



**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  
Orientador: Andréia Alves Costa**

**Brasília, DF  
2015**



**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  
2015**

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

Santos, Gladson Duarte dos.

Título da Monografia: Biodiesel: estudo de um catalisador sólido ácido baseado na zeólita HZSM-5 para sua produção / Gladson Duarte dos Santos. Brasília: UnB, 2015. 24 p. il. ; 29,5 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília  
Faculdade do Gama, Brasília, 2015. Orientação: Andréia Alves Costa.

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

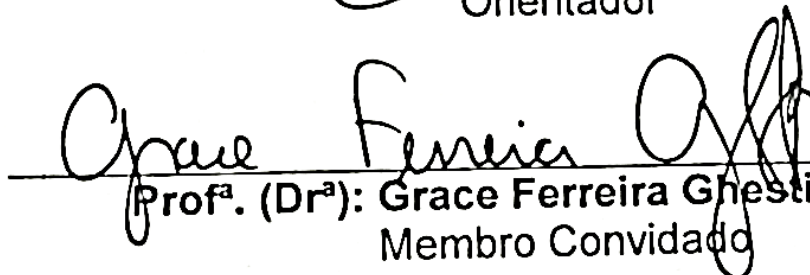
CDU Classificação

**BIODIESEL: ESTUDO DE UM CATALISADOR SÓLIDO ÁCIDO BASEADO NA  
ZEÓLITA HZSM-5 PARA SUA PRODUÇÃO**

**Gladson Duarte dos Santos**

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 06/07/15 apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

  
Prof. (Dr<sup>a</sup>): Andréia Alves Costa, UnB/ FGA  
Orientador

  
Prof. (Dr<sup>a</sup>): Grace Ferreira Ghesti, IQ/ UnB  
Membro Convidado

  
Prof. (Dr<sup>a</sup>): Patricia Regina Sobral Braga, UnB/ FGA  
Membro Convidado

“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 pelos bons momentos.

## 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 e gorduras vegetais e animal. 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 foi avaliar a zeólita HZSM-5 pura e modificada com óxido de tungstênio na reação de transesterificação do óleo de soja refinado e residual de fritura para a obtenção de biodiesel. Análises dos catalisadores foram realizadas comparando os tempos de reação e as taxas de conversão para os reagentes. O catalisador 14%  $WO_3$ /HZSM-5 apresentou os melhores resultados quando aplicado ao óleo residual de fritura com 4h de reação, etanol e 10% m/m de catalisador, apresentando uma conversão de 65%. O uso desse catalisador se apresenta como uma alternativa para a produção de biodiesel através de uma rota com catálise ácida heterogênea usando óleo residual de fritura.

**Palavras-chave:** Biodiesel, transesterificação, óleo usado de fritura, catalisadores sólidos ácidos, zeólita HZSM-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 HZSM-5 zeolite with tungsten oxide on the transesterification of pure and waste cooking oil reactions to obtain biodiesel. Analyses of these catalysts were carried out comparing the reaction time and reagents conversion rates. The catalyst 14%  $WO_3$ /HZSM-5 presented the best results applied with waste cooking oil within 4h reaction time, ethanol and 10% w/w of catalyst, showing a conversion of 65%. The use of this catalyst presented an alternative for biodiesel production via heterogeneous acid catalysis route using waste cooking oil.

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



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Quantidade média de energia em 100% de biodiesel (EPA) .....	4
Tabela 2 - Diferença de valores energéticos entre biodiesel e o diesel convencional (EPA).....	4
Tabela 3 - Valores de número de acidez de óleos puros .....	17
Tabela 4 - Comparação das zeólitas aplicadas a catálise ácida .....	18
Tabela 5 - Resultados das reações de transesterificação utilizando os óleos puro e usado com etanol, na presença dos catalisadores.....	19

