



**Universidade de Brasília - UnB  
Faculdade UnB Gama - FGA  
Curso de Engenharia de Energia**

**Biodiesel: estudo de um catalisador sólido ácido  
baseado na zeólita HZSM-5 para sua produção**

**Autor: Gladson Duarte dos Santos  
Orientadora: Andréia Alves Costa**

**Brasília, DF  
2014**



**Gladson Duarte dos Santos**

**Biodiesel: estudo de um catalisador sólido ácido baseado na zeólita HZSM-5  
para sua produção**

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientador: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Andréia Alves Costa

**Brasília, DF  
2014**

### **CIP – Catalogação Internacional da Publicação\***

Santos, Gladson Duarte dos.

Título da Monografia: Subtítulo / Gladson Duarte dos Santos. Brasília: UnB, 2014. 103 p. : il. ; 29,5 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília  
Faculdade do Gama, Brasília, 2014. Orientação: Andréia Alves Costa.

1. Biodiesel. 2. Transesterificação. 3. Óleo usado de fritura. 4. Catalisadores sólidos ácidos. 5. Zeólita ZSM-5. 3 l. Alves Costa, Andréia. II. Biodiesel: estudo de um catalisador sólido ácido baseado na zeólita HZSM-5 para sua produção.

CDU Classificação



## **REGULAMENTO E NORMA PARA REDAÇÃO DE RELATÓRIOS DE PROJETOS DE GRADUAÇÃO FACULDADE DO GAMA - FGA**

### **Nome Autor Sobrenome Autor**

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em engenharia de energia da Faculdade UnB Gama - FGA, da Universidade de Brasília, em 26/11/14 apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

---

**Profª. (Drª): Andréia Alves Costa, UnB/ FGA**  
Orientador

---

**Profª. (Drª): Patricia Regina Sobral Braga, UnB/ FGA**  
Membro Convidado

---

**Prof. (Drª): Grace Ferreira Ghesti, IQ/ UnB**  
Membro Convidado

Brasília, DF  
2014

“O homem que vence não é um mártir, um herói ou um ser distinto. O homem que vence é um ser determinado” Pedro Felipe Santos

## **AGRADECIMENTOS**

Ao corpo docente da Universidade de Brasília, em especial a todos da área de combustíveis, que fomentaram em mim o interesse nesse assunto tão espetacular. Aos técnicos e funcionários que são essenciais para o bom funcionamento da instituição. A minha orientadora Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Andréia Alves Costa pela paciência, dedicação e ensinamentos.

Aos meus amigos, em especial, André Barroso, Marcello Foizer, Fabiano Nunes e Felipe Andrade. Sempre pude contar com vocês.

A minha namorada, Cecília Silva Cavadas que me ajudou, aconselhou e ficou ao meu lado por boa parte da graduação.

A todos os meus familiares, sou abençoado por ter vocês comigo.

Aos meus pais, em especial a minha mãe, pela dedicação, paciência constante, compreensão, apoio e amor incondicional.

O meu muito obrigado a todos vocês. Pelo apoio, companheirismo e pela sinceridade dos bons momentos por nós vividos.

## RESUMO

Atualmente, a produção de combustíveis renováveis tem apresentado grande foco na sustentabilidade e na otimização dos recursos visando o maior rendimento desses produtos. Nesse contexto, o biodiesel emerge como um combustível interessante para a redução dos impactos ambientais, sendo produzido através de diferentes tecnologias, principalmente via reações de esterificação e transesterificação de óleos vegetais. O óleo de cozinha usado é uma matéria-prima renovável que apresenta grande potencial de transformação química. A crescente preocupação com o meio ambiente e com os impactos causados pela indústria química e petroquímica tem impulsionado os pesquisadores a desenvolver tecnologias de reaproveitamento desse óleo residual, visando aproveitar suas potencialidades, tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico. Nesse contexto o objetivo do presente trabalho é testar a zeólita ZSM-5 pura e modificada com óxido de tungstênio nas reações de esterificação do ácido oleico e na reação de transesterificação do óleo de soja puro e residual de fritura para a obtenção de biodiesel. Por fim, análises desses catalisadores serão realizadas comparando o tempo de reação, a temperatura de reação, a taxa de conversão dos reagentes, ao tipo de álcool usado e a quantidade de catalisador utilizado nesse estudo.

**Palavras-chave:** Biodiesel, transesterificação, óleo usado de fritura, catalisadores sólidos ácidos, zeólita ZSM-5.

## ABSTRACT

Nowadays, the production of renewable fuels has presented strong focus on sustainability and optimization of resources aiming the best yield of these products. In this context, biodiesel emerges as an interesting fuel to reduce environmental impacts, being produced through different technologies, mainly via esterification and transesterification of vegetable oils. Waste cooking oil is a renewable feedstock that presents a great potential of chemical transformation. The increasing concern with the environment and with chemical and petrochemical industrial impact has driven the researchers to develop reuse technologies of this residual oil, aiming exploit its potentiality, both from an environmental and from an economic point of view. In this context, the goal of the present work is to test pure and modified ZSM-5 zeolite with tungsten oxide on the esterification of oleic acid and transesterification of pure and waste cooking oil reactions to obtain biodiesel. Finally, analyses of these catalysts will be carried out comparing the reaction time, the reaction temperature, reagents conversion rates, the alcohol used and the amount of catalyst used in this study.

