

ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO SUPORTADO EM SAPO-5 PARA OBTENÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE FRITURA

Ruth Luna do Nascimento Gonçalves¹; Maria Isabel do Bú Araújo²; Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho³; Kleber Ricardo de Oliveira Pereira⁴

¹Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica - ruthlunang@gmail.com

²Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química - isabel_dobu@hotmail.com

³Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química -

wilma.carvalho@ufcg.edu.br

⁴Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais - klebersonric@usp.br

RESUMO

Devido a motivos econômicos e ambientais, o biodiesel vem ganhando destaque como um substituto dos combustíveis fósseis. O biodiesel é sintetizado a partir de óleos de origem vegetal e animal em um processo de transesterificação metílica ou etílica na presença de catalisador. O objetivo deste trabalho foi sintetizar catalisador do tipo silicoaluminofosfato (SAPO) e avaliar seu potencial catalítico para obtenção de biodiesel. O catalisador foi caracterizado por Difração de Raios-X e pelo método BET. Para a realização da síntese do biodiesel, foram utilizados o óleo de fritura, SAPO-5 suportado com tungstênio em diferentes porcentagens como catalisador e a reação de transesterificação com álcool metílico. A taxa de conversão do biodiesel foi determinada por cromatografia gasosa. O catalisador utilizado apresentou um bom desempenho, com uma taxa de conversão acima de 70%.

Palavras-chave: biodiesel, SAPO-5, tungstênio, óleo de fritura.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de catalisadores eficientes, menos agressivos ao meio ambiente e que sejam ativos nas reações de produção de biodiesel vem merecendo destaque recente não apenas por razões econômicas, mas principalmente por questões ambientais. Nesse sentido, um grande esforço vem sendo feito para a síntese de catalisadores para processos catalíticos, que produzam menos efluentes, sejam recicláveis e reutilizáveis [CARDOSO, 2008].

O biodiesel é uma das fontes de energias renováveis mais promissoras e não apresenta quase nenhum conteúdo de enxofre e de aromáticos. Portanto, pode reduzir efetivamente ambas as emissões de carbono e de enxofre. Comparado com o diesel de origem fóssil, o biodiesel apresentou melhor performance e características, como alto índice de cetano, viscosidade moderada, ponto de ebulição moderado, alto ponto de centelha e lubrificação excelente, o biodiesel vem ganhando atenção significativa como uma alternativa ao diesel de origem fóssil [WANG et al., 2015].

Diferentes alternativas para transformar óleo vegetal em combustíveis automotivos ou nos seus compostos de mistura foram propostas. Os métodos mais investigados são a transesterificação, craqueamento catalítico, e hidrodessoxigenação [WANG et al., 2015].

Industrialmente, a produção de biodiesel resulta de um processo catalítico homogêneo em que a transesterificação do óleo vegetal é realizada com metanol e, em geral, na presença de hidróxido de sódio ou potássio como catalisador. Estes catalisadores possuem baixo custo e fornecem altos níveis de conversão do triglicerídeo ao éster metílico correspondente [MA, HANNA, 1999]. Por outro lado, possuem várias desvantagens [VICENTE et al, 2004; FUKUDA et al, 2001], entre as quais, pode-se destacar:

a) a formação de sabão tanto pela neutralização de ácidos graxos livres presentes no óleo quanto pela saponificação do triglicerídeo. Ambas são reações paralelas indesejáveis porque consomem parcialmente o catalisador, diminuem a conversão em biodiesel e dificultam as etapas de separação e purificação;

b) a remoção destes catalisadores é tecnicamente difícil e encarece o produto final;

c) a impossibilidade de reciclagem e geração de grande quantidade de rejeito;

d) a dificuldade de recuperação da glicerina;

e) a presença de água e ácidos graxos livres interfere na reação.

