

Estudo de diferentes catalisadores para produção de biodiesel: viabilidade dos catalisadores heterogêneos

Salvador, P. M.
Martins, C. X.
Romanholo Ferreira, L. F.
Américo, J. H. P.
Torres, N. H.
Bortoleto, G. G.

Resumo

A reserva limitada de combustível fóssil associada aos problemas ambientais gerados pela sua combustão leva à busca de combustíveis alternativos que possam ser produzidos a partir de fontes renováveis, e o biodiesel aparece como uma alternativa promissora, pois é produzido a partir de óleos vegetais, ou de gorduras animais obtidos através da transesterificação, técnica mais utilizada atualmente. A fim de otimizar a transesterificação homogênea, pôde-se realizá-la com catalisadores heterogêneos, buscando melhorar a efetividade da produção de biodiesel. Por isto, este trabalho teve como objetivos avaliar a viabilidade de diferentes catalisadores heterogêneos como carbeto de silício (SiC), carbeto de silício dopado com cobalto e potássio, zeólita NaY e alumina ativada na produção de biodiesel a partir de óleo de soja, avaliando esses catalisadores nas mesmas condições técnicas do processo homogêneo, assim como comparar as catálises homogênea e heterogênea quanto à determinação do índice de iodo e determinação da acidez (AGL), variando a composição química dos catalisadores heterogêneos, tipo, frequência de agitação e tempo de reação. Nesse contexto, as reações de transesterificação utilizando os catalisadores homogêneos proporcionaram a obtenção de biodiesel de boa qualidade, já com o uso de catalisadores heterogêneos, não apresentaram nenhum resultado quanto à obtenção do biocombustível. Por isso, conclui-se que nas condições testadas, os catalisadores estudados apresentam inviabilidade para produção de biodiesel.

Palavras-chave: catalisadores; biodiesel; catalisadores heterogêneos

Abstract

The limited reserve of fossil fuels, associated with the environmental problems generated by its combustion takes to seeking alternative fuels that can be produced from biomass sources, and the biodiesel appears as an alternative, because is a fuel made from vegetable oils or animal fats obtained by transesterification, currently most used technique. In order to optimize the homogeneous transesterification, it was possible to do it with transesterification with heterogeneous catalysts that seeks to improve the effectiveness of the production of biodiesel. This work aims to evaluate the feasibility of different heterogeneous catalysts such as silicon carbide (SiC), silicon carbide doped with cobalt and potassium, NaY zeolite and activated alumina in the production of biodiesel from soybean oil, evaluating these catalysts under the same technical conditions of the homogeneous process, as well as compare homogeneous catalysis and heterogeneous catalysis as the determination of iodine value and determination of acidity (FFA), ranging the chemical composition of

heterogeneous catalysts, type, shaking frequency and reaction time. In this context, the transesterification reactions using homogeneous catalysts afforded the biodiesel achievement of good quality, but with the use of heterogeneous catalysts it did not show any results concerning achievement of biofuel. Therefore, it was concluded that under the conditions tested, the studied catalysts proved not to be technically feasible for biodiesel production.

Keywords: catalysts; biodiesel; heterogeneous catalysts.

Resumen

El suministro limitado de combustibles fósiles asociados con los problemas ambientales generados por la combustión tomar la búsqueda de combustibles alternativos que se pueden producir a partir de fuentes renovables, el biodiesel se presenta como una alternativa prometedora, ya que se produce a partir de aceites vegetales o grasas animales obtenidos por transesterificación, la técnica más utilizada en la actualidad. Con el fin de optimizar la transesterificación homogénea, que podría hacerlo con catalizadores heterogéneos, que busca mejorar la eficacia de la producción de biodiesel. Por lo tanto, este estudio tuvo como objetivo evaluar la viabilidad de diferentes catalizadores heterogéneos tales como carburo de silicio (SiC), carburo de silicio dopado con cobalto y potasio zeolita NaY y alúmina activada en la producción de biodiesel a partir de aceite de soja, la evaluación de estos catalizadores en las mismas condiciones técnicas del proceso homogéneo y comparar la catálisis homogénea y heterogénea como la determinación del índice de yodo y la determinación de la acidez (FFA), variando la composición química de catalizadores heterogéneos, como, frecuencia de agitación y tiempo de reacción. En este contexto, las reacciones de transesterificación utilizando catalizadores homogéneos proporcionados para obtener biodiesel de buena calidad, como con el uso de catalizadores heterogéneos no mostraron ningún resultado en la obtención de biocombustibles. Por lo tanto, se concluye que, bajo las condiciones probadas, los catalizadores estudiados presente inviabilidad para la producción de biodiesel.

