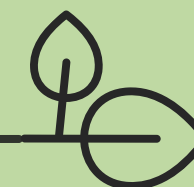


MECANISMOS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO CATALISADORES HETEROGÊNEOS ÁCIDOS E BÁSICOS

GRUPO 6



DIESEL x BIODIESEL

PETRÓLEO >

Carbono, hidrogênio, oxigênio,
nitrogênio, enxofre, fósforo,
metais, sais...

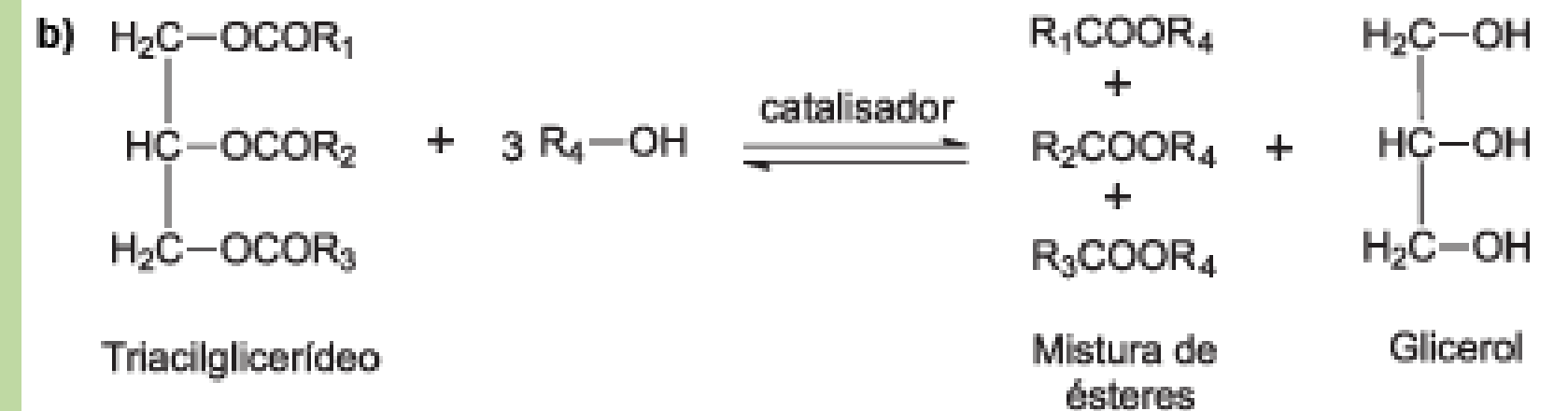
Extração
Transporte
Refino
Consumo

- Não renovável
- Impacto ambiental
- Poluente



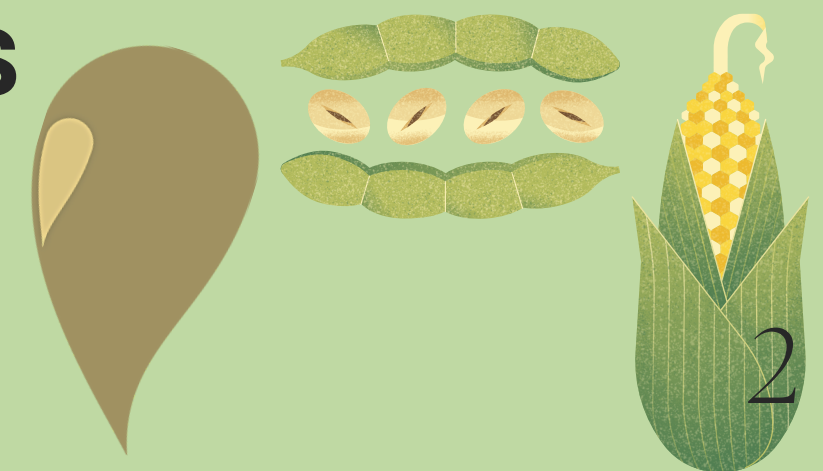
ALTERNATIVAS RENOVÁVEIS

TRANSESTERIFICAÇÃO



ÓLEOS VEGETAIS

- Renovável
- Menor impacto ambiental
- Menos poluente



CATALISADORES HETEROGÊNEOS

Fase distinta da dos reagentes; Fenômeno de Superfície

Sólidos com características
ácidas ou básicas

Não são consumidos
na reação

Produto final livre de
resíduos e sem
necessidade de
tratamento

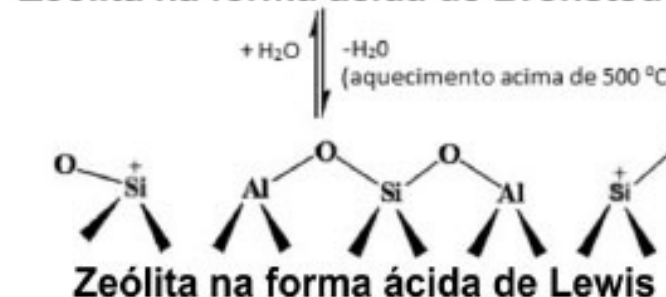
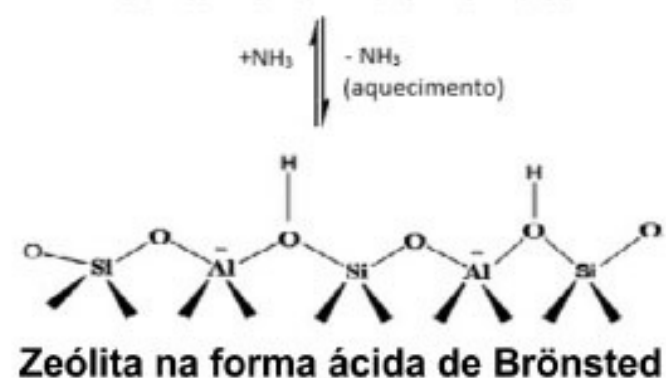
