ser muito menos tóxico que o metanol.<sup>4</sup>

### 2.1.2. Reação de Esterificação

Processos de esterificação de ácidos graxos assumem grande importância para a produção de biodiesel ao serem consideradas rotas tecnológicas baseadas em matérias-primas de alta acidez.<sup>30</sup> É um processo alternativo pois possibilita a utilização de matérias ricas em ácidos graxos livres presentes em resíduos e subprodutos de processamentos industriais da biomassa, destacando-se os óleos brutos, borras ácidas, óleos usados em fritura e ainda produtos de origem animal, como a banha e o sebo.<sup>31</sup>

Na reação de esterificação, os AGL's reagem com um álcool e, na presença de um catalisador, forma-se éster (biodiesel) e água. A Figura 4 apresenta um esquema da reação de esterificação, onde um mol de ácido graxo e um mol de álcool formam um mol de biodiesel e um mol de água.<sup>31</sup>



**Figura 4.** Reação de esterificação de um AGL com uma molécula de álcool (relação estequiométrica), formando um éster de alquila e água.

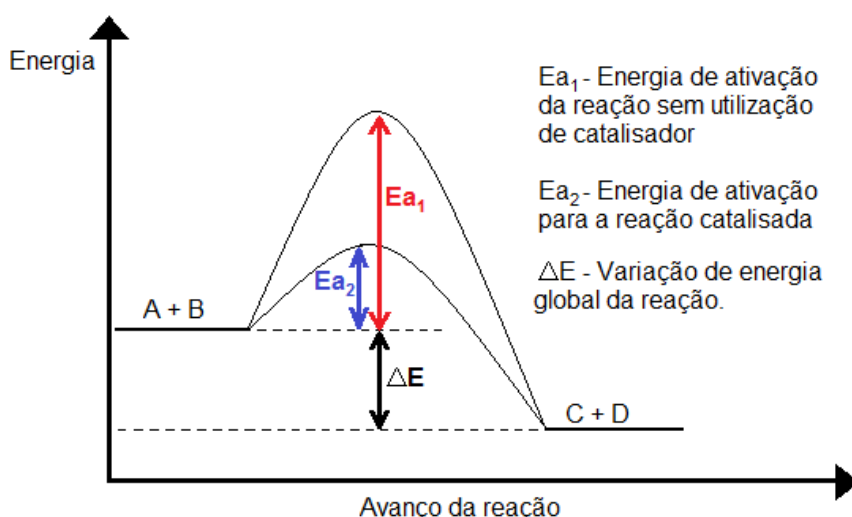
A reação é reversível e o ácido catalisa tanto à reação direta (esterificação) como a reação inversa (hidrólise de éster). Assim, o progresso da reação dependerá do deslocamento do equilíbrio químico no sentido de formação dos produtos, por meio da otimização de todas as variáveis, empregando-se um catalisador e aquecimento.<sup>30,32</sup>

A taxa de conversão do ácido graxo em ésteres depende diretamente da maneira como a reação será conduzida, bem como das condições do processo. Assim o curso da esterificação será influenciado por vários fatores que incluem qualidade da matéria prima (teor de ácidos graxos livres e presença de água), temperatura reacional, razão molar álcool/ácido graxo e concentração de catalisador.<sup>32</sup>

## 2.2. CATALISADORES HOMOGÊNEOS

Os processos químicos consistem na transformação de matérias primas em produtos por meio de reações químicas. Reações com interesse industrial têm que ser rápidas, o que se consegue frequentemente à custa de um catalisador.<sup>31</sup>

Catálise é um processo que consiste na adição de uma substância que aumenta a velocidade de uma reação sem modificar a energia global livre de Gibbs.<sup>33,34</sup> Assim, a introdução de um catalisador no sistema proporciona um novo percurso reacional, energeticamente mais favorável, o que se traduz geralmente por uma diminuição da energia de ativação, com o conseqüente aumento da velocidade, como mostrado na Figura 5.<sup>16</sup>



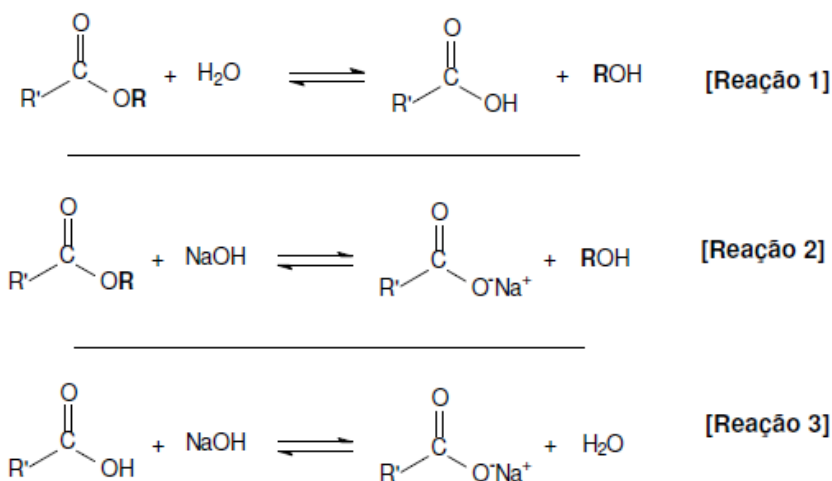
**Figura 5.** Esquema da variação da energia de ativação no avanço da reação pelo uso de catalisadores. Reação:  $A+B \rightarrow C+D$ .<sup>4</sup>

A catálise homogênea é assim denominada devido à solubilidade do catalisador no meio reacional,<sup>4</sup> ou seja, reagentes e catalisador se encontram na mesma fase. Para a produção de biodiesel, a catálise homogênea pode ser caracterizada como ácida ou básica.

O processo de produção de biodiesel por catálise homogênea básica é mais rápida do que o processo via catálise ácida, apresenta um rendimento elevado, mesmo a temperatura ambiente, alta seletividade e atividade.<sup>31</sup> Estas características, a par dos catalisadores alcalinos serem menos corrosivos que os ácidos, tornam os processos de catálise básica mais atrativos do ponto de vista industrial. Contudo na presença de concentrações superiores a 0,5% m/m de AGL's e 0,06% m/m de



água,<sup>35</sup> as reações de transesterificação em meio alcalino têm o inconveniente de produzirem sabões, tanto pela neutralização dos AGL's quanto pela saponificação dos triacilglicerídeos (TAG's) e/ou dos ésteres formados (Figura 6). Essas reações secundárias são indesejáveis, pois consomem parte do catalisador diminuindo o rendimento da reação e dificultando o processo de separação do glicerol e a purificação do biodiesel.<sup>16,35,36</sup>



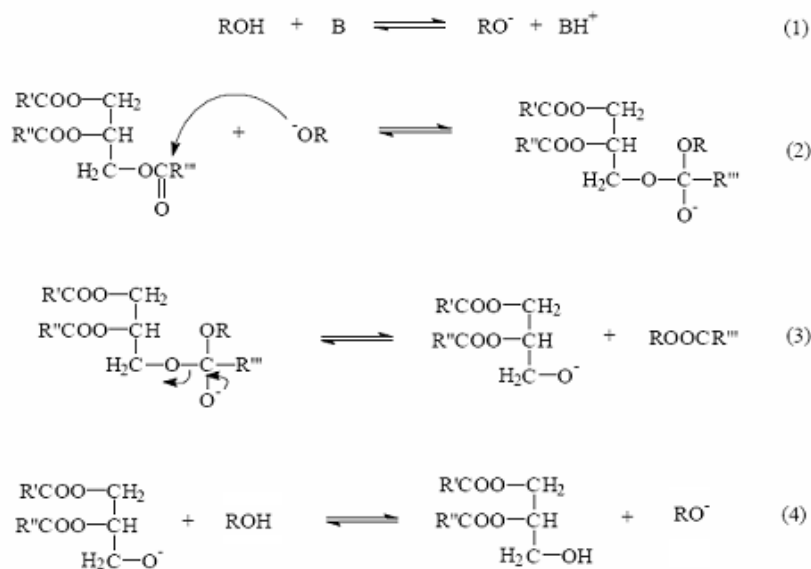
**Figura 6.** Reações secundárias que podem ocorrer durante a transesterificação de óleos vegetais: (1) hidrólise, (2) saponificação e (3) neutralização de AGL's.<sup>36</sup>

Os catalisadores mais utilizados para esse tipo de reação são: (i) os alcóxidos (metóxido de sódio e etóxido de sódio); (ii) hidróxidos de metais alcalinos (hidróxido de potássio e hidróxido de sódio), que apresentam rendimento elevado aumentando apenas a quantidade de catalisador utilizado, entretanto, gera uma reação indesejada quando reage com álcool formando água;<sup>16</sup> e (iii) sais metilados, que são mais reativos que os correspondentes hidróxidos, mas são mais caros, dão origem a vários co-produtos e exigem óleos de elevada qualidade e metanol livre de água.<sup>16,24,36</sup>

O mecanismo de atuação desses catalisadores na reação de transesterificação pode ser resumido na Figura 7. Inicialmente, o álcool reage com a base formando um alcóxido (Figura 7 – etapa 1). Em seguida, ocorre o ataque nucleofílico do alcóxido no grupo acila do TAG's, gerando um intermediário tetraédrico (Figura 7 – etapa 2) do qual o éster e o alcóxido correspondente no diglicerídeo é formado (Figura 7 – etapa 3). Este último reage com uma molécula de álcool, regenera o catalisador e a função alcóolica no diglicerídeo (Figura 7 – etapa 4), o qual agora está apto para



reagir com a segunda molécula do álcool, começando outro ciclo catalítico. Diglicerídeo e monoglicerídeo são produzidos pelo mesmo mecanismo para uma mistura de ésteres e glicerol.<sup>24,36</sup>

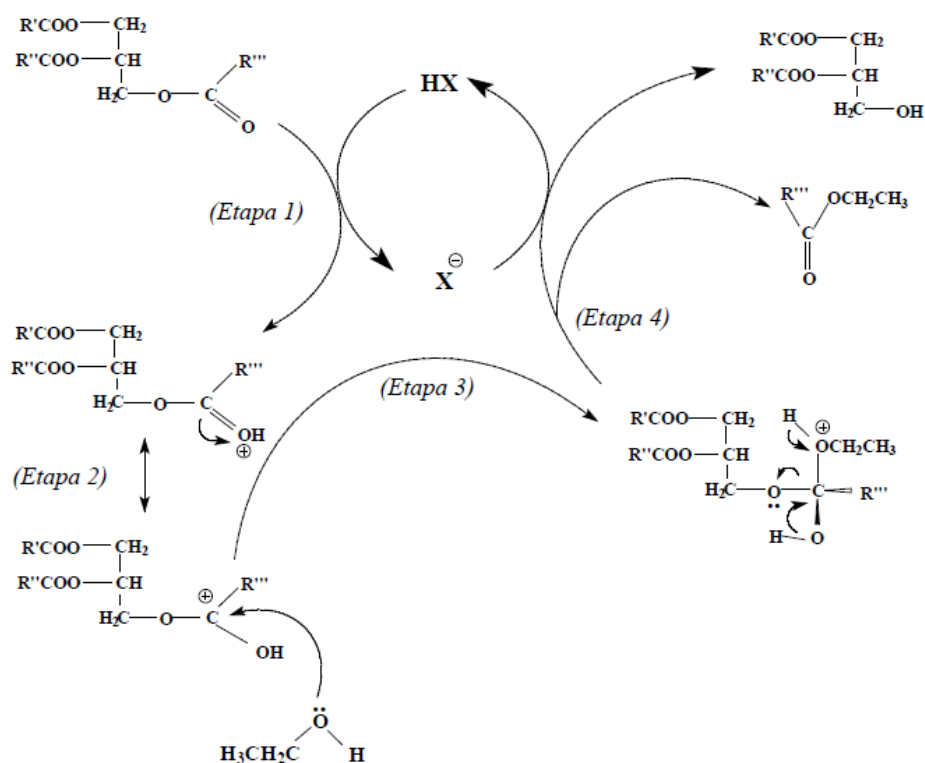


**Figura 7.** Mecanismo básico da reação de transesterificação. Modificado da referência [24].

Em contrapartida, os catalisadores ácidos são indicados quando a matéria prima apresenta acidez elevada, ou seja, quando o óleo tem teor de ácido graxo livre mais elevado e maior conteúdo de água.<sup>5,35</sup> Esses catalisadores permitem a obtenção de elevados rendimentos em ésteres alquílicos, sem a necessidade de um pré-tratamento. No entanto, a catálise ácida possui o inconveniente de exigir altas temperaturas, de requerer uma alta razão molar álcool/óleo, problemas de corrosão de equipamentos e de ser lenta, demandando longos períodos de sínteses.<sup>5,16</sup> Os ácidos de Brønsted são os mais utilizados na catálise ácida, dentre os quais incluem-se ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido fosfórico, ácido tricloroacético e o ácido sulfônico.<sup>16,24,36</sup> O mecanismo de transesterificação catalisada por ácidos está esquematizado na Figura 8.