**Keywords:** Biodiesel, transesterification and esterification reactions, waste cooking oil, acid solid catalysts, ZSM-5 zeolite.



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Quantidade média de energia em 100% de biodiesel (EPA) .....	13
Tabela 2 - Diferença de valores energéticos entre biodiesel e o diesel convencional (EPA) .....	14
Tabela 3 - Comparação das zeólitas .....	18

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>6</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>7</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>8</b>
<b>SUMÁRIO.....</b>	<b>10</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>11</b>
<b>1.1. BIODIESEL .....</b>	<b>11</b>
1.1.1. VANTAGENS COM RELAÇÃO AO DIESEL DO PETRÓLEO .....	11
1.1.2. CARACTERÍSTICAS DOS ÓLEOS PRECURSORES NA SÍNTESE – IMPACTO NAS PROPRIEDADES DOS BIODIESEL .....	12
<b>1.2. PRODUÇÃO DO BIODIESEL E CATALISADORES UTILIZADOS NA INDÚSTRIA .....</b>	<b>15</b>
<b>1.3. PAPEL DAS ZEÓLITAS NA CATÁLISE ÁCIDA HETEROGÊNEA.....</b>	<b>18</b>
<b>1.4. CARACTERÍSTICAS DA ZSM-5.....</b>	<b>20</b>
<b>2. OBJETIVO.....</b>	<b>22</b>
2.1. OBJETIVO GERAL .....	22
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	22
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>23</b>
3.1. MATERIAIS E REAGENTES .....	23
3.2. PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS .....	23
3.3. APLICAÇÃO EM CATÁLISE – REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO .....	24
<b>4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>25</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível alternativo ao diesel, que é derivado de óleos vegetais ou gordura animal. [1] Para sua utilização em motores a diesel, é necessário que esse combustível seja produzido através de reações de esterificação e/ou transesterificação, rotas usualmente utilizadas para tal fim. Atualmente, diversos processos têm sido estudados para a obtenção desse combustível, sendo que as reações de transesterificação via catálise enzimática, catálise básica ou catálise ácida são as mais estudadas.

De acordo com Muniyappa *et al.* a conversão da gordura animal e de óleos vegetais em alquil ésteres de ácidos graxos é importante para manter a viscosidade cinemática semelhante à do diesel [2]. Para a conversão dos triglicerídeos em ésteres de ácidos graxos, é necessária a reação com um álcool, no caso do Brasil o etanol ( $C_2H_6O$ ), preferido pelo seu baixo custo; e um catalisador enzimático, alcalino ou ácido [1,3].

O processo de transesterificação tem influência direta das condições de reação, dentre elas: a razão molar álcool:óleo, o tipo de álcool utilizado, o tipo e a quantidade de catalisador, o tempo e a temperatura, a quantidade de água na matéria prima e a quantidade de ácidos graxos livres.[5,6]

O presente trabalho irá apresentar um estudo aplicando um catalisador sólido ácido baseado na zeólita HZSM-5 para a produção de biodiesel.

### 1.1. BIODIESEL

#### 1.1.1. VANTAGENS COM RELAÇÃO AO DIESEL DO PETRÓLEO

Como combustível, o biodiesel possui características vantajosas quando comparado ao diesel, derivado do petróleo, tais como: é teoricamente livre de enxofre e de compostos aromáticos; apresenta alto número de cetano; possui maior ponto de fulgor; maior lubrificidade; geralmente apresenta menor padrão de emissão de particulados, hidrocarbonetos (HC), CO e  $CO_2$ ; é oriundo de fontes renováveis. [3,4]. Como desvantagens, o biodiesel apresenta maior consumo específico de combustível, justificado pelo seu menor poder calorífico [6-8]; maior emissão de

óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) [6,8], maior viscosidade e maior ponto de névoa. Essas características influenciam negativamente o sistema de alimentação do motor, bem como o filtro de combustível, sobretudo na partida a frio, quando o motor é acionado sob condições de baixas temperaturas[9]. Além disso, o biodiesel encontra-se registrado na *Environmental Protection Agency* (EPA) – USA como combustível e aditivo, podendo ser usado ainda em uma mistura com o diesel de petróleo [7].

Para conciliar as vantagens do biodiesel com as vantagens do diesel, é muito comum misturá-los, ganhando assim características dos combustíveis de qualidade superior, como ponto de fulgor elevado, elevado número de cetano, melhor lubrificação e menor emissões de CO e outros hidrocarbonetos (HC)[10]. Proporções que variam de 1% em vol. até 20% em vol. são bastante citadas na literatura e mostraram-se vantajosas sem necessidade de modificações nos motores [6,11].