Palabras clave: catalizadores; biodiesel, catalizadores heterogéneos

INTRODUÇÃO

O aumento da demanda de combustíveis associada à crescente preocupação com o meio ambiente e o esgotamento das reservas de petróleo preconizaram a busca por fontes alternativas de energia. Pesquisas e ações são incentivadas no sentido de desenvolvimento de novos insumos básicos, de caráter renovável para a produção de combustíveis que possam substituir os derivados de petróleo, o que coloca principalmente a biomassa em um papel de destaque (SUAREZ *et al.*, 2007). O uso de biodiesel como combustível vem crescendo aceleradamente no mundo inteiro, pois a cadeia de produção deste combustível tem um potencial promissor em vários setores, tais como, social, ambiental e tecnológico (OLIVEIRA *et al.*, 2007).

Segundo a ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), o biodiesel pode ser produzido de inúmeras matérias-primas como óleos vegetais ou gorduras animais, além de dezenas de espécies vegetais presentes no Brasil, entre elas soja, dendê, girassol, babaçu, amendoim, mamona e pinhão-manso. Este pode ser obtido através da alcoólise destas matérias-primas ou pela transesterificação, na qual o óleo reage com o álcool na presença de um catalisador (RAMOS *et al.*, 2011). Reações de esterificação, assim como a de transesterificação têm sido aplicadas na produção de biodiesel com a vantagem de permitir o uso de matérias-primas residuais e a formação de sabões de forma minimizada (SABOYA, 2012). Industrialmente, o biodiesel é em grande parte produzido por catálise alcalina em meio homogêneo. Entretanto, para que este processo seja tecnicamente viável, o óleo deve conter baixo teor de ácidos graxos livres, para evitar o consumo do catalisador alcalino e assim reduzir o rendimento do processo de alcoólise, além do ácido graxo ter de possuir baixo teor de umidade (CORDEIRO *et al.*, 2011).

Na catálise homogênea, o catalisador está na mesma fase dos reagentes, apresentando como desvantagem a difícil recuperação do catalisador depois que ocorre a reação, além da elevada geração de efluentes e resíduos. Quando se trata de catálise heterogênea, na qual o catalisador é um sólido, a recuperação deste é facilitada, podendo dessa forma diminuir os custos do processo, devido à possibilidade de reutilização do catalisador, obter um produto de melhor qualidade, normalmente isento de resíduos, que são prejudiciais ao desempenho dos motores (SOARES *et al.*, 2012).

Devido às características inconvenientes do processo homogêneo, estudos sobre novos processos catalíticos heterogêneos têm sido intensificado. Neste contexto, atualmente um dos principais desafios a serem vencidos para se obter um significativo avanço na tecnologia da produção desse biodiesel é o desenvolvimento de catalisadores que sejam eficientes nos processos de produção e que visem também redução de custo desse biocombustível (SOARES *et al.*, 2012; GALVÃO *et al.*, 2012).

Sendo assim, o presente trabalho propôs estudar a viabilidade de diferentes catalisadores heterogêneos como carvão de silício (SiC), carvão de silício (SiC) dopado com cobalto (Co) e potássio (K), zeólita NaY e alumina (Al_2O_3) na produção de biodiesel, avaliando esses catalisadores nas mesmas condições técnicas do processo homogêneo. Este trabalho teve como objetivos avaliar a viabilidade dos catalisadores heterogêneos carvão de silício (SiC), carvão de silício (SiC) dopado com cobalto (Co) e potássio (K), zeólita NaY e alumina ativada (Al_2O_3), para produção de biodiesel a partir do óleo de soja comum, realizando uma comparação aos catalisadores homogêneos; assim como realizar a transesterificação tradicional com catálise homogênea utilizando os dois catalisadores mais empregados em reações de transesterificação (NaOH e Metóxido de Sódio), como padrão para comparação com as catálises heterogêneas; realizar a transesterificação com diferentes catalisadores heterogêneos, variando sua natureza (composição química) e condições experimentais de reação como, tipo e frequência de agitação e tempo de reação.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O biodiesel é definido como um combustível alternativo natural e renovável em relação ao uso do diesel de petróleo, que pode ser produzido pela alcoólise de óleos vegetais ou gorduras animais ou pela esterificação de ácidos graxos, empregando álcoois mono-hidroxilados de cadeia curta na presença de um catalisador que pode ser homogêneo, heterogêneo ou enzimático (RAMOS *et al*, 2011).

No Brasil, este biocombustível deve atender às especificações estabelecidas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Esta especifica os parâmetros de qualidade para o biodiesel comercial e estabelece os limites e métodos de ensaios para a determinação da qualidade. Entre os parâmetros instituídos está a viscosidade cinemática, ponto de fulgor, cinzas sulfatadas, teor de umidade, índice de iodo, teor de enxofre, entre outros (SILVEIRA, 2012).