A etapa 1 do mecanismo representa a protonação da carbonila do éster gerando uma espécie com estrutura ressonante (Figura 8 – etapa 2). O carbocátion formado sofre um ataque nucleofílico do etanol, gerando um intermediário tetraédrico (Figura 8 – etapa 3). Um rearranjo do intermediário tetraédrico permite a formação da primeira molécula de éster etílico e a regeneração do catalisador (Figura 8 – etapa 4) que poderá reagir com uma segunda molécula de mono ou diglicerídeo, que quando

gerados retornam ao ciclo como substratos. Ao final, tem-se a mistura de ésteres etílicos e glicerina.<sup>5,24</sup>



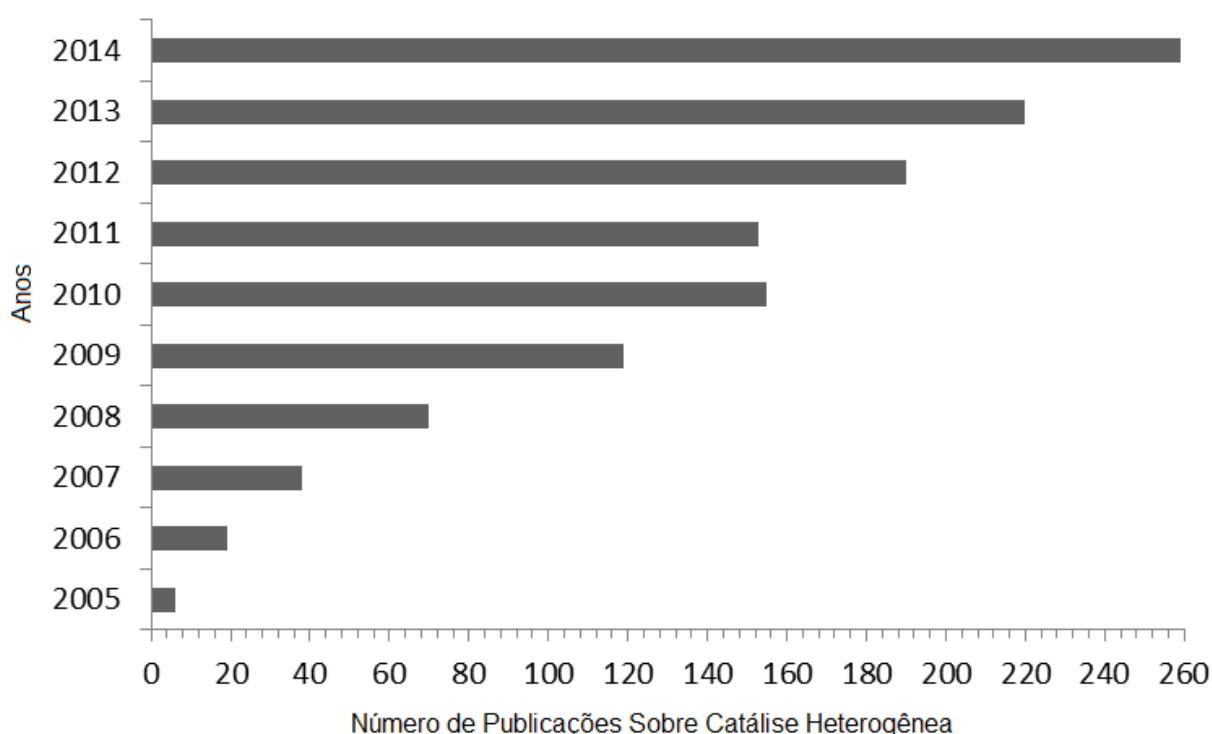
**Figura 8.** Mecanismo ácido da reação de transesterificação.<sup>5</sup>

As leis ambientais aplicadas em processos industriais, visando a transformação das reações químicas em processos ambientalmente amigáveis, tem gerado crescimento no emprego de catalisadores ácidos de Lewis, que apresentam a característica de ser ambientalmente corretos. No entanto, para evitar a decomposição do catalisador e a geração de resíduos químicos, se faz necessário a remoção do aduto ácido-base entre catalisadores e produtos.<sup>24,37</sup> Diferentemente dos catalisadores de Lewis convencionais existe ainda uma classe que apresenta inúmeras vantagens, pois não produzem resíduos indesejáveis, não são corrosivos, não exigem etapas de neutralização, são mais seletivos e ainda podem ser reutilizados. Estes materiais são os chamados catalisadores verdes.<sup>28,38</sup>

Na produção de biodiesel, a transesterificação promovida por catálise homogênea é a mais difundida. No entanto, os problemas intrínsecos associados a catálise homogênea tornam necessário o desenvolvimento de novos catalisadores que apresentem alta atividade catalítica e que possam ser regenerados e reutilizados na reação.

### 2.3. CATALISADORES HETEROGÊNEOS

Diante da necessidade de buscar por catalisadores capazes de proporcionar uma reação de transesterificação eficiente, com elevada taxa de conversão e que assente no menor custo de produção possível, tem sido publicado na literatura estudos sobre diferentes catalisadores heterogêneos, básicos e ácidos, capazes de tais inovações.<sup>39</sup> A Figura 9 exibe os dados de publicações com catalisadores heterogêneos aplicados na produção de biodiesel entre 2005-2014.



**Figura 9.** Publicações sobre catálise heterogênea para a produção de biodiesel desde o ano de 2005.<sup>40</sup>

A catálise heterogênea, ou catálise de contato, ocorre onde o catalisador encontra-se em uma fase distinta dos demais reagentes, geralmente um sólido em contato com fluidos. Neste caso, a reação acontece na interface formada entre as fases existentes e a velocidade da reação está relacionada com a área de contato. A interação que ocorre entre os reagentes e o catalisador na catálise heterogênea é denominada de adsorção química, que consiste na modificação química dos compostos envolvidos, pelo rompimento e/ou formação de ligações químicas.<sup>4</sup>

Os catalisadores heterogêneos apresentam várias vantagens, tais como: (i) utilizam reatores mais simples; (ii) apresentam maior resistência mecânica; (iii) permitem uma separação mais simples, minimizando etapas de purificação e eliminando

reações paralelas;<sup>41</sup> (iv) apresentam maior estabilidade; (v) fácil regeneração e (vi) redução de custo do processo de produção.<sup>4,42</sup>

Estas características tornaram os catalisadores heterogêneos imprescindíveis para a indústria moderna, sendo utilizados em importantes processos petroquímicos, como a produção de biodiesel. Os catalisadores heterogêneos reportados na literatura são os óxidos metálicos, enzimas, zeólitas, argilas, bases orgânicas, complexos metálicos, sais inorgânicos, resinas de troca iônica, *etc.*<sup>4,30,36,43,44</sup>

### 2.3.1. Zeólitas

As zeólitas são conhecidas há mais de dois séculos, quando foi descoberto o mineral stilbita, no ano de 1750, pelo então mineralogista sueco Axel Cronsted, que foi responsável pela designação zeólitos, de origem grega (*zeo*: que ferve e *lithos*: pedra).<sup>31</sup>

As zeólitas foram inicialmente definidas como aluminossilicatos cristalinos, com estrutura porosa e constituídos por tetraédricos de SiO<sub>4</sub> e AlO<sub>4</sub> compartilhados por átomos de oxigênio.<sup>45</sup> Atualmente, esta definição foi expandida para incluir qualquer estrutura tridimensional contendo átomos coordenados<sup>31</sup> uns aos outros através de átomos de oxigênio.<sup>46-48,49</sup>

Estes materiais podem ser aplicados como catalisadores em reações que envolvam moléculas com diâmetro inferior ao tamanho de seus poros. A difusão molecular sobre a superfície das zeólitas é imprescindível quando estes materiais são utilizados como catalisadores heterogêneos e adsorventes.<sup>50</sup> A razão disso se deve ao fato de que a grande maioria dos centros ativos das zeólitas estão situados dentro do sistema de canais e cavidades.<sup>46,50</sup> A alta área superficial desses materiais e suas propriedades de troca iônica permitem que sua rede cristalina seja usada para gerar centros básicos ativos na estrutura zeolítica (*e.g.*, troca iônica com sais de metais alcalinos, *etc.*) ou suporte para espécies básicas (*e.g.*, hidróxidos, cátions ou óxidos básicos, *etc.*).<sup>50</sup>

O conhecimento dos centros ácidos dos catalisadores que promovem reações de caráter ácido é fundamental para interpretar a sua atividade e seletividade, de modo a permitir que se relacionem as suas propriedades catalíticas com as suas propriedades ácidas. Quanto à natureza dos sítios ácidos, existem dois tipos: os

centros de Brønsted e os centros de Lewis. A força ácida dos sítios de Brønsted (doadores de prótons) vai depender da composição química e da estrutura da zeólita, isso indica que acidez mais forte de aluminossilicatos cristalinos pode estar relacionada à estrutura altamente ordenada de longo alcance das zeólitas. Já os sítios ácidos de Lewis (sítios que aceitam pares de elétrons) estão relacionados à formação de agregados de óxidos ou íons dentro dos poros das zeólitas.<sup>31</sup>

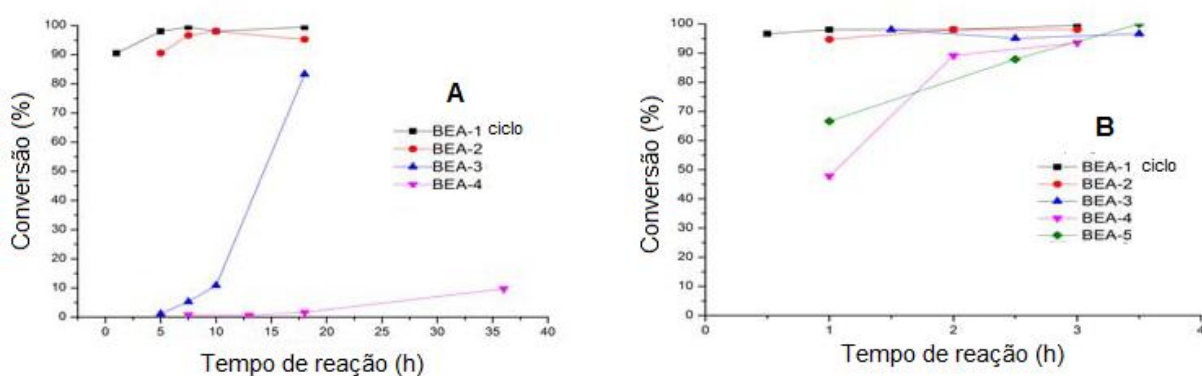
As zeólitas estão entre os catalisadores ácidos heterogêneos de destaque na produção de biodiesel a partir de óleos vegetais, sendo utilizada por diversos grupos de pesquisa.<sup>49-52</sup>

Ghesti e colaboradores<sup>50</sup> realizaram um estudo de preparação de zeólitas básicas através da modificação da zeólita USY com bário e estrôncio e sua aplicação na reação de transesterificação de óleo de soja com etanol, para produção de biodiesel. A estequiometria utilizada foi de 1:30:0,1 (óleo:álcool:catalisador), a uma temperatura de 200 °C por 24 h. Os resultados obtidos mostraram que a zeólita Ba/USY apresentou conversão superior a 97% na reação de transesterificação e a Sr/USY superior a 70%. A maior quantidade de sítios básicos presente na zeólita modificada com bário e a menor interação entre as espécies de bário formada e os sítios de Brønsted mostraram que a zeólita Ba/USY é suficientemente ativa na reação de transesterificação. Foi observado ainda que a reutilização de ambos os materiais em ciclos reacionais seguintes não provocou redução de atividade catalítica, viabilizando então o ponto positivo da utilização da catálise heterogênea.

O uso de zeólita HBEA pura impregnada com íon lantânio ( $\text{La}^{3+}$ ) na transesterificação do óleo de soja foi avaliado por Shu e colaboradores.<sup>51</sup> Para as reações, foi utilizado metanol, a temperatura entre 45 e 70 °C e a quantidade de catalisador de 0,5 a 1,5 g. Os autores observaram uma elevava conversão em ésteres metílicos à medida que aumentava-se os valores de todos os parâmetros do processo. A zeólita modificada com  $\text{La}^{3+}$  (10% em peso) se mostrou mais efetiva, alcançando 49% de rendimento de biodiesel, com 1,1% de catalisador, razão molar de 1:14,5 (óleo:álcool) e 4 h de reação. Os autores também concluíram que, como o acesso dos TAG's ao interior da HBEA é restrito devido ao seu tamanho, a troca iônica com o  $\text{La}^{3+}$  aumentou os sítios ácidos na superfície externa da HBEA.