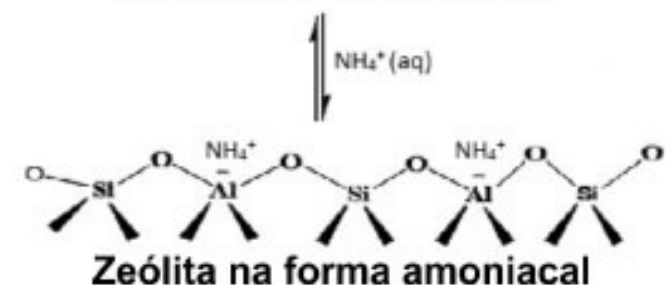
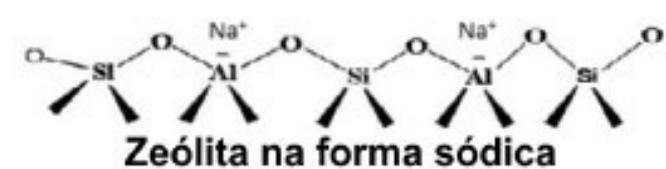


Figura 1. Reações químicas envolvidas na geração de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis em zeólitas

- Óxidos de zircônio e cálcio
- Zeólitas

CATALISADORES HETEROGÊNEOS

- Existem diversos catalisadores heterogêneos
- Como falar sobre eles ?
- Muitos artigos:
 - Rendimento
 - Composição
 - Dopantes
 - Condições

CATALISADORES HETEROGÊNEOS

- Existem diversos catalisadores heterogêneos
- Como falar sobre eles ?
- Muitos artigos:
 - Rendimento
 - Composição
 - Dopantes
 - Condições

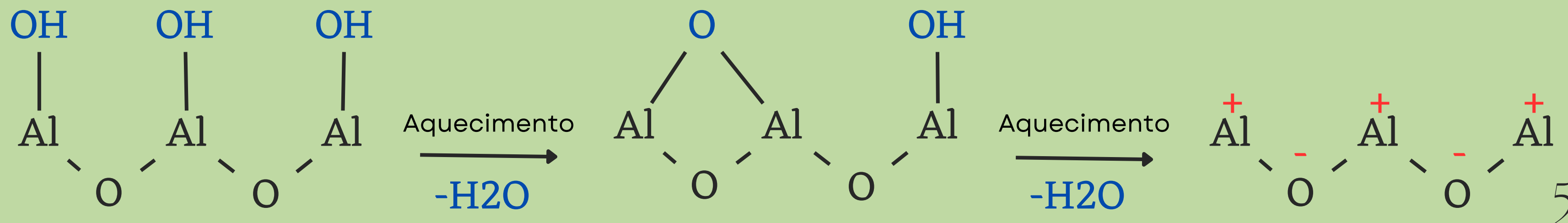
Não temos tempo...

CATALISADORES SÓLIDOS ?

A água da atmosfera adsorve na superfície do óxido

- Aquecimento leva à dessorção de parte da água
- Isso deixa grupos OH que podem atuar com ácidos de Bronsted fracos

