



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA EM ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO DOS CATALISADORES (8%MoO₃/VD,
8%MoO₃/NaMOR e 8%MoO₃/HMOR) NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO
METÍLICA DO ÓLEO DE SOJA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

ERIVALDO GENUÍNO LIMA

CAMPINA GRANDE
2017

ERIVALDO GENUÍNO LIMA

**PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO DOS CATALISADORES (8%MoO₃/VD,
8%MoO₃/NaMOR e 8%MoO₃/HMOR) NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO
METÍLICA DO ÓLEO DE SOJA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadoras: Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues (UAEQ/CCT/UFCG)
Pesq. Dra. Antonielly dos Santos Barbosa (UAEQ/CCT/UFCG)

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Linha de Pesquisa: Fenômenos de Superfície e Reações

CAMPINA GRANDE
2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

L732p

Lima, Erivaldo Genuíno.

Preparação e aplicação dos catalisadores (8%MoO₃/VD,8%MoO₃/NaMOR e 8%MoO₃/HMOR) na reação de transesterificação metílica do óleo de soja para produção de biodiesel / Erivaldo Genuíno Lima. – Campina Grande, 2017.

124 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.

"Orientação: Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues, Profa. Dra. Antonielly dos Santos Barbosa".

Referências.

1. Argila. 2. Mordenita. 3. Biodiesel. 4. Molibdênio. 5. Termogravimetria. I. Rodrigues, Meiry Gláucia Freire. II. Barbosa, Antonielly dos Santos. III. Título.

CDU 66(043)

ERIVALDO GENUÍNO LIMA

**PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO DOS CATALISADORES (8%MoO₃/VD,
8%MoO₃/NaMOR e 8%MoO₃/HMOR) NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO
METÍLICA DO ÓLEO DE SOJA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química da Universidade Federal de
Campina Grande, como requisito para a obtenção do
título de Doutor em Engenharia Química.

TESE APROVADA EM: 06/ 03/ 2017

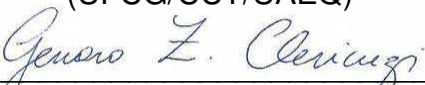
EXAMINADORES:

Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues
(Orientadora/PPGEQ/UAEQ)

Pesq. Dra. Antonielly dos Santos Barbosa
(Orientadora/ PPGEQ/UAEQ)

Prof. Dr. Luiz Gonzaga Sales Vasconcelos
(UFCG/CCT/UAEQ)

Prof. Dr. Heleno Bispo da Silva Junior
(UFCG/CCT/UAEQ)


Prof. Dr. Genaro Zenaide Clericuzi
(UFPB/CCT/DEQ)

Prof. Dr. Sidinei Kleber da Silva
(UFCG/CCT/UAEQ)

CAMPINA GRANDE
2017

A Deus, ao meu pai Edivaldo, minha mãe Aurea, meus verdadeiros heróis e ao meu irmão Alberto.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

“A gratidão é a memória do coração.”

Primeiramente, agradeço a Deus, pelo Dom da vida, dom da sabedoria, pela sua imensa misericórdia e bondade, por todas as bênçãos e proteção. À Maria Santíssima, fonte de inspiração, de fé e pela sua constante presença em minha vida.

Aos meus pais (Edivaldo e Aurea), exemplo de fé, superação, verdadeiros anjos, por todo o incentivo, amor, tranquilidade, carinho, confiança, são as verdadeiras bases de minha vida.

Ao meu irmão Alberto, pelo carinho, companheirismo, apoio e presença constante em minha vida, um grande tesouro que Deus me concedeu.

Às vezes a vida nos surpreende, Deus aos poucos vai colocando verdadeiras pedras preciosas em nossa vida, umas chegam no início e outras vão chegando pelo meio, mas sempre nos levando pra mais perto de Deus e nos fazendo enxergar o melhor que podemos ser, essas simples palavras de gratidão são dedicadas a um grande amigo, que por mais recente que tenha cruzado o meu caminho de vida, com toda certeza merece essa humilde lembrança, a minha gratidão ao meu querido companheiro e irmão Jones.

A Professora Meiry Gláucia pela orientação, conselhos, confiança, dedicação, paciência, todo o apoio durante toda a caminhada e empenho no desenvolvimento de todo o trabalho.

Aos amigos e eternos companheiros Fabiana Medeiros e Tellys Lins por tantos momentos de conversa, conselhos, partilha, diversão e acima de tudo pelos abraços, palavras de incentivo e compartilhamento de conhecimentos.

A pesquisadora Antonielly, pelo apoio e incentivo.

A Joseane e Rochelia, companheiras, amigas, pessoas que Deus me concedeu desde a graduação na UEPB.

Aos Amigos alunos e ex-alunos, companheiros de caminhada no LABNOV (Artur, Gustavo, Luana, Gladson, Girard, Karol, Luana Oliveira, Giovane, Elaine) que juntos

formamos mais que um grupo de pesquisa, são os pequenos gestos que conquistam e deixam suas marcas eternamente em nosso coração.

A Severina Izabel da Silva (in memoriam) e Maria José Duarte da Costa, duas mulheres que me adotaram como filho em sua vida, a quem elevo meu eterno agradecimento por todo amor e carinho.

Aos meus amigos Michele e Herbert, grandes amigos, por todo carinho, amizade, força, orações e por grandes momentos de partilha, abraços e sorrisos.

Ao amigo Robson, presente de Deus em minha vida, um jovem bem chato na maioria das vezes, mais dono de um coração enorme, agradeço pela força, incentivo, companheirismo, carinho e amizade.

Aos meus queridos irmãos da família iluminados em Cristo uma chama de Esperança que Deus me enviou (Diego, Rondinele, Paula, Emerson, Thiago, Genilson, Judith, Carol, Janny, Junior, Alexandre, Evilazio, Mariana, Silmara, Priscila, Thalís, Thayla, Sergio e Rosana).

Ao Professor Luiz Vasconcelos, um exemplo de sabedoria, silêncio e obediência, um grande mestre do conhecimento.

Ao professor Heleno, pelo seu apoio e toda a confiança em mim depositada.

A secretária da Pós-Graduação Maricé, um grande exemplo de carisma, agradeço pelo seu empenho, incentivo, apoio e acima de tudo pelo carinho e amizade.

A professora Amanda Gondim e o Pesquisador Tiago Renovato, pela contribuição na pesquisa na realização de análises importantes para o fechamento da tese.

Aos amigos (Henrilly, Alisson, Mariana, Alane, Eielton, Roselita, Didiu, Sandra, Ramildo, Camilla, Talysson, Jennyffer e Renê), aos quais posso sempre contar com o carinho, oração e apoio.

Aos Padres Evanilson e Fagner, amigos que surgiram no meio do caminho, aos quais posso sempre contar com a oração e apoio.

Aos primos (Leandro e Luana) pessoas que demonstraram seu apoio durante a caminhada.

Aos grandes professores, mestres que desde a pré-escola até a Pós-Graduação contribuíram na com a minha formação, sendo responsáveis pelo profissional que me tornei.

A CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

A PETROBRAS pelo apoio e incentivo na infraestrutura do LABNOV.

*“... Não é sobre chegar ao topo do mundo,
E saber que venceu,
É sobre escalar e sentir,
Que o caminho te fortaleceu,
É sobre ser abrigo,
E também ter morada em outros corações,
E assim ter amigos contigo,
Em todas as situações...”*

(Ana Vilela – Trem bala)

PUBLICAÇÕES DURANTE O PERÍODO DE DOUTORADO

Artigos completos publicados em periódicos

RODRIGUES, J. J.; MARINHO, J. C.; EDUARDO, R. S.; LIMA, E. G.; RODRIGUES, M. G. F. ***Study of the application of Mo/SBA-15 and Ni/SBA-15 catalysts, prepared by microwave heating, in the synthesis of biodiesel.*** Brazilian Journal of Petroleum and Gas, v. 9, p. 11-18, 2015.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

ROCHA, L. N. ; LIMA, E. G. ; PAULA, G. M. ; BARBOSA, A. S. ; RODRIGUES, M. G. F.. ***Síntese e Caracterização do catalisador (Mo/VD) preparado a base de argila esmectítica verde dura para a produção de éster metílico.*** In: II Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2016, Natal.

BARBOSA, T. L. A. ; LIMA, E. G. ; RODRIGUES, M. G. F., ***Preparação dos catalisadores (zeólita NaA e MoNaA) aplicados na reação de transesterificação do óleo de soja.*** In: XXV Congresso Iberoamericano de Catalisis, 2016, Montevideu.

SILVA, F. M. N. ; LIMA, E. G. ; MARINHO, J. C. ; BARBOSA, A. S. ; PAULA, G. M. ; RODRIGUES, M. G. F., ***Síntese, caracterização e aplicação dos catalisadores NaMOR e MoNaMOR na reação de transesterificação do óleo de girassol.*** In: XXV Congresso Iberoamericano de Catalisis, 2016, Montevideu.

PAULA, G. M. ; ROCHA, L. N. ; LIMA, E. G. ; LIMA, L. A. ; RODRIGUES, M. G. F. . ***Síntese e caracterização do catalisador 20% Co/SBA-15: Influência da temperatura na formação da peneira molecular SBA-15.*** In: XXV Congresso Iberoamericano de Catalisis, 2016, Montevideu.