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1. BIODIESEL.....	1
1.1.1. VANTAGENS COM RELAÇÃO AO DIESEL DO PETRÓLEO .....	2
1.1.2. CARACTERÍSTICAS DOS ÓLEOS PRECURSORES NA SÍNTESE – IMPACTO NAS PROPRIEDADES DOS BIODIESEL .....	3
1.2. PRODUÇÃO DO BIODIESEL E CATALISADORES UTILIZADOS NA INDÚSTRIA .....	5
1.3. PAPEL DAS ZEÓLITAS NA CATÁLISE ÁCIDA HETEROGÊNEA .....	8
1.4. CARACTERÍSTICAS DA ZSM-5 .....	10
<b>2. OBJETIVO.....</b>	<b>12</b>
2.1. OBJETIVO GERAL.....	12
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	12
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>13</b>
3.1. MATERIAIS E REAGENTES .....	13
3.2. PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS.....	13
3.3. DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ DO ÓLEO USADO .....	14
3.4. APLICAÇÃO EM CATÁLISE – REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	15
3.5. CÁLCULO DA ATIVIDADE CATALÍTICA NAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO .....	16
<b>4. DISCUSSÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS.....</b>	<b>17</b>
4.1. ANÁLISE DA ACIDEZ DO ÓLEO DE FRITURA UTILIZADO PARA PRODUÇÃO DO BIODIESEL...	17
4.2. ESTUDO DA ATIVIDADE DO CATALISADOR .....	18
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>21</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>22</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível alternativo ao diesel, que é derivado de óleo ou gordura vegetal ou 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.* [2] a conversão da gordura e de óleos de origem animal ou vegetal em alquil ésteres de ácidos graxos é importante para manter a viscosidade cinemática semelhante à do diesel. Para a conversão dos triglicerídeos em ésteres de ácidos graxos, é necessária a reação com um álcool, no caso do Brasil o etanol ( $C_2H_6O$ ) e um catalisador enzimático, alcalino ou ácido [1,3]. A utilização de etanol também fornece um combustível ecologicamente correto, uma vez que o metanol é um subproduto do petróleo. Dessa forma o combustível produzido seria 100% renovável.

A reação 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 (AGL's) [4-6].

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

### 1.1. BIODIESEL

Neste tópico são abordadas algumas vantagens e desvantagens do diesel de origem vegetal com relação ao diesel de petróleo, assim como algumas propriedades físico-químicas dos óleos e como estas podem vir a influenciar o funcionamento do motor a combustão.

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

Como combustível, o biodiesel possui características vantajosas quando comparado ao diesel derivado do petróleo, como: apresenta insignificantes concentrações de enxofre e compostos aromáticos quando comparado a óleo de origem fóssil; 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<sub>2</sub>; 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% a 20% (v/v) são bastante citadas na literatura e mostraram-se vantajosas sem necessidade de modificações nos motores [6,11].

No Brasil a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) classifica o diesel com mistura de biodiesel, para uso rodoviário, em óleo diesel tipo B, o qual atualmente apresenta 7% do volume total do combustível, sendo conhecido como diesel B7, aferido pela norma EN 14078 e pela NBR 15568. O intuito de tal mistura visa principalmente a diminuição no teor de enxofre, assim como as outras vantagens já mencionadas. O óleo diesel tipo A é o combustível produzido nas refinarias, nas centrais de matérias-primas petroquímicas e nos formuladores, ou autorizado, 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], gordura e óleos de origem animal ou vegetal 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 está 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 AGL's.



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

Os AGL's são compostos com uma longa cadeia de carbono, derivados dos triglicerídeos no processo de hidrólise, onde também é gerado o glicerol. 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 de forma resumida nas Tabelas 1 e 2. Na Tabela 1 o dado do valor médio de energia do biodiesel, é considerado segundo os estudos da EPA, que coletou dados de 19 amostras de biodiesel, de

variadas fontes, e mensurou 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. Uma vez que não considera a energia necessária para a vaporização do combustível.

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

Fonte	Poder Calorífico Médio (Kcal/L)
Gordura animal	7703,51
Óleo de canola	7935,70
Óleo de soja	7936,77
Biodiesel (média EPA)	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].