Xie e colaboradores<sup>52</sup> avaliaram o uso de zeólitas NaX, de caráter básico, impregnadas com KOH, na transesterificação de óleo de soja, sendo observado como melhores parâmetros da reação, temperatura de 65 °C, razão molar de 1:10 (óleo:metanol), em 8 h de reação, com 3% de catalisador, obtendo 85,6% de conversão máxima de ésteres para o primeiro ciclo de reação. Ao avaliar seu reuso, a conversão sofre uma queda brusca para 48,7% no segundo ciclo de reação. A queda de rendimento foi atribuída à lixiviação de KOH para o meio reacional. A recuperação do catalisador foi obtida após uma nova impregnação com a base forte, obtendo uma conversão do óleo de 84,3%.

Yu-Yuan e colaboradores<sup>49</sup> realizaram um estudo da transesterificação da trioleína com metanol. A reação foi catalisada por uma zeólita beta com alta razão Si/Al modificada com NaOH. A permutação de íons Na<sup>+</sup> com o catalisador possibilitou maiores conversões. Os resultados mostraram que a uma razão molar óleo:metanol de 1:15, temperatura de 65 °C e com 1 h de reação, puderam ser obtidas conversões maiores que 90%, desde que o suporte utilizado tivesse um tamanho de partícula de 0,5 µm e a capacidade de permutação fosse de 10%, conforme Figura 10. Pôde-se perceber que nessas condições o catalisador com menor tamanho de partícula não apresentou decréscimo em sua atividade catalítica.



**Figura 10. A:** Conversão em biodiesel usando tamanho de partícula 12 µm e capacidade de permutação de 6% de Na<sup>+</sup>. **B:** Conversão em biodiesel usando tamanho de partícula de 0,5 µm e capacidade de permutação de 10% de Na<sup>+</sup>. Modificada da referência [49].

### 2.3.2. Óxidos

Óxidos inorgânicos tem sido amplamente investigados como catalisadores para a produção de biodiesel, sendo comum o uso de óxidos simples ou mistos, que podem ser obtidos pela calcinação de um sal na presença do óxido de interesse. Porém, poucos estudos se dedicam a investigar a possível lixiviação

das espécies catalíticas presentes nestes materiais, quando empregados em processos de síntese de biodiesel.<sup>46</sup>

Os óxidos mistos formados apresentam algumas propriedades interessantes, tais como: elevada área superficial, efeito sinérgico entre os elementos constituintes e, em alguns casos, efeito de memória, que permite a regeneração da estrutura original sob condições não muito exigentes.<sup>16</sup>

Boro e colaboradores<sup>53</sup> realizaram estudos com Ba (em quantidades de 0,5 a 1,5% em peso) dopado em CaO derivada de resíduos de conchas de *Turbonilla striatura* (espécie de molusco) na transesterificação de óleo de cozinha usado. O Ba foi usado para aumentar a quantidade de sítios básicos do CaO. A condição ótima de reação obtida foi com 1,0% de Ba em peso, razão molar 1:6 (óleo:metanol), temperatura de 65 °C e tempo de 3 h. A taxa de conversão foi maior que 98%. O catalisador heterogêneo pôde ser reutilizado, mas apresentou uma pequena queda na atividade que foi atribuída à perda de sítios ativos e basicidade reduzida.

Carvalho<sup>54</sup> realizou sínteses do biodiesel por transesterificação etílica de diferentes matérias-primas lipídicas empregando óxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) impregnado com elevado teor de sódio como catalisador heterogêneo. O óxido de nióbio puro apresenta uma área superficial de  $152 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , um volume de poro de  $0,250 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  e diâmetro médio de poro de  $0,659 \text{ \AA}$ . Já o nióbio impregnado com sódio apresentou uma área superficial de  $0,74 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , um volume de poro de  $0,006 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  e diâmetro médio de poro  $3,275 \text{ \AA}$ . A quantidade de catalisador utilizado no experimento foi de 10% em massa em relação a massa de material graxo utilizada. Os ensaios foram efetuados em condições fixas de temperatura a 78,5 °C, razão molar (óleo:etanol) variando entre as matérias primas (Tabela 1) e 5 h de reação. Os resultados obtidos para as matérias primas revelaram que o catalisador modificado foi capaz de conversões maiores que 90%. A reutilização do catalisador foi determinada por meio de bateladas consecutivas, resultando em conversões similares à primeira reação.

**Tabela 1.** Razão molar utilizada para cada matéria prima analisada.<sup>54</sup>

<b>Matéria prima lipídica</b>	<b>Razão molar (óleo:etanol)</b>
Andiroba	1:69
Babaçu	1:59
Macaúba	1:58
Palma	1:72
Pinhão manso	1:70
Soja	1:72

Liu e colaboradores<sup>55,56</sup> estudaram os óxidos SrO e CaO como catalisadores da reação de transesterificação do óleo de soja. As condições de reação para o SrO foram: temperatura de 65 °C, teor de catalisador de 3% em peso, razão molar 1:12 (óleo:metanol) e tempo de reação de 30 min, apresentando uma área superficial de 1,05 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Já as análises do CaO mostraram que área superficial do catalisador foi de 0,56 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e as condições de reação foram razão molar 1:12 de proporção de metanol em óleo, 8% em peso de catalisador, a uma temperatura de 65 °C com tempo de reação de 3 h. O valor de conversão obtido para ambos os óxidos foi de 95%, porém em se tratando de reutilização, o CaO apresentou vantagem mantendo sua atividade catalítica sustentada por 20 ciclos enquanto que o SrO por 10 ciclos. A atividade catalítica do CaO foi avaliada por outros pesquisadores<sup>57-59</sup> utilizando diferentes matérias-primas, obtendo-se resultados de conversão semelhantes ao de Liu e colaboradores, porém com parâmetros de reação diferentes.

Liang e colaboradores<sup>60</sup> reportaram a preparação de um catalisador baseado na impregnação de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> no suporte MgO. A reação foi realizada a 600 °C, com duração de 3 h, dando um rendimento de 99,5%, resultado esse que indica que os transportadores básicos aumentaram o rendimento da reação e apresentam atividade mais elevada que os ácidos. Depois de 6 ciclos a atividade catalítica diminuiu minuciosamente sem grandes alterações de conversão.



O trabalho de Yang e Xie<sup>61</sup> mostraram bons resultados em transesterificação de óleo de soja utilizando ZnO suportado com Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Quando a reação ocorreu em refluxo a 65 °C com razão molar 1:12 de óleo:metanol e uma quantidade de catalisador de 5% em massa durante 5 h, a conversão de óleo de soja foi de 94,7%. Entretanto esse catalisador não apresentou atividade na sua reutilização devido à deposição de reagentes e produtos nos centros ativos e/ou transformações dos centros ativos durante a reação.

Russbueldt e Hoelderich<sup>62</sup> realizaram estudos com diversos óxidos de terras raras puros e suportados, com 10% em peso: CeO<sub>2</sub>, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suportado em carvão ativado, como catalisadores heterogêneos para a transesterificação de diferentes óleos com metanol. As reações foram conduzidas em autoclave e os catalisadores que apresentaram excelentes atividades foram La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com a temperatura de 200 °C e 25 min de reação e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suportado em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na temperatura de 250 °C e 30 min de reação, ambos com razão molar de 1:27,5 (óleo:metanol) e rendimento acima de 90%.

Yan e colaboradores<sup>63</sup> desenvolveram um método para a produção de biodiesel a partir de óleo de fritura não refinado utilizando catalisadores heterogêneos de óxidos de Zn e La. Quando a relação Zn<sup>2+</sup>:La<sup>3+</sup> foi de 3:1, notaram que a interação entre essas espécies era ainda mais forte, promovendo um aumento na atividade catalítica e ainda, um aumento na acidez da superfície, uma vez que a presença de La<sup>3+</sup> contribuía para a maior distribuição de Zn<sup>2+</sup>. A partir disso, observaram que a melhor relação da razão óleo:metanol estava entre 1:36 e 1:42, a uma faixa de temperatura entre 170° e 220 °C obtendo rendimento de 96% em 3 h de reação.

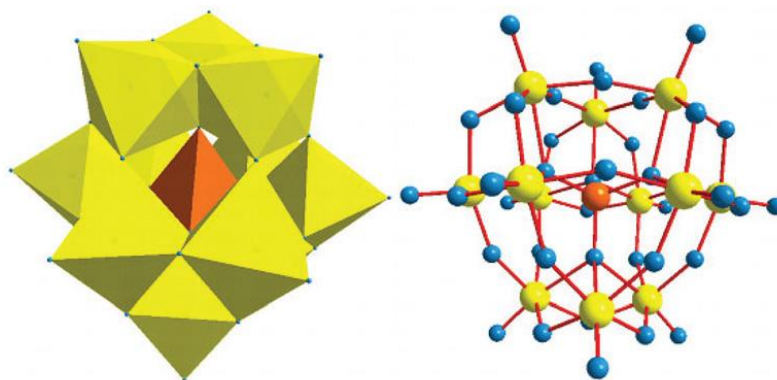
Lam e colaboradores<sup>64</sup> avaliaram óxidos de estanho sulfatados (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SnO<sub>2</sub>) puro e suportado sobre sílica (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SnO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>) e alumina (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SnO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) em reações de transesterificação. Perceberam que a ligação do óxido de estanho sulfatado com os suportes reforçam a atividade catalítica do SnO<sub>2</sub>, propondo então variações nos diferentes parâmetros de análise para maiores conversões. Os autores verificaram que a fim de otimizar o processo de

produção de biodiesel a melhor mistura foi a de  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$  na razão óleo/metanol de 1:3 a uma temperatura de 150 °C com duração de 3 h, exibindo boa atividade com rendimento de 92,3%.

### 2.3.3. Heteropoliácidos

Os Heteropoliácidos (HPA's) são substâncias na forma ácida dos polioxometalatos (POM's) e apresentam fórmula geral  $[\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y]^{n-}$  onde X é um heteroátomo, usualmente P, Si, Ge, As, e M um elemento do grupo "d" com alto estado de oxidação, podendo ser V, Mo ou W.<sup>65</sup> Os primeiros estudos sobre POM's iniciaram-se em 1826 por Jøhn Jakob Berzelius que descreveu a formação de um precipitado amarelo em uma de suas reações. Tal composto ficou conhecido como 12-molibdofosfato de amônio  $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ . Desde então, o interesse pela síntese desse tipo de composto só aumentou, tendo em 1910 aproximadamente 60 tipos de compostos diferentes.<sup>66,67</sup>

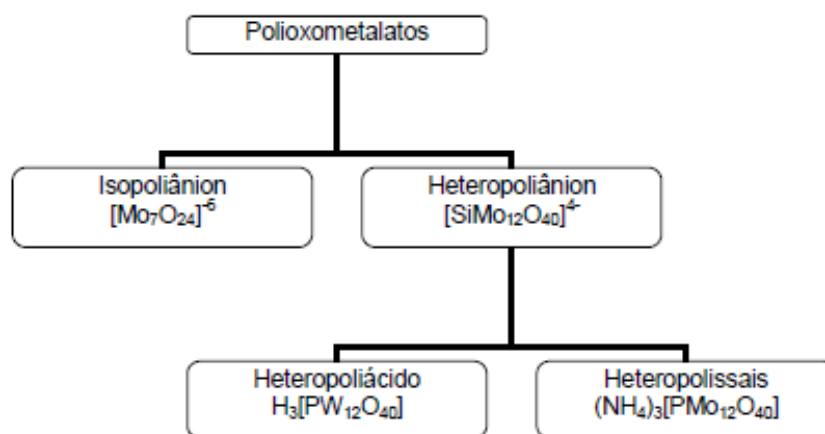
Somente a partir do século XIX foram propostas as primeiras teorias para explicar a estrutura desse tipo de composto, em 1893 com Werner, seguida por Pauling em 1929. Entretanto, foi Keggin em 1933 que determinou a estrutura do  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , dando um grande passo na compreensão da estrutura dos HPA's. Ele mostrou que os grupos  $\text{W}_3\text{O}_{13}^{8-}$ , localizados nos vértices do átomo de fósforo, são formados pelo compartilhamento de arestas dos octaedros de  $\text{WO}_6$  (Figura 11).<sup>67</sup>



**Figura 11.** Estrutura de Keggin do heteropoliânion  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ .<sup>65</sup>

Os POM's distinguem-se por sua composição química entre isopoliânion (espécies que não possuem heteroátomo) e heteropoliânion (espécies que

possuem heteroátomo), e estes, por sua vez, se dividem em heteropoliácido e heteropolissais, como mostrado na Figura 12.<sup>67</sup>