PAULA, G. M. ; ROCHA, L. N. ; LIMA, E. G. ; SILVA, F. M. N. ; RODRIGUES, M. G. F. . ***Transesterificação de óleo de soja sobre catalisadores (Ni, Co, Mo/SBA-15)***. In: XXV Congresso Iberoamericano de Catalisis, 2016, Montevideu.

RODRIGUES, J. J.; LIMA, E. G.; MARINHO, J. C.; RODRIGUES, M. G. F.; ***Obtenção do Biodiesel utilizando óleo de soja e catalisadores Co/SBA-15 e Mo/SBA- 15: Influência do suporte e do método de preparação***. In: 17 Congresso Brasileiro de Catálise VII Congresso de Catálise do Mercosul, 2013, Gramado - RS.

LIMA, L. A.; EDUARDO, R. S.; MENEZES, V. R.; SANTOS, E. R. F.; LIMA, E. G.; RODRIGUES, M. G. F.; ***Utilização de catalisadores 10%Co/MCM-41 sintetizados com diferentes fontes de sílica na obtenção do biodiesel de soja***. In: 17 Congresso Brasileiro de Catálise VII Congresso de Catálise do Mercosul, 2013, Gramado - RS.

RODRIGUES, J. J.; LIMA, E. G.; LIMA, L. A.; ***Aplicação da Peneira Molecular SBA-15 e do catalisador Co/SBA-15 na reação de produção de Biodiesel de soja e estudo da reutilização do catalisador***. In: 10^o Encontro de Catálise, 2014, Recife – PE.

MARINHO, J. C. ; LIMA, E. G. ; RODRIGUES, J. J. ; BARBOSA, A. S. ; FREIRE, M. G. R. . ***Síntese e caracterização de catalisadores do tipo (Co/SBA-15 e Co/VD) aplicados na reação de transesterificação do óleo de soja***. In: 9th International Bioenergy Congress, 2014, São Paulo. 9th International Bioenergy Congress, 2014.

RODRIGUES, J. J. ; LIMA, E. G. ; EDUARDO, R. S. ; MARINHO, J. C. ; FREIRE, M. G. R. . ***Estudo da acidez das peneiras moleculares SBA-15 e Al-SBA-15 aplicadas na reação do biodiesel de soja***. In: 9th International Bioenergy Congress, 2014, São Paulo. 9th International Bioenergy Congress, 2014.

EDUARDO, R. S. ; RODRIGUES, J. J. ; LIMA, E. G. ; RODRIGUES, M. G. F. . ***Avaliação de catalisadores de níquel e cobalto suportados em SBA-15 na síntese do***

biodiesel de soja. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2015, Florianópolis.

LIMA, E. G.; RODRIGUES, J. J. ; PAULA, G. M. ; BARBOSA, A. S. ; FREIRE, M. G. R. . **Síntese e Caracterização de catalisadores do tipo (Mo/VD e Mo/SBA-15) destinados a reação de transesterificação do óleo de soja.** In: XIX Congreso Argentino de Catálisis e VIII Congreso de Catálisis del Mercosur, 2015, Bahia Blanca.

LIMA, E. G.; SILVA, F. M. N. ; FREIRE, M. G. R. . **Desenvolvimento de catalisadores do tipo (Mo/Mordenita e Mo/VD) destinados a aplicação na reação de transesterificação do óleo de soja.** In: XIX Congreso Argentino de Catálisis E VIII Congreso de Catálisis del Mercosur, 2015, Bahia Blanca.

SEVERO, W. K. G. ; RODRIGUES, J. J. ; LIMA, E. G. ; EDUARDO, R. S.; MARINHO, J. C. ; FREIRE, M. G. R. . **Estudo do catalisador Co₃O₄/SBA-15 sintetizado com cinzas da casca de arroz na obtenção do Biodiesel de Soja.** In: 18º Congresso Brasileiro de Catálise, 2015, Arraial D'Ajuda.

EDUARDO, R. S. ; LIMA, E. G. ; RODRIGUES, J. J. ; FREIRE, M. G. R. . **Influência da fonte de sílica na preparação da SBA-15 utilizada como suporte de catalisadores a base de ferro empregados na transesterificação do óleo de soja.** In: 18º Congresso Brasileiro de Catálise, 2015, Arraial D'Ajuda.

Resumos expandidos publicados em anais de congressos

RODRIGUES, J. J.; LIMA, L. A. ; MARINHO, J. C. ; LIMA, E. G. ; RODRIGUES, M. G. F. **Al supported catalysts on SBA-15 for the synthesis of bio-diesel.** In: 11th European Congress on Catalysis EuropaCat-XI, 2013, Lyon.

EDUARDO, R. S.; LIMA, E. G. ; RODRIGUES, J. J. ; FREIRE, M. G. R. . ***Soybean Oil Transesterification Applying Iron-Based Catalysts Supported on Mesoporous Silica SBA-15.*** In: 12th European Congress on Catalysts, 2015, Kazan.

SILVA, F. M. N.; LIMA, E. G.; FREIRE, M. G. R. . ***Preparation and Characterization of MOR Catalysts, Mo- MOR Ni-MOR and for Application in the Transesterification of Soybean Oil.*** In: 12th European Congress on Catalysis, 2015, Kazan.

LIMA, E. G.; EDUARDO, R. S.; BARBOSA, A. S. ; FREIRE, M. G. R. . ***Preparation and Characterization of Mo Catalysts Supported on Clay for the Transesterification of Soybean Oil.*** In: 12th European Congress on Catalysis, 2015, Kazan.

LIMA, E. G.; RODRIGUES, J. J. ; LIMA, L. A. ; FREIRE, M. G. R. . ***Aplicação da Peneira Molecular SBA-15 e do Catalisador Co/SBA-15 na reação do biodiesel de soja e estudo da reutilização do catalisador.*** In: 10º Encontro de Catálise N/NE/DF, 2014, Recife.

RESUMO

O trabalho teve como objetivo preparar um grupo de catalisadores heterogêneos e avaliá-los na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol para produzir biodiesel. O método hidrotérmico em condições estáticas foi utilizado para sintetizar a zeólita mordenita sódica com composição molar $6\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 30\text{SiO}_2 : 780\text{H}_2\text{O}$. A deposição do óxido de molibdênio foi realizada pelo método de impregnação por via úmida. Os catalisadores (VD, 8% MoO_3 /VD, NaMOR, 8% MoO_3 /NaMOR, HMOR e 8% MoO_3 /HMOR) foram caracterizados por DRX, FRX-ED, MEV, Adsorção física de N_2 , FTIR e TPD- NH_3 . A reação de transesterificação do óleo de soja foi conduzida em reator batelada sem agitação, durante tempos diferentes de reação (1, 2, 3, 4, 6, 12 e 24 horas) a 200°C , utilizando uma relação soja/metanol de 1:12 e 5% de catalisador. O biodiesel foi caracterizado a partir da viscosidade cinemática, análise termogravimétrica, massa específica e índice de acidez. Os êxitos das sínteses das zeólitas mordenitas (NaMOR e HMOR) foram evidenciados pelas técnicas de DRX, FRX-ED e adsorção física de N_2 . Os padrões de difração de raios X da argila verde dura (VD) apresentaram picos característicos da estrutura que pertence ao grupo das esmectitas. Observou-se que a adição do molibidênio às amostras (NaMOR e HMOR) promove a redução na área superficial específica. Pela análise de Dessorção termoprogramada de NH_3 os catalisadores apresentaram características ácidas distintas, no caso dos catalisadores VD e 8% MoO_3 /VD apresentaram maior concentração de sítios ácidos fortes e uma pequena quantidade de sítios ácidos fracos, os catalisadores NaMOR e MoO_3 /NaMOR exibiram sítios de natureza fracos e médios e nos catalisados HMOR e MoO_3 /HMOR apresentaram picos em duas faixas de temperaturas com sítios ácidos fracos e fortes, podendo ser característicos de Brønsted e/ou Lewis. Os valores de viscosidade cinemática que mais se aproximaram da faixa exigida pela norma 45/2014 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), foram com os tempos reacionais de 12 e 24 horas e catalisadores (8% MoO_3 /VD, 8% MoO_3 /NaMOR e 8% MoO_3 /HMOR). Na análise termogravimétrica dos biodieseis produzidos com 12 e 24 horas de reação, constatou-se a presença de duas regiões de perdas de massa, referente à volatilização dos ésteres metílicos e triglicerídeos não convertidos. Nos testes de massa específica e índice de acidez somente os catalisadores (8% MoO_3 /VD, 8% MoO_3 /NaMOR e 8% MoO_3 /HMOR) atenderam as especificações exigidas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Palavras-chave: Argila; Mordenita, Biodiesel, Molibdênio, Termogravimetria.