Combustível	Valor Energético	Diferença (%) <sup>a</sup>
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%

<sup>a</sup> Diferença percentual comparado ao diesel de petróleo

Como pode ser observado, os óleos e gorduras apresentam diferentes valores energéticos após serem convertidos em biodiesel. Tal fato pode ser justificado, pois apresentam diferentes quantidades de carbono em sua cadeia.

Considerando o uso de óleos residuais de fritura, observa-se que os mesmos se mostram 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 AGL's. Knothe *et al.* [3] reportaram que óleos de fritura contêm em média de 2 a 7% de AGL, e que essa quantidade em gorduras animais variam de 5 a 30%. Já os resíduos de caixas de gordura podem chegar a 100% de AGL's. Os autores propõem que matérias primas que contenham valores significativos de AGL's 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's 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's 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 interação 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 [3].

Segundo Lam *et al.* [14] a catálise enzimática por lipase tem apresentado grande foco para a geração de biodiesel e pela não produção de subprodutos, como o glicerol. Os estudos de Kulkarni e Dalai [15] também mostraram a possibilidade de recuperação do catalisador e a grande atividade de conversão, a qual se mostrou indiferente à quantidade de AGL's presentes na matéria prima a ser convertida. E Bajaj *et al.* [16] evidenciaram as dificuldades de utilização desta técnica, que 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.

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's [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].

O tempo de reação do álcool, catalisador e óleo é em média 1 hora. O processo transcorre em reatores de batelada ou de leito 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.* [24] apontaram 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 em álcool. Entretanto, um estudo mostrado por Mazzochia *et al.* [25], 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.

Atualmente, as pesquisas de biodiesel estão focadas em catalisadores sólidos ácidos ecologicamente corretos [14]. Suppes *et al.* [26] analisaram em profundidade o uso das zeólitas NaX, NaY, faujasitas e zeólita ETS-10 para tal fim. Esses materiais mostraram-se mais vantajosos na conversão de fontes variadas com taxas de conversão de até 92%, porém o seu uso requer maior temperatura reacional.

Estudos mostraram que os catalisadores sólidos ácidos tem grande potencial para substituir os ácidos líquidos na catálise ácida homogênea [5,23], e além disso

podem ser incorporados em reatores de leite 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 de conversão em fontes com alto teor de AGL's; 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.* [17] fizeram 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".

### **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.* [30], onde os autores reportaram que as zeólitas Y, ZSM-5 e  $\beta$  são as tipicamente usadas e com boa disponibilidade comercial. Nesse estudo foi mostrado uma comparação da atividade catalítica dessas zeólitas modificadas com óxido de tungstênio e com ácido 12-tungstofosfórico (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%.

Atualmente são conhecidas 218 estruturas zeolíticas, as quais são denotadas por 3 letras maiúsculas, codificadas pela Associação Internacional das Zeólitas, do inglês, *International Zeolite Association* (IZA) [31,32]. As zeólitas são aluminossilicatos 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 [31].

Um estudo recente apresentado por Costa [31] mostrou que os compostos que destacam-se são as resinas de troca iônicas, óxidos mistos, fosfatos e principalmente as zeólitas, mostrando o potencial desses materiais na produção de biodiesel. 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.

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) [31].

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 microrreatores catalíticos [31,33]. 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 [31,33]:

- 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;

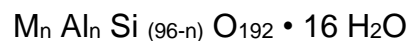
- complexa rede de canais que confere diferentes tipos de seletividade de forma caracterizando seletividade de reagente, produto e de estado de transição;
- elevada estabilidade térmica, essencial para reatores de leito fluidizado.