As matérias-primas mais comumente utilizadas para produção de biodiesel são óleos vegetais (óleo de soja, girassol, amendoim, dendê, pinhão-mansão, mamona, etc.), gordura animal e óleo residual que apresenta oferta surpreendente e baixo custo (PARENTE, 2003).

A reação de transesterificação pode ser catalisada tanto por catalisadores homogêneos quanto heterogêneos, os quais podem ser ácidos ou básicos. Os catalisadores mais empregados são os catalisadores homogêneos alcalinos que promovem altos rendimentos e é mais rápida quando comparada com a catálise homogênea ácida (LÓBO *et al*, 2009.; GARCIA, 2006). Embora a transesterificação seja

uma reação química simples, são muitas as variáveis que afetam seu rendimento como o tipo de catalisador, temperatura da reação, modo de lavagem dos ésteres e condições iniciais do triacilglicerídeo (PIGHINELLI, 2007).

Na transesterificação de óleos, a catálise homogênea alcalina é o método de obtenção mais utilizado, sendo que os catalisadores comumente empregados são os hidróxidos de metais alcalinos, como o KOH e NaOH. Essa preferência é explicada pelos altos valores de rendimento obtidos, pelo baixo custo dos catalisadores e pela facilidade na execução das etapas envolvidas no processo (GHESTI, 2006).

Catalisadores homogêneos como os alcóxidos de metais alcalinos (em especial os metóxidos de sódio ou de potássio) são catalisadores muito ativos e levam a rendimentos elevados (maiores que 98 % em aproximadamente 30 minutos de reação), mesmo em baixas concentrações, gerando quantidades diminutas de sabões. Em contrapartida, são mais caros que os respectivos hidróxidos e são tóxicos, o que os torna industrialmente menos atrativos. Conseqüentemente, hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio são os catalisadores utilizados em plantas comerciais (GARCIA, 2006).

De acordo com Viomar (2013), a melhor condição para a obtenção do biodiesel com maior percentual de ésteres é temperatura igual a 70 °C, metanol como solvente e metóxido como catalisador homogêneo.

O uso de catalisadores homogêneos em reações de transesterificação envolve um número maior de etapas na produção do biodiesel, elevando os custos e a produção de resíduos provenientes da purificação do produto e recuperação da glicerina. Catalisadores heterogêneos representam uma boa alternativa para contornar esses problemas, uma vez que facilita a purificação dos ésteres, permite a reutilização dos catalisadores e minimiza a geração de efluentes (COSTA, 2011).

Vários catalisadores ácidos e básicos sólidos com características de ação heterogênea foram intensivamente pesquisados nos últimos anos. Muitos catalisadores heterogêneos têm mostrado alta eficiência e atividade na reação de transesterificação e também na esterificação de ácidos graxos livres, porém sempre sob alta temperatura e pressão, além de longos tempos reacionais requeridos. Isso tem limitado muito a aplicação industrial dos mesmos, a despeito de simplificarem o processo de produção facilitando a separação do catalisador e as etapas de purificação (DABDOUB, *et al.*, 2009).

Várias classes de compostos químicos têm sido propostos como catalisadores em potencial para a produção do biodiesel e, entre estes, pode-se citar: zeólitas, óxidos inorgânicos, sais inorgânicos, compostos de coordenação, resinas trocadoras de íons, líquidos iônicos, ácidos orgânicos, entre outros. A zeólita do tipo H β é um catalisador ácido de Brønsted-Lowry que pode ser utilizado na produção do

biodiesel. Uma zeólita H β propiciou rendimentos de 59% quando foi empregada na metanólise do óleo de *Pongamia pinnata*, sendo que a reação foi conduzida a 120 °C por 24h (RAMOS, *et al.*, 2011).

Zeólitas básicas, do tipo ETS-10 e NaX, foram utilizadas para a metanólise do óleo de soja. Conversões superiores a 90% em monoésteres metílicos foram obtidas para ambos os catalisadores. As reações foram conduzidas por 24 h a 150 °C para a zeólita NaX. Estudos mostram que o produto da impregnação de diferentes concentrações de KNO₃ em alumina (Al₂O₃), realizada a 120 °C por 16 h, foi utilizado como catalisador heterogêneo para produção de biodiesel.²⁰ O melhor rendimento em monoésteres foi de 87% utilizando RM metanol: óleo de 15:1, aquecimento sob refluxo por 7 h e 6,5% de um catalisador contendo 35% de KNO₃ suportado em alumina (CORDEIRO, *et al.*, 2011).