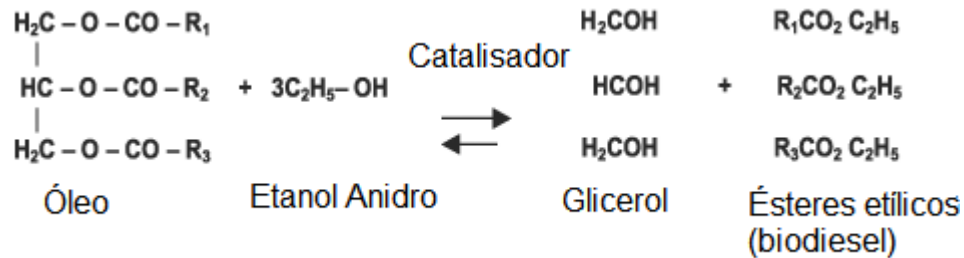
No Brasil a Agência Nacional do Petróleo (ANP) classifica o diesel com mistura de biodiesel, para uso rodoviário, em óleo diesel tipo B, o qual atualmente é 7% do volume total do combustível, sendo conhecido como diesel B7, aferido pela norma EN 14078. O intuito de tal mistura visa principalmente a diminuição no teor de enxofre, assim como as outras vantagens supracitadas. O óleo diesel tipo A é o combustível produzido nas refinarias, nas centrais de matérias-primas petroquímicas e nos formuladores, ou autorizado de acordo a norma vigente, destinado a veículos dotados de motores do ciclo Diesel, de uso rodoviário, sem adição de biodiesel.[12]

### **1.1.2. CARACTERÍSTICAS DOS ÓLEOS PRECURSORES NA SÍNTESE – IMPACTO NAS PROPRIEDADES DOS BIODIESEL**

Segundo Knothe *et al.* [3], óleos vegetais e de gordura animal são substâncias compostas em sua maioria por triacilgliceróis (TAG), popularmente conhecidos como triglicerídeos. Os TAG são ésteres de ácidos graxos (AG) com glicerol (1,2,3-propanotriol). Os AG geralmente variam de acordo com a fonte precursora, ou seja, a matéria-prima da síntese. O perfil dos ésteres gerados é um parâmetro com forte influência sobre as propriedades do biodiesel produzido pelas respectivas fontes.

A reação de transesterificação é demonstrada na figura 1. O processo de transesterificação é preferível à esterificação devido à maior disponibilidade de matérias-primas ricas em triglicerídeos, mas o processo de esterificação tem a sua

importância como um processo alternativo, porque permite o uso de materiais ricos em ácidos graxos livres (AGL).



**Figura 1.** Transesterificação de triglicerídeos, onde  $R_1, R_2$  e  $R_3$  representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos.

Os ácidos graxos livres são uma longa cadeia de carbono que é derivada da cadeia do glicerol, e são substâncias presentes nos produtos de origem animal (como banha ou sebo), nos resíduos e subprodutos da indústria, no processamento de biomassa, nos óleos brutos não processados, e principalmente nos óleos usados de fritura [10,13].

Em um estudo realizado pela EPA [8], foram comparados os valores energéticos de várias fontes de biodiesel, mostrados nas Tabelas 1 e 2 . Na Tabela 1 foram coletados dados de 19 amostras de biodiesel e mensuradas as quantidades de energia por litro de combustível, medindo apenas o poder calorífico inferior. Esta estimativa mostra a melhor aproximação do trabalho que pode ser extraído a partir do combustível.

Tabela 1 - Quantidade média de energia em 100% de biodiesel (EPA) adaptado da referência [8]

Fonte base	Poder energético médio (Kcal/L)
Gordura animal	7703,51
Óleo de canola	7935,7
Óleo de soja	7936,77
Biodiesel (média)	7874.99

Após a análise dos dados da Tabela 1 com um teste *t* de *student* bilateral (nível de confiança de 99%), a EPA chegou à conclusão que quando baseado em soja ou canola os combustíveis não podem ser distinguidos um do outro por

apresentarem valores energéticos semelhantes, podendo-se adotar o valor médio do poder energético como um referencial para representá-las. No entanto, para o biodiesel oriundo de fontes animais, é possível a distinção de suas características quando comparado aos de base vegetal [8]. Já a Tabela 2 evidencia o menor rendimento energético, por litro de biodiesel em comparação ao diesel de petróleo.

Tabela 2 - Diferença de valores energéticos entre biodiesel e o diesel convencional (EPA) adaptado da referência [8].

<b>Combustível</b>	<b>Valor energético</b>	<b>Diferença percentual comparado ao diesel de petróleo</b>
Diesel derivado do petróleo	8620,85 Kcal/L	-
Biodiesel com base animal	7703,51 Kcal/L	-10,6%
Biodiesel com base vegetal	7936,24 Kcal/L	-7,9%

Como pode ser observado, os óleos vegetais e a gordura animal apresentam diferentes valores energéticos após serem convertidos em biodiesel. Tal fato pode ser justificado, pois apresentam diferentes quantidades de carbono em sua cadeia. Consideramos o uso de óleos residuais de fritura, observa-se que os mesmos mostram-se interessantes para a produção de biodiesel dado o seu preço de mercado, a não concorrência com a geração de alimento e a destinação ecologicamente correta, podendo ser reciclado como óleo combustível. Dessa forma, além da vantagem econômica, existe uma clara vantagem social envolvida, podendo-se considerar que o seu uso para a produção de biodiesel diminuiria potencialmente a poluição do meio ambiente devido ao descarte incorreto desses óleos [11].

A gordura animal e outros resíduos de caixas de gordura se apresentam como outras alternativas interessantes na produção de biodiesel, apesar de apresentarem alto teor de ácidos graxos livres. Knothe *et al.* reportaram que óleos de fritura contêm em média de 2 a 7% de AGL, e que essa quantidade em gorduras animais varia entre 5 a 30%. Já os resíduos de caixas de gordura podem chegar a

100% de AGL. Os autores propõem que matérias-primas que contenham valores significativos de AGL necessitam de um processamento diferenciado, quando comparado a óleos e gorduras refinadas. Nesses casos é necessário que se faça a esterificação, e posteriormente a transesterificação do óleo. Nesse estudo fica evidente que a esterificação e a remoção dos AGL são de vital importância para que não haja comprometimento do sistema de combustível e do funcionamento do motor, pois caso não sejam removidas, essas substâncias poderiam causar danos severos ao motor [3].