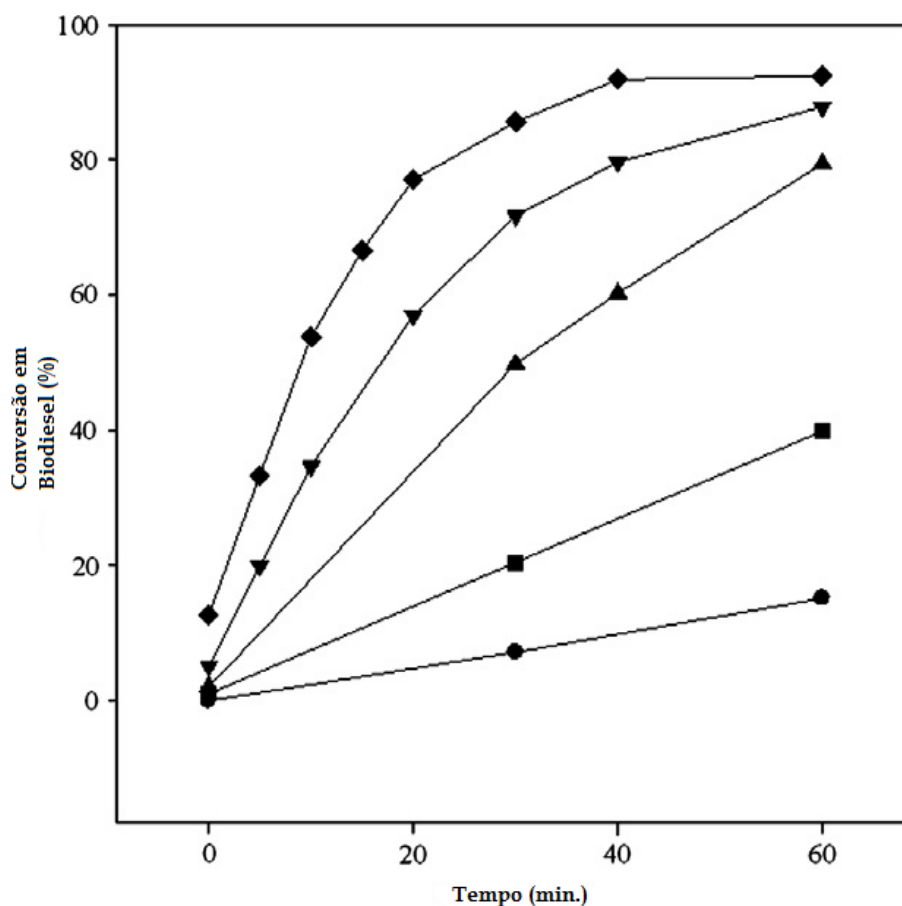


**Figura 12.** Classificação dos polioxometalatos.<sup>66</sup>

Em catálise, os HPA's mais utilizados são os de Keggin e tem despertado grande interesse devido as suas propriedades como baixa tendência à corrosão, baixa volatilidade, alta seletividade e atividade para diversas reações, estabilidade térmica e boa solubilidade em água. Além disso, eles são ácidos fortes de Brønsted e sua acidez é maior do que a de sólidos ácidos tradicionais, como muitas zeólitas e óxidos mistos.<sup>65-69</sup> Entretanto, a pequena área superficial dos HPA's de Keggin ( $1-10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) limita suas aplicações em diversas reações. Essa desvantagem pode ser superada por meio da dispersão desses HPA's em suportes com alta área superficial.<sup>67</sup>

Shin e colaboradores<sup>70</sup> realizaram um estudo para a produção de biodiesel com metanol supercrítico usando o HPW substituído com Cs como catalisador. O metanol supercrítico tem a capacidade de agir sobre os TAG's sem que se faça uso de catalisadores, gerando produtos facilmente purificados sem o desperdício de água, porém requer severas condições de trabalho, como alta pressão e temperatura. A ideia de unir catalisador e fluido supercrítico surgiu com o intuito de atenuar as condições severas de reação e compensar as baixas taxas de conversão encontrados na catálise heterogênea. As condições de reação estudadas (tempo de 40 min, temperatura de 260 °C e razão molar óleo:metanol 1:40) mostraram que para obter um bom resultado de conversão (> 90%) seria necessário 3% do catalisador substituído na proporção  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (CsPW), pois gerou maior estabilidade e atividade do catalisador. Concluíram

que acima do ponto crítico do metanol obteve-se um aumento da taxa de reação, resultando então em maiores conversões, conforme Figura 13.



**Figura 13.** Alterações na conversão do biodiesel pela transesterificação de óleo vegetal usado com metanol supercrítico. ●: 200 °C/3,3 MPa; ■: 220 °C/5,0 MPa; ▲: 240 °C/MPa; ▼: 250 °C/15,0 MPa e ◆: 260 °C/20 MPa. Modificado da referência [70].

Badday e colaboradores<sup>71,72</sup> realizaram a transesterificação assistida por ultrassom do óleo de jatobá utilizando HPW suportado em alumina e substituído com céσιο como catalisadores. O óleo de jatobá apresenta grande quantidade de água e alto teor de AGL's, daí a necessidade de usar um catalisador ácido. A impregnação do HPA diminuiu a taxa de reação, necessitando então de condições extremas para o processo de transesterificação. A energia ultrassônica é uma alternativa para corrigir esse erro. Esse método força o fluido a gerar grande número de bolhas que crescem rapidamente e sofrem colapsos, gerando jatos, que por sua vez impulsiona a formação de emulsões entre os reagentes gerando maior transferência de massa entre eles. Para o HPW suportado em alumina os experimentos foram realizados com 25%HPW-AI

(maior otimização do processo), 50 min de reação, temperatura de 65 °C e razão molar óleo:metanol 1:19, apresentando rendimento de 85%. Já para HPW substituído com céσιο foi utilizado 2,94% de  $\text{Cs}_{1,5}\text{H}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  como catalisador, com amplitude moderada, temperatura de 65 °C, 34 min de reação e razão molar óleo:metanol de 1:25, obtendo 91% de conversão. A reutilização desses catalisadores demonstrou declínio após o terceiro ciclo de uso, causado pela lixiviação e bolhas de cavitação. A amplitude ultrassônica se mostrou sensível às alterações nas variáveis do processo, percebendo-se que em altas amplitudes a conversão dos TAG's tinha efeito negativo.

Narkhede e colaboradores<sup>65</sup> realizaram estudos utilizando HPW suportado em sílicas mesoporosas do tipo MCM-41 e MCM-48. A melhor atividade catalítica foi observada para o material contendo 30% de HPW suportado em MCM-48, podendo ser correlacionada com a natureza ácida do HPA e a rede de poros tridimensionais do suporte. A reação foi conduzida a uma temperatura de 65 °C, razão molar óleo:metanol de 1:4 e 8 h de reação, obtendo 97% de conversão. A sua reutilização em processos seguintes foi de grande sucesso, visto que não houve decréscimo no rendimento.

#### **2.3.4. Resinas**

A tecnologia de resina de troca iônica tem uma longa história, datada da primeira metade do século XX, e um vasto conjunto de aplicações. Além de serem utilizadas na purificação de água industrial, as resinas tem sido empregadas em outras aplicações, por exemplo, processamento de alimentos e bebidas, produção farmacêutica, em catálise e processamentos químicos em geral.<sup>73</sup>

Resinas de troca iônica são polímeros reticulados com unidades estruturais de carácter ácido ou básico que, quando em contato com uma solução, realizam permutas catiônicas ou aniônicas. Essas resinas são vantajosas por que são insolúveis em todos os solventes devido ao seu infinito tamanho molecular, que surge a partir da sua estrutura polimérica reticulada.<sup>74</sup> As reações que utilizam o processo de troca iônica são reversíveis e sua ação consiste na permuta de íons da solução para a partícula sólida.<sup>75</sup>

Uma grande parte das resinas de troca iônica são baseadas em pérolas de copolímeros reticulados, que se mantém rígido devido a ligações cruzadas entre as cadeias dos polímeros. As propriedades físicas dessas estruturas são, em grande parte, determinadas pela densidade dessas ligações cruzadas. Quanto mais interações essa pérola apresentar mais duras e impermeáveis serão as resinas. Elas podem ser classificadas quanto ao grupo de troca iônica (trocadores catiônico fortes e fracos e trocadores aniônicos fortes e fracos) e quanto ao volume dos poros (micro, meso ou macroporos).<sup>73</sup> As resinas de troca iônica são aplicadas em catálise heterogênea, atuando como catalisadores diretos ou como suportes.

Boz e colaboradores<sup>76</sup> realizaram experimentos utilizando resina Amberlyst 15 como catalisador na reação de transesterificação do óleo de cozinha usado. Essa resina é sintetizada por ligações cruzadas de estireno e divinilbenzeno, seguida de sulfonação para gerar grupos  $-SO_3H$ . As condições de reação com razão molar 1:12 (óleo:metanol), temperatura de 65 °C e 3% de catalisador durante 9 h apresentou aproximadamente 80% de conversão em biodiesel. Os estudos para reutilização dessa resina mostrou que não houve grandes perdas de conversão durante pelo menos três ciclos de reuso.

Shibasaki-Kitakawa e colaboradores<sup>77</sup> realizaram reações de transesterificação de trioleína com etanol utilizando a resina de troca catiônica Diaion™ PK208 e as resinas de troca aniônica Diaion™ PA308, PA306, PA306s e HPA25 como catalisadores. As análises mostraram que dentre elas, a Diaion™ PK208 mostrou o pior resultado e Diaion™ PA306s foi a de melhor atividade. A Figura 14 aborda as propriedades dessas resinas. As condições de reação foram razão molar 1:10 (óleo:etanol), temperaturas entre 60° e 100 °C e 1 h de reação, obtendo uma taxa de conversão maior que 80%. Observa-se que a resina com maior densidade reticular e tamanho de partícula apresentou maiores conversões.

Diaion	PK208	PA308	PA306	PA306s	HPA25
Caráter	Catiônica	Aniônica	Aniônica	Aniônica	Aniônica
Tipo	Porosa	Porosa	Porosa	Porosa	Altamente porosa
Capacidade de permutação (%)	4	4	3	3	25
Tamanho da partícula (mm)	0,40 - 0,60	0,40 - 0,60	0,40 - 0,60	0,15 - 0,25	0,25
Densidade aparente (g/dm <sup>3</sup> )	745	655	645	645	625
Capacidade de troca iônica (mol/m <sup>3</sup> )	1,2 x 10 <sup>3</sup>	1,0 x 10 <sup>3</sup>	0,8 x 10 <sup>3</sup>	0,8 x 10 <sup>3</sup>	0,5 x 10 <sup>3</sup>

**Figura 14.** Propriedades físicas das resinas de troca iônica testadas. Modificado da referência [77].

Soldi e colaboradores<sup>78</sup> testaram poliestireno sulfonado, sintetizado a partir de poliestireno linear, como catalisador para a reação de alcoólise de óleos de soja e de milho usando metanol. Conduzindo a reação sob razão molar óleo:álcool 1:100, 20% de catalisador e temperatura de 64 °C, observou-se uma conversão de 94% de biodiesel.

### 2.3.5. Outros Materiais

Diversos complexos bimetálicos de cianeto ( $\text{Fe}^{2+}\text{M}^{2+}$  com  $\text{M} = \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$  ou  $\text{Co}^{2+}$ ) impregnados em copolímeros de polietileno glicol e polipropileno glicol foram testados como catalisadores da alcoólise de TAG's. Dentre os compostos, o que apresentou maior atividade foi o  $\text{Fe}^{2+}\text{-Zn}^{2+}$  com conversões de 98,3; 98,0; 97,9 e 98,1% nos quatro primeiros ciclos, respectivamente. As condições de reações foram 3% de catalisador em relação ao óleo, razão molar óleo:metanol de 1:15 e temperatura de 170 °C por 8 h. A maior conversão catalítica do  $\text{Fe}^{2+}\text{-Zn}^{2+}$  foi atribuída à sua maior concentração de sítios ativos de Lewis.<sup>46,79</sup>

O líquido iônico 1-*n*-butil-3-metilimidazol tetracloro-indano ( $\text{BMI.InCl}_4$ ) foi utilizado por Neto e colaboradores<sup>80</sup> como catalisador na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol para a produção de biodiesel. O rendimento da reação foi de 84% quando o metal complexado foi o estanho,  $[\text{Sn}(\text{3-hidroxi-2-metil-4-pirona})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ . A reação foi conduzida a uma temperatura de 80 °C, durante 10 h, sob agitação e refluxo. Um outro líquido iônico, cloroaluminato de trietilamina,  $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl-AlCl}_3$ , foi testado por Liang e colaboradores<sup>81</sup> como catalisador, e se mostrou altamente reativo para razão molar óleo:metanol de 1:12, com temperatura de 90 °C durante 9 h sob agitação, fornecendo uma taxa de conversão de 98,5%. Este catalisador foi utilizado durante seis ciclos sem perda de rendimento, porém se mostrou sensível à presença de acidez e umidade, observando-se um queda de até 50% na conversão e formação de sabão.