Com o objetivo de minimizar os problemas associados ao processo homogêneo, pesquisas envolvendo o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel têm recebido atenção crescente. Pinto et al. [2005] publicaram uma revisão apresentando claramente esta tendência e os catalisadores que vêm sendo citados na literatura. Dentre as vantagens do emprego de catalisadores heterogêneos, pode-se destacar:

a) a facilidade de separação e purificação do biocombustível do meio reacional;

b) a recuperação do catalisador por filtração ou centrifugação;

c) a recuperação do excesso de álcool por destilação e a separação da glicerina do biocombustível por decantação;

d) a reutilização do catalisador heterogêneo e a não produção de sabão quando este é usado.

Estes materiais devem apresentar propriedades químicas e físicas adequadas para serem usados nas reações de produção de biodiesel, tais como estabilidade no meio reacional, facilmente recuperáveis e reutilizáveis sem perda de atividade catalítica.

Dos catalisadores heterogêneos citados atualmente na literatura, o uso de silicoaluminofosfáticos (SAPO's) tem recebido destaque, por serem considerados bastante promissores devido a sua versatilidade, seletividade e atividade em diversos processos.

O SAPO-5 é um material cristalino e microporoso de poro grande, com excelente estabilidade térmica e hidrotérmica, e a sua acidez alcança valores intermediários entre os da zeólita e dos aluminofosfatos (ALPO's). Foi obtido pela primeira vez por Wilson et al. [1982].

Para reações que requerem catalisadores ácidos, é vantajosa a síntese dos SAPO'S com altos teores de sílica para aumentar o número dos sítios ácidos e vários compostos podem ser utilizados neste tipo de suporte para funcionar como centros ativos, a mais empregada é, usualmente, composta por sulfetos de metais de transição (Mo ou W) promovidos quimicamente por Co e Ni, podendo ainda ser utilizado catalisadores a

base de metais nobres [SEELAN e SINHA, 2004].

Trabalhos recentes utilizando o SAPO-5 impregnado com MoO_3 mostraram que o suporte puro e os catalisadores preparados promoveram um elevado percentual de conversão (>70%) em biodiesel [VIEIRA e CABRAL, 2014].

Com isso, o objetivo deste trabalho é obter catalisadores do tipo SAPO-5, incorporados com tungstênio, em diferentes proporções e avaliá-los em reação para obtenção de biodiesel.

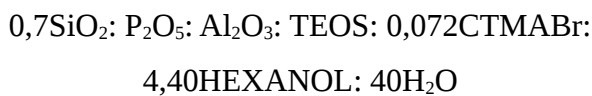
2. METODOLOGIA

2.1. Preparação do suporte SAPO-5

Os reagentes utilizados para a síntese do SAPO-5 foram: Tetraetil Ortossilicato – TEOS (98%, Aldrich); Pseudoboemita; Trietilamina (Merck); Ácido fosfórico (85%, Merck); N-hexanol (Merck); Brometo de hexadeciltrimetilamônio – CTMABr (Merck).

A síntese do suporte SAPO-5 foi realizada usando o meio bifásico, baseado na metodologia de Urbina (1997), e utilizou-se

por base a seguinte composição química molar:



A pseudoboemita foi adicionada em água deionizada e a solução foi agitada até que atingisse a homogeneidade. Em seguida

O material foi transferido para um funil de Büchner acoplado à bomba à vácuo e lavado diversas vezes, com álcool (inicialmente) e água destilada, para que os reagentes não convertidos fossem retirados. Após isso, o material foi transferido para um vidro de relógio e colocado em estufa, à 70°C durante 15 horas, para secar.

2.2. Impregnação do suporte

Uma série de catalisadores de tungstênio suportados em SAPO-5 foram preparados utilizando-se de soluções aquosas. O objetivo foi obter catalisadores com 8, 10 e 12% de WO_3 .

O suporte foi colocado em uma solução que continha a fonte do metal (a massa da fonte foi determinada por meio de cálculos, dependendo da porcentagem do metal em cada catalisador).

adicionou-se ácido fosfórico, e a mistura foi agitada durante duas horas, e, após esse período, trietilamina foi adicionado e a mistura foi agitada por mais duas horas. Ao final, um gel foi obtido, colocado em autoclaves e acondicionado em estufa a uma temperatura de 170°C, por 18 horas. As autoclaves, então, foram retiradas e resfriadas à temperatura ambiente.