Geralmente utiliza-se um catalisador ácido, para redução dos AGL e posteriormente a utilização de uma base para realizar a conversão dos TAG em ésteres. Os tipos de catalisadores atualmente utilizados nas conversões serão tratados no tópico seguinte.

## **1.2. PRODUÇÃO DO BIODIESEL E CATALISADORES UTILIZADOS NA INDÚSTRIA**

O tipo de catalisador é um fator determinante na taxa de conversão, na velocidade da reação e em uma possível reação entre o catalisador e os ácidos graxos. A catálise pode ser enzimática, básica ou ácida, podendo se subdividir em dois tipos: homogênea, quando o catalisador está na mesma fase dos reagentes; e heterogênea, quando o catalisador tem fase diferente dos reagentes.

Segundo Lam *et al.* a catálise enzimática por lipase tem apresentado grande foco para a geração de biodiesel e pela não produção de subprodutos, como o glicerol [14]. O estudo mostrou a possibilidade de recuperação do catalisador e a grande atividade de conversão, a qual se mostrou indiferente à quantidade de ácidos graxos livres (AGL) presentes na matéria prima a ser convertida [15]. As dificuldades de utilização desta técnica residem na implementação em escala industrial, devido ao alto custo das enzimas, a lenta taxa de conversão e a desativação enzimática apresentada ao longo do processo [16].

A catálise básica homogênea é o método convencional, sendo bastante aplicado na indústria devido a boa atividade catalítica em baixas temperaturas e pressões atmosféricas; altas taxas de conversão em curto tempo; pela facilidade de obtenção do biodiesel e principalmente pelo baixo custo dos catalisadores [17]. Segundo Felizardo *et al.* [18], os catalisadores básicos homogêneos mais utilizados

são o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH). Fukuda *et al.* reportaram que essas reações chegam a ser 4000 vezes mais rápidas quando comparadas a catalisadores ácidos. Entretanto o seu uso é indicado a óleos vegetais refinados com menos de 0,5.% m/m de AGL ou valores de acidez menores que 1 mg KOH/g [18-20], com um limite aceitável de até 2 % m/m de AGL [17]. Assim sendo, os AGL e a quantidade de água devem ser mantidos nos menores níveis possíveis para uma produção adequada usando a catálise homogênea básica. [3]

A separação, recuperação e purificação do glicerol e dos catalisadores ocorre com rapidez e geralmente se dá em decantadores ou em centrífugas. O tempo de reação do álcool, catalisador e óleo é em média 1 hora. O processo transcorre em reatores de batelada ou de leite fluidizado, podendo ou não ser aquecido, o que de fato onera o consumo energético e os custos associados a produção em larga escala [3].

Outro obstáculo para o uso da catálise básica homogênea está relacionado ao uso de óleo residual de fritura. Se o óleo ou gordura contiver alto teor de AGL, o catalisador alcalino reagirá com essas substâncias formando sabão, o que é altamente indesejável no processo [13]. Nesse caso a catálise básica com KOH e NaOH se restringe a fontes de óleo mais puras, como os óleos refinados. Assim, embora seja uma alternativa bastante utilizada no presente, o processo alcalino está longe de ser completamente otimizado para produção de éster etílico proveniente de fontes alternativas de gorduras e outros óleos vegetais.

A catálise ácida homogênea é uma alternativa interessante para a transesterificação em fontes com alto teor de AGL [15]. O ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e o ácido clorídrico (HCl) são os ácidos mais utilizados [3].

A utilização deste tipo de catalisador se mostra vantajosa quando a fonte possui mais de 1% m/m de AGL [21,22]; porém altamente desfavorável para a aplicação comercial por causa da lenta taxa de conversão (entre 10 [15] e 69 [21] horas), a exigência de altas temperaturas, a necessidade de razões molares álcool:óleo elevadas (20:1 [15] e 30:1 [21]), dificuldades na recuperação do catalisador, o alto impacto ambiental e problemas severos de corrosão nos tanques [13,20-23].

Algumas alternativas têm sido apresentadas com a catálise heterogênea. A transesterificação por catálise básica heterogênea tem sido realizada por zeólitas



básicas, óxidos de metais alcalinos e hidrotalcitas [5,14]. Esse tipo de catalisador não é usual na indústria devido a complexidade técnica e científica para o seu desenvolvimento, além de serem testados apenas em reatores de batelada em pequena escala [5].

Leclercq *et al.* apontam que bases fortes são necessárias para realizar a reação de síntese do biodiesel porém que alguns dos óxidos de metais alcalinos terrosos (como o óxido de cálcio (CaO) e óxido de Bário (BaO)), são parcialmente solúveis em água e no álcool [24]. Entretanto, um estudo mostrado por Mazzochia *et al.*, relatou que o uso dos hidróxidos destes elementos apresentou resíduos no biodiesel. O resultado final mostra que foram encontrados 0,06% de bário no biodiesel e 0,25% na glicerina, em uma reação de catálise com BaO, o que naturalmente aumenta os esforços na recuperação de catalisador e na filtragem do biodiesel para assegurar a sua pureza [25].