Lou e colaboradores<sup>82</sup> utilizaram produtos da pirólise de diferentes carboidratos para desenvolver catalisadores sulfonados para serem empregados em alcoólise de óleos residuais. Os catalisadores foram preparados a partir de D-glucose, sacarose, celulose e amido. As reações foram conduzidas com razão

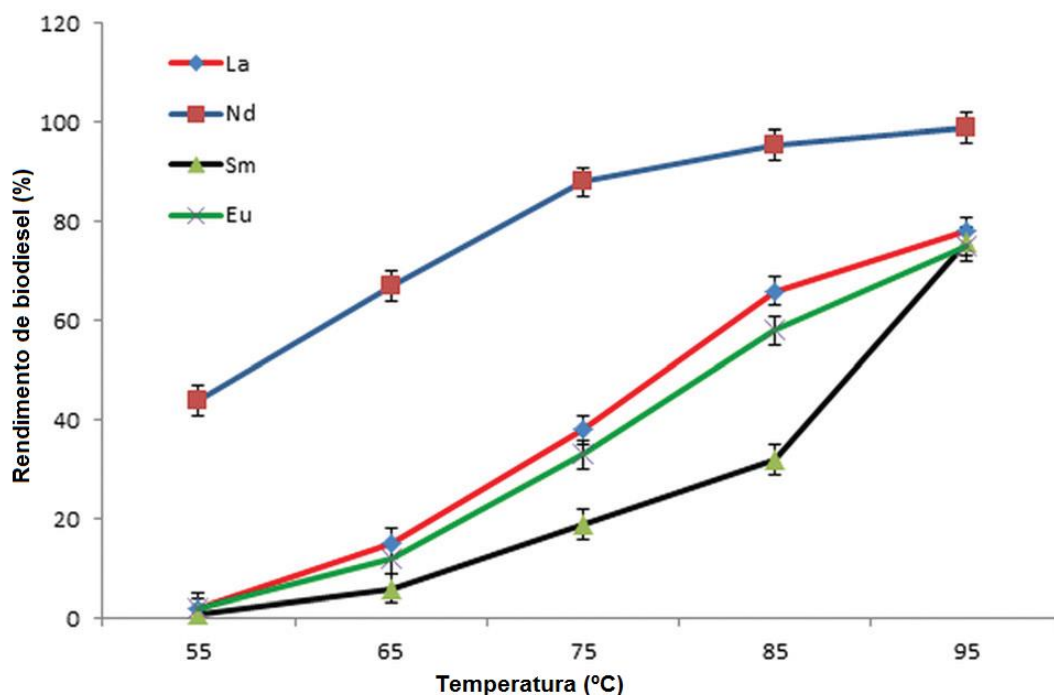
óleo:metanol de 1:20, a 80 °C e intervalo de 8 a 12 h. Os rendimentos observados foram da ordem de 80%, independente do catalisador empregado. Porém, observou-se maior rendimento (92%) quando utilizado o catalisador de amido com razão molar de 1:30 a 80 °C por 8 h. Com esse catalisador foi observado um reuso de até 50 ciclos sem perda de atividade.

Melero e colaboradores<sup>83</sup> projetaram catalisadores baseados na inserção de grupos sulfônicos em estruturas poliméricas do tipo tetrametil-ortossilicato, para serem aplicados na reação de transesterificação de óleos de palma e de soja. Rendimentos de 95% foram observados quando as condições de reação foram razão molar óleo:metanol de 1:10, a uma temperatura de 180 °C durante 2 h.

Mattos e colaboradores<sup>84</sup> realizaram estudos dos catalisadores trisdodecilsulfato de terras raras (La, Ce, Sm e Gd) para a reação de transesterificação com óleo de soja refinado e óleo de cozinha usado. Para o óleo de soja refinado, dentre os catalisadores de terras raras estudados, o que demonstrou maior rendimento foi o Cério com 91,6% de conversão, sendo as condições de reação as mesmas para todos os compostos: razão molar 1:6 (óleo:etanol), a 100 °C e 10% de catalisador durante 1 h. Para o óleo de cozinha usado, mesmo com a presença de água, os catalisadores usados se mostraram ativos, com conversões de até 86,3% em 1 h. Os autores observaram que após 6 h de reação, os catalisadores apresentaram desativação provocada pela interação entre a matéria prima e as cadeias carbônicas dos catalisadores.

Zhang e colaboradores<sup>85</sup> prepararam catalisadores  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (com Ln = La, Nd, Sm, Eu) para transesterificação do óleo de canola. A conversão de quase 100% para esse tipo de reação foi observado utilizando o Nd em condições de reação de 95 °C, razão molar 1:1 (óleo:metanol), 3% de catalisador e 10 min de reação (Figura 15). Após 3 h de reação, no 3º ciclo observou-se uma queda de 50% de rendimento, justificada pela perda de sítios ativos, que são bloqueados por ácidos orgânicos que foram produzidos pela hidrólise do óleo durante a reação.





**Figura 15.** Conversões de biodiesel em função da temperatura da reação dos materiais  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ). Modificada da referência [85].

Samart e colaboradores<sup>86</sup> utilizaram 15% em peso de KI carregado sobre sílica mesoporosa como catalisador para a transesterificação do óleo de soja. As condições de reação foram de razão molar 1:6 (óleo:metanol), 5% de catalisador a 70 °C durante 8 h. Os resultados obtidos mostraram conversões de 90%, sendo realizados diversos estudos para analisar a reutilização deste catalisador.

## 2.4. OBJETIVOS

Uma grande quantidade de catalisadores homogêneos são utilizados nas indústrias químicas e petroquímica, entretanto, analisando a viabilidade destes para a produção de biodiesel, percebeu-se que os catalisadores heterogêneos apresentam grandes vantagens quanto a eficiência, taxa de conversão, custo, preservação do meio ambiente, *etc.* No Brasil, ainda predomina o emprego dos catalisadores homogêneos, mas inúmeros estudos tem sido realizados para mostrar que a possibilidade de substituição desses catalisadores por sólidos ácidos ou básicos pode trazer grandes benefícios produtivos para as indústrias de biocombustíveis.

Desse modo, o objetivo principal deste trabalho foi realizar uma avaliação tecnológica da viabilidade da catálise heterogênea na produção industrial de biodiesel no Brasil. Dentre os objetivos específicos, destacam-se a realização de uma revisão bibliográfica dos diversos catalisadores heterogêneos reportados na literatura para produção de biodiesel via transesterificação com álcoois de cadeia curta (metanol e etanol); o estudo de um novo catalisador heterogêneo básico, obtido da pirólise do gluconato de potássio, e de uma resina ácida na produção de biodiesel; e verificar a viabilidade tecnológica dos melhores catalisadores para a indústria química brasileira de biodiesel.

### **3. EXPERIMENTAL**

#### **3.1. MATERIAIS**

Óleo de soja comercial (Soya<sup>TM</sup>), etanol (Vetec, 99%), HCl (Vetec, 37%), NaCl (F. Maia, 99%), AgNO<sub>3</sub> (Aldrich, 99%), Resina Dowex<sup>®</sup> 50WX8-100 (Aldrich), KBr (Merck, 99,5%), HOCH<sub>2</sub>[CH(OH)]<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>K (Aldrich, 99%), MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (Vetec, 98%), N<sub>2</sub> industrial (White Martins, 99%) e ar sintético analítico (White Martins, 99,999%).

#### **3.2. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES**

##### **3.2.1. Ativação da Resina de Troca Iônica**

A resina comercial Dowex<sup>®</sup> 50WX8-100 foi adicionada a um balão de fundo redondo contendo uma solução 1 mol L<sup>-1</sup> de HCl. A proporção de resina por volume de solução foi de 0,1 g mL<sup>-1</sup>. A resina foi mantida sob agitação constante à temperatura ambiente por 24 h. Em seguida, a resina foi lavada com água destilada até estar livre de íons cloreto. O teste do íon cloreto foi realizado com uma solução de 0,2 mol L<sup>-1</sup> de AgNO<sub>3</sub> na água de lavagem. A resina obtida (ResH<sup>+</sup>) foi seca em dessecador e armazenada para uso posterior.

##### **3.2.2. Gluconato de Potássio**

O procedimento de pirólise incompleta do gluconato de potássio (HOCH<sub>2</sub>[CH(OH)]<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>K ou GK) foi realizada de acordo com o seguinte procedimento: (i) inicialmente, o GK foi adicionado a um barco de porcelana (Coors<sup>®</sup>) e introduzido em um forno tubular (Thermolyne, modelo F21135) com fluxo contínuo de N<sub>2</sub> (~100 mL min<sup>-1</sup>); (ii) em seguida, a temperatura foi elevada a 300 °C e mantida por 30 min; (iii) por fim, o material obtido (GK300) foi macerado e armazenado para uso posterior.<sup>92</sup>

#### **3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO**

##### **3.3.1. Análise Elementar por CHN e FRX/EDX**

As análises de C e H foram realizadas em equipamento de análise elementar da Perkin Elmer (modelo 2400 Series II CHN). Os dados de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX/EDX) foram obtidos em um

equipamento da Shimadzu (modelo EDX-720) sob vácuo (45 Pa) e fonte de raios X de ródio a 15 (Na-Sc) e 50 (Ti-U) kV.

### **3.3.2. Medidas de Infravermelho (FTIR)**

Os espectros de FTIR foram adquiridos em um equipamento da Thermo Scientific (modelo Nicolet 6500) com  $4\text{ cm}^{-1}$  de resolução e 128 varreduras utilizando pastilhas de KBr.

### **3.3.3. Análises Térmicas (TG/DTG/DTA)**

As curvas de termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) foram obtidas em um equipamento da TA Instruments (modelo 2960 Simultaneous DSC-TGA) utilizando ar sintético como gás de purga ( $100\text{ mL min}^{-1}$ ) e uma taxa de aquecimento de  $10\text{ °C min}^{-1}$ .

## **3.4. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO**

### **3.4.1. Testes Catalíticos**

Ativou-se 0,1 g de catalisador em uma mufla (EDG Equipamentos, modelo EDG3P-S) a  $200\text{ °C}$  por 30 min. Em seguida, adicionou-se 1,0 g de óleo de soja no catalisador ainda quente e, após o resfriamento, 0,3170 g de etanol (razão molar 1:6, óleo:álcool). Todas as reações foram realizadas em um reator de batelada de vidro construído no laboratório,<sup>87</sup> na temperatura de  $100\text{ °C}$ , por 1 ou 2 h e sob agitação constante de 600 rpm.

### **3.4.2. Purificação do Biodiesel**

Após o resfriamento do sistema de reação, o catalisador foi separado por centrifugação (Centri310, modelo 80-2B) a 2000 rpm por 10 min. A fase líquida foi transferida para um funil de separação e lavada com três alíquotas de 5,0 mL de uma solução 5% de NaCl (m/m). Após a lavagem, adicionou-se sulfato de magnésio anidro, obtido do  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ativado em mufla a  $300\text{ °C}$  por 4 h, por 24 h para remoção de resíduo de água do processo de lavagem. Por fim, o biodiesel obtido foi colocado em um rotoevaporador (Büchi, modelo RE120) a  $70\text{ °C}$  sob vácuo por 30 min para remoção de etanol residual.

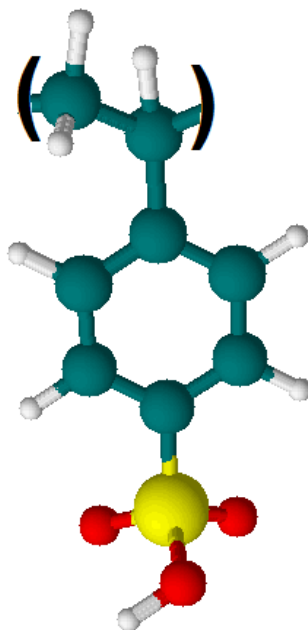
### 3.4.3. Análise do Biodiesel

O biodiesel purificado foi analisado por RMN de  $^1\text{H}$  utilizando um equipamento da Varian de 300 MHz (modelo Mercury Plus) nas seguintes condições: duração de pulso de 4,9  $\mu\text{s}$ , intervalo entre pulsos de 1,36 s, 16 varreduras, clorofórmio deuterado como solvente e tetrametilsilano (TMS) como referência. A conversão do óleo de soja em biodiesel ( $\%C_{\text{bio}}$ ) foi determinada utilizando a equação proposta por Ghesti e colaboradores.<sup>88</sup>

## 4. RESULTADOS & DISCUSSÃO

### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DA RESINA

A resina de troca iônica utilizada neste trabalho é uma matriz polimérica reticulada de poliestireno/divinilbenzeno funcionalizada com grupos ácidos  $\text{SO}_3\text{H}$  (Figura 16).<sup>73</sup>



**Figura 16.** Representação simplificada da resina de troca iônica contendo sítios ácidos  $\text{SO}_3\text{H}$ . As cores verde, branca, amarela e vermelha identificam os átomos de carbono, hidrogênio, enxofre e oxigênio, respectivamente.