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 [31]. 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 da técnica de impregnação pode ser prontamente observado, visto que, variando o tamanho de poros da zeólita, há uma maior aplicabilidade nos mais variados setores [33]. Dentre as diversas zeólitas ácidas aplicadas atualmente, a zeólita do tipo HZSM-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. [31]

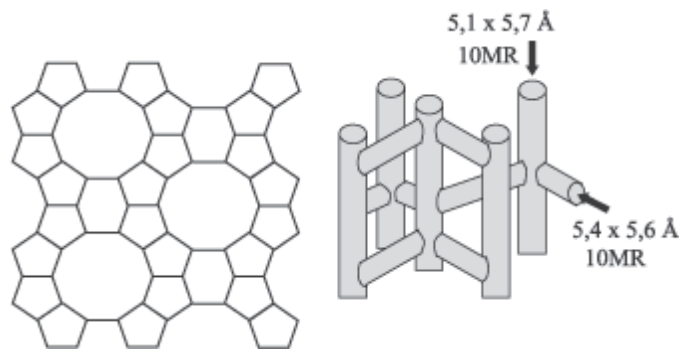
A sigla ZSM-5 tem origem do inglês, *Zeolite Socony Mobil*, sendo “5” a abertura dos poros da zeólita, em Ångströms. Fazendo parte da família pentasil, a cela unitária da ZSM-5 apresenta a seguinte fórmula empírica:



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 [34]. 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 [30,34], 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 [31]. 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.



**Figura 2.** Estrutura da zeólita ZSM-5 [35]

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 [31].

Modificações estruturais nas zeólitas são desejadas para gerar materiais com diferentes características ácidas.

## **2. OBJETIVO**

### **2.1. OBJETIVO GERAL**

No presente trabalho o objetivo foi utilizar a zeólita HZSM-5 pura e com trióxido de tungstênio ( $WO_3$ ) para testar esses catalisadores sólidos ácidos na reação de transesterificação de um óleo residual de fritura do projeto BIOGAMA. Nesse sentido, o estudo pretendeu analisar a atividade desses materiais para a produção de biodiesel, partindo de um precursor com elevado teor AGL's.

### **2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

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

- investigar a influência do tempo de reação nas taxas de conversão de biodiesel com zeólitas HZSM-5 pura e modificada com 14% de  $WO_3$ ;
- testar os dois catalisadores nas reações de transesterificação utilizando óleo de soja puro e o óleo de fritura usado.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

Nessa seção foram apresentados os procedimentos 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 foram utilizados nesse trabalho são:

- zeólita NH<sub>4</sub>ZSM-5 (CBV5524G) da Zeolyst;
- catalisador contendo 14% de trióxido de tungstênio previamente preparado (WO<sub>3</sub>/ZSM-5);
- etanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) ≥95% da Vetec;
- sulfato de magnésio (MgSO<sub>4</sub>) anidro, Vetec;
- óleo de soja refinado comercial (SOYA®);
- óleo de fritura usado obtido do Programa Biogama;
- hidróxido de potássio (KOH) 85% da Dinâmica;
- álcool isopropílico (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O) ≥ 99,5% da Vetec;
- tolueno(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) ≥ 99,5% da Vetec;
- solução de fenolftaleína 1%;
- vidrarias diversas.

#### 3.2. PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS

A síntese do material estudado foi reportada anteriormente por Costa [31], onde a imobilização do WO<sub>3</sub> foi realizada seguindo o método de impregnação aquosa [36], onde inicialmente foi realizado o tratamento ácido do Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.nH<sub>2</sub>O com HCl 6 mol L<sup>-1</sup>. Após 4 horas de reação, o produto foi filtrado e lavado com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e água destilada. Em seguida o produto final foi seco a temperatura ambiente [31].

Para a preparação da zeólita modificada, uma determinada quantidade da zeólita pura na sua forma amoniacal (NH<sub>4</sub>ZSM-5, Zeolyst) foi calcinada a 550°C, por 8h. Gerando a zeólita em sua forma protônica HZSM-5. Em seguida, uma mistura contendo o ácido tungústico e a zeólita, na forma protônica, foi vigorosamente agitada a aproximadamente 80°C, até a completa evaporação da água, gerando o catalisador desejado: 14% WO<sub>3</sub>/HZSM-5 [31].

A caracterização do catalisador foi feita por diferentes técnicas, entre elas difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX/EDX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de fourier (FTIR) e isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (ASAP).