Atualmente, as pesquisas de biodiesel estão focadas em catalisadores sólidos ácidos ecologicamente corretos [14]. Um estudo recente apresentado por Costa mostra que os compostos que destacam-se nessa catálise são as resinas de troca iônicas, óxidos mistos, fosfatos e principalmente as zeólitas, mostrando o potencial desses materiais na produção de biodiesel. Suppes *et al.* analisaram em profundidade o uso das zeólitas NaX, NaY, faujasitas e zeólita ETS-10 para tal fim. Esses materiais e mostraram-se mais vantajosas na conversão de fontes variadas, com taxas de conversão de até 92%, porém o seu uso requer maior temperatura reacional [26].

Estudos mostram que os catalisadores sólido ácidos tem grande potencial para substituir os ácidos líquidos na catálise ácida homogênea [5,23], e além disso podem ser incorporado em reatores de leito fluidizado[17], facilitando a utilização em plantas de grande porte (acima de 4 milhões de litros/ano) [3]. Segundo Lam *et al.* [14] as vantagens da utilização da catalise ácida heterogênea são: a alta efetividade em fontes com alto teor de ácidos graxos livres; a facilidade de recuperação e regeneração do catalisador; a menor incidência de problemas com corrosão (quando comparado ao ácido líquido; a simultaneidade na esterificação e transesterificação, assim como na catálise ácida homogênea [15]; e a não necessidade de lavagem do biodiesel [27]. A continuidade do processo favorece a redução dos custos com separação e purificação, e se mostra muito vantajoso com relação a outros

processos, uma vez que tem a maior taxa de retorno e menor investimento de capital [28].

Lotero *et al.* fazem referência ao que seria um catalisador sólido ácido ideal: “O catalisador sólido ácido ideal para a reação de transesterificação deveria conter características como grandes poros de interconexão, moderada a alta concentração de sítios ácidos, e uma superfície hidrofóbica”[17]. A descrição de Lotero sobre o catalisador ideal nos remete às zeólitas ácidas.

### 1.3. PAPEL DAS ZEÓLITAS NA CATÁLISE ÁCIDA HETEROGÊNEA

As pesquisas atuais de alcoólise estão focadas no uso de catalisadores heterogêneos, sendo aplicados na produção de biodiesel [26,29]. A aplicação de zeólitas ácidas na produção de biodiesel foi abordada em um estudo realizado por Baroi *et al.*, onde os autores reportam que as zeólitas Y, ZSM-5 e  $\beta$  são as tipicamente usadas e com boa disponibilidade comercial. Nesse estudo é mostrada a comparação da atividade catalítica dessas zeólitas modificadas com óxido de tungstênio e com ácido 12-tungstosfórico (TPA) na realização da transesterificação e esterificação do óleo de canola. A zeólita com 25%  $WO_3$ /H-ZSM-5 teve rendimentos de conversão de 78,5% dos AGL's [30].

Na Tabela 3 foi feita uma comparação de características importantes das principais zeólitas utilizadas na catálise ácida do biodiesel, servindo como objeto de comparação a futuras análises que poderão ser abordadas no presente trabalho.

Tabela 3 - Comparação das zeólitas, adaptado da referência [30]

Amostra	Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	Volume do poro (cm <sup>3</sup> /g)	Área do microporo (cm <sup>2</sup> /g)	Volume do microporo (cm <sup>3</sup> /g)	Diâmetro do poro (nm)
H-Y	514	0,49	328	0,15	11,4
H- $\beta$	536	0,54	336	0,15	11,0
H-ZSM-5	576	0,71	354	0,16	12,0
25% $WO_3$ /H-ZSM-5	423	0,51	265	0,12	13,0

Atualmente são conhecidas 218 estruturas zeolíticas, as quais são denotadas por 3 letras maiúsculas, codificadas pela *International Zeolite Association* (IZA) [31].

As zeólitas são aluminossilicatos microporosos com estruturas tridimensionais de canais, geralmente, hexagonais ligados por túneis, as quais apresentam grande área superficial e especificidade, caracterizada pela natureza ácida dos seus sítios ativos. Esse fato otimiza a conversão dos reagentes, pois os intermediários permanecem no interior dos canais, em posição favorável, até que os produtos se formem. Além disso, a alta seletividade dos canais só permite o crescimento e a progressão dos produtos em seu interior até certo ponto, trazendo como consequência uma elevada seletividade de forma dos produtos [32].

Considerando o tamanho dos canais, as zeólitas são classificadas como sólidos de poro ultra grande (>12), grande (12), médio (10) ou pequeno (anéis de 8 membros) dependendo do menor número de átomos de O ou T que limitam a abertura do poro de maior canal (diâmetros que variam de 5 a 20 Å) [32].

Os sistemas de canais formam verdadeiras peneiras moleculares, com elevada área superficial e volume de poro, os quais são capazes de adsorver grande volume e variedade de diferentes substâncias. Além disso há a possibilidade de moldar sítios ativos dentro dos canais e cavidades das zeólitas, produzindo catalisadores singulares, que podem ser considerados microreatores catalíticos [32,34]. Como catalisadores, as zeólitas apresentam boa seletividade de forma, fator não observado na sua forma amorfa equivalente [29].