A mistura foi colocada em um agitador magnético por duas horas e, após isso, foi colocada na estufa a 110°C por um período de 6 horas.

Após o processo de impregnação, o material foi calcinado por 6 horas obedecendo a rampa de calcinação representada na Figura 1.

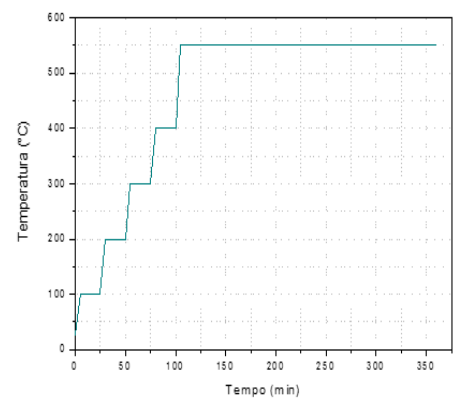


Figura 1: Rampa de Calcinação

As amostras foram nomeadas de acordo com os códigos apresentados na Tabela 1.



Tabela 1: Codificação das amostras preparadas

Amostra	Descrição
SC	Suporte SAPO-5
8WIES	SAPO-5 com 8% de óxido de tungstênio
10WIES	SAPO-5 com 10% de óxido de tungstênio
12WIES	SAPO-5 com 12% de óxido de tungstênio

2.3. Síntese do biodiesel

Os testes catalíticos foram conduzidos em reator de aço inox com agitação e foram utilizados 10 gramas de óleo de fritura filtrado; 2% de massa de catalisador (0,2 gramas); 4,3950 gramas de álcool (metanol).

A razão molar utilizada nesta reação foi de 1:12. Sendo assim, a massa de álcool a ser utilizada foi calculada pela equação 1.

$$m_{\text{metanol}} = \frac{m_{\text{óleo}} N^{\circ}_{\text{mol}(\text{álcool})} P_{\text{moles}(\text{álcool})}}{N^{\circ}_{\text{mol}(\text{óleo})} P_{\text{mole}(\text{óleo})}} \quad (1)$$

Onde:

- m_{metanol} : massa do álcool;
- $m_{\text{óleo}}$: massa do óleo;
- $N^{\circ}_{\text{mol}(\text{álcool})}$: número de mols do álcool;
- $P_{\text{mole}(\text{álcool})}$: peso molecular do álcool;
- $N^{\circ}_{\text{mol}(\text{óleo})}$: número de mols do óleo;
- $P_{\text{mole}(\text{óleo})}$: peso molecular do óleo.

Na Tabela 2 apresentam-se as quantidades de reagentes utilizados em cada reação.

Tabela 2: Quantidades mássicas utilizadas nas reações para obtenção do biodiesel.

Catalisador	$m_{\text{óleo}}$ (g)	$m_{\text{álcool}}$ (g)	m_{cat} (g)
SC	9,998	4,401	0,2002
8WIES	10,252	4,403	0,2003
10WIES	10,015	4,407	0,2005
12WIES	10,015	4,392	0,2002

que foi obtido por Urbina (1997) e na Figura 3 apresenta-se o difratograma do suporte obtido.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2 é apresentado o difratograma de Raios X padrão do SAPO-5,