Grandes esperanças são depositadas na aplicabilidade de catalisadores heterogêneos, porém para que eles sejam economicamente competitivos, é necessário que este catalisador seja muito eficiente a temperaturas abaixo de 120 °C e no máximo 2 a 3 kg/cm² de pressão (DABDOUB, *et al.*, 2009).

MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios realizados foram as análises da matéria-prima, que foi o óleo de soja novo, da marca Liza, comprado em um supermercado local. Neste óleo foi analisada a determinação da acidez, índice de iodo e umidade. Os catalisadores heterogêneos utilizados no trabalho foram alumina (Al₂O₃) ativada, zeólita NaY, e outros dois compostos novos considerando sua aplicação na área: carbetto de silício (SiC) e carbetto de silício (SiC) dopado com cobalto (Co) e potássio (K). Todas as análises das características físico-químicas do óleo foram realizadas no Laboratório de Química da Fatec de Piracicaba, SP.

Reação de Transesterificação por Catálise Homogênea

A determinação da quantidade de catalisador NaOH, a transesterificação com metóxido de sódio, a purificação do biodiesel por lavagem com água, foram baseadas na metodologia descrita por Geris *et al.* (2007). Para determinar a quantidade de catalisador NaOH, foi realizada a titulação iniciada com 0,1% de NaOH considerando a fórmula $m = 3,5 + x$, onde x é a quantidade em mL de NaOH 0,1% utilizada na titulação e m é a quantidade em gramas de NaOH necessária como catalisador para 1 L de óleo. Na reação de transesterificação o óleo foi aquecido, o catalisador foi

misturado ao metanol. Ao atingir a temperatura ideal e o NaOH ter sido completamente dissolvido no metanol, adicionou-se a mistura álcool-catalisador no óleo e foi agitado por 60 minutos a 160 rpm e a 55°C. Aguardou-se, durante 24 horas a separação de fases. O mesmo procedimento foi realizado com o catalisador metóxido de sódio.

Para a purificação do biodiesel foi realizada a lavagem com água destilada na proporção 1:1 por três vezes. Após lavado, o biodiesel foi seco em estufa para retirar toda sua umidade causada no processo de lavagem.

Controle de Qualidade do Biodiesel

A fim de controlar a qualidade do biodiesel, alguns parâmetros foram determinados, como o índice de acidez do biodiesel, a metodologia foi baseada na ABNT 14448, EN 14104:2003 e Lôbo (2009). O método recomendado utiliza uma solução alcoólica de KOH como titulante e fenolftaleína como indicador. E, para determinar o índice de iodo utilizando o método de Wijs, a metodologia foi baseada no método analítico EN ISO 14111 (EN, 2003a). O método baseia-se no tratamento da amostra com halogênios em excesso, que se adicionarão às duplas ligações. Os halogênios não reagidos são então titulados como tiosulfato de sódio e o resultado expresso como gramas de iodo que reagem com as insaturações em 100g de amostra. Foi também realizada a análise de combustão do biodiesel obtido.

Análise com Catalisadores Heterogêneos

As metodologias para dopagem dos catalisadores à base de carvão de silício e as reações de transesterificação visando catálise heterogênea foram baseadas na metodologia descrita por Geris *et al.* (2007).

Para cada catalisador foi realizado o mesmo procedimento de impregnação, conforme a concentração e metal desejado. Cada catalisador foi seco em estufa e calcinado por 5 horas a 550°C. Na sequência, colocou-se em um rota-evaporador permanecendo a vácuo a 650 mmHg durante 30 min. A solução com o metal foi adicionada, permanecendo por 5 h no rota-evaporador em agitação constante para obter homogeneidade do material e para que todo o metal fosse impregnado. Ainda no rota-evaporador, aqueceu-se o material manteve-se a pressão a 650 mmHg para que o excesso de água dos poros fosse removido e o material seco. Após a impregnação, o suporte terminou sua

secagem em uma estufa e foi submetido a tratamento térmico (calcinado) a 550°C por mais 6 h com rampa de aquecimento de 50°C a cada 10 minutos.

Para que fosse realizada a reação de transesterificação via catálise heterogênea foram adicionados 3 g dos catalisadores heterogêneos em 100 mL de metanol em duplicata. Ao atingir a temperatura ideal, foi adicionada a mistura álcool-catalisador no óleo e manteve-se a reação no *shaker* a 160 rpm de agitação, a 55°C, por 24 horas. Após o tempo estabelecido, a mistura foi transferida para um funil de separação, aguardando a separação de fases por mais 72 h.