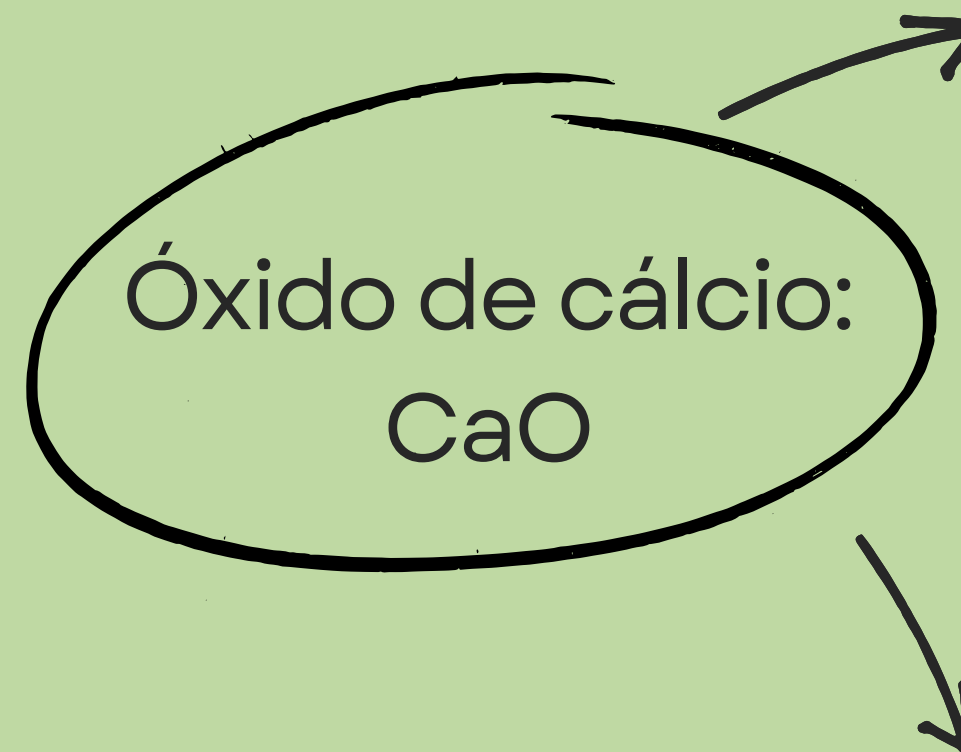
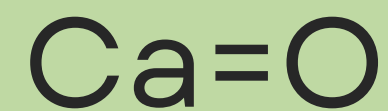
- Em temperaturas mais altas ainda, grupos OH condensam em H₂O.
- Deixando assim grupos Al³⁺ expostos e sítios O²⁻



Catalisadores heterogêneos básicos

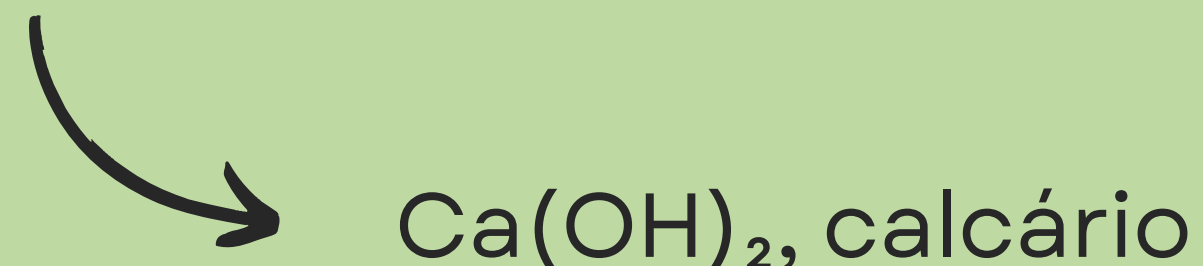
→ **BASES:** Óxidos de metais alcalinos

-
-
-



reações de transesterificação

- Baixa solubilidade em metanol
- Boa alcalinidade
- Matéria-prima de baixo custo