A resina foi obtida comercialmente e caracterizada após o procedimento de ativação descrito na seção experimental. Como esta amostra (RH) não foi sintetizada em laboratório, sua caracterização foi limitada à determinação da composição elementar do material por CHN, FRX/EDX e TG/DTG/DTA, conforme Tabela 2.

**Tabela 2.** Análise elementar por CHN, FRX/EDX e TG/DTG/DTA da amostra RH.

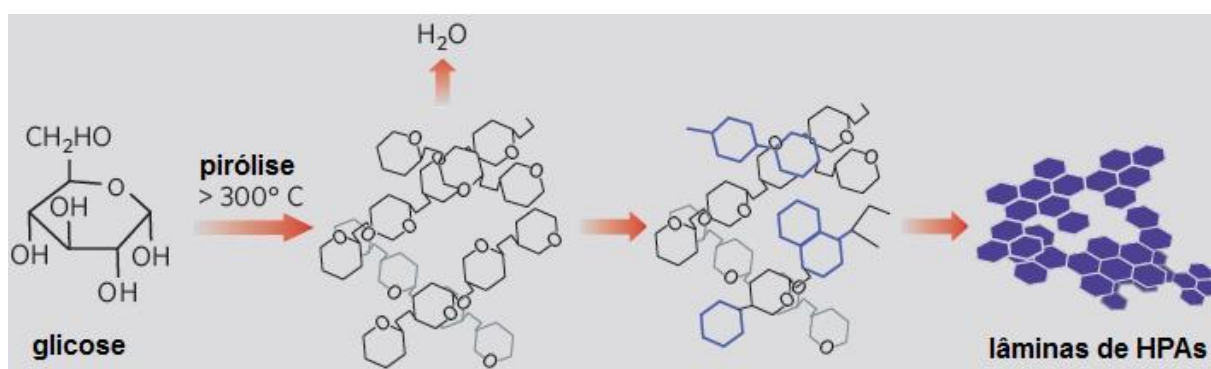
Amostras	%C <sup>a</sup>	%H <sup>a</sup>	%S <sup>b</sup>	%O <sup>c</sup>	%H <sub>2</sub> O <sup>d</sup>
RH <sub>(hidratada)</sub>	35,10	3,73	13,17	19,72	28,28
RH <sub>(anidra)</sub>	48,94	5,20	18,37	27,94	-

<sup>a</sup>Determinado por CHN. <sup>b</sup>Determinado por FRX/EDX. <sup>c</sup>Calculado a partir dos dados de CHN e FRX/EDX. <sup>d</sup>Determinado por TG.

Os resultados mostraram que a resina hidratada apresenta 28,28% de H<sub>2</sub>O, de modo que a percentagem mássica teve que ser corrigida para determinar a composição da resina anidra. A densidade de sítios ácidos na resina, grupos SO<sub>3</sub>H, foi calculado a partir do conteúdo de enxofre e apresentou um valor de 5,73 mmol g<sup>-1</sup>. Este valor será usado para determinar a atividade catalítica da resina na produção de biodiesel.

#### 4.2. CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR DERIVADO DO SAL DE GLICOSE

A pirólise incompleta de produtos naturais, como glicose e celulose, resulta na formação de um material rígido contendo lâminas compostas de anéis de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).<sup>89-91</sup> A Figura 17 esquematiza a geração de HPAs a partir da pirólise da glicose.



**Figura 17.** Esquema de pirólise da glicose. Modificado da referência [89].

Toda e colaboradores<sup>90</sup> utilizaram a pirólise da glicose seguido de sulfonação com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para gerar sítios ácidos de Brønsted na superfície dos HPAs. A aplicação deste material na produção de biocombustíveis ficou restrito à reação de esterificação de ácidos graxos com etanol. Outros grupos de pesquisa tem obtido bons resultados com a aplicação de catalisadores similares na reação de transesterificação de triacilglicerídeos com etanol.<sup>92</sup>

Neste trabalho, utilizou-se a pirólise do gluconato de potássio para gerar um catalisador com propriedades básicas e sítios ativos na produção de biodiesel via transesterificação de triacilglicerídeos com etanol. O gluconato de potássio é um pó branco com alta solubilidade em água e, após o procedimento de pirólise, formou um pó negro insolúvel em água, conforme Figura 18.



**Figura 18.** Imagem do gluconato de potássio antes (a)<sup>93</sup> e após o procedimento de pirólise (b).

A análise elementar do material produzido por CHN, FRX/EDX e TG/DTG/DTA estão descritos na Tabela 3. Da mesma forma como determinado para a resina, a percentagem mássica teve que ser corrigida devido ao teor de H<sub>2</sub>O de 14,92%. A partir do conteúdo de K da amostra anidra foi possível calcular a densidade de sítios básicos, como K<sub>2</sub>O, apresentando um valor de 3,40 mmol g<sup>-1</sup>. Este valor será usado para determinar a atividade catalítica da GK300 na produção de biodiesel.

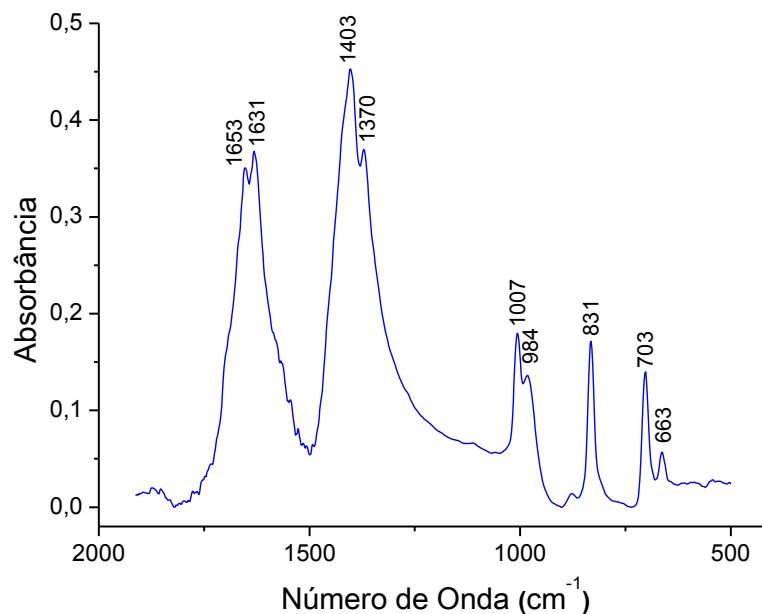
**Tabela 3.** Análise elementar por CHN, FRX/EDX e TG/DTG/DTA da amostra GK300.

Amostras	%C <sup>a</sup>	%H <sup>a</sup>	%O <sup>b</sup>	%K <sup>c</sup>	%H <sub>2</sub> O <sup>c</sup>
GK300	31,11	0,69	30,66	22,62	14,92
GK300 <sub>anidra</sub>	36,57	0,81	36,03	26,59	-

<sup>a</sup>Determinado por CHN. <sup>b</sup>Calculado a partir dos dados de CHN e FRX/EDX. <sup>c</sup>Determinado por TG.

As condições de temperatura (300 °C) e tempo (30 min) utilizadas neste trabalho foram baseadas em um estudo realizado por Malafaia e colaboradores<sup>92</sup> sobre a pirólise da glicose numa faixa de 200 até 400 °C e de 30 até 60 min. A Figura 19 exibe o espectro de infravermelho (FTIR) da amostra GK300 na região estrutural (2000 a 500 cm<sup>-1</sup>).





**Figura 19.** Espectro de FTIR da amostra GK300 na região estrutural.

Embora nem todas as bandas possam ser assinaladas, o espectro da amostra apresenta uma "impressão digital" muito similar aos espectros de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos encontrados na literatura.<sup>94</sup> A banda em  $1631\text{ cm}^{-1}$  pode ser assinalada ao modo vibracional  $\delta(\text{HOH})$  de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorvidas, enquanto que as bandas em  $1653$  e  $1403\text{ cm}^{-1}$  podem ser assinaladas ao estiramento  $\nu(\text{C}=\text{C})$  de compostos poliaromáticos.<sup>89</sup> As outras bandas entre  $1370$  e  $663\text{ cm}^{-1}$  podem ser assinaladas aos modos de vibração  $\delta(\text{COH})$ ,  $\delta(\text{CCH})$ ,  $\nu(\text{CO})$ ,  $\nu(\text{CH})$  e  $\nu(\text{OH})$ .<sup>95</sup>

### 4.3. ATIVIDADE CATALÍTICA DOS CATALISADORES

Após a caracterização dos materiais foi realizada a reação de transesterificação do óleo de soja comercial com etanol. A Tabela 4 mostra que os resultados de conversão após 1 h para a catálise ácida (RH) foi de 47,5%, enquanto que a reação via catálise básica (GK300) foi de 82,0%. Em adição, o cálculo da atividade catalítica (*turnover frequency* ou TOF) mostrou que o catalisador básico ( $8,30\text{ mol h}^{-1}\text{ mol}_{\text{cat}}^{-1}$ ) foi mais eficiente que o catalisador ácido ( $2,85\text{ mol h}^{-1}\text{ mol}_{\text{cat}}^{-1}$ ).

**Tabela 4.** Resultados obtidos da aplicação dos catalisadores na reação de transesterificação.

Amostras	%C <sub>bio</sub>	n (mmol g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	TOF <sup>b</sup>
RH (1 h)	47,5	5,73	2,85
RH (2 h)	50,0	5,73	-
GK300 (1 h)	82,0	3,40	8,30
GK300 (2 h)	87,0	3,40	-

<sup>a</sup>Número de sítios ativos calculados com base no teor de S (RH<sup>+</sup>) ou K (GK300) determinados por análise elementar. <sup>b</sup>Turnover frequency: mol de biodiesel produzido por mol de sítio ativo por 1 h.

Os resultados também mostraram que após 2 h de reação, tanto para catálise ácida quanto para a básica, ocorre apenas um pequeno aumento da conversão. Desse modo, a modificação de parâmetros reacionais, como a quantidade do catalisador, será necessária para um aumento de conversão na faixa entre 95 e 100%.

#### **4.4. AVALIAÇÃO TECNOLÓGICA DA VIABILIDADE DA CATÁLISE HETEROGÊNEA NA PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE BIODIESEL NO BRASIL**

Na cotação dos gastos para a produção do biodiesel, os custos envolvendo a matéria prima (óleos e álcoois), catalisador, mão de obra, energia, tratamento de efluentes, custos administrativos e a margem do produtor são contabilizados e analisados ao final da produção. Dentre esses custos, cabe a matéria prima a maior porcentagem dos gastos, cerca de 88%,<sup>96</sup> por isso, a escolha do catalisador com melhor desempenho técnico, econômico e ambiental é fundamental para a viabilidade da produção de biodiesel no Brasil em escala industrial.<sup>97</sup>

Para se ter uma produção de biodiesel eficiente há uma necessidade grande de estabelecer limites de parâmetros operacionais que permitam escolher o melhor catalisador e suas condições de reações.<sup>98</sup> Diante dos catalisadores heterogêneos revisados neste trabalho, pôde construir uma tabela (Anexo I) relacionando o tempo, temperatura, estequiometria de reação e

conversão. A partir desses dados foi possível analisar, mediante justificativas, a viabilidade dos diversos catalisadores na indústria brasileira de biocombustíveis.

Analisando-se primeiramente o tempo de reação, verifica-se na literatura uma maior conversão de TAG's em biodiesel quando a reação é sujeita a um aumento do tempo. Entretanto é sabido da necessidade industrial de se produzir um produto em menor tempo, visando sempre o lucro e a competitividade. A utilização de catalisadores homogêneos requer etapas de purificação do biodiesel relacionadas com a remoção do catalisador, contribuindo assim para um maior tempo de produção deste combustível. Os catalisadores heterogêneos, mesmo apresentando maiores tempo de reação não necessitam dessa etapa de purificação do produto, evitando maiores prolongamentos de produção. Considerando esse aspecto, a catálise heterogênea se torna favorável. Ao verificar a viabilidade dos catalisadores heterogêneos foi estabelecido um tempo máximo de reação de 3 h. Com este parâmetro fixado, diversos catalisadores citados no Anexo I se tornam inviáveis para uso industrial.