ABSTRACT

The objective of the work was to prepare a group of heterogeneous catalysts and to evaluate them in the reaction of transesterification of soybean oil with methanol to produce biodiesel. The hydrothermal method under static conditions was used to synthesize the sodium mordenite zeolite with molar composition $6\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 30\text{SiO}_2 : 780\text{H}_2\text{O}$. The deposition of molybdenum oxide was carried out by the wet impregnation method. The catalysts (VD, 8% MoO_3/VD , NaMOR, 8% $\text{MoO}_3/\text{NaMOR}$, HMOR and 8% MoO_3/HMOR) were characterized by DRX, FRX-ED, SEM, physical adsorption of N_2 , FTIR and TPD- NH_3 . The transesterification reaction of the soybean oil was conducted in a batch reactor without stirring during different reaction times (1, 2, 3, 4, 6, 12 and 24 hours) at 200 °C using a soy/methanol ratio of 1:12 and 5% catalyst. Biodiesel was characterized by kinematic viscosity, thermogravimetric analysis, specific mass and acidity index. The successes of the mordenite zeolite syntheses (NaMOR and HMOR) were evidenced by the XRD, FRX-ED and N_2 physical adsorption techniques. The X-ray diffraction patterns of the hard green clay (VD) showed characteristic peaks of the structure that belong to the group of smectites. It was observed that the addition of molybdenum to the samples (NaMor and HMOR) promotes the reduction in the specific surface area. In the case of the catalysts VD and 8% MoO_3/VD presented higher concentration of strong acid sites and a small amount of weak acidic sites, the NaMOR and $\text{MoO}_3/\text{NaMOR}$ catalysts exhibited nature And weak and medium sites and HMOR and MoO_3/HMOR catalysts showed peaks at two temperature ranges with weak and strong acid sites, which may be characteristic of Brönsted and / or Lewis. The kinematic viscosity values that most approached the range required by the 45/2014 standard of the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP) were with reaction times of 12 and 24 hours and catalysts (8% MoO_3/VD , 8% $\text{MoO}_3/\text{NaMOR}$ and 8% MoO_3/HMOR). In the thermogravimetric analysis of the biodiesel produced with 12 and 24 hours of reaction, it was verified the presence of two regions of mass loss, related to the volatilization of the methyl esters and unconverted triglycerides. In the tests of specific mass and acidity index only the catalysts (8% MoO_3/VD , 8% $\text{MoO}_3/\text{NaMOR}$ and 8% MoO_3/HMOR) met the specifications required by the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP).

Keywords: clay; Mordenite, biodiesel, molybdenum, thermogravimetry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estimativa para a adição do Biodiesel no Diesel	30
Figura 2. Esquema geral da reação de transesterificação.	32
Figura 3. Esquema geral da reação de esterificação.	33
Figura 4. Mecanismo para reação de transesterificação utilizando um catalisador heterogêneo ácido.	35
Figura 5. Mecanismo para reação de transesterificação utilizando um catalisador heterogêneo básico.	36
Figura 6. Estrutura dos argilominerais com camadas (a) 1:1 e (b) 2:1.	39
Figura 7. Esquema da estrutura da esmectita.	41
Figura 8. Exemplo típico de seletividade nas zeólitas.	42
Figura 9. Estrutura de canais da zeólita mordenita.	45
Figura 10. Representação esquemática de partículas de catalisadores porosos e não porosos.	51
Figura 11. Argila esmectítica verde dura.	55
Figura 12. Diagrama esquemático para preparação da zeólita mordenita sódica.	56
Figura 13. Reações químicas envolvidas na geração de sítios ácidos de Brønsted.	57
Figura 14. Diagrama esquemático para a troca iônica.	57
Figura 15. Diagrama esquemático do processo de impregnação.	58
Figura 16. Classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC.	61
Figura 17. Perfis de histereses de adsorção de nitrogênio segundo a IUPAC.	61
Figura 18. Esquema do sistema reacional.	64
Figura 19. Esquema do processo de purificação do biodiesel.	65
Figura 20. Difractogramas de raios X dos catalisadores, (a) VD, (b) 8%MoO ₃ /VD, (c) NaMOR, (d) 8%MoO ₃ /NaMOR, (e) HMOR e (f) 8%MoO ₃ /HMOR.	69
Figura 21. Isotermas de adsorção e dessorção, (a) VD, (b) 8%MoO ₃ /VD,(c)	

NaMOR, (d) 8%MoO ₃ /NaMOR, (e) HMOR e (f) 8%MoO ₃ /HMOR.	75
Figura 22. Distribuição do tamanho de poros dos Catalisadores, (a) VD, (b) 8%MoO ₃ /VD, (c) NaMOR, (d) 8%MoO ₃ /NaMOR, (e) HMOR e (f) 8%MoO ₃ /HMOR.	79
Figura 23. Micrografias do catalisador VD, com ampliações de 500x e 2000x.	80
Figura 24. Micrografias do catalisador 8%MoO ₃ /VD, com ampliações de 500x e 2000x.	81
Figura 25. Micrografias do catalisador NaMOR, com ampliações de 500X e 2000X.	82
Figura 26. Micrografias do catalisador 8%MoO ₃ /NaMOR, com ampliações de 500X e 2000X.	82
Figura 27. Micrografias do catalisador HMOR, com ampliações de 500X e 2000X.	83
Figura 28. Micrografias do catalisador 8%MoO ₃ /HMOR, com ampliações de 500X e 2000X.	83
Figura 29. Espectros na região do infravermelho dos catalisadores, (a) VD, (b) 8%MoO ₃ /VD, (c) NaMOR, (d) 8%MoO ₃ /VD, (e) HMOR e (f) 8%MoO ₃ /VD.	84
Figura 30. Perfis de dessorção programada de amônia para os catalisadores, (a) VD, (b) 8%MoO ₃ /VD, (c) NaMOR, (d) 8%MoO ₃ /NaMOR, (e) HMOR e (f) 8%MoO ₃ /HMOR.	86
Figura 31. Curvas termogravimétricas (TG e DTG) dos produtos obtidos da reação de transesterificação do óleo de soja com álcool metílico para produção de biodiesel nos tempos de 12 e 24 horas com os Catalisadores (VD, 8%MoO ₃ /VD, NaMOR, 8%MoO ₃ /NaMOR, HMOR e 8%MoO ₃ /HMOR).	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Padrões de qualidade do biodiesel.	28
Tabela 2. Classificação de materiais porosos.	43
Tabela 3. Catalisadores preparados.	59
Tabela 4. Composição química dos catalisadores.	73
Tabela 5. Propriedades texturais dos catalisadores.	77
Tabela 6. Viscosidade cinemática e redução do óleo de soja e dos produtos oriundos da reação de transesterificação do óleo de soja com metanol para produção de biodiesel.	90
Tabela 7. Dados termogravimétricos para os produtos obtidos (Biodieseis) a partir da reação de transesterificação do óleo de soja com metanol para os tempos de 12 e 24 horas de reação.	96
Tabela 8. Massa Especifica e índice de acidez dos biodieseis com 12 e 24 horas de reação.	99

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
2. OBJETIVOS	24
2.1 GERAL	24
2.2 ESPECÍFICOS	24
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	25
3.1 BIODIESEL	25
3.2 CENÁRIO BRASILEIRO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL	29
3.3 OBTENÇÃO DE BIODIESEL	30
3.4 MECANISMO DE REAÇÃO	33
3.5 VARIÁVEIS QUE INFLUENCIAM NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS	37
3.6 ARGILAS	38
3.7 ZEÓLITAS	42
3.7.1 Zeólita Mordenita	44
3.8 CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA A OBTENÇÃO DE BIODIESEL	46
3.9 MOLIBDÊNIO	49
3.10 TÉCNICAS DE INTERAÇÃO METAL/SUPORTE	50
4. MATERIAIS E MÉTODOS	54
4.1 MATERIAIS	54
4.2 ARGILA	54
4.3 SÍNTESE DA ZEÓLITA MORDENITA	55
4.4 TROCA IÔNICA	56
4.5 IMPREGNAÇÃO DE TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO (MoO_3)	58

4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	59
4.6.1 Difração de Raios X (DRX)	59
4.6.2 Análise química por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED)	60
4.6.3 Adsorção Física de N ₂	60
4.6.4 Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	62
4.6.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	63
4.6.6 Dessorção Termoprogramada de Amônia (TPD-NH ₃)	63
4.7 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA COM METANOL (SÍNTESE DO BIODIESEL)	63
4.8 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA E BIODIESEL	65
4.8.1 Viscosidade Cinemática (μ)	65
4.8.2 Massa Específica (ρ)	66
4.8.3 Índice de Acidez (IA)	67
4.8.4 Análise Termogravimétrica (TG) do Biodiesel	68
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
5.1 CARACTERIZAÇÃO	69
5.1.1 Difração de raios X (DRX)	69
5.1.2 Análise química por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED)	73
5.1.3 Adsorção Física de N ₂	74
5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	80
5.1.5 Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	84
5.1.6 Dessorção Termoprogramada de Amônia (TPD-NH ₃)	86
5.2 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA (SÍNTESE DO BIODIESEL)	89

5.2.1 Viscosidade Cinemática (μ)	89
5.2.2 Análise Termogravimétrica (TG)	92
5.2.3 Massa específica e índice de acidez dos biodieseis	99
6. CONCLUSÕES	102
7. TRABALHOS FUTUROS	104
REFERÊNCIAS	105

1. INTRODUÇÃO

O petróleo, principal matriz para a produção de combustíveis, tais como, a gasolina e diesel, é a fonte de energia mais consumida no mundo, entretanto, o seu uso intensivo tem ocasionado grandes problemas ambientais, o principal deles é o impacto ambiental, provenientes dos grandes níveis de poluição causados pelos gases tóxicos produzidos na queima de tais combustíveis (LEUNG et al, 2006; WANG et al., 2013).