### 3.3. DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ DO ÓLEO USADO

Índice de acidez é definido como a massa de hidróxido de potássio, em miligramas, gasta na neutralização dos AGL's presentes em um grama de amostra de óleo [38].

Para a preparação do titulante, pesou-se 0,5611 g de KOH e misturou-se com 100 mL de álcool isopropílico, para atingir uma concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup>, agitando-se manualmente até a solução se homogeneizar.

Em seguida, pesou-se 20,010 g do óleo de fritura usado e misturou-se com 125 ml de solução tolueno e isopropanol 1:1 (v/v). Posteriormente adicionou-se 3 gotas de fenolftaleína. A solução titulante foi colocada em uma bureta graduada de 25 mL e iniciou-se a titulação da amostra. A amostra foi titulada sobre agitação constante até uma cor rosada ser observada e persistir por mais de 30 segundos no Erlenmeyer. A fórmula do número de acidez do óleo foi expressa pela equação (2):

$$Acidez = \frac{(A - B) \cdot C \cdot 56,1}{m} \left( \frac{mg(KOH)}{g(amostra)} \right) \quad (1)$$

onde A é o volume de titulante, em mL, utilizado na titulação da amostra; B é o volume da solução titulante, em mL, utilizado para titular o branco; C é a concentração da solução titulante em mol L<sup>-1</sup> e m é a massa da amostra em gramas.



### 3.4. APLICAÇÃO EM CATÁLISE – REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Para avaliação da atividade do catalisador, um teste catalítico foi realizado utilizando a reação de transesterificação dos óleos propostos. As reações foram realizadas em um reator de batelada de múltiplas reações da Parr série 5000 (Series 5000 Multi Reactor System), Figura 3, sob agitação constante, por 2 e 4 horas a 200 °C. O óleo puro e o de fritura foram testados em uma razão molar de 1:24 (óleo:álcool) na presença de 10% m/m de catalisador na reação. O etanol foi o álcool utilizado nas reações.



**Figura 3.** Reator Parr (Series 5000 Multi Reactor System).

Inicialmente, a ativação do catalisador em mufla foi realizada a 300 °C durante 4 horas, com rampa de aquecimento de 20 °C/min. Após a ativação, os catalisadores foram pesados para estimar a perda de água na mufla. Logo após o procedimento, receberam a adição do óleo novo ou usado, e em seguida, a adição do álcool. Durante a reação, os parâmetros reacionais (temperatura e agitação) foram constantemente monitorados. A agitação foi mantida em 1000 rpm.

Após as reações de transesterificação, o procedimento de separação do éster foi realizado, visando a separação dos catalisadores e dos produtos. As amostras foram centrifugadas a 1200 rpm durante 15 minutos e a fase líquida passou por um processo de purificação que consistia em repetidas lavagens do produto com uma solução de NaCl 5%. Em seguida, foi realizada a secagem da fase orgânica com MgSO<sub>4</sub> anidro. Após essa etapa, o biodiesel foi mantido em um refrigerador para a

posterior realização das análises por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$ .

### 3.5. CÁLCULO DA ATIVIDADE CATALÍTICA NAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Para a análise da atividade catalítica dos catalisadores zeolíticos as amostras foram separadas em recipientes individuais, sendo necessários 10 mg do produto para fazer a leitura.

As amostras foram analisadas em um espectrômetro Mercury Plus da Varian, utilizando clorofórmio deuterado como solvente. Os espectros foram referenciados ao TMS ( $\delta = 0,0$  ppm).

Após a análise de RMN, a equação descrita por Ghesti *et. al.* [37] foi aplicada. A integração relativa dos picos entre 4,25 a 4,35 ppm – relativa a integração dos prótons metílicos do glicerol ( $I_{TAG}$ ) – e entre 4,10 a 4,20 ppm – relativa a integração dos prótons metílicos do glicerol e do grupo  $-\text{CH}_2$  dos prótons do grupo etóxi formados ( $I_{TAG+FAEE}$ ) – foi realizada, possibilitando o cálculo do rendimento em cada reação. Os rendimentos dos ésteres etílicos foram calculados pela equação (1) dada por:

$$\%C_{EE} = \frac{4 \cdot (I_{TAG+FAEE} - I_{TAG})}{4 \cdot (I_{TAG+FAEE} - I_{TAG}) + 12 \cdot I_{TAG}} \quad (2)$$

onde %CEE é a porcentagem de conversão dos ésteres etílicos.