Calcium oxide

Biodiesel synthesis



Transesterification

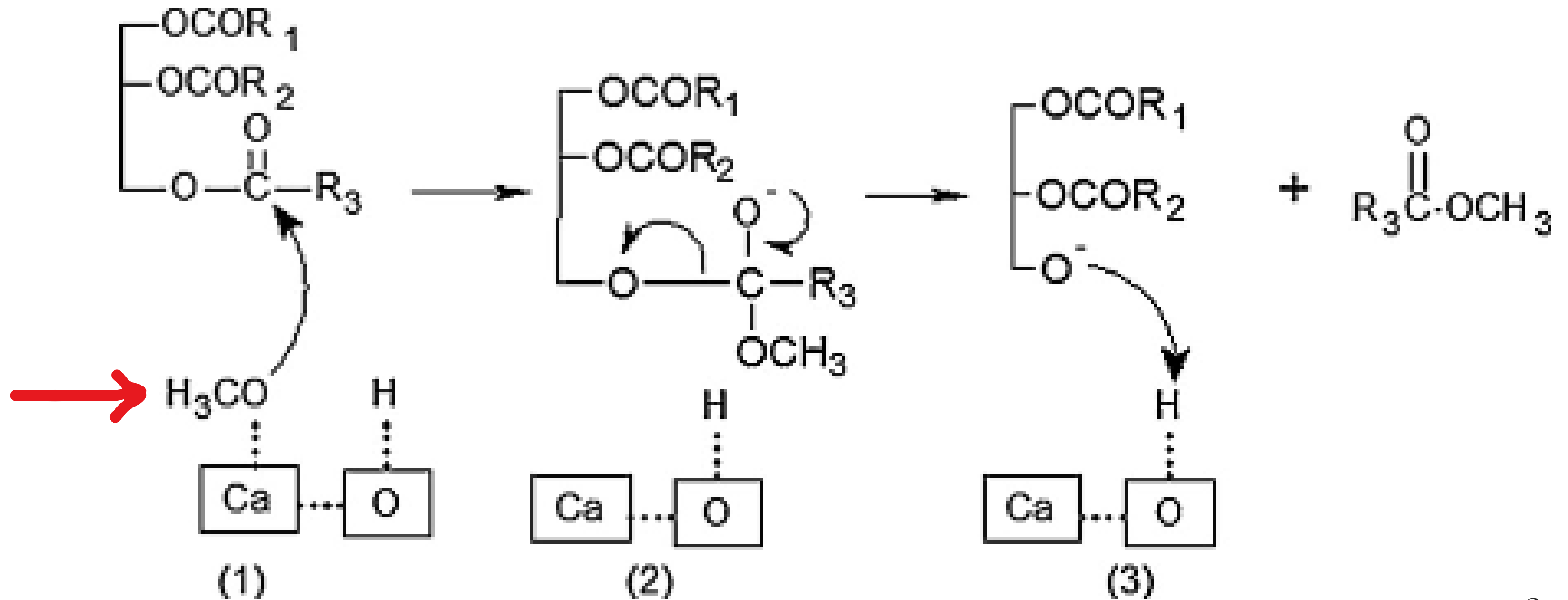
- 1) Intrinsic solution for the leaching of CaO catalyst
- 2) Enhancement of the catalytic activity

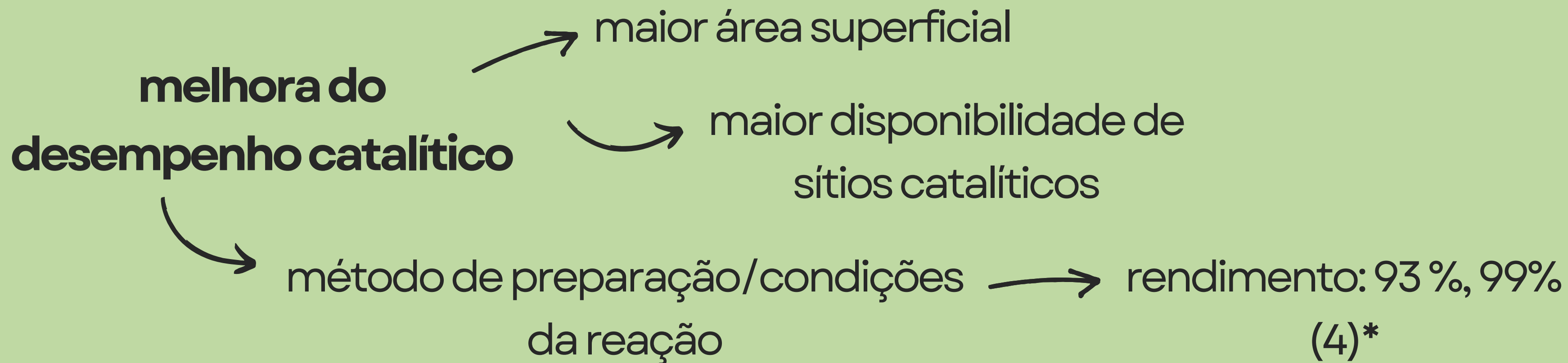
**ataque
nucleofílico**

**intermediário
tetraédrico**

**regeneração
do CaO**

**éster
metílico**





Catalisadores heterogêneos Ácidos

- Tolerância à água e aos ácidos graxos livres presentes nos óleos;
- Catalisam simultaneamente as reações de esterificação e transesterificação

Óxidos metálicos são bastante utilizados como esse tipo de catalisador

↗ Metais (ácido de Lewis)

↘ Óxigênio (ácido de Brønsted)