Uma das alternativas para tentar amenizar tal problema, é a utilização de energia que seja proveniente de fontes renováveis que seja produzida em larga escala, assim, essa fonte de energia será apontada como uma grande opção podendo contribuir para o desenvolvimento sustentável nas áreas ambiental, social e econômica (TREVISANI et al., 2007; HAMELINCK et al., 2006)

O biodiesel é um excelente exemplo, do emprego da biomassa para produção de energia renovável. Este possui vantagens sobre o diesel de petróleo, pois não é tóxico e é proveniente de fontes renováveis, e possui melhor qualidade nas emissões durante o processo de combustão (LOTERO et al., 2005; FERRARI et al., 2005; OLIVEIRA et al., 2006; CORRÊA et al., 2006). Embora o biodiesel forneça uma quantidade de energia cerca de 10% menor que o diesel de petróleo, seu desempenho no motor é praticamente o mesmo no que diz respeito à potência. Por apresentar maior viscosidade, logo, tem-se observado redução no desgaste das peças e tubulações e diminuição na deposição de resíduos no interior dos motores e maior eficiência de queima. (LEUNG et al., 2006; LOTERO et al., 2005).

Vários métodos estão atualmente disponíveis para a produção de biodiesel, sendo os principais: Micro-emulsões, craqueamento térmico e transesterificação e/ou esterificação. Nas pesquisas e nos processos industriais se destacam a transesterificação de óleo vegetal e a esterificação de um ácido graxo com um álcool de baixo peso molecular, como etanol ou metanol, através de uma reação com a presença ou ausência de um catalisador homogêneo ou heterogêneo. Porém, na ausência dos catalisadores essas reações necessitam de um elevado tempo e altas temperaturas, ocasionando um alto custo energético, inviabilizando assim a finalização destas reações sem catalisadores (OTERA; NISHIKIDO, 2010).

Os catalisadores amplamente investigados para a transesterificação são ácidos ou bases, homogêneas e heterogêneas (SERIO et al., 2008, AGARWAL; BAJAJ, 2009; JEGANNATHAN et al., 2008). Os catalisadores homogêneos apresentam algumas desvantagens no processo, destacando os seguintes fatos, eles não podem ser reutilizados, produzem grandes quantidades de águas residuais e produzem uma grande quantidade de glicerol (ZHANG et al., 2003). Em contrapartida, os catalisadores heterogêneos, oferecem algumas simplificações durante o processo de produção e purificação, permitindo a concepção de um processo eficiente e contínuo. Além disso, a utilização de catalisadores heterogêneos não produz sabões provenientes da neutralização de ácidos graxos livres (VICENTE et al., 2004), que simplifica o pós-tratamento (separação e purificação) (ZABETI et al., 2009; DI SERIO, 2006). Por isso, muitos catalisadores heterogêneos adequados para produção de biodiesel a partir de vários óleos (soja, milho, algodão) têm sido desenvolvidos e avaliados em diferentes processos, ocorrendo um estudo detalhado de diversos sólidos inorgânicos.

Os catalisadores heterogêneos têm sido amplamente utilizados em indústrias petroquímicas especialmente para reações orgânicas. Esses catalisadores podem apresentar acidez de Bronsted ou Lewis (HATTORI, H., 2001; HATTORI, H., 2004; ENDALEW, et al. 2011).

O tamanho dos poros do catalisador é bastante importante para atingir a seletividade requerida em reações orgânicas. Isto é devido ao fato de que as moléculas orgânicas são principalmente maiores em tamanho e o tamanho dos poros é uma questão importante no desenvolvimento de um catalisador altamente seletivo. As zeólitas, peneiras moleculares e alguns óxidos metálicos como catalisadores podem apresentar excelente atividade nas reações de esterificação e transesterificação, separadas ou simultaneamente (CLARK et al., 2013; CLARK, 2002; WILSON; CLARK, 2000, ENDALEW, et al. 2011).

Alguns materiais naturais apresentam características essenciais para a aplicação em reações químicas orgânicas, baixo custo, abundância na natureza, estrutura cristalina e composição química adequada. Materiais naturais, tais como, as argilas apresentam porosidade e são consolidadas na produção de catalisadores e aplicadas em diversas reações (craqueamento catalítico, desidratação e hidratação de compostos

orgânicos, isomerização, desidratação de óleos vegetais, esterificação, entre outras) (SOUZA SANTOS, 1992; GRIM, 1968).

Outros materiais de grande importância na área da catálise são as zeólitas, aluminossilicatos hidratados de estrutura bem definida, contendo metais alcalinos ou alcalinos terrosos como íons de compensação em sua estrutura. Devido às suas características estruturais, as zeólitas possuem algumas propriedades únicas que as tornam úteis em diversas aplicações industriais, especialmente em catálise, tais como: área superficial específica elevada; dimensões moleculares dos poros, canais e cavidades, que lhes conferem diferentes tipos de seletividade de forma; capacidade de adsorção elevada; facilidade na separação de reagentes e produtos, propriedades ácidas e básicas (GRECCO; RANGEL, 2013; SKARA et al., 2016).

Com base nos desafios e nas motivações apresentadas, a presente pesquisa está motivada pela crescente importância da geração de energia alternativa (biodiesel), utilizando catalisadores heterogêneos, preparados a partir de argila e zeólita. Podendo destacar como inovação deste trabalho a avaliação do comportamento catalítico da argila esmectita verde dura, zeólita mordenita (sódica e ácida) e impregnadas com óxido de molibdênio (MoO_3) como catalisadores na reação de transesterificação do óleo de soja para produção de ésteres metílico buscando e a utilização de um reator batelada sem agitação.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Desenvolver catalisadores do tipo argila esmectita verde dura e zeólita Mordenita impregnados com óxido de molibdênio, destinados à aplicação na reação de transesterificação metílica do óleo de soja visando à produção de ésteres metílicos (biodiesel).

2.2 ESPECÍFICOS

- ✓ Sintetizar a zeólita Mordenita sódica (NaMOR) utilizando o método hidrotérmico com adição de 1% de semente. Realizar a troca iônica na zeólita com cloreto de amônio (NH_4Cl), transformando a zeólita da forma sódica (NaMOR) para produzir a zeólita mordenita ácida (HMOR);
- ✓ Impregnar por via úmida o óxido de molibdênio na argila esmectita verde dura (VD), zeólita mordenita sódica (NaMOR), zeólita mordenita ácida (HMOR) e avaliar as modificações nas suas propriedades estruturais e texturais;
- ✓ Avaliar a acidez de todos os catalisadores (VD, 8%MoO₃/VD, NaMOR, 8%MoO₃/NaMOR, HMOR e 8%MoO₃/HMOR) utilizando a técnica de Dessorção Termoprogramada de Amônia (TPD-NH₃);
- ✓ Avaliar o desempenho dos catalisadores (VD, 8%MoO₃/VD, NaMOR, 8%MoO₃/NaMOR, HMOR e 8%MoO₃/HMOR) na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol para a produção de biodiesel em reator batelada sem agitação a 200°C;
- ✓ Caracterizar o óleo de soja e os produtos obtidos da reação de transesterificação pela determinação da Viscosidade Cinemática (ν), Densidade (ρ), índice de acidez (IA) e Análise Termogravimétrica (TG), de acordo com as normas estabelecidas pela ANP.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 BIODIESEL

As primeiras pesquisas com estudos de óleos vegetais como combustíveis teve seu início por volta do ano de 1890, quando um mecânico alemão Rudolph Diesel, criou o primeiro motor de ignição por compressão. Ele acreditava que esse tipo de motor poderia ser alimentado com óleos ou gorduras e assim poderia contribuir para o desenvolvimento da agricultura nos países que produzissem em grande escala óleos vegetais. Entretanto, com o desenvolvimento da indústria de petróleo e o baixo custo de seus derivados a ideia de se aplicar óleos vegetais em motores de ignição por compressão foi deixada de lado, passando a utilizar o óleo diesel (ORCHARD et al., 2007).

Com a crise do petróleo na década de 70, ressurgiu o interesse em utilizar óleos vegetais como combustível, conseqüentemente com o surgimento dessa ideia o mercado de óleos vegetais obteve uma certa valorização (TALEBIAN-KIAKALAIEH et al., 2013). No entanto, o uso de óleos vegetais em motores do ciclo diesel não foi favorável, devido a sua alta viscosidade, cerca de 20 vezes maior que o óleo diesel, degradação do óleo e combustão incompleta. Com isso, a investigação de métodos para a produção de um produto de baixa viscosidade a partir de óleos vegetais foi se tornando mais atrativa e novas pesquisas com uma variedade de métodos foram surgindo, tais como, transesterificação, esterificação, micro emulsão, pirólise, entre outros. A primeira patente para um processo industrial para produção de biodiesel foi depositada em 1977 por um cientista brasileiro Expedito Parente (LI; RUDOLPH, 2008).