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

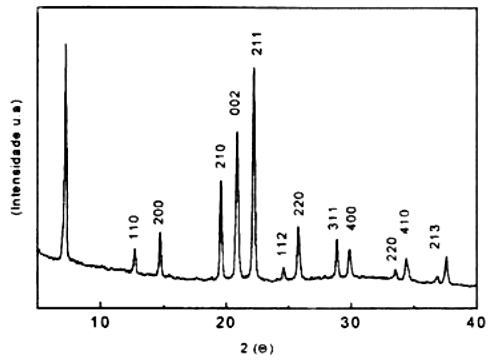
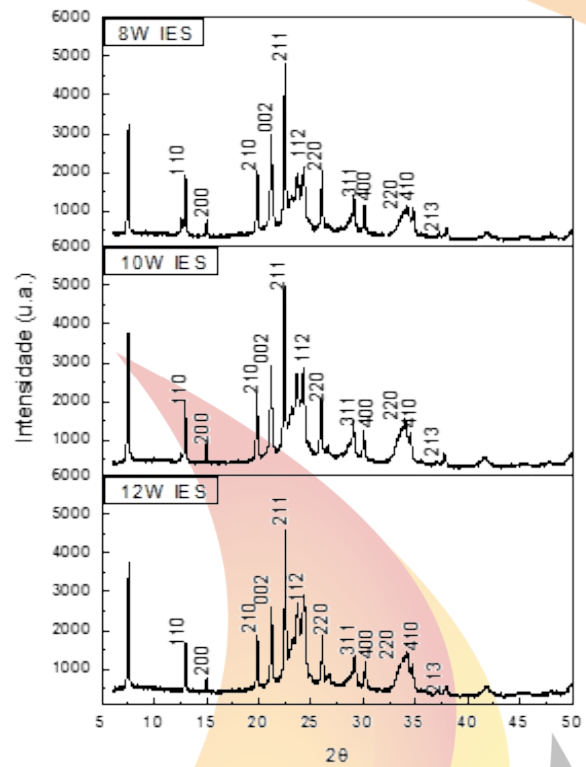


Figura 2: Difratoograma de Raios X padrão do SAPO-5.



www.conepetro.com.br

br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

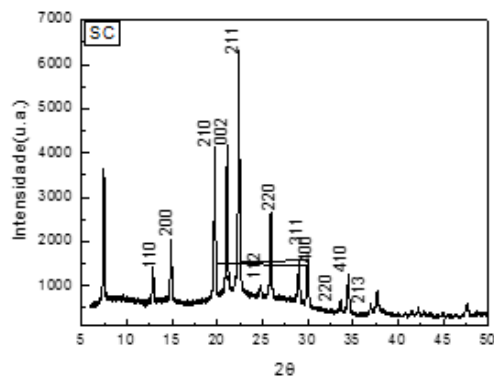


Figura 3: Difratoograma de Raios X do suporte SAPO-5.

Analisando-se a Figura 3 e comparando-a com a Figura 2 é possível observar que o suporte sintetizado, apresenta o mesmo padrão de picos, constatando-se, assim, que a síntese foi efetuada satisfatoriamente.

Na Figura 4 apresentam-se os difratogramas obtidos para o suporte impregnado com 8, 10 e 12% de óxido de tungstênio.

Comparando-se a Figura 4 com a Figura 3 observou-se o surgimento de novos picos entre os ângulos 23° e 25° e entre os ângulos 33° e 35°. De acordo com Yan et. al. [2013], esses picos representam o WO_3 .

Figura 4: Difratoogramas de Raios X do suporte SAPO-5 impregnado com 8, 10 e 12% de óxido de tungstênio.

Na Tabela 3 apresentam-se os resultados de área superficial específica das amostras sintetizadas.

Tabela 3: Valores de área superficial específica das amostras sintetizadas.

Catalisador	Área específica (m^2/g)
SC	221,9
8WIES	101,52
10WIES	145,8
12WIES	165,730

Avaliando-se os resultados apresentados para as amostras impregnadas, foi possível verificar que com a impregnação dos óxidos metálicos, as propriedades texturais são afetadas, reduzindo a área superficial dos materiais e que, entre os teores impregnados, houve um aumento no valor de área com o aumento na porcentagem do metal. Fato este que indica uma boa dispersão do metal na superfície do suporte.

Na Figura 5 apresenta-se o percentual convertido em biodiesel obtido pelas amostras sintetizadas.