Um segundo parâmetro a ser analisado é a temperatura. Os catalisadores homogêneos apresentam temperaturas baixas de reação com taxas de conversão relativamente altas. Já os catalisadores heterogêneos necessitam de altas temperaturas de reação para alcançarem altos valores de conversão. De acordo com as reações reportadas na literatura, o aumento da temperatura de reação apresentou-se como um parâmetro favorável para o aumento da conversão, uma vez que a velocidade da reação aumenta com o acréscimo da temperatura. Entretanto, analisando os resultados de conversão de biodiesel, não houve uma relação clara entre o aumento da temperatura e o aumento na conversão de ésteres. Um importante ponto a ser avaliado está relacionado ao ponto de ebulição dos álcoois utilizados, temperaturas próximas a esse ponto são mais favoráveis a formação de biodiesel.<sup>98,99</sup> Diante desta análise uma temperatura plausível de fixação é a de até 100 °C.

Os valores das razões molares óleo:álcool são de extrema importância nas reações de transesterificação, uma vez que as matérias primas e os álcoois usados têm fortes influência sobre a reação. As matérias primas precisam ser bem analisadas nos quesitos disponibilidade na matriz energética brasileira e

custeio. As razões molares óleo:álcool reportadas em grande parte dos estudos apresentam diferentes proporções para obtenção do melhor desempenho do catalisador. Já para os álcoois, o primeiro cuidado a ser tomado é na escolha do álcool de cadeia curta a ser empregado, analisando fatores ambientais e viabilidade industrial. A razão molar ideal deve ser tal que maximize a conversão de biodiesel, visto que alterações nesse parâmetro podem influenciar nos demais e causar problemas de lixiviação de sítios ativos dos catalisadores. Com isso, razões molares óleo:álcool foram analisadas e fixadas em 1:7.

A Tabela 5 foi construída com os valores referentes as análises obtidas dos parâmetros tempo, temperatura e razão molar óleo:álcool dos melhores catalisadores heterogêneos reportados na literatura para uma suposta atuação nas indústrias brasileiras de biodiesel.

**Tabela 5.** Catalisadores heterogêneos selecionados para uso industrial.

Catalisadores	Razão molar (óleo:álcool)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Taxa de conversão (%)
Ba/CaO	1:6	65	3	98,0
Trisdodecilsulfato de Cério	1:6	100	1	> 91,6
Nd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1:1	95	0,17	> 99,0
RH	1:6	100	1	47,5
GK300	1:6	100	1	82,0

A taxa de conversão da reação de transesterificação é um aspecto importante a ser avaliado e é fiscalizado pela agência reguladora de biodiesel, a ANP. Segundo o regulamento técnico ANP N° 45/2014 as determinações das características do biodiesel deverão ser feitas mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e o valor mínimo do teor de éster gerado para a produção de biodiesel deve ser de 96,5%.<sup>100</sup> Todos os estudos realizados com catalisadores heterogêneos reportados na revisão

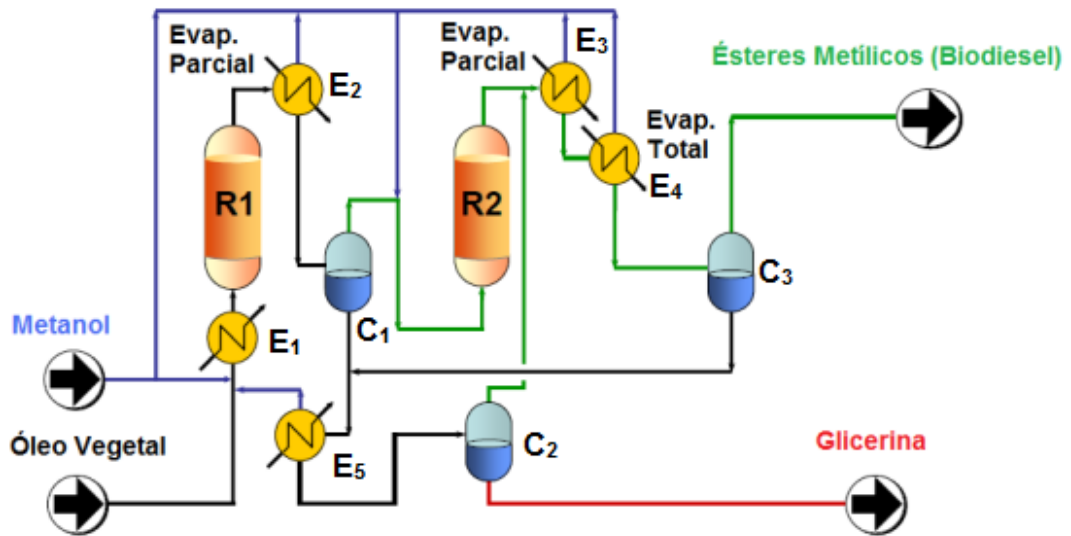
bibliográfica, visavam a maior taxa de conversão em biodiesel, porém nem todos obtiveram o valor mínimo exigido pelo órgão. Visando a avaliação tecnológica da viabilidade da catálise heterogênea na produção industrial de biodiesel no Brasil, os catalisadores analisados que apresentaram os melhores resultados frente as exigências da ANP foram os materiais Ba/CaO e  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ .

Atualmente no Brasil existem 55 plantas industriais produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP em operação, correspondendo a uma capacidade total de  $20.488,51 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$ .<sup>101</sup> Essas indústrias produzem biodiesel via catálise homogênea utilizando catalisadores importados, uma vez que o Brasil não apresenta produção própria dos mesmos. A substituição por catalisadores heterogêneos, visando os inúmeros benefícios já citados, necessita de investimentos quanto a mudanças nos reatores das indústrias. Tais gastos iniciais significam grande restrições para o início da catálise heterogênea nas indústrias brasileiras.<sup>98</sup>

Na produção comercial mundial de biodiesel com catalisadores heterogêneos, um novo processo de produção, o chamado Esterfip-H™, foi desenvolvido pelo *Institute Français du Pétrole* (IFP) e comercializado pela Axens. Este processo tem sido considerado eficiente na produção de biodiesel e glicerol com elevado teor de pureza.<sup>102</sup> A primeira unidade Esterfip-H™ comercial foi colocada em operação em março de 2006 pela *Diester Industrie em Sète*, na França. Uma segunda fábrica foi concluída em maio de 2007 pela Perstorp no complexo químico Stenungsund, na Suécia. Atualmente, cerca de seis plantas Esterfip-H™ adicionais estão em vários estágios de construção ao redor do mundo para uma capacidade de produção acumulada de 1,3 milhão de toneladas por ano de biodiesel a partir de várias matérias-primas de óleo vegetal.<sup>103</sup>

No processo Esterfip-H™ (Figura 20) a reação de transesterificação ocorre em temperaturas mais elevadas, cerca de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , com excesso de metanol na presença do catalisador a base de óxido de alumínio e zinco. A planta inclui dois reatores de leito fixo (R1 e R2) que são alimentados por óleo e álcool; três resfriadores ( $\text{E}_{2,3,4}$ ) para a evaporação parcial e total do álcool; dois aquecedores ( $\text{E}_{1,5}$ ) para o aquecimento da matéria prima e separados bifásicos ( $\text{C}_{1,2,3}$ ) para a

separação da glicerina. A utilização de metanol em excesso é viabilizada pela remoção do mesmo através de uma vaporização instantânea. O biodiesel é produzido após a recuperação final do metanol por vaporização a vácuo.<sup>102</sup>



**Figura 20.** Planta simplificada do processo Esterfip-H™. Modificada de [102].

## 5. CONCLUSÕES

Por meio das pesquisas realizadas na literatura, a busca por catalisadores heterogêneos para reações de transesterificação demonstraram ser de grande avanço para a produção de biodiesel, visto o crescente número de publicações a respeito desses catalisadores. Embora tenham sido analisados em escala laboratorial, as diferentes naturezas desses catalisadores, as diversas condições de reação e as taxas de conversões alcançadas viabilizam a utilização destes nas indústrias de biocombustíveis.

A análise dos parâmetros tempo, temperatura e razão molar das reações foram comparadas e verificou-se que dentre os catalisadores reportados dois deles se destacaram: Ba/CaO e  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ . Os bons valores observados nos parâmetros da reação, a utilização de diversas matérias primas oferecidas pela matriz energética brasileira e a maior pureza do produto final mostraram que esses catalisadores seriam benéficos para a produção brasileira de biodiesel em escala industrial. Ressalva-se a necessidade da troca dos reatores, uma vez que para a utilização de catalisadores heterogêneos requer novas condições de reação e separação. Entretanto, os gastos com essas novas instalações não supririam os grandes avanços do país nos âmbitos social, econômico e ambiental.

Os catalisadores propostos neste trabalho para a reação de transesterificação de óleos vegetais não se mostraram vantajosos já que rendimentos menores do que o estabelecido pela agência reguladora foram observados. Para que se possa obter conversões maiores que 96,5%, alterações nos parâmetros reacionais precisariam ser realizadas, de modo a viabilizar a utilização desses catalisadores em escala industrial.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Leite, R. C. de C.; Leal, M. R. L. V. ;*Novos Estud. - CEBRAP* **2007**, 15.
2. Zhang, Y.; Dubé, M. .; McLean, D. .; Kates, M. ;*Bioresour. Technol.* **2003**, 90, 229.
3. Zhang, Y. ;*Bioresour. Technol.* **2003**, 89, 1.
4. Viomar, A. Estudo das variáveis da produção de Biodiesel, Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual do Centro-Oeste, 2013.
5. da Silva, C. L. M. Obtenção de ésteres etílicos a partir de óleo de andiroba com etanol, Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, 2005.
6. Rabelo, I. D. Estudo de desempenho de combustíveis convencionais associados a biodiesel obtido pela transesterificação de óleo usado em fritura, Dissertação de Mestrado - Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, 2001.
7. Haas, M. J.; Scott, K. M.; Alleman, T. L.; McCormick, R. L. ;*Energy & Fuels* **2001**, 15, 1207.
8. Knothe, G. ;*J. Am. Oil Chem. Soc.* **2001**, 78, 1025.
9. Castilho, A. de; Barros, A.; Meier, H. **2009**.
10. Costa Neto, P. R.; Rossi, L. F. S.; Zagonel, G. F.; Ramos, L. P. ;*Quim. Nova* **2000**, 23, 531.
11. Gama, P. E.; Gil, R. A. da S. S.; Lachter, E. R. ;*Quim. Nova* **2010**, 33, 1859.
12. Carvalho, H. M.; Ribeiro, A. B. ;*Bols. Valor Rev. Divulg. do Proj. Univ. Petrobras e IF Flum.* **2012**, 2, 49.
13. Knothe, G.; Gerpen, J. H. Van; Krahl, J. *The Biodiesel Handbook*; Knothe, G.; Van Gerpen, J.; Krahl, J., Eds.; AOCS Publishing, 2005; Vol. 2.
14. André Cremonez, P.; Feroldi, M.; César Nadaleti, W.; de Rossi, E.; Feiden, A.; de Camargo, M. P.; Cremonez, F. E.; Klajn, F. F. ;*Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, 42, 415.
15. Unidos, E.; Ocidental, E. Biodiesel na Europa, 2005.
16. Bernardo, J. Catalisadores Heterogêneos Básicos para a Produção de Biodiesel, Dissertação de Mestrado, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, 2010.
17. Körbitz, W. ;*Renew. Energy* **1999**, 16, 1078.
18. Parente, E. J. de S. *BIODIESEL : Uma aventura tecnológica num país engraçado*; 2003.
19. Mori, C. De; Tomm, G. O.; Ferreira, P. E. P. Aspectos econômicos e conjunturais da cultura da canola no mundo e no Brasil **2014**, 36 (Embrapa Trigo. Documentos online, 149).
20. Goodrum, J. W. ;*Biomass and Bioenergy* **2002**, 22, 205.
21. Bender, M. ;*Bioresour. Technol.* **1999**, 70, 81.
22. European Biodeisel Board <http://www.ebb-eu.org/stats.php> Acessado em 16/12/2015.