Em 1979, a África do Sul iniciou pesquisas para a produção de biodiesel utilizando como matéria-prima o óleo de girassol. A partir de 1980, o biodiesel ganhou uma atenção especial no cenário mundial, uma revolução bastante positiva. Com o avanço e investimento nas pesquisas uma pequena planta piloto foi construída na Áustria em 1985, e em 1987 uma planta de produção de biodiesel utilizando óleo de microalgas foi construída no Novo México - USA (LI & RUDOLPH, 2008).

Na década de 90 a comercialização de biodiesel foi impulsionada ganhando destaque no cenário mundial, os produtores sempre enfatizando a importância da preservação do meio ambiente com a utilização de combustíveis renováveis. Este biodiesel sendo produzido por uma variedade de matérias-primas, tais como, óleo de algodão, óleo de milho, óleo de soja, óleo de gergelim, óleo de amendoim, sebo bovino, óleo de microalgas, óleo de fritura, gordura hidrogenada, entre outras (ABDULLAH et al., 2009).

Segundo a Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, o biodiesel é um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente o combustível de origem fóssil.

O biodiesel é uma das escolhas mais apropriadas para a substituição de alguns derivados do petróleo, apresenta algumas características fundamentais, tais como: alto ponto de inflamação, alto número cetano, baixa viscosidade, biodegradabilidade, baixa toxicidade, redução na emissão de compostos sulfonados (SOx) e monóxidos (CO), hidrocarbonetos parcialmente queimados e de materiais particulados (ZHOU et al., 2011).

Com o intuito de assegurar a qualidade do biodiesel é de extrema importância obedecer aos padrões de qualidade, quantificar teores dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho interno no motor, a integridade e a segurança no transporte e manuseio, bem como, devem ser avaliadas possíveis degradações do produto durante o processo de estocagem (KNOTHE, 2005).

A Áustria foi o primeiro país a definir e aprovar os padrões de qualidade para biodiesel, aplicados a ésteres metílicos de colza (SHARMA et al., 2011; SHARMA et al., 2008; BONDIOLI et al., 2005). O padrão de qualidade americano, foi elaborado pela ASTM (*American Society of Testing and Materials*), através da norma ASTM D6751, e na União Européia através da norma EN 14214 do Comitê Europeu de Normalização (*Comité Européen de Normalisation - CEN*) estes se apresentam como os mais

conhecidos e são geralmente utilizados como referência ou base para outros padrões (KNOTHE, 2005).

No Brasil a Lei nº 11.097 determina a obrigatoriedade da adição de 2% de biodiesel ao diesel denominado B2, a partir de janeiro de 2008 tornou obrigatória a inserção de 5% (B5) nas misturas biodiesel/diesel até dezembro de 2013. Porém, na Lei 13.263 publicada em março de 2016, fica determinado novas percentagens de 8%, 9% e 10% de biodiesel no óleo diesel vendido ao consumidor final. Com essa medida ocorre um fortalecimento da indústria nacional e a redução da dependência do diesel mineral na matriz energética nacional, buscando estimular a produção em grande escala e o desenvolvimento a pesquisa.

No cenário brasileiro, o biodiesel deve atender às especificações técnicas da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Bicomcombustível (ANP) como sendo um produto único, sem necessidade da definição da origem do óleo vegetal ou qual o tipo de álcool que foi utilizado na produção (LÔBO; FERREIRA, 2009).

Para assegurar a qualidade do produto um conjunto de propriedades físico-químicas são exigidas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Bicomcombustível (ANP) de acordo com a resolução 08/2014 em concordância com as normas internacionais ASTM D6751 e EN 14214 para que o mesmo garanta a sua adequação ao uso em motores do ciclo diesel. Os parâmetros que definem a qualidade do biodiesel são divididos em dois grupos distintos, o primeiro contém aspectos gerais, os quais podem ser usados também como referência para o combustível diesel, o segundo refere-se à composição química e às purezas dos ácidos graxos presentes, conforme descrito na Tabela 1.

A qualidade do biodiesel pode sofrer alterações devido às estruturas moleculares dos ésteres constituintes, geralmente ocasionados pela presença de contaminantes provenientes da matéria prima, processo produtivo ou contaminantes formados durante o armazenamento do biodiesel. As moléculas dos ésteres podem variar tanto no tamanho da cadeia carbônica, quanto na quantidade e posição de insaturações ou mesmo devido à presença de agrupamentos na cadeia. Contaminantes procedentes da matéria prima, a exemplo do fósforo, enxofre, cálcio e magnésio, podem também ser encontrados no biodiesel (LÔBO; FERREIRA, 2009).

Tabela 1. Padrões de qualidade do biodiesel.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	BRASIL ANP 08/2014	UE EN 14214	EUA ASTM D6751
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas	-	-
Massa específica	Kg/m ³	850 – 900 a 20°C	860 –900 a 15°C	-
Viscosidade cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 – 6,0	3,5 – 5,0	1,9 – 6,0
Ponto de fulgor, mín.	°C	100	120	130
Resíduo de carbonos, máx.	% massa	Em 100% da amostra 0,050	10% residual da destilação	Em 100% da amostra 0,05
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	0,02	-
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	10	15
Corrosividade ao cobre, 3 h a 50 °C, máx.	-	1	1	3
Número de cetano	-	-	51 (mín)	47 (mín)
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19	Por região	-
Teor de éster, min.	% massa	96,5	96,5	-
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,5	0,5	0,5
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	0,02	0,02
Glicerina total, máx.	% massa	0,25	0,25	0,24
Monoglicerídeos	% massa	-	0,8 (máx.)	-
Diglicerídeos	% massa	-	0,2 (máx.)	-
Triglicerídeos	% massa	-	0,2 (máx.)	-
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	0,20 (máx.)	-
Índice de iodo	g I ₂ /100 g	-	120 (máx.)	-
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín.	H	6	6	-
Água, máx.	mg/kg	500	500	500
Ácido linolênico	% massa	-	12 (máx.)	-

Fonte: Lôbo; Ferreira, 2009.

De acordo com as principais caracterizações aplicadas na avaliação da qualidade do biodiesel é possível obter informações importantes a respeito da qualidade da matéria prima, processo de fabricação e do armazenamento, bem como do desempenho do biodiesel como combustível e da qualidade das suas emissões.

3.2 CENÁRIO BRASILEIRO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

O setor de Biodiesel tem como proposta o aumento gradual da mistura de biodiesel no diesel, tendo em vista a evolução prevista na Lei 13.263/2016, incluindo a prerrogativa de elevação do aumento do índice de mistura conferida ao Conselho Nacional de Política Energética – CNPE na desejável continuidade de evolução gradual da participação do biodiesel na Matriz energética Brasileira pelo aumento gradual da mistura obrigatória, podendo seguir o cronograma mínimo: B7 (2016), B10 (2019), B15 (2025) e B20 (2030).

Segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP em projeções divulgadas em 2016, é estimado que se não houver investimentos em expansão da produção nacional de diesel e biodiesel, o país terá a necessidade de importar cerca de 24,5 bilhões de litros para atender o consumo de veículos do ciclo diesel. Esse volume pode ser produzido com as matérias-primas nacionais em uma proporção estimada de óleo de soja (77%), sebo bovino (8%), óleo de palma (8%) e outras (7%) (APROBIO, 2016).

A produção de biodiesel deverá alcançar 18 bilhões de litros em 2030. Considerando que o consumo de diesel B2 chegue a 90 bilhões de litros naquele ano – crescimento médio anual de 3,9%, esse volume representará, neste cenário, o equivalente à mistura B20, taxa semelhante à observada entre 2000 e 2015, conforme apresentado na Figura 1.

Figura 1. Estimativa para adição do biodiesel no diesel.



Fonte: APROBIO, 2016.

Para atender a demanda de óleo produzido com essas matérias-primas, serão necessários de 12,2 milhões de toneladas de óleo de soja dedicados ao biodiesel, 1,3 milhão de toneladas de sebo e 1,3 milhão de toneladas de óleo de palma.

Nesse sentido além de movimentar a produção de óleos vegetais, o incentivo na produção de biodiesel com o aumento do percentual no diesel, pode contribuir significativamente com o aquecimento da economia e a geração de empregos, desde que foi criado o plano nacional de produção de biodiesel, nos primeiros cinco anos foram criados cerca de 1,3 milhões de empregos em toda a cadeia de produção e comercialização.

Por fim, no cenário para 2030, além de todos os benefícios econômicos e sociais, o aumento na quantidade de biodiesel no diesel contribuirá significativamente com a meta do setor de transportes para a redução das emissões dos Gases do Efeito estufa (GEE), com isso a ampliação do uso do biodiesel também contribui para a melhoria da qualidade de vida e redução de mortes, internações hospitalares e afastamentos decorrentes das emissões atmosféricas, especialmente nas grandes cidades.