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

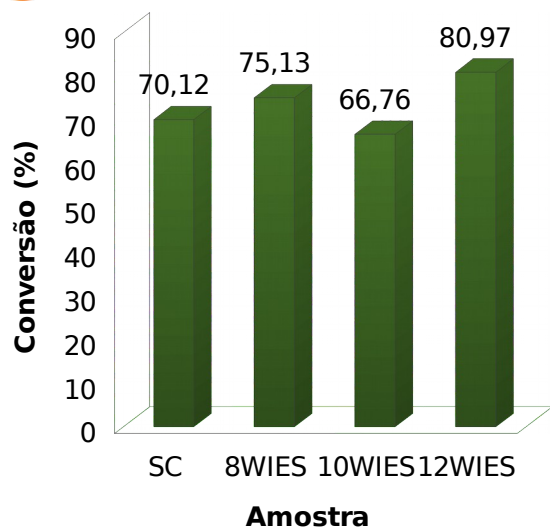


Figura 5: Taxa de conversão de biodiesel utilizando as amostras sintetizadas como catalisador.

A partir da Figura 5, observa-se que o suporte apresentou conversão de 70% em biodiesel. Em relação as amostras impregnadas com 8 e 12% de óxido de tungstênio, houve um incremento na conversão e apresentaram valores de 75 e 80%, respectivamente. Enquanto que a amostra impregnada com 10% a conversão foi de 66%.

Almeida et. al. [2016] realizou a síntese de biodiesel a partir do óleo de fritura em um processo de transesterificação com etanol e o uso de 5% de pentóxido de vanádio suportado em cinza de casca de arroz como catalisador. A reação foi realizada a uma temperatura de 200 °C, com tempos de 4, 5 e 6 horas. A taxa de biodiesel convertida nessas condições foram: em 4 horas, 89%; em 5

horas, 93% e em 6 horas 99%. Apesar das diferenças nas condições de reação, se uma comparação for realizada entre os dois trabalhos, pode-se afirmar que o uso do SAPO-5 como catalisador para reações de conversão de biodiesel é bastante promissor, pois com apenas 2% de massa usada em uma reação de 1 hora, a conversão obtida foi maior que 70%.

4. CONCLUSÕES

O catalisador sintetizado está em conformidade com a literatura, pois apresentou estrutura cristalina de acordo com padrão.

Com relação ao uso do material proposto como catalisador, verificou-se tratar de material promissor, pois apontou conversão superior a 80%.

5. AGRADECIMENTOS

À Pró-Reitoria de Pesquisa e Extensão da Universidade Federal de Campina Grande, através do Programa de Voluntários de Iniciação Científica – PIVIC. A Prof^a. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, coordenadora do LabSMaC/UFCG, pelo uso das instalações laboratoriais e caracterização das amostras.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, T. A.; RODRIGUES, I. A.; ESTRELA, T. S.; NUNES, C. N. F.; MACHADO, L. L.; LEÃO, K. V.; BARROS, I. C. L.; AMORIM, F. A. C.; BRAGA, V. S. *Synthesis of ethyl biodiesel from soybean oil, frying oil and chicken fat, using catalysts based on vanadium pentoxide*. Energy 97 (2016) 528-533

AMGARTEN, D. R. *Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso*. 2006. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) – Campinas.

CABRAL, R. P. B. *Síntese e avaliação de NiMo/Beta e NiMo/SAPO-5 no hidrocraqueamento do cumeno com piridina*. Tese (Doutorado) – Engenharia de Processos – Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Campina Grande – PB. 2008.

ELANGO VAN, S. P.; OGURA, O. M.; ZHANG, Y.; CHINO, N.; OKUBO, T. *Silicoaluminophosphate molecular sieves as a hydrocarbon trap*. Applied Catalysis B: Environmental, v. 57, p. 31-36, 2005.

ESWARAMOORTHY, I.; LINGAPPAN, N. *Ni-Pt loaded silicoaluminophosphate molecular sieves for hydroisomerisation of*

n-heptane. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 218, p. 229-239, 2004.

FABIANO, D. P.; ROSA, C. A.; MARCINIUK, L. L.; CARDOSO, D. L. *Simulação da Reação de Esterificação para Obtenção do Biodiesel*. Laboratório de Biodiesel / Laboratório de Catálise – LabCat - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos-SP, Brasil, 2007.