Um novo teste foi realizado na semana seguinte com o SiC dopado e com a Zeólita NaY. Para o primeiro, foi alterado o modo de aquecimento, colocando o etanol em chapa de aquecimento por agitação com agitador magnético e depois foi adicionada a mistura álcool-catalisador. Considerando a Zeólita, foi pesado desta vez 5 g, Ao atingir a temperatura ideal, foi adicionado a mistura álcool-catalisador no óleo e a reação foi mantida no *shaker* a 160 rpm a 55°C, por 24 h. Após o tempo estabelecido, a mistura foi transferida para um funil de separação, aguardando a separação de fases por mais 72 h.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análises da Matéria-Prima

O índice de iodo é definido como a quantidade de iodo gasto para quebrar as ligações duplas e triplas da amostra, pois cada dupla ligação de um ácido graxo pode incorporar dois átomos de halogênio. Por essa razão, quanto maior a insaturação de um ácido graxo, maior será a sua capacidade de absorção de iodo, maior será o índice. Com relação ao biodiesel, esse índice está relacionado com as reações de halogenação que parte de um princípio de que cada dupla ligação presente em ácidos graxos insaturados pode facilmente reagir com dois átomos de halogênios produzindo derivados trans-saturados (ZANETTI, 2012).

A Tabela 1 abaixo apresenta os resultados obtidos para a determinação do índice de iodo na matéria-prima, sendo Amostras A e B óleo de soja novo. Os testes foram realizados em duplicata.

Tabela 1: Valores encontrados para a determinação do índice de iodo no óleo de soja.

	Amostra A	Amostra B	Média	Desvio padrão	Coefficiente de variação	Índice de Iodo
Titulação Final (mL)	7,4	7,5	7,45	0,07	0,94%	23,47 g/I ₂
	Branco A	Branco B	Média	Desvio padrão	Coefficiente de variação	
Titulação Final (mL)	22,2	22,1	22,15	0,07	0,23%	

Considerando a umidade, quanto menor for a presença de água na matéria-prima, menor será a formação de reações de saponificação. A presença de água além de promover a formação de sabões, ainda reduz a alcalinidade do catalisador e resulta numa menor solubilidade do óleo na fase alcoólica, com consequente queda no rendimento dos ésteres etílicos, quando utilizado o etanol como reagente, o que não foi o caso. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 2, a umidade da matéria-prima foi baixa, de apenas 0,06% nas amostras testadas, estando de acordo com o esperado para posterior transesterificação. Segundo o Ministério da Agricultura, do Abastecimento e da Reforma Agrária, o óleo de soja refinado admite dois tipos (1 e 2), tendo como teor de umidade de no máximo 0,03% para o Tipo 1 e no máximo 0,06% para o Tipo 2. Isso mostra-nos que a amostra de óleo novo está também adequada conforme a legislação.

Tabela 2: Massas dos óleos antes e após secagem

Amostra	Óleo Novo	Teor de umidade
(M ₁)	53,404 g	0,06%
(M ₂)	53,368 g	

Para a determinação do teor de umidade, temos:

$$\% U = \frac{M_1 - M_2}{M_1 \cdot 100} \text{ onde:}$$

M₁ = massa inicial antes da secagem;

M₂ = massa final após secagem em estufa;

Já para a determinação de acidez na matéria prima, a ANP utiliza como parâmetro de qualidade o teor em porcentagem equivalente ao ácido oleico, sendo de no máximo 0,3% de AGL. Comparando este valor com o obtido para o óleo de soja novo, 0,38% - 0,4%, conforme resultado na Tabela 3, verifica-se

que este óleo está próximo dos padrões de qualidade, com potencial para produção de biodiesel.

Tabela 3. Determinação da acidez de óleos na matéria-prima

Volumes gastos nas titulações (NaOH 0,1N)	% Acidez	Média dos volumes	Média da porcentagem de acidez	C.V. (%)
1ª: 3,5 ml	0,35			
2ª: 4,2 ml	0,42	3,8 mL	0,38 ± 0,29	7,63
3ª: 3,7 ml	0,35			

Análises do Biodiesel

O valor máximo aceitável de iodo, de acordo com a norma EN 14214 da ANP (2014), é de 120 g de iodo/100g de biodiesel. De acordo com as análises deste trabalho, o índice de iodo encontrado para o biodiesel produzido com NaOH, foi de 50,76 g I₂/100 g (Tabela 4), portanto o resultado obtido está de acordo com a literatura. Já na utilização do metóxido de sódio como catalisador homogêneo, o índice de iodo encontrado foi de 51,3g I₂/100 g, o que também está de acordo com a literatura.