3.3 OBTENÇÃO DE BIODIESEL

O biodiesel é basicamente definido como sendo um substituto natural e renovável do diesel de petróleo, derivado mono-álquil éster de ácidos graxos de cadeia longa,

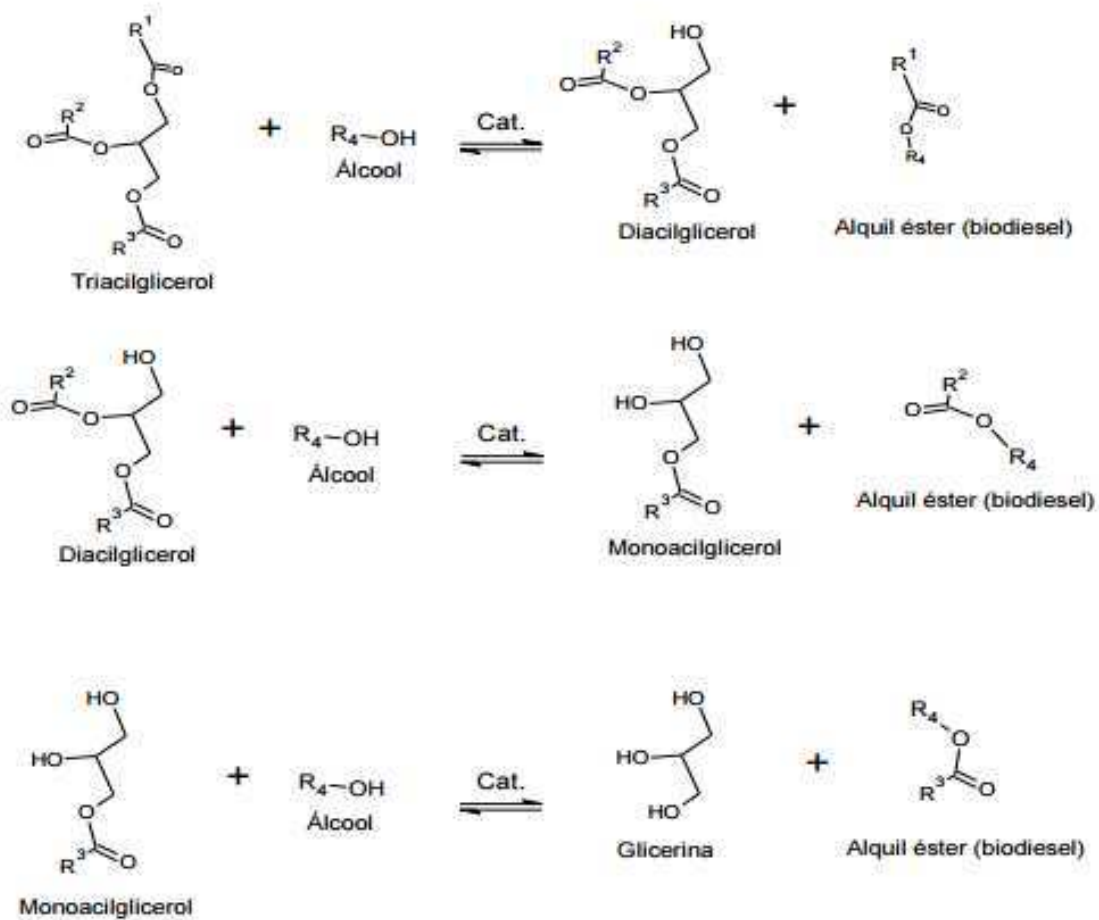
obtidos principalmente pela transesterificação de óleos vegetais e/ou gorduras animais ou pela esterificação de ácidos graxos livres, empregando alcoóis mono-hidroxilados de cadeia curta na presença de um catalisador homogêneo ou heterogêneo, sendo a principal utilização está no uso em motores que funcionam por ignição à compressão (CORDEIRO et al., 2011; KUCEK et al., 2007; SREEPRASANTH et al., 2006; CORDEIRO et al., 2008).

Na literatura são relatados vários métodos que são utilizados na produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras de matéria-prima, destacando pelo menos três processos principais, o craqueamento (pirólise), a esterificação e a transesterificação. A esterificação e a transesterificação ocorrem na presença de catalisadores, geralmente catalisadores homogêneos ou heterogêneos, e a pirólise pode ocorrer na presença ou ausência de catalisadores (KNOTHE et al., 2006; RAMOS et al., 2011).

A reação de transesterificação (Figura 2) é o processo mais utilizado industrialmente, para a produção do biodiesel, este ocorre com a mistura de uma fonte lipídica refinada de baixa acidez ($<2 \text{ mgKOH.g}^{-1}$) com um álcool, geralmente metanol ou etanol, na presença de catalisadores homogêneos ou heterogêneos. Devido à reação ser reversível, um excesso de álcool deve ser colocado a fim de deslocar o equilíbrio para a produção dos produtos, e como produto final um éster alcoólico e o glicerol (NARASIMHARAO et al., 2007).

Esta reação ocorre por uma sequência de etapas consecutivas, compostas por reações reversíveis, onde no processo são formados intermediários como, diacilgliceróis, monoacilgliceróis e éster como produto final. Considerando a reversibilidade da reação, haverá sempre a presença dos triacilglicerídeos que não reagiram, estando presentes no produto final (HELWANI et al., 2009).

Figura 2. Esquema geral da reação de transesterificação.

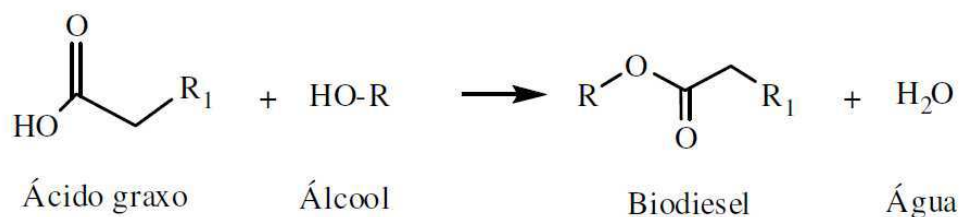


Fonte: Santos, 2012.

A reação de transesterificação é considerada a melhor rota para a produção do biodiesel, principalmente porque as características físico-químicas dos ésteres de ácidos graxos são muito próximas daquelas do diesel.

Outro processo para a formação de ésteres através de ácidos graxos é denominado esterificação, que consiste na obtenção de ésteres a partir da reação entre um ácido graxo e um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), com formação de água como subproduto (Figura 3). A reação de esterificação pode ser catalisada por catalisadores ácidos de Brønsted ou de Lewis, por catalisadores básicos de Lewis. Essa reação de um ácido graxo e um álcool é reversível, havendo a formação de água. A reação inversa é conhecida como hidrólise (SUAREZ et al., 2007).

Figura 3. Esquema geral da reação de esterificação.



Fonte: Santos, 2012.

Uma das principais diferenças entre as reações de esterificação e transesterificação, se encontra na qualidade da matéria prima a ser utilizada. A transesterificação exige uma matéria prima refinada de alto custo, o que encarece o produto final. Por outro lado, a reação de esterificação permite a utilização de uma matéria prima de baixo valor econômico e de elevada acidez, tais como, óleo de fritura e gordura animal (SANTOS; REZENDE, 2012; BORGES; DÍAZ, 2012).

O rendimento em ésteres de ambas as reações depende do tipo de catalisador, razão óleo/álcool, temperatura de reação, tempo de reação e de impurezas presentes no óleo vegetal (LEE et al., 2009; MEHER et al., 2006).

3.4 MECANISMO DE REAÇÃO

A reação de transesterificação ou esterificação são reações que ocorrem com etapas consecutivas. Compreender os mecanismos e a cinética da reação pode contribuir na escolha de um catalisador adequado sob as condições reacionais. A produção de ésteres depende das condições utilizadas, tais como, tipo de catalisador, razão molar óleo/álcool, temperatura de reação, tempo de reação e das impurezas presentes no óleo vegetal (LEE; SAKA, 2010; HELWANI et al., 2009; LEE et al., 2009; MEHER et al., 2006).

Na catálise heterogênea, os catalisadores básicos são os mais usualmente empregados na reação de transesterificação de triglicérides, por sua vez podem

apresentar sítios de Lewis ou de Bronsted. Os catalisadores heterogêneos ácidos possuem algumas limitações reacionais, tais como, taxas de reações lentas e possibilidades de reações secundárias indesejáveis. Para utilizar esses catalisadores na reação de transesterificação são requeridas temperaturas mais elevadas, nesse tipo de catalisador a natureza dos sítios ácidos pode ser de Lewis ou Bronsted (BART et al., 2010).

Estes mecanismos de reação são informações indispensáveis para selecionar materiais catalíticos eficazes para a produção de biodiesel. Os mecanismos de esterificação e transesterificação utilizando catalisadores ácidos ou básicos têm sido discutidos. Os processos podem ocorrer tanto em sítios de Bronsted ou de Lewis (DI SERIO et al., 2008; LEE et al., 2009; SUWANNAKARN et al., 2007; HATTORI et al., 2000; ENDALEW et al., 2011).

Nos catalisadores heterogêneos, o triglicérido é adsorvido sobre a superfície do catalisador por protonação. Este mecanismo pode ser baseado em Bronsted e/ou Lewis. Duas hipóteses têm sido propostas para o mecanismo de sólidos para catalisar reações de transesterificação e/ou esterificação. Podem obedecer o mecanismo de sítio único (Eley-Rideal - ER) ou mecanismos de sítio duplo (Langmuir e Hinshelwood - LH) (SUWANNAKARN et al., 2007; DOSSIN et al., 2006).