23. Meirelles, F. D. S. Biodiesel, Federação da Agricultura do Estado de São Paulo, 2003.
24. Ghesti, G. F. Estudo de Catalisadores para obtenção de biodiesel por transesterificação e determinação do rendimento por espectroscopia RAMAN, Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, 2006.
25. Lima, P. C. R. ;*Bibl. Digit. da Câmara dos Deputados* **2005**, 33.
26. Caixeta, G. Estudo de Cenário de Produção de Biodiesel, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.
27. Rico, J. A. P.; Sauer, I. L. ;*Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, 45, 513.
28. Franco, L. *Globo Rural*. September 2010,.
29. Freedman, B.; Butterfield, R. O.; Pryde, E. H. ;*J. Am. Oil Chem. Soc.* **1986**, 63, 1375.
30. Ramos, L. P.; Silva, F. R. da; Mangrich, A. S.; Cordeiro, C. S. ;*Rev. Virtual Química* **2011**, 3, 385.
31. Vieira, S. S. Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Lavras, 2011.
32. Leão, L. S. Estudo empírico e cinético da esterificação de ácidos graxos saturados sobre o ácido níobico, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro -UFRJ, 2009.
33. Gold, V. In *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*; IUPAC: Research Triangle Park, NC, 2014; p. 1670.
34. Dias, F. R. F.; Ferreira, V. F.; Cunha, A. C. ;*Rev. Virtual Química* **2012**, 4, 840.
35. Di Serio, M.; Cozzolino, M.; Giordano, M.; Tesser, R.; Patrono, P.; Santacesaria, E. ;*Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 6379.
36. Garcia, C. Transesterificação de óleos vegetais, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2006.
37. Kobayashi, S.; Manabe, K. ;*Pure Appl. Chem.* **2000**, 72.
38. Corma, A.; García, H. ;*Chem. Rev.* **2003**, 103, 4307.
39. Sampaio, M. J. F. Produção de Biodiesel por Catálise Heterogênea, Dissertação de Mestrado, Instituto Politécnico de Bragança, 2008.
40. Web Of Science [http://apps-webofknowledge.ez54.periodicos.capes.gov.br/UA\\_GeneralSearch\\_input.do?product=UA&search\\_mode=GeneralSearch&SID=1FRRb64aqLqEJ788O6V&preferencesSaved=Acessado em 25/11/2015](http://apps-webofknowledge.ez54.periodicos.capes.gov.br/UA_GeneralSearch_input.do?product=UA&search_mode=GeneralSearch&SID=1FRRb64aqLqEJ788O6V&preferencesSaved=Acessado em 25/11/2015).
41. Colombo, K.; Barros, A. A. C. *Evidência-Ciência e Biotecnologia*. 2009, pp. 7–16.
42. Kucek, K. T. Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2004.
43. Kaur, N.; Ali, A. ;*Renew. Energy* **2015**, 81, 421.
44. Semwal, S.; Arora, A. K.; Badoni, R. P.; Tuli, D. K. ;*Bioresour. Technol.* **2011**, 102, 2151.

45. Luna, F. J.; Schuchardt, U. ;*Quim. Nova* **2001**, *24*, 885.
46. Cordeiro, C. S.; Silva, F. R. da; Wypych, F.; Ramos, L. P. ;*Quim. Nova* **2011**, *34*, 477.
47. Cundy, C. S.; Cox, P. A. ;*Chem. Rev.* **2003**, *103*, 663.
48. BLANC, R. V. Avaliação do uso de catalisador zeolítico ácido na produção de biodiesel, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2009.
49. Wang, Y.-Y.; Lee, D.-J.; Chen, B.-H. ;*Energy Procedia* **2014**, *61*, 918.
50. Ghesti, G. F.; de Macedo, J. L.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L. ;*Quim. Nova* **2012**, *35*, 119.
51. Shu, Q.; Yang, B.; Yuan, H.; Qing, S.; Zhu, G. ;*Catal. Commun.* **2007**, *8*, 2159.
52. XIE, W.; HUANG, X.; LI, H. ;*Bioresour. Technol.* **2007**, *98*, 936.
53. Boro, J.; Konwar, L. J.; Thakur, A. J.; Deka, D. ;*Fuel* **2014**, *129*, 182.
54. Carvalho, A. K. F. de Síntese de biodiesel por transesterificação pela rota etílica: comparação do desempenho de catalisadores heterogêneos, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2011.
55. Liu, X.; He, H.; Wang, Y.; Zhu, S. ;*Catal. Commun.* **2007**, *8*, 1107.
56. Liu, X.; He, H.; Wang, Y.; Zhu, S. ;*ACTA PHYSICO-CHIMICA Sin.* **2008**, *24*, 1817.
57. Granados, M. L.; Poves, M. D. Z.; Alonso, D. M.; Mariscal, R.; Galisteo, F. C.; Moreno-Tost, R.; Santamaría, J.; Fierro, J. L. G. ;*Appl. Catal. B Environ.* **2007**, *73*, 317.
58. Veljković, V. B.; Stamenković, O. S.; Todorović, Z. B.; Lazić, M. L.; Skala, D. U. ;*Fuel* **2009**, *88*, 1554.
59. Kawashima, A.; Matsubara, K.; Honda, K. ;*Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 696.
60. Liang, X.; Gao, S.; Wu, H.; Yang, J. ;*Fuel Process. Technol.* **2009**, *90*, 701.
61. Yang, Z.; Xie, W. ;*Fuel Process. Technol.* **2007**, *88*, 631.
62. Russbuedt, B. M. E.; Hoelderich, W. F. ;*J. Catal.* **2010**, *271*, 290.
63. Yan, S.; Salley, S. O.; Simon Ng, K. Y. ;*Appl. Catal. A Gen.* **2009**, *353*, 203.
64. Lam, M. K.; Lee, K. T.; Mohamed, A. R. ;*Appl. Catal. B Environ.* **2009**, *93*, 134.
65. Narkhede, N.; Singh, S.; Patel, A. ;*Green Chem.* **2015**, *17*, 89.
66. Cardoso, A. L. Catalisadores heterogêneos a base de heteropoliácidos e estanho para produção de biodiesel, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Viçosa, 2011.
67. Oliveira, C. F. Preparação, Caracterização e Aplicação de H3PW12O40 Suportado em Zircônia., Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, 2007.
68. Ceolim, M. Produção de catalisadores heterogêneos baseados em heteropoliácidos suportados em sílica para uso em reações de transesterificação, Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2013.
69. Arantes, A. C. C.; Bianchi, M. L. ;*Rev. Virtual Química* **2013**, *5*, 959.
70. Shin, H.-Y.; An, S.-H.; Sheikh, R.; Park, Y. H.; Bae, S.-Y. ;*Fuel* **2012**, *96*, 572.

71. Badday, A. S.; Abdullah, A. Z.; Lee, K.-T. ;*Appl. Energy* **2013**, *105*, 380.
72. Badday, A. S.; Abdullah, A. Z.; Lee, K.-T. ;*Energy* **2013**, *60*, 283.
73. Barbaro, P.; Liguori, F. ;*Chem. Rev.* **2009**, *109*, 515.
74. Craig, P. N. ;*Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1953**, *57*, 67.
75. Cheremisinoff, N. P. *Handbook of Water and wastewater Treatment Techonologies*; 2002.
76. Boz, N.; Degirmenbasi, N.; Kalyon, D. M. ;*Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *165*, 723.
77. Shibasaki-Kitakawa, N.; Honda, H.; Kuribayashi, H.; Toda, T.; Fukumura, T.; Yonemoto, T. ;*Bioresour. Technol.* **2007**, *98*, 416.
78. Soldi, R. A.; Oliveira, A. R. S.; Ramos, L. P.; César-Oliveira, M. A. F. ;*Appl. Catal. A Gen.* **2009**, *361*, 42.
79. Sreeprasanth, P. S.; Srivastava, R.; Srinivas, D.; Ratnasamy, P. ;*Appl. Catal. A Gen.* **2006**, *314*, 148.
80. NETO, B. A. D.; ALVES, M.; LAPIS, A.; NACHTIGALL, F.; EBERLIN, M.; DUPONT, J.; SUAREZ, P. ;*J. Catal.* **2007**, *249*, 154.
81. Liang, X.; Gong, G.; Wu, H.; Yang, J. ;*Fuel* **2009**, *88*, 613.
82. Lou, W.-Y.; Zong, M.-H.; Duan, Z.-Q. ;*Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 8752.
83. Melero, J. A.; Bautista, L. F.; Morales, G.; Iglesias, J.; Briones, D. ;*Energy & Fuels* **2009**, *23*, 539.
84. de Mattos, F. C. G.; da S. de Souza, J. A.; do A. Cotrim, A. B.; de Macedo, J. L.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Ghesti, G. F. ;*Appl. Catal. A Gen.* **2012**, *423-424*, 1.
85. Zhang, Y.; Jin, L.; Sterling, K.; Luo, Z.; Jiang, T.; Miao, R.; Guild, C.; Suib, S. L. ;*Green Chem.* **2015**, *17*, 3600.
86. Samart, C.; Sreetongkittikul, P.; Sookman, C. ;*Fuel Process. Technol.* **2009**, *90*, 922.
87. de Macedo, J. L. *Preparação e Caracterização de Materiais com Base Zeolítica para Aplicação em Catálise*, Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, 2007.
88. Ghesti, G. F.; de Macedo, J. L.; Resck, I. S.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L. ;*Energy & Fuels* **2007**, *21*, 2475.
89. Chen, G.; Fang, B. ;*Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 2635.
90. Toda, M.; Takagaki, A.; Okamura, M.; Kondo, J. N.; Hayashi, S.; Domen, K.; Hara, M. ;*Nature* **2005**, *438*, 178.
91. Sharma, Y. C.; Singh, B.; Korstad, J. ;*Biofuels, Bioprod. Biorefining* **2011**, *5*, 69.
92. Malafaia, F. R.; Oliveira, H. H. S.; Borges, L. D.; Ghesti, G. F.; Macedo, J. L. ;*Energy & Fuels*.
93. Hockenberry, J. The TakeAway <http://www.thetakeaway.org/> Acessado em 25/11/2015.
94. Boersma, C.; Bauschlicher, C. W.; Ricca, A.; Mattioda, A. L.; Peeters, E.; Tielens, A. G. G. M.; Allamandola, L. J. ;*Astrophys. J.* **2011**, *729*, 64.

95. Ibrahim, M.; Alaam, M.; El-Haes, H.; Jalbout, A. F.; Leon, A. de ;*Eclética Química* **2006**, *31*, 15.
96. Haas, M. J.; McAloon, A. J.; Yee, W. C.; Foglia, T. A. ;*Bioresour. Technol.* **2006**, *97*, 671.
97. Cartoni, C. R. Avaliação de catalisadores alcalinos na produção de biodiesel metílico derivado do óleo de soja: análise técnica, econômica e ambiental, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2009.
98. Dabdoub, M. J.; Bronzel, J. L.; Rampin, M. A. ;*Quim. Nova* **2009**, *32*, 776.
99. Lopes, F. R.; Neto, L.; Ramos, A. L. D.; Silva, G. **2013**, *9*, 1.
100. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis [http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2014/agosto/ranp 45 - 2014.xml?fn=document-frameset.htm&f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml?fn=document-frameset.htm&f=templates$3.0). Acessada em 15/12/2015.
101. Superintendência de Refino, Processamento de Gás Natural e Produção de Biocombustíveis [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br). Acessado em 25/11/2015.
102. Veiga, P. M. Produção de Biodiesel pela Rota Heterogênea Empregando Catalisadores a Base de Zn e Al, Dissertação de Mestrado, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2009.
103. Technologies, Products & Services <http://www.axens.net/>. Acessado em 26/11/2015.

# ANEXO

**Anexo I:** Lista dos catalisadores e condições de reação.

Catalisadores	Razão molar (óleo:álcool)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Taxa de conversão
Ba/USY	1:30	200	24	> 97,0%
Sr/USY	1:30	200	24	> 70,0%
La/HBEA	1:14,5	45-70	4	49,0%
KOH/NaX	1:10	65	8	85,6%
tioleína	1:15	65	1	> 90,0%
Ba/CaO	1:6	65	3	> 98,0%
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /matéria lipídica	1:(58-72)l	78,5	5	> 90,0%
SrO	1:12	65	0,5	95,0%
CaO	1:12	65	3	95,0%
MgO/K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	600	3	99,5%
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /ZnO	1:12	65	5	94,7%
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1:27,5	200	0,42	> 90,0%
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1:27,5	250	0,5	> 90,0%
ZnO- La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1:(36-42)	170-220	3	96,0%
SO <sub>4</sub> /SnO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	1:3	150	3	92,3%
Cs <sub>2,5</sub> /HPW	1:40	260	0,67	> 90,0%
25%HPW-Al	1:19	65	0,83	85,0%
Ce <sub>1,5</sub> /HPW	1:25	65	0,57	91,0%
30%HPW/MCM-48	1:4	65	8	97,0%
Amberlyst-15	1:12	65	9	80,0%
Diaion™ PA306s	1:10	60-100	1	> 80,0%
Poliestireno sulfonado	1:100	64	1	94,0%
Fe <sup>2+</sup> -Zn <sup>2+</sup>	1:15	170	8	98,3%

BMI-InCl <sub>4</sub>	-	80	10	84,0%
Cloroaluminato de trietilamina	1:12	90	9	98,5%
Carboidratos	1:20	80	8 – 12	> 80,0%
Nd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1:1	95	0,17	> 99%
Tetrametil-ortossilicato	1:10	180	2	95,0%
Guanidinas	1:6,86	70	1	90,0%
Trisdodecilsulfato de Cério	1:6	100	1	91,6%
15%KI/sílica mesoporosa	1:6	70	8	90,0%
RH	1,6	100	1	47,5%
GK300	1,6	100	1	82,0%