O índice de acidez está relacionado com a qualidade da matéria-prima e o grau de pureza da gordura, com o processamento e com as condições de conservação da gordura, portanto a temperatura no ambiente da análise e o oxigênio a que a amostra estava exposta, pode ter alterado o resultado da análise. Especificações também da ANP, do combustível comercial, estabelecem um limite de 0,5 mg de KOH/g de biodiesel. Conforme observado em nossas análises, o índice de acidez encontrado foi 0,69 mg de KOH/g biodiesel, utilizando-se como catalisador o NaOH, o que nos mostra um valor um pouco superior ao estabelecido pelo órgão. Mas, esse resultado não compromete a produção do biodiesel, e sim apenas diminui o seu rendimento. Já com o uso de metóxido de sódio, o valor encontrado está dentro do permitido, sendo de 0,33mg de KOH/g biodiesel, conforme mostrado na Tabela 4, sendo mais eficiente no processo.

Tabela 4. Valores dos índices de acidez e iodo do biodiesel.

Catalisadores homogêneos		
Índice	NaOH	Metóxido de sódio
Acidez	0,69 mg KOH/g biodiesel	0,33mg KOH/g biodiesel
Iodo	50,76 g/Iodo	51,34 g/Iodo

Análise de combustão

Embedou-se, separadamente, um pequeno chumaço de algodão com o biodiesel obtido e colocou-se em cadinhos de porcelana. Utilizando um fósforo como fonte de calor, verificou-se seria inflamável. No teste realizado com o biodiesel obteve-se uma chama muito intensa, e com um longo tempo de duração da chama.

Análise das Reações Utilizando Catalisadores Heterogêneos

As reações de transesterificação utilizando os catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel, não apresentaram nenhum resultado promissor quanto à obtenção do biocombustível (Figura 1) nas mesmas condições da metodologia de catálise homogênea como mostrado na Figura 2.

Figura 1: Sistema de separação de fases contendo zeólita (1), SiC (2) e SiC dopado com Co e K (3) como catalisadores heterogêneos

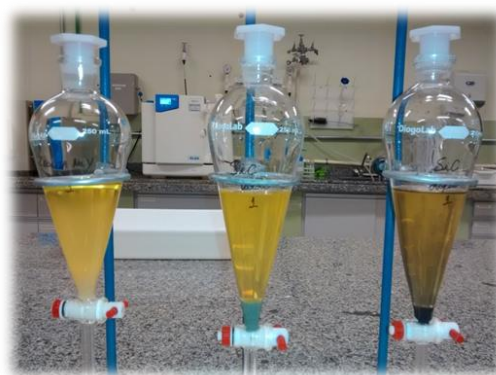


Figura 2: Biodiesel produzido por catálise homogênea.



A Figura 2, expressa o biodiesel produzido por catálise homogênea, sendo possível visualizar a separação das fases. Observando a figura acima nota-se a adequada separação do biodiesel de aparência da glicerina tida como fase pesada do processo, o que não ocorreu quando foi utilizado catalisadores heterogêneos (Figura 1).

Nos ensaios realizados com a alumina, que é conhecida por suas vantagens como suporte para catalisadores, esta precisou ser ativada em estufa para disponibilizar seus sítios para as reações de transesterificação. Em nosso laboratório com os equipamentos e reagentes disponíveis, foi possível fazer sua ativação apenas pelo método do aquecimento, que não deve ter sido eficiente. Mesmo após esse procedimento, sua utilização na reação não apresentou indícios de formação de biodiesel, normalmente visualizado pela separação de fases. De acordo com Fonseca *et al.* (2013), isso pode se dar ao fato de normalmente experimentos envolvendo esses catalisadores requererem alto números de sítios ativos e altas temperaturas durante a transesterificação, para que o catalisador possa atuar na reação em questão.

Sugere-se a utilização de equipamentos que promovam reações em sistema fechado com controle de temperatura acima de 55° C, assim outros ensaios poderão ser realizados a fim de obter melhores resultados. Uma alternativa ao aumento da temperatura foi realizar a reação com 24 h de agitação e aquecimento a 55° C. Não foi possível observar qualquer sinal de formação de produto, o que ressalta que o poder catalítico do material catalisador está diretamente relacionado com altos valores de energia térmica necessários para promover a reação.

Segundo Pinto *et al.* (2012), o uso da zeólita NaY como catalisador é de grande importância para os testes com biocombustíveis. Neste experimento a zeólita já estava dopada com NaY, portanto já ativada quanto aos sítios catalíticos com Na. Quando utilizada dentro das mesmas condições da catálise homogênea, também não apresentou indícios de reação, por formação de duas fases. Da mesma forma que a alumina, altos valores de energia térmica para a catálise devem ser requeridos, o que inviabilizou a formação de produtos nos meios disponíveis. De acordo com Ghesti *et al.* (2012), o aumento no tempo de reação para 24 horas também não favoreceu à reação de transesterificação.