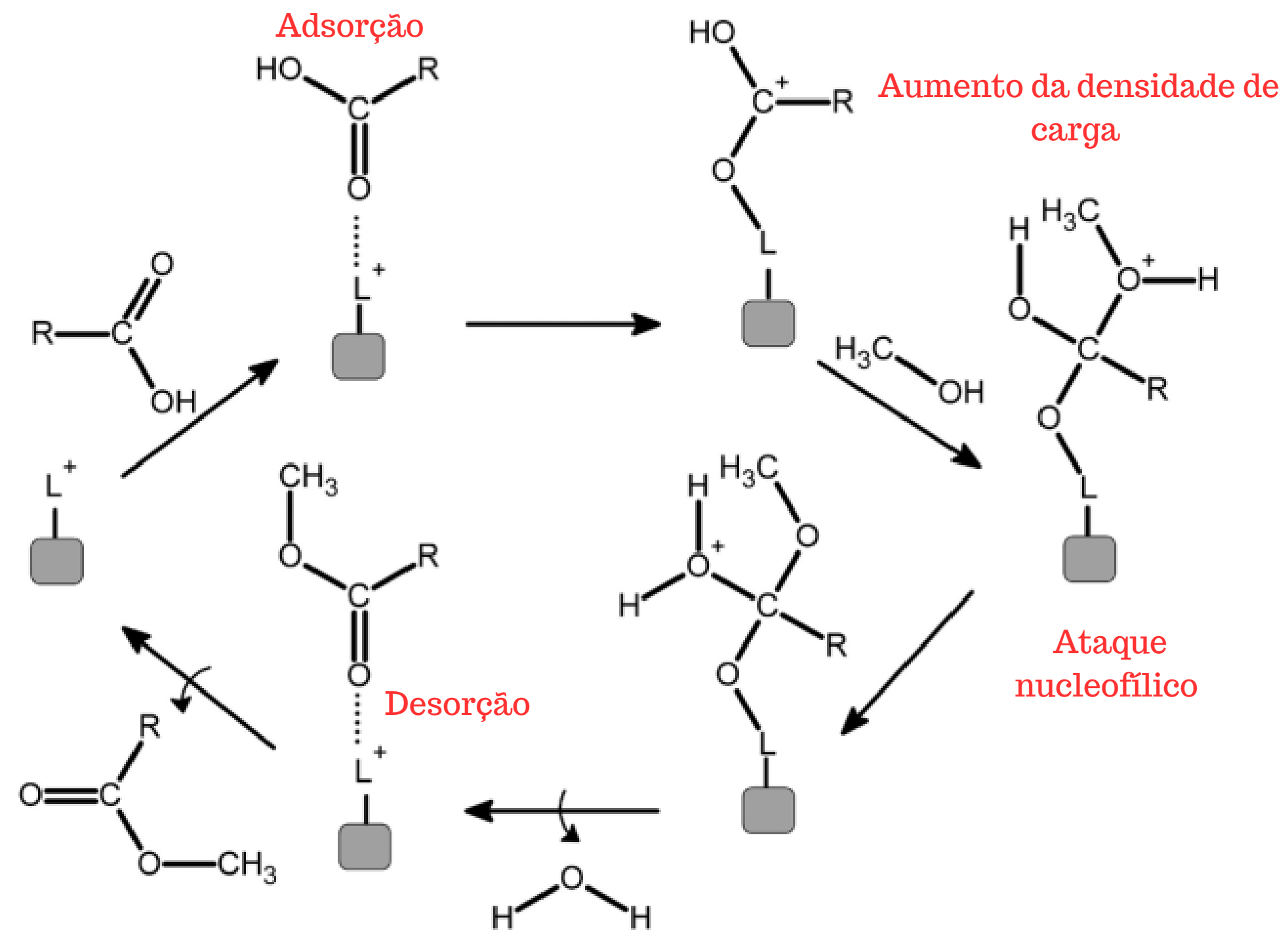
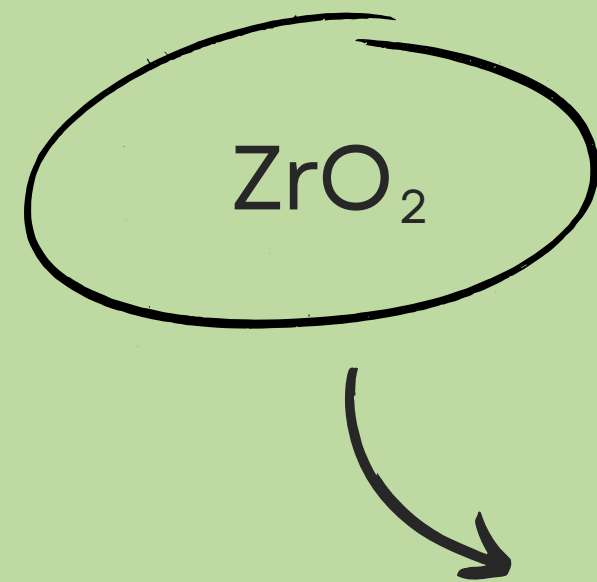


Figura 2. Mecanismo de esterificação em meio heterogêneo. “L” representa o sítio ácido de Lewis e “R”, o radical do ácido graxo