No mecanismo de reação de um único sítio, a carboxila dos triglicérides é adsorvida no sítio ativo do catalisador e protonada para em seguida reagir com o álcool. E no mecanismo de sítio duplo os reagentes (triglicérides e álcool) são adsorvidos sobre os sítios ativos do catalisador para que a reação ocorra com as espécies adsorvidas (SUWANNKARN et al., 2007).

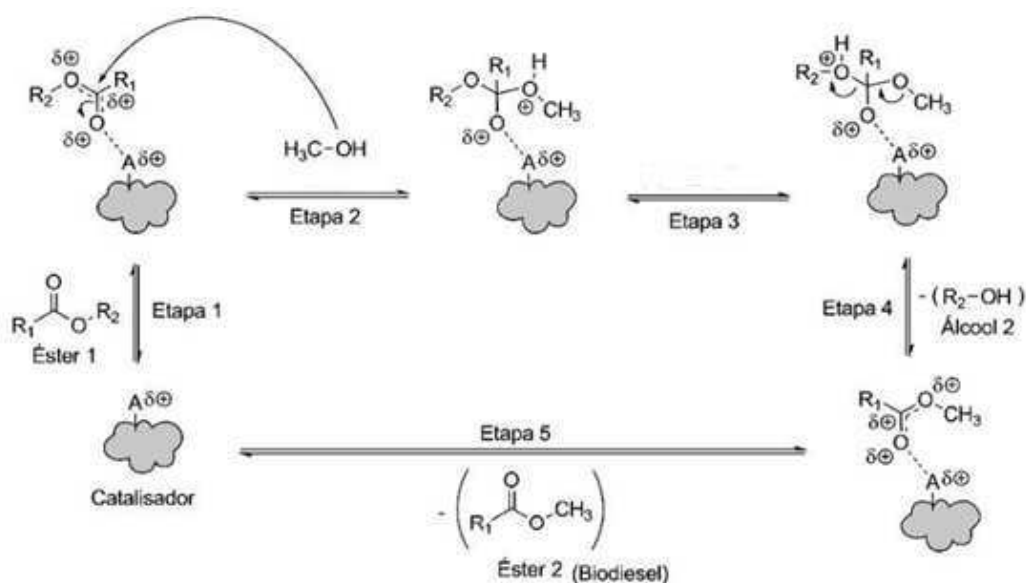
Suwannkarn et al. (2007), sugerem que o tipo de mecanismo de reação depende do álcool utilizado, quando o álcool é composto de muitos átomos de carbono (>6 carbonos) considera-se o mecanismo sítio duplo, porém quando o álcool apresenta pequena quantidade de carbono, como o metanol é apontado como mecanismo de sítio único. Os álcoois de cadeia carbônica pequenas são normalmente utilizados na síntese de biodiesel a partir de óleos vegetais e, por conseguinte, o modelo ER é o modelo provável para o metanol com base transesterificação reação.

O mecanismo da reação de transesterificação na presença de um catalisador heterogêneo ácido ocorre por etapas consecutivas, conforme apresentado na Figura 4.

Na primeira etapa (1), ocorre a adsorção física e química do triglicérides (Éster 1) com os sítios ácidos (A) do catalisador. O átomo de oxigênio da carbonila dos triglicérides reage com o sítio ácido. Essa associação origina um carbono eletrofílico na carboxila dos triglicérides. Na segunda etapa (2) ocorre o ataque do álcool no carbono eletrofílico, que cria um composto intermediário tetraédrico instável.

Nas terceira e quarta etapas (3 e 4) acontece a liberação do grupo glicêmico (Álcool 2) e por fim a separação do éster, seguido da dessorção da molécula formada, acontecendo a regeneração do catalisador. O processo é repetido para cada produção éster (SUWANNKARN et al., 2007; PEREIRA, 2010).

Figura 4. Mecanismo para reação de transesterificação utilizando um catalisador heterogêneo ácido.



A: Sítio ácido na superfície do catalisador.

R1: Grupo alquil do ácido graxo.

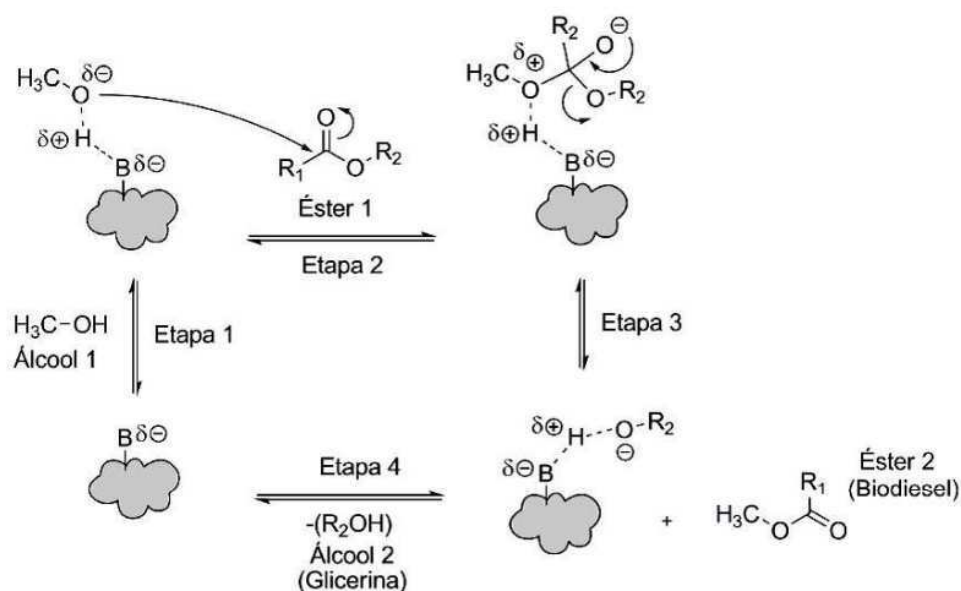
R2: Grupo glicerinico do triglicéride.

Fonte: Sales, 2009; Pereira, 2010.

Para os catalisadores heterogêneos básicos, o mecanismo ocorre de forma similar por etapas consecutivas, conforme Figura 5.

Na etapa (1) ocorre a geração do alcóxido por adsorção do álcool (Álcool 1) no sítio básico (B) do catalisador, na etapa (2) acontece o ataque nucleofílico da carbonila do triglicerídeo (Éster 1), gerando um intermediário tetraédrico instável, na etapa (3) libera o grupo éster, por fim ocorre a liberação do grupo glicêmico e regeneração do catalisador (SUWANNKARN et al., 2007; PEREIRA, 2010).

Figura 5. Mecanismo para reação de transesterificação utilizando um catalisador heterogêneo básico.



B: Sítio ácido na superfície do catalisador.

R1: Grupo alquil do ácido graxo.

R2: Grupo glicérico do triglicerídeo.

Fonte: Sales, 2009; Pereira, 2010.

O desenvolvimento de um catalisador heterogêneo possui um fator importante, o mesmo pode minimizar os custos de separação e purificação do produto, produzindo um combustível economicamente viável e capaz de competir com o comercial à base de petróleo (LOTÉRO et al., 2005).

A investigação sobre o uso de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel tem sido amplamente explorado, buscando a minimização de algumas

limitações, em relação à taxa de reação lenta e possíveis reações paralelas indesejáveis que possam ocorrer, ocasionando em alguns casos a desativação do catalisador.

3.5 VARIÁVEIS QUE INFLUENCIAM NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

A transesterificação de óleos vegetais é uma reação reversível, cuja cinética é regida pelo princípio de Lê Chatelier (RAMOS et al., 2003). Assim, a conversão da reação dependerá do deslocamento do equilíbrio químico no sentido da formação dos produtos, através da otimização de todas as variáveis, como, temperatura, concentração do catalisador, quantidade de reagentes, entre outras, beneficiando a formação de produtos ou a reação inversa dependendo das condições adotadas para a reação (MEHER et al., 2006).

Uma das mais importantes variáveis que afetam a conversão em ésteres dessa reação é a razão molar óleo/álcool, estequiometricamente, três moles de álcool são necessários por mol de triglicérides, mas, na prática, um excesso álcool é utilizado, a fim de deslocar o equilíbrio para uma maior produção de éster. O rendimento é um fator mais importante que afeta a rentabilidade comercial, portanto, é de grande importância alcançar uma transesterificação perto de 100% de conversão. As conversões inferiores a 90% não são de interesse comercial (FREEDMAN et al., 1984; BART et al., 2010).

A razão molar pode interferir na separação do glicerol devido ao aumento da solubilidade. Quando o glicerol permanece em solução, o equilíbrio é deslocado no sentido dos reagentes, diminuindo a conversão em ésteres, por esse motivo é de extrema importância à separação total do glicerol no final da reação (GARCIA, 2006).