A excelente atividade catalítica desses materiais é devida a um conjunto específico de propriedades, as quais podem ser resumidas como:[32,34]

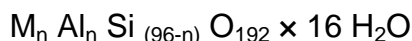
- Alta área superficial e alta capacidade de adsorção;
- Amplo espectro de adsorção, variando de substância muito hidrofóbicas a muito hidrofílicas;
- Uma estrutura bem definida que permite a criação de sítios ativos, cuja força, concentração e distribuição podem ser controladas conforme a aplicação;
- Uma forte acidez de Brønsted dos sítios da ligação Si-(OH)-Al gerados pela presença do alumínio no interior da estrutura zeolítica;
- Tamanho dos canais e cavidades compatíveis com a maioria dos compostos utilizados na indústria;

- Complexa rede de canais que confere diferentes tipos de seletividade de forma caracterizando seletividade de reagente, produto e de estado de transição;
- Elevada estabilidade térmica, essencial para reatores de leito fluidizado.

Apesar dessas propriedades, as zeólitas podem apresentar limitações se o tamanho do poro não for adequado ao tamanho dos reagentes empregados. Para solucionar esse problema, uma série de materiais já tem sido observada na literatura [32]. Com a presença de mesoporos, espera-se aumentar a acessibilidade de moléculas grandes aos poros desses materiais, contornando eventuais problemas difusionais encontrados na aplicação de algumas zeólitas. O efeito benéfico da utilização dessa técnica pode ser prontamente observado, visto que, variando o tamanho de poros da zeólita, há uma maior aplicabilidade nos mais variados setores [34]. Dentre as diversas zeólitas ácidas aplicadas atualmente, a zeólita do tipo ZSM-5 foi escolhida como catalisador a ser utilizado nesse estudo.

#### 1.4. CARACTERÍSTICAS DA ZSM-5

A zeólita ZSM-5 possui variadas aplicações na indústria devido à sua alta seletividade em algumas reações catalíticas e alto grau de estabilidade térmica e ácida, sendo um importante catalisador na indústria química, com destaque na petroquímica. A sigla ZSM-5 tem origem do inglês, *Zeolite Socony Mobil*, sendo “5” a abertura dos poros da zeólita, em Ångströms. Fazendo parte da família pentasil, a cela unitária da ZSM-5 apresenta a seguinte fórmula empírica:



Onde M é o cátion de valência n. Nas zeólitas sintéticas, uma grande variedade de cátions pode ser encontrada, cátions esses oriundos diretamente da síntese ou por troca iônica posterior, sendo Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> os cátions mais comuns encontrados comercialmente [35]. A zeólita utilizada nesse trabalho apresenta a seguinte composição química:



Muitos estudos da síntese da zeólita ZSM-5 têm sido realizados nas mais diferentes condições [30,35], sendo possível moldar as características desse material através da sua síntese com outros elementos, como por exemplo B, Ga, Fe, Ti, Co entre outros átomos na estrutura; permitindo a obtenção de um material modificado que apresenta as mais variadas propriedades [32].

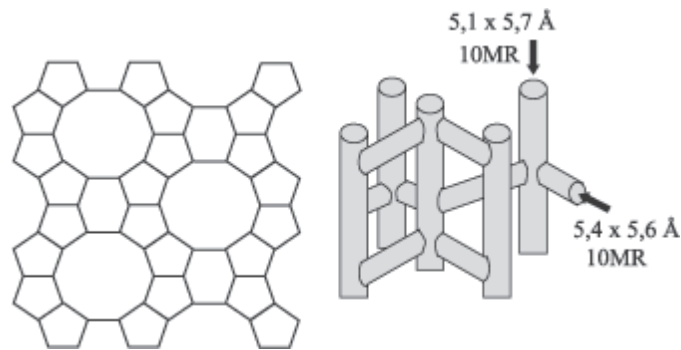


Figura 2. Estrutura da zeólita ZSM-5 [36]

A construção dessa zeólita, também chamada de MFI (Mobil Five), se dá a partir de oito ciclos de cinco tetraedros (unidade pentasil), conforme representada na Figura 2. A associação dessas unidades conduz à formação de cadeias, as quais combinadas entre si produzem as lâminas características das zeólitas pentasil. A combinação dessas lâminas resulta na formação da estrutura tridimensional desse sólido, o qual possui simetria ortorrômbica [32].

Modificações estruturais nas zeólitas são desejadas para gerar materiais com diferentes características ácidas. No presente trabalho o objetivo foi modificar a zeólita ZSM-5 com trióxido de tungstênio ( $WO_3$ ) com o objetivo de testar esse catalisador sólido ácido na reação de transesterificação de um óleo residual de fritura. Nesse sentido o estudo pretende analisar a atividade desse material para a produção de biodiesel, partindo de um precursor com elevado teor AGL's.

## **2. OBJETIVO**

### **2.1. OBJETIVO GERAL**

Esse trabalho objetiva o estudo dos efeitos da modificação da zeólita HZSM-5 com trióxido de tungstênio na aplicação em reações transesterificação do óleo de soja puro e do óleo de fritura usado para verificar a atividade e estabilidade desses catalisadores nesse tipo de reação.