Considerando o catalisador carbetto de silício dopado (SiC) com cobalto (Co) e potássio (K), sua coloração escura impediu a continuação dos testes utilizando os materiais disponíveis. Este composto alterou a coloração do óleo, impedindo a visualização das possíveis fases. O fato do material apresentar partículas muito pequenas, a reação ficou comprometida fisicamente e não pôde ser avaliada. O carbetto de silício puro tem sido proposto como um suporte de catalisador devido às propriedades favoráveis, tais como resistência mecânica, condutividade térmica, e fraca interação com o metal ativo (MANCO *et al.*,

2011). Sem a dopagem, ele ainda assim funciona como catalisador por suas propriedades, mas na metodologia proposta, não foi eficiente (OSA *et al.*, 2011). No trabalho proposto por meio de dois testes, pode-se visualizar sua baixa atividade catalítica quando colocado em meio reacional por agitação orbital a 55°C e de forma inesperada, sua alta atividade catalítica quando colocado em chapa de aquecimento por agitação com agitador magnético (Figura 3).

Figura 3: SiC após aquecimento e reação no agitador magnético.



Nesse contexto, estudos que possibilitem avaliar novas condições experimentais com este material são de grande interesse, haja vista seu potencial como catalisador heterogêneo em reações químicas. Resumidamente, os ensaios com catalisadores heterogêneos, atualmente muito estudados para aplicação em processos de produção de biodiesel, neste projeto não pôde ser analisado corretamente devido algumas limitações experimentais da unidade em questão. Isso mostra um ponto negativo desses materiais, uma vez que ao serem comparados aos catalisadores homogêneos, ressaltam a necessidade de um investimento em energia térmica em forma de temperatura para de fato catalisarem a reação do tipo em questão. Considerando as usinas em funcionamento no Brasil, este pode ser um ponto desfavorável ao uso desses tipos de catalisadores, pois seria viável investir em energia para gerar quanto de bioenergia em forma de biocombustível?

Sendo assim esse trabalho aponta uma inviabilidade técnica desses materiais, ou seja, um ponto a se considerar pelas usinas de produção de biodiesel. Embora muitos trabalhos ressaltem as vantagens de reuso desses catalisadores, produção de produtos e coprodutos com baixo grau de contaminação, o investimento em energia não pode ser deixado de lado principalmente quando esse é um grande problema da atualidade, a possível falta de energia no mundo.

CONCLUSÃO

Considerando a transesterificação tradicional com catálise homogênea, tanto na presença do catalisador hidróxido de sódio como metóxido de sódio, obteve-se biodiesel de boa qualidade, quando avaliados por alguns parâmetros estabelecidos pela ANP, como índice de acidez, iodo e teste de combustão. De acordo com os resultados obtidos com os diferentes catalisadores heterogêneos: carbeto de silício (SiC), carbeto de silício (SiC) dopado com cobalto (Co) e potássio (K), zeólita NaY e alumina (Al_2O_3), mesmo quando testados em diferentes condições experimentais, como modo de agitação (shaker e chapa de aquecimento com agitador magnético) e tempo de reação de 72 horas usando catalisadores heterogêneos, comparados com a catálise homogênea que foram 24 horas, apresentaram inviabilidade técnica para a produção de biodiesel. Nesse contexto, estudos que possibilitem avaliar novas condições experimentais com estes catalisadores são de grande interesse, haja vista seus potenciais como catalisadores heterogêneos em reações químicas, principalmente no que cerne a produção de um biocombustível limpo, que não requer a etapa de lavagem no processo, o que além de encarecer a produção, ainda gera resíduo.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Biodiesel. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 16 maio 2014.

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

COSTA, P. P. K. Síntese do Biodiesel: Reação de transesterificação. In: _____. Catalisadores químicos utilizados na síntese de biodiesel. Brasília: *Embrapa Agroenergia*, 2011. 27 p.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 776-792, 2009.

EN – The European Standar. EM ISSO 14111. Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of iodine value, 2003a.

EN – The European Standard. EN ISO 14112. Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test), 2003b.

FONSECA, M. E. C.; MELO, R. S.; TAVARES, M. H. A. Síntese e caracterização de alumina modificada com magnésio para catálise heterogênea em reação de transesterificação. *53º Congresso Brasileiro de Química*.

Rio de Janeiro/RJ. 2013.