FLEXOR, G.; KATO, K. Y.; LIMA, M. S.; ROCHA, B. N. *Políticas públicas, dinâmica institucional e conflito de interesses: análise do programa nacional de produção e uso de biodiesel*. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro/FAPERJ, Rio de Janeiro – RJ, 2011.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. *Biodiesel fuel production by transesterification of oils*. Journal of Bioscience and Bioengineering, v. 92, p. 405-416, 2001.

GALEMBECK, F.; BARBOSA, C. A. S.; SOUZA, R. A. *Sustainable use of biomass and natural resources for chemical innovation*. Química Nova, v. 32, p. 571-581, 2009.

KUMAR, N.; VILLEGAS, J. I.; SALMI, T.; MURZIN, D. Y.; HEIKKILA, T. *Isomerization of n-butane to isobutane over*



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

Pt-SAPO-5, SAPO-5, Pt-H-mordenite and H-mordenite catalysts. Catalysis Today, v. 100, p. 355-361, 2005.

MA, F.; HANNA, M. A. *Biodiesel Production: A Review.* Bioresource Technology, v. 70, p. 1-15, 1999.

MARCONATO, M. S.; SANTINI, G. A. *Alternativas para a geração de energia renovável no Brasil: a opção pela biomassa.* CEPEAGRO/UNESP/TUPÃ. In: XLVI Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural. Rio Branco – AC, 2008.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; DE ANDRADE, J. B. *Biodiesel: An Overview.* Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 16, no 6B, p. 1313-1330, 2005.

SEELAN, S.; SINHA, A. K. *Crystallization and characterization of high silica silicoaluminophosphate SAPO-5.* Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 215, n.1-2, p.149-152, 2004.

SHUFANG, W.; YANJI, W.; YANG, G.; XINQIANG, Z. *Preparation of SAPO-5 and Its Catalytic Synthesis of p-Aminophenol.* Chinese Journal of Catalysis, v. 31, p. 637-644, 2010.

SOARES, A. B.; SILVA, P. R. N.; STUMBO, A. M.; FREITAS, J. C. C. *Emprego de catalisadores heterogêneos de CaO e SnO₂ suportados em cinza de casca de arroz na obtenção de biodiesel.* Revista Química Nova, vol. 35, No. 2, 268-273, 2012.

URBINA, M. M. *Síntese do Silico-Alumino-Fosfato SAPO-5 em Meio Aquoso e Bifásico, sua Caracterização e Avaliação Catalítica.* 1997. 225f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. *Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems.* Bioresource Technology, v. 92, p. 297-305, 2004.

VIEIRA, D. de L.; CABRAL, R. P. B. *Incorporação de metal em suporte silicoaluminofosfático e uso em reação de esterificação.* Disponível em: <http://www.pibic.ufcg.edu.br/anais/2014/resumos/xicicufcg_2774.pdf> Acesso: 27/02/2016

WANG, H.; JIAO, T.; LI, Z.; LI, C.; ZHANG, S.; ZHANG, J. *Study on palm oil hydrogenation for clean fuel over.* Fuel Processing Technology. vol. 139, p. 91-99, 2015.

WILSON, S. T.; LOK, B. M.; FLANIGEN, E. M. Crystalline metallophosphate compositions. United States Patent

www.conepetro.com.

br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

4310440, 1982. Disponível em:

<[http://www.freepatentsonline.com/4310440.](http://www.freepatentsonline.com/4310440.html)

[html](http://www.freepatentsonline.com/4310440.html)>. Acesso em: 01 jul. 2016.

YAN, P.; TAO, Z.; HAO, K.; WANG, Y.;
YANG, Y.; LI, Y. *Effect of impregnation*

*methods on nickel-tungsten catalysts and its
performance on hydrocracking Fischer-
Tropsch wax.* Journal of Fuel Chemistry and
Technology, 2013, 41(6), 691-697.



www.conepetro.com.

br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