### **2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Para estudar a modificação de zeólitas com trióxido de tungstênio, alguns parâmetros serão avaliados, como tempo de reação, taxa de conversão e quantidade de catalisador . Pode-se enumerar os seguintes objetivos específicos:

- Investigar a modificação das zeólitas ZSM-5 com trióxido de tungstênio.
- Caracterizar os materiais preparados por técnicas de DRX e FTIR, com o objetivo de avaliar as modificações estruturais e ácidas provocadas pela presença do óxido nas zeólitas estudadas.
- Aplicar o catalisador modificado com WO<sub>3</sub> nas reações de transesterificação do óleo de soja puro e do óleo de fritura usado com diferentes parâmetros reacionais.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

Nessa seção serão apresentados os procedimentos que serão aplicados para o estudo proposto. As descrições dos materiais utilizados, da metodologia de síntese, e a caracterização dos materiais e dos produtos das reações serão mostradas a seguir.

#### 3.1. MATERIAIS E REAGENTES

Os materiais que serão utilizados nesse trabalho são:

- Tungstato de sódio hidratado ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) 99%, da Aldrich;
- Ácido clorídrico concentrado (HCl) 37%, da VETEC;
- Zeólita NH<sub>4</sub>ZSM-5 (CBV5524G) da Zeolyst;
- Água deionizada;
- Brometo de potássio (KBr) da Merck;
- Etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )  $\geq 99,8\%$  da Vetec;
- Metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) da Vetec;
- Sulfato de magnésio ( $\text{MgSO}_4$ ) anidro, Vetec;
- Cloreto de sódio (NaCl)  $\geq 99,5\%$ , Vetec;
- Óleo de soja refinado comercial.
- Óleo de fritura usado obtido do Programa Biogama

#### 3.2. PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS

A síntese dos materiais estudados foi reportada anteriormente por Costa [32], onde a imobilização do  $\text{WO}_3$  será realizada seguindo o método de impregnação aquosa de acordo com o procedimento proposto [37], onde inicialmente será realizado o tratamento ácido do  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  com HCl 6 mol L<sup>-1</sup>. Após 4 horas de reação, o produto será filtrado e lavado com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e água destilada. Em seguida o produto final será seco a temperatura ambiente [32].

Para a preparação da zeólita modificada, uma determinada quantidade da zeólita pura na sua forma amoniacal ( $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ , Zeolyst) será calcinada a  $550^\circ\text{C}$ , por 8h. Em seguida, uma mistura contendo o ácido tungústico e a zeólita na sua forma protônica será vigorosamente agitada a aproximadamente  $80^\circ\text{C}$ , até a completa evaporação da água, gerando o catalisador desejado:  $\text{WO}_3/\text{ZSM-5}$ .

A caracterização do catalisador será realizada pelas técnicas de difração de raios X (DRX) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).

### **3.3. APLICAÇÃO EM CATÁLISE – REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO**

Para avaliação da atividade do catalisador, um teste catalítico será realizado utilizando a reação de transesterificação dos óleos propostos. As reações serão realizadas em um reator sob agitação constante, por 2 h a  $80^\circ\text{C}$ . O óleo puro e o de fritura serão testados em uma razão molar de 1:6 (óleo:álcool) na presença de 10% de catalisador. Serão testados o etanol e metanol. Após ativação em mufla ( $200^\circ\text{C}/2\text{ h}$ ), os catalisadores receberão a adição do óleo usado, e em seguida, após o resfriamento, a adição do etanol. Durante a reação, os parâmetros reacionais (temperatura e agitação) serão constantemente monitorados.

Após as reações de transesterificação, o procedimento de purificação do éster será realizado, onde será feita a separação dos catalisadores por filtração. A fase líquida passará por um processo de purificação que consistirá em repetidas lavagens do produto com uma solução de NaCl 5%, seguido da secagem da fase orgânica com  $\text{MgSO}_4$  anidro. Após essa etapa, o biodiesel será mantido em um refrigerador para a posterior realização das análises por espectroscopia RMN de  $^1\text{H}$ .



#### 4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. VASUDEVAN, P. T.; BRIGGS M.; Biodiesel production —current state of the art and challenges. **J Ind Microbiol Biotechnol**, United States of America, v.35, p.421-430, 2008.
2. MUNIYAPPA, P. R.; BRAMMER, S. C.; NOUREDDINI, H; Improved conversion of plant oils and animal fats into biodiesel and co-product. **Bioresour Technol**, United States of America v.56, p.19-24, 1996.
3. KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; JURGEN, K.; **The biodiesel handbook**. United States of America: AOCS Press; 2004.
4. HAAS, M. J.; SCOTT, K. M.; ALLEMAN, T. L.; MCCORMICK, R. L.; Engine Performance of Biodiesel Fuel Prepared from Soybean Soapstock: A High Quality Renewable Fuel Produced from a Waste Feedstock. **Energy & Fuels**, United States of America, v.15, p. 1207-1212, 2001.
5. RAMLI, M.; RUBYATUL, A. S.; MAHADHIR, M.; ANWAR, J.; Solid Catalysts and Their Application in Biodiesel Production. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, Malaysia, p. 142-149, 2012.
6. BALAT M.; Potential alternatives to edible oils for biodiesel production—A review of current work. **Energy Conversion and Management**, Turkey, v. 52(2), p. 1479-1492, 2010.
7. FERRARI, R. A, OLIVEIRA, S. V.; SCABIO, A.; Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia, **Química Nova**, Ponta Grossa, v. 28, p. 19-23, 2005.
8. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, **Report**. United States of America, 2002. Draft Technical Report.
9. RAMOS, L. P.; NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação. **Química Nova**, Curitiba, v.23, p.531, 1999.
10. KIM, M. ; DIMAGGIO, C. ; SALLEY, S.O. ; SIMON Ng, K. Y.; A new generation of zirconia supported metal oxide catalysts for converting low grade renewable feedstocks to biodiesel. **Bioresource Technology**, United States of America, v. 118, p. 37-42, 2012.
11. CAN, O.; Combustion characteristics, performance and exhaust emissions of a diesel engine fueled with a waste cooking oil biodiesel mixture. **Energy Conversion and Management**, Turkey, v.87, p. 676-686, 2014.
12. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS (Brasil). RESOLUÇÃO ANP Nº 50, DE 23 de dezembro de 2013. **Diário Oficial da União**, Brasília, 23 dez. 2013. Seção 1, p. 104.
13. NAG A.; **Biofuels refining and performance**. United States of America: McGraw Hill, 2008.
14. LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R.; Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. **Biotechnology Advances**, Malaysia, v.28 p. 500-518, 2010.
15. KULKARNI M. G.; DALAI A. K.; Waste cooking oil — an economical source for biodiesel: a review. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 2901-2913, 2006.
16. BAJAJ, A; LOHAN, P.; JHA, P. N.; MEHROTRA, R.; Biodiesel production through lipase catalyzed transesterification: an overview. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, India v. 62, p. 9-14, 2009.

17. LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN Jr., J. G.; Synthesis of biodiesel via acid catalysis. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, United States of America, v. 44, p. 5353-5363, 2005.
18. FELIZARDO, P.; CORREIA, M. J. N.; RAPOSO, I.; MENDES, J. F.; BERKEMEIER, R.; BORDADO, J. M.; Production of biodiesel from waste frying oils. **Waste Management**, Portugal, v. 26, p. 487-494, 2005.
19. FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H.; Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, Japan, v. 92, p. 405-416, 2001.
20. WANG, Y.; OU, S.; LIU, P.; XUE, F.; TANG, S.; Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, China, v. 252, p. 107-112, 2006.
21. ZHANG, Y.; DUBE, M. A.; MCLEAN, D. D.; KATES, M.; Biodiesel production from waste cooking oil: Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, Canada, v. 89, p. 1-16, 2003.
22. FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L.; Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal American Oil Chemists Society**, United States of America, v. 61, p. 1638-1643, 1984.
23. JACOBSON, K.; GOPINATH, R.; MEHER, L. C.; DALAI, A. K.; Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Catalysis B: Environmental**, Canada, v. 85, p. 86-91, 2008.
24. LECLERCQ, E.; FINIELS, A.; MOREAU, C.; Transesterification of rapeseed oil in the presence of basic zeolites and related solid catalysts. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 78(11), p. 1161-1165, 2001.
25. MAZZOCCHIA, C.; MODICA, G.; KADDOURI, A.; NANNICINI, R.; Fatty acid methyl esters synthesis from triglycerides over heterogeneous catalysts in the presence of microwaves. **Comptes Rendus Chimie**, Italy, v. 7(6-7), p. 601-605, 2004.
26. SUPPES, G. J. ; DASARI, M. A.; DOSKOCIL, E. J. ; MANKIDY, P. J. ; GOFF, M. J.; Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. **Applied Catalysis A-general**, United States of America, v. 257(2), p. 213-223, 2004.
27. JITPUTTI, J.; KITIYANAN, B.; RANGSUNVIGIT, P.; BUNYAKIAT, K.; ATTANATHO, L.; JENVANITPANJAKUL, P.; Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. **Chemical Engineering Journal**, Thailand, v.116, p. 61-66, 2006.
28. MELERO A. J.; IGLESIAS, J.; MORALES, G.; Heterogeneous acid catalysts for biodiesel production: current status and future challenges. **Green Chemistry**, Spain, v. 11, p.1285-1308, 2009.
29. CHUNG, K. H.; CHANG, D. R.; PARK, B. G.; **Bioresource Technology**, v. 99(16), p.7438-7443, 2008.
30. BAROI, C.; MAHTO, S.; NIU, C.; DALAI, A. K.; Biofuel production from green seed canola oil using zeolites. **Applied Catalysis A: General**, Canada, v. 469, p.18-32, 2013.
31. <http://www.iza-online.org/>, acessado em Novembro de 2014.

- 32.COSTA, A. A.; Tese de doutorado, Modificação de zeólitas com trióxido de tungstênio para aplicações em catálise e adsorção, Universidade de Brasília, Brasil, 2011.
- 33.ATKINS, P.W.; JONES, L.; **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3.ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- 34.CORMA, A.; GARCIA, H.; Organic reactions catalyzed over solid acids. **Catalysis Today**, Spain, v. 38(3), p.257-308, 1997.
- 35.FOLETTO, E. L.; KUHNEN, N. C.; JOSÉ, H. J.; Síntese da zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre. **Cerâmica**, Santa Catarina, v.46(300), p.210-213, 2000
- 36.MIGNONI, M.L.; DETONI, C.; PERGHER, S. B. C.; Estudo da síntese da zeólita ZSM-5 a partir de argilas naturais 30. **Química Nova**, Rio Grande do Sul, v.30, p.45, 2007.
- 37.FREEDMAN, M.L.; **Journal of the American Chemical Society**, United States of America, v. 81, p. 3834, 1959.