GALVÃO, L. P. F.; BARBOSA, M. N.; ARAÚJO, A. S. Iodeto de potássio suportado em peneiras moleculares mesoporosas (SBA-15 e MCM-41) como catalisador básico para síntese de biodiesel. *Quím Nova*, v. 35, n. 1, p. 41-44, 2012.

GARCIA, C.M. *Transesterificação de óleos vegetais*. 2006. 136 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas. Campinas.

GERIS, R.; SANTOS, N. A.; AMARAL, B. A. Biodiesel de soja – reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. *Quím Nova*, v. 30, n. 5, p. 1369-1373, 2007.

GHESTI, G. F. *Estudo de catalisadores para obtenção de biodiesel por transesterificação e determinação do rendimento por espectroscopia Raman*. 2006. 119 p. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

GHESTI, G. F.; MACEDO, J. L.; DIAS, J. A. Produção de biodiesel via transesterificação etílica com zeólitas básicas. *Quím Nova*, v. 35, n. 1, p. 119-123, 2012.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Quím Nova*, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

MANCO, I.; GIORDANI, L.; VACCARI, V.; ODDONE, M. Microwave technology for the biodiesel production: Analytical assessments. *Fuel*, v. 95, p. 108–112, 2011.

OLIVEIRA, JR.; SILVA, R. B.; SILVA, C. C. M. Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica. *Quím Nova*, v. 30, n. 3, p. 600-603, 2007.

OSA, A. N. L.; LUCAS, A.; SANCHEZ-SILVA, L.; DIAZ-MAROTO, J.; VALVERDE, J. L.; SANCHEZ, P. Performing the best composition of supported Co/SiC catalyst for selective FTS diesel production. *Fuel*, v. 95, p. 587–598, 2011.

PARENTE, E. J. S. *Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado*. Fortaleza, 2003. 66p.

PIGHINELLI, A. L. M. *Extração mecânica de óleos de amendoim e de girassol para produção de biodiesel via catálise básica*. 2007. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola). Universidade Estadual de Campinas. Campinas.

PINTO, A. B.; BATISTA, C. N.; LIMA, E. R. N.; FRANCO, M. Aplicação de zeólitas impregnadas com prata e ferro no craqueamento catalítico de óleo de soja para produção de compostos similares ao diesel combustível. *Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer - Goiânia*, v. 8, n.14, p. 1667, 2012.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S. Tecnologias de produção de biodiesel. *Rev. Virtual Quím.*, v. 3, n. 5, p. 385-405, 2011.

SABOYA, R. M. A. *Produção de biodiesel empregando catalisadores nanoestruturados do tipo SBA-15 modificada com lantânio*. 2012. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Ceará. Fortaleza.

bioenergia em revista: diálogos, ano 6, n. 2, p. 31-46, jul./dez. 2016.

Salvador, P. M.; Martins, C. X.; Romanholo Ferreira, L. F.; Américo, J. H. P.; Torres, N. H.; Bortoleto, G. G.

Estudo de diferentes catalisadores para produção de biodiesel: viabilidade dos catalisadores heterogêneos

SILVEIRA, E. L. C. *Desenvolvimento de novas propostas para análise de biodiesel e estudo da relação entre ponto de fulgor e o teor de álcool residual*. 2012. 218 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP.

SOARES, A. B.; SILVA, P. R. N.; FREITA, J. C. C. Emprego de catalisadores heterogêneos de CaO e SnO₂ suportados em cinza de casca de arroz na obtenção de biodiesel. *Quím Nova*, v. 35, n. 2, p. 268-273, 2012.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. *Quím Nova*, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.

VIOMAR, A. *Estudos das variáveis da produção de biodiesel*. 2013. 91 f. Dissertação (Pós-Graduação em Bioenergia). Universidade Estadual Do Centro-Oeste. Guarapuava.

ZANETTI, M. *Produção de biodiesel a partir de gordura abdominal de frangos*. 2012. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

1 P. M. SALVADOR. Faculdade de Tecnologia de Piracicaba Dep. “Roque Trevisan”.

2 C.X. MARTINS. Faculdade de Tecnologia de Piracicaba Dep. “Roque Trevisan”.

3 ROMANHOLO FERREIRA, L.F. Engenharia de Processos, Instituto de Tecnologia e Pesquisa, Universidade Tiradentes, Aracaju, SE.

4. AMÉRICO, J.H.P. Centro de Aquicultura da UNESP, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Jaboticabal, SP.

5. TORRES, N.H. Engenharia de Processos, Instituto de Tecnologia e Pesquisa, Universidade Tiradentes, Aracaju, SE. E-mail: nadahortense@gmail.com

6. BORTOLETO, G.G. Faculdade de Tecnologia de Piracicaba Dep. “Roque Trevisan”.