Exemplo de catalisador ácido



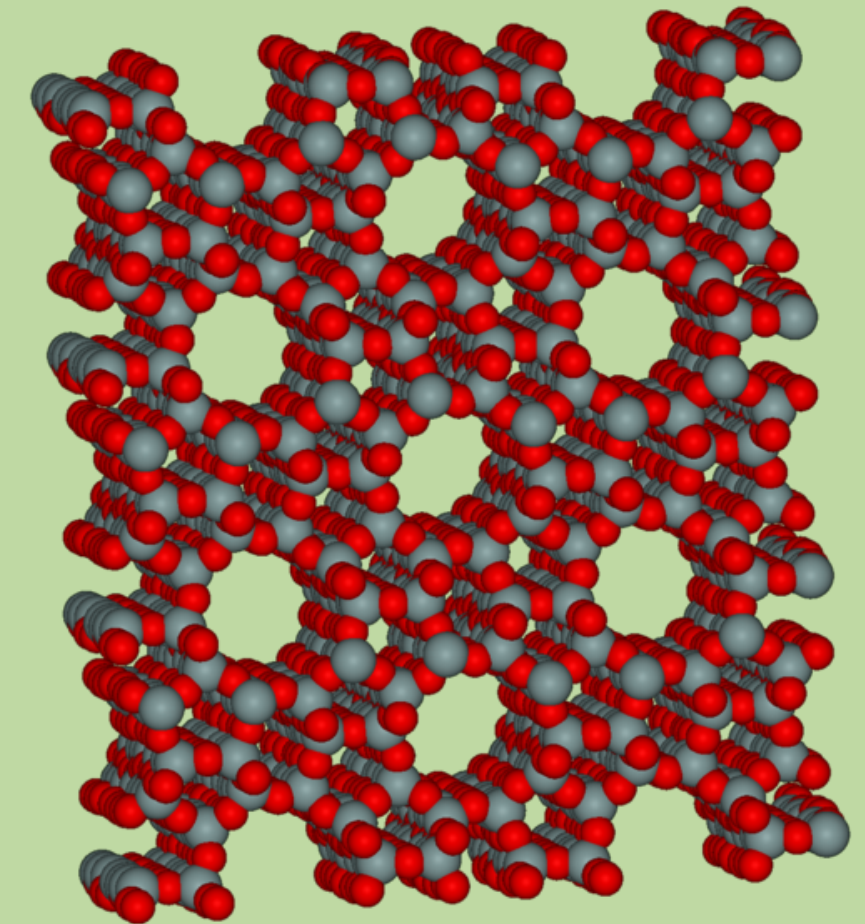
- Muito utilizado na indústria pelo fato de apresentar uma forte acidez superficial
- Esse óxido é muito usado quando aplicados em suporte para ancora-los. Quando isso acontecem, podemos chegar a rendimentos elevados próximos de 97%.

Zeólitas

O que são?

Átomos tetraedricamente coordenados uns aos outros através de átomos de oxigênio compartilhados

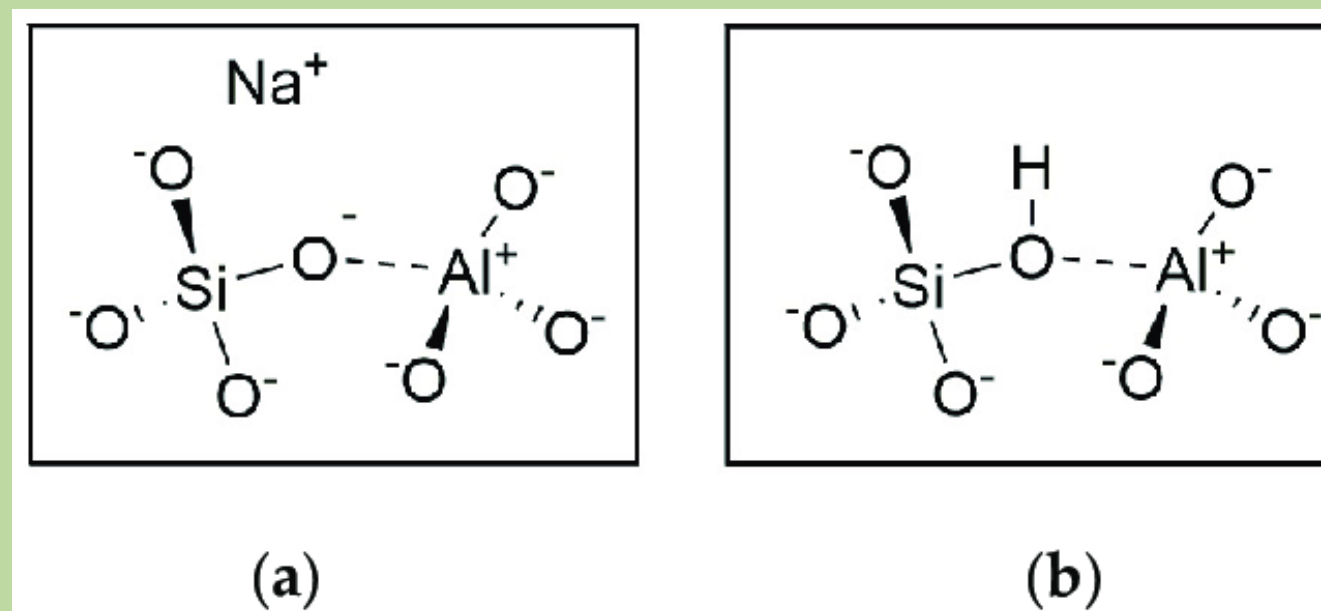
Aluminossilicatos cristalinos, compostos por alumínio, silício e oxigênio