## 4. DISCUSSÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Nessa seção foram realizadas as discussões dos resultados obtidos nas reações de transesterificação dos óleos estudados nesse trabalho.

### 4.1. ANÁLISE DA ACIDEZ DO ÓLEO DE FRITURA UTILIZADO PARA PRODUÇÃO DO BODIESEL

O óleo de soja puro apresenta valores de acidez que variam de 0,073 a 0,083 KOH/g conforme observado por Aricetti *et al.* [40]. A Tabela 3 mostra os valores de acidez de alguns óleos puros, calculados pelo método AOCS Cd 3d-63, da *American Oil Chemists's Society* (AOCS), o qual é amplamente empregado para determinação de acidez [38].

A determinação da acidez do óleo de fritura, utilizado nas reações, foi importante para estimar a quantidade de AGL's presentes na amostra, pois podem influenciar as taxas de conversão, se presentes em alta concentração.

**Tabela 3** - Valores de índice de acidez de óleos puros.

<b>Tipo de Óleo</b>	<b>Índice de acidez (mg KOH/g de óleo)<sup>a</sup></b>
<b>Canola</b>	0,152 a 0,155
<b>Girassol</b>	0,092 a 0,104
<b>Milho</b>	0,113 a 0,119
<b>Linhaça</b>	1,69 a 5,68
<b>Soja</b>	0,073 a 0,083

<sup>a</sup> Adaptado da referência [40].

Felizardo *et al.* [18] relataram que óleos que apresentam valores maiores que 2,00 mg KOH/g são considerados com alta concentração de AGL's. Aplicando a equação (2), obteve-se um valor de 2,13 mg KOH/g no óleo de fritura usado para este trabalho. O índice de acidez do óleo usado foi considerado alto.

Esse valor se encontra dentro do esperado, uma vez que há degradação térmica no uso do óleo refinado, gerando maiores teores de AGL's e contaminantes. O óleo usado nesse trabalho, obtido do Programa Biogama, havia sido coletado de diversas fontes, e encontrava-se visualmente oxidado, com um aspecto visual diferente do óleo de soja puro.

## 4.2. ESTUDO DA ATIVIDADE DO CATALISADOR

A caracterização dos catalisadores utilizando a matriz HZSM-5 como suporte foi amplamente reportada por Costa [31]. Nesse estudo, as modificações estruturais causadas pela inserção do óxido ficaram evidentes, principalmente com relação à análise textural dos catalisadores.

As análises de DRX e FTIR indicaram uma boa dispersão do óxido em toda estrutura zeolítica. Porém, essas condições geradas pela presença do óxido causaram uma diminuição na área superficial e na área superficial externa, não afetando significativamente a área de microporo do catalisador quando comparado com a zeólita pura.

Na Tabela 4 foi realizada uma comparação de características importantes das principais zeólitas utilizadas em catálise ácida do biodiesel, servindo como objeto de comparação para as análises.

**Tabela 4** - Comparação das zeólitas aplicadas a catálise ácida.

<b>Amostra</b>	<b>Área Superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volume do poro (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Área do microporo (cm<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volume do microporo (cm<sup>3</sup>/g)</b>
<b>H-Y<sup>a</sup></b>	514	0,49	328	0,15
<b>H-β<sup>a</sup></b>	536	0,54	336	0,15
<b>H-ZSM-5<sup>b</sup></b>	403	0,26	241	0,12
<b>14% WO<sub>3</sub>/H-ZSM -5<sup>b</sup></b>	375	0,11	247	0,11

<sup>a</sup> Adaptado da referência [30].