Utilização

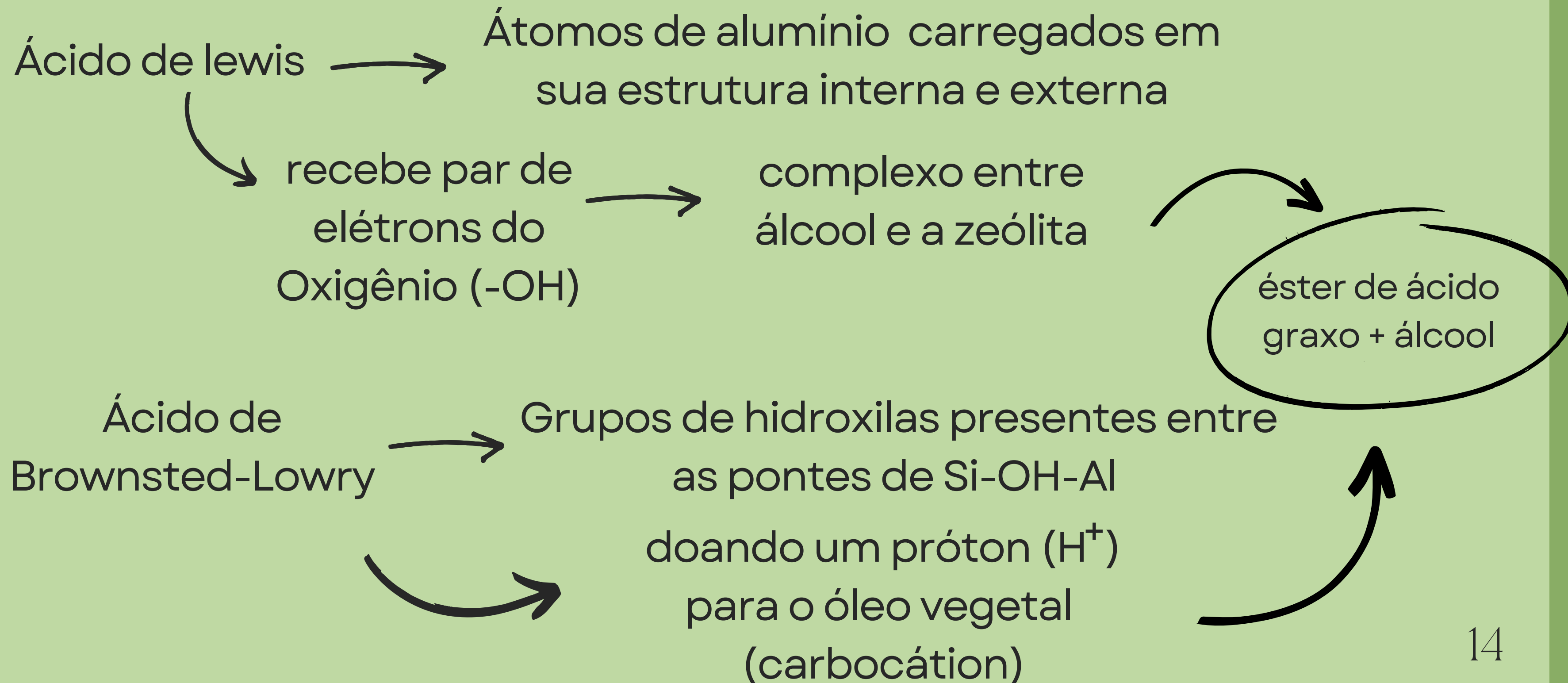
Catalisadores heterogêneos:

- Superfície contendo poros
- Funcionalização é possível
- Troca iônica e estrutura química



Representação de sítios básicos (a) e ácidos (b) em Na - zeólitas

Zeólitas ácidas



Zeólitas ácidas

zeólita	óleo	rendimento
ZSM5 protonada	octanoico	81,66 %
ZIF modificada por ácido fosfotúngstico	lipídios de microalgas	98,5 %
Tipo cancrinite	óleo de soja	98,4 %

Dados obtidos das referências (1) e (2)