<sup>b</sup> Adaptado da referência [31].

A atividade catalítica de um catalisador depende do acesso dos reagentes aos ambientes químicos ativos dos sítios ácidos. Sendo assim, segundo Costa [31] o acesso dos reagentes aos sítios ácidos da zeólita HZSM-5 pode se tornar um processo limitante, em virtude da estrutura de canais apresentada por esta zeólita.

As conversões obtidas com a aplicação da zeólita HZSM-5 em sua forma protônica e modificada com WO<sub>3</sub>, com base na Equação (1) foram apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5** - Resultados das reações de transesterificação utilizando os óleos puro e usado com etanol, na presença dos catalisadores.

<b>Tipo de óleo</b>	<b>Catalisador</b>	<b>Tempo de reação</b>	<b>Conversão (%)</b>
<b>Refinado</b>	HZSM-5 pura	4 horas	57,14
<b>Fritura</b>	HZSM-5 pura	4 horas	29,79
<b>Refinado</b>	14%WO <sub>3</sub> /HZSM-5	4 horas	43,75
<b>Fritura</b>	14%WO <sub>3</sub> /HZSM-5	4 horas	65,38
<b>Refinado</b>	HZSM-5 pura	2 horas	11,48
<b>Fritura</b>	HZSM-5 pura	2 horas	5,14

Condições experimentais: temperatura de reação = 200°C; 10% de catalisador, razão óleo/etanol = 1:24.

A zeólita pura teve maior atividade na conversão da amostra refinada, obtendo conversão de 57,14% comparado a 29,79% na conversão do óleo usado. Esse resultado era esperado, uma vez que a amostra está livre de contaminantes, o que favorece a reação para os produtos. No entanto, com o óleo de fritura usado, o catalisador contendo 14%WO<sub>3</sub>/HZSM-5 se destacou, apresentando 65,38% de conversão com 4 h de reação, apresentando um resultado superior ao da zeólita pura com o óleo refinado.

Um estudo revelado por Drago *et. al.* [42] mostrou que 94% dos sítios ativos da zeólita HZSM-5 estão localizados nos canais, ou seja, na parte interna dessa zeólita. Se os sítios mais ativos estão localizados na parte interna, os ésteres livres presentes no óleo de fritura possivelmente tiveram mais acesso à esses ambientes, gerando uma maior conversão do óleo usado com o catalisador 14%WO<sub>3</sub>/HZSM-5.

O tempo de reação também teve influência direta no processo de conversão, sendo observadas conversões, aproximadamente cinco vezes menores, no valor percentual, nas reações de 2 horas quando comparadas as de 4 horas. Sendo assim, o tempo de contato entre reagentes e catalisadores também se mostrou um parâmetro fundamental para otimizar a conversão dos óleos.

Baroi *et al.* [30] no estudo de catalisadores ácidos, modificou a HZSM-5 com 25% de WO<sub>3</sub>. Nesse estudo foi observado que a modificação da zeólita com essa proporção de óxido de tungstênio causou uma diminuição da área superficial da zeólita, do volume do poro e microporo conforme observado anteriormente na Tabela 4. Houve o aumento do diâmetro do poro e da densidade de superfície com

essa modificação. Baroi *et. al.* [30] reagiu 3% m/m do catalisador 25% WO<sub>3</sub>/HZSM-5, calcinado a 450 °C, numa razão molar 20:1 a 150 °C durante 10 horas, e obteve taxa de conversão dos AGL's por transesterificação do óleo de canola de 78,5%. Comparado ao estudo de Baroi *et. al.* [30], a taxa de conversão do óleo foi promissora utilizando o catalisador 14% WO<sub>3</sub>/HZSM-5, com apenas 4h de reação a 200 °C. Quando comparado ao estudo de Baroi *et. al.* [30], pode-se afirmar que a zeólita modificada com um menor teor de óxido reportado nesse trabalho apresenta maior atividade catalítica em fontes com maior índice de acidez.