Zeólitas básicas

Base de lewis → Átomos de oxigênio

doadores par de elétrons

Base de Brownsted-Lowry → Íons alcalinos (sódio ou potássio)

recebem o próton
(troca de cátions)

alcóxido

ataque à
carbonila do
óleo

éster de ácido
graxo + álcool

Zeólitas básicas

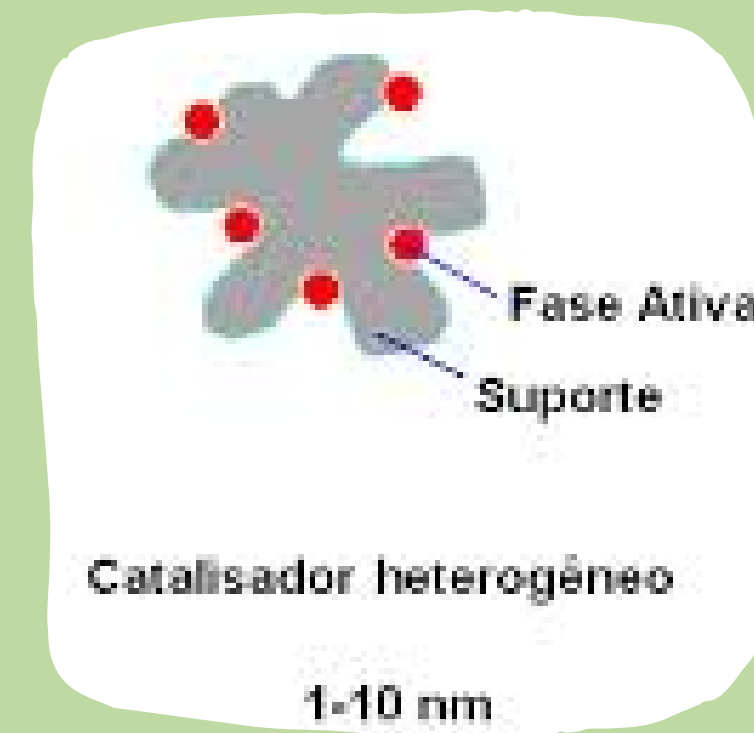
zeólita	óleo	rendimento
NaX	óleo de soja	93,1 %
KL com K_2O	óleo de palma refinado	77,2 %
35% NaX + 65% bentonita sódica	óleo de girassol	95,1 %

Dados obtidos da referência (3)

CATALISADORES HETEROGÊNEOS

Desvantagens

- Custos elevados
- Envenenamento do catalisador
- Contaminação do produto final por lixiviação de sítios ativos
- Elevadas temperaturas
- Elevada razão molecular Álcool:Óleo



Referências

- (1) DAL POZZO, D. M.; SEABRA JÚNIOR, E.; ZANATTA, E. R.; DE SOUZA PAULA, J.; FERREIRA SANTOS, R.; JOSÉ GOMES, G.; BUDKE COSTA, M.; STIVAL BITTENCOURT, P. R.; THOMAS, N.; BACK, G. Desempenho catalítico de zeólita ácida aplicada como catalisador na síntese de ésteres alquílicos. **Acta Iguazu**, [S. l.], v. 6, n. 5, p. 114–125, 2017. DOI: 10.48075/actaiguaz.v6i5.18479. Disponível em: <https://e-revista.unioeste.br/index.php/actaiguazu/article/view/18479>. Acesso em: 21 mar. 2023.
- (2) OKECHUKWU, O. D. et al. Improving heterogeneous catalysis for biodiesel production process. **Cleaner Chemical Engineering**, v. 3, p. 100038, 1 set. 2022.
- (3) CORDEIRO, C. S. et al. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 477–486, 2011.
- (4) MENEGHETTI, S.; MENEGHETTI, M.; BRITO, Y. Virtual Quim. [Vol 5] [No. 1] |63-73| 63 Artigo Rev. Virtual Quim. v. 5, n. 1, p. 63–73, 2013.
- (5) WELLER, M.T., OVERTON, T.L., Química Inorgânica, 6ª Edição, Editora Bookman, São Paulo-SP, 2014.
- (6) Zul, N.A., Ganesan, S., Hamidon, T.S., Oh, W.-D. and Hussin, M.H. (2021). A review on the utilization of calcium oxide as a base catalyst in biodiesel production. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 9(4), p.105741.
- (7) Marinković, D.M., Stanković, M.V., Veličković, A.V., Avramović, J.M., Miladinović, M.R., Stamenković, O.O., Veljković, V.B. and Jovanović, D.M. (2016). Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [online] 56, pp.1387–1408. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115013908>.

Referências

- (8) Keera, S.T., El Sabagh, S.M. and Taman, A.R. (2011). Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using alkaline catalyst. **Fuel**, 90(1), pp.42–47.



OBRIGADO