Além disso, ficou evidente que a zeólita modificada teve maior atividade em óleo residual, com maior concentração de AGL's, o que se mostra um dado importante, uma vez que a zeólita em sua forma protônica, obteve resultado contrário em estudos anteriores. Chung *et. al.* [29] observaram que sítios ácidos fortes parecem induzir a maior taxa de conversão de AGL's. O que pode ser inferido nessa análise é que com a modificação da zeólita com WO<sub>3</sub> houve um aumento na resistência dos sítios à presença de água no óleo residual, uma vez que a zeólita pura nas mesmas condições reacionais, obteve menor índice de conversão.

Uma nova distribuição dos sítios aliada a uma boa dispersão do WO<sub>3</sub> na estrutura da zeólita HZSM-5 favoreceu a formação dos ésteres de etila, mostrando que o uso desse material é uma alternativa interessante para a produção de biodiesel através de uma rota com catálise ácida heterogênea usando óleo residual de fritura.

## 5. CONCLUSÃO

Com base nas conversões obtidas a aplicação da zeólita HZSM-5 modificada com 14% de  $WO_3$  demonstrou melhor atividade catalítica na transesterificação do óleo usado, obtendo um valor de conversão acima do dobro (65,38%) quando comparado à zeólita pura (29,79%) aplicada ao mesmo óleo. Já a zeólita pura obteve maior conversão com o óleo refinado (57,14%). Assim, observou-se com este estudo que o catalisador 14% $WO_3$ /HZSM-5 apresentou maior atividade catalítica com óleo de baixa qualidade e com maior índice de acidez.

A utilização do catalisador heterogêneo proposto pode representar uma alternativa ao processo de produção de biodiesel aplicado em escala industrial com óleo residual de fritura. Esse resultado é relevante uma vez que a utilização de óleo de fritura é uma fonte barata, se comparado ao óleo refinado, favorecendo o reciclo e dando um destino mais nobre para esse material.

## 6. 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.COSTA, A. A.; Tese de doutorado, Modificação de zeólitas com trióxido de tungstênio para aplicações em catálise e adsorção, Universidade de Brasília, Brasil, 2011.
  - 32.<http://www.iza-online.org/>, acessado em Novembro de 2014.
  - 33.CORMA, A.; GARCIA, H.; Organic reactions catalyzed over solid acids. **Catalysis Today**, Spain, v. 38(3), p.257-308, 1997.
  - 34.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
  - 35.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.
  - 36.FREEDMAN, M.L.; **Journal of the American Chemical Society**, United States of America, v. 81, p. 3834, 1959.
  - 37.GHESTI G. F.; MACEDO J.L., RESCK I.S., DIAS J.A., DIAS S.C.L., **Energy Fuels** **21**, 2475–2480, 2007.
  - 38.VASCONCELOS, A. F. F.; GODINHO, O. E. S. Uso De Métodos Analíticos Convencionados No Estudo Da Autenticidade Do Óleo De Copaíba. **Revista Química Nova**, São Paulo, v. 25, n.6, p. 1057-1060, 2002.
  - 39.FIRESTONE, D. (ed); Official Method Cd 3d–63. Acid value. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society, 5th edn. **AOCS Press**, Champaign, 1973.
  - 40.ARICETTI J. A.; TUBINO M.; A Visual Titration Method for the Determination of the Acid Number of Oils and Fats: a Green Alternative. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, United States of America, v. 89, pp 2113-2115, 2012.
  - 41.BORGES L.D.; MOURA N.N.; COSTA A.A.; BRAGA P.R.S.; DIAS J.A.; DIAS S.C.L.; MACEDO J.L.; GHESTI G.F.; Investigation of biodiesel production by HUSY and Ce/HUSY zeolites: Influence of structural and acidity parameters **Applied Catalysis A: General**, Canada, v. 450, p. 114–119, 2013.
  - 42.DRAGO, R.S.; DIAS, S.C.; TORREALBA, M.; LIMA, L. J. **American Chemical Society**, United States of America, v. 119, p. 4444, 1997.