Um fator de grande importância é o tipo de álcool a ser utilizado na reação, o etanol e metanol são os mais empregados na transesterificação de óleos e gorduras. O metanol é mais amplamente aplicado na produção de biodiesel em escala comercial e, por ser mais reativo, implica em menor temperatura e tempo de reação. Porém, o etanol, é menos tóxico e é derivado de fonte renovável. A maior desvantagem de utilizar o etanol, está no fato dele promover uma elevada dispersão da glicerina, dificultando a

separação dos produtos no fim da reação (MICIC et al., 2014; KISS et al., 2006). A utilização do metanol apresenta grandes vantagens, embora possua uma elevada toxicidade, pois: (1) permite a separação espontânea do glicerol; (2) o processo empregado é mais simples; (3) o rendimento da reação é muito alto, empregando tanto metóxidos quanto hidróxidos de sódio ou potássio; e (4) apresenta menor teor de umidade comparado ao etanol, evitando a hidrólise do triglicerídeo e a conseqüente formação de sabões (GARCIA, 2006).

A agitação no sistema reacional é outro aspecto importante na obtenção de altas conversões. A agitação promove uma maior interação entre as moléculas do álcool com os triglicerídeos e catalisador ocasionando um maior contato entre as espécies envolvidas na reação, porém, uma agitação muito intensa pode causar a dispersão das gotículas de glicerol no meio reacional, fazendo com que a separação do mesmo seja mais difícil (MARCINIUK, 2007).

Dois fatores (a temperatura e o tempo reacional) podem aumentar essas conversões. A utilização de temperaturas elevadas ($>150^{\circ}\text{C}$) permite conversões superiores ($> 70\%$) em menores tempos, esses parâmetros podem variar em função do tipo de reação utilizada, catalisador e sistema reacional empregado (XIN et al., 2008). Nos processos que utilizam catalisadores heterogêneos existe a necessidade de temperaturas mais altas, idealmente com temperaturas iguais ou superiores a 150°C (SUPPES et al., 2004; SUPPES et al., 2001).

3.6 ARGILAS

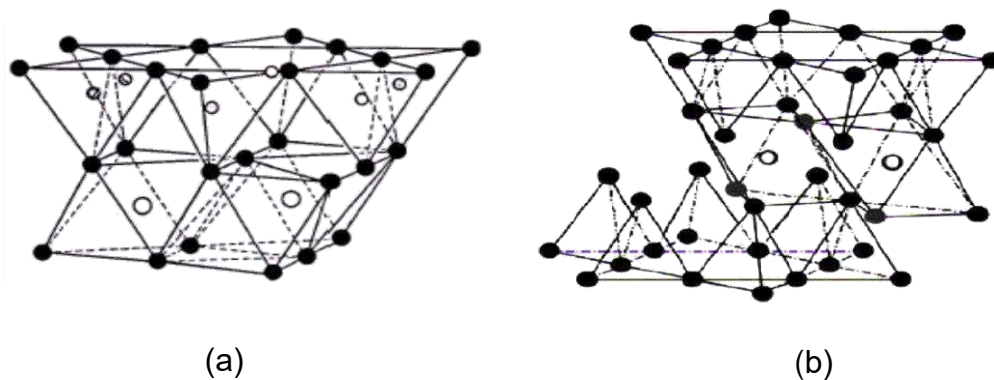
As argilas podem ser definidas como um material terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade. Apresentando em sua composição química silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, podendo apresentar outros tipos substâncias em sua composição, dependendo do tipo de argila e da fonte extraída. São materiais originados, geralmente da deterioração de rochas feldspáticas, em um processo de milhões de anos. De modo geral, o termo argilas refere-se às partículas de solo que possuem diâmetro inferior a $2\ \mu\text{m}$ e das quais podem fazer parte diferentes tipos de argilominerais formados pela

aglomeração de pequenas partículas, constituídas de minerais finamente divididos, tais como: silicatos lamelares de magnésio e de alumínio (filossilicatos), quartzo, feldspato, carbonatos, óxidos metálicos e até mesmo matéria orgânica (SOUZA SANTOS, 1992).

Na composição química de um argilomineral os elementos que aparecem com mais frequência são: oxigênio, silício, alumínio, ferro, magnésio e sódio. As camadas existentes nos argilominerais são constituídas por folhas que estruturalmente são de dois tipos: tetraédricas ou octaédricas (MOORE; REYNOLDS, 1989; LAGALY; BERGAYA, 2006).

Segundo a classificação da Associação Internacional para o Estudo de Argilas (AIPEA), a maioria dos argilominerais presentes na natureza é de estrutura lamelar. Por sua vez, podem ser dois grupos ou famílias: Silicatos cristalinos com estrutura em camadas ou lamelas e silicatos cristalinos com estrutura fibrosa. Os silicatos cristalinos com estrutura lamelar podem ainda ser divididos em: a) camadas 1:1 ou b) 2:1 (Figura 6). Um argilomineral que possui uma estrutura com camadas 1:1 significa que ele possui uma folha tetraédrica (SiO_4) e uma octaédrica $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, e um argilomineral com camada 2:1 possui duas folhas tetraédrica e uma octaédrica (SOUZA SANTOS, 1992 LAGALY; BERGAYA., 2006). O tipo mais comum e abundante de argila é a caulinita, 1:1. Entre as argilas 2:1, encontram-se as montmorilonitas, vermiculitas (VELDE, 1992; MEUNIER, 2005; LAGALY; BERGAYA, 2006).

Figura 6. Estrutura dos argilominerais com camadas (a) 1:1 e (b) 2:1



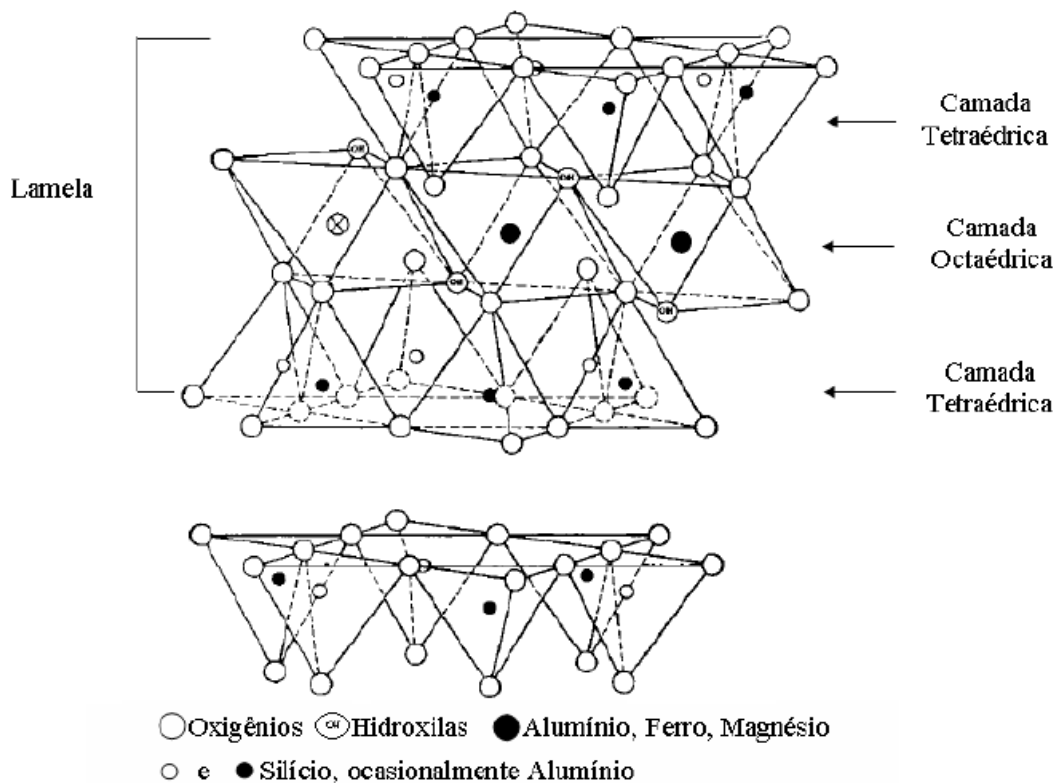
Fonte: Naveau et al., 2009.

As argilas são empregadas numa série de produtos, por possuir propriedades adequadas, pela abundância e por ser de fácil manuseio. Apresentam poder adsorvente, podem ser empregadas como peneiras moleculares, como agentes descorantes e clarificantes de óleos vegetais e minerais, como suportes catalíticos, como agente de filtração, como adsorventes de óleos em água, etc. Entretanto, seu uso na adsorção depende de diversos fatores, tais como pH, tipo e concentração do metal adsorvido, tempo de adsorção, além das características da argila a ser usada (SANTOS et al., 2002).

Os argilominerais do grupo da esmectita (montmorilonita, beidelita, nontronita, volconscoíta, saponita, sauconita, hectorita) possuem em sua constituição duas folhas de silicato tetraédricas, com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns as folhas. As argilas que possuem em sua composição mineralógicas esses argilominerais geralmente, apresentam propriedades plásticas e coloidais, e inúmeras variações em suas propriedades físicas. (SOUZA SANTOS, 1992).

As esmectitas são uma classe de argilominerais com unidade estrutural em lamelas tipo 2:1 (Figura 7) que possuem carga superficial entre 0,2 e 0,6 por fórmula unitária e apresentam inchamento (afastamento das lamelas) quando em presença de água, possuem partículas muito finas, elevada área superficial e alta capacidade de troca catiônica. Neste tipo de estrutura, as folhas de tetraedros de lamelas diferentes encontram-se bem próximas, ficando os átomos de oxigênio em posições opostas, levando a uma fraca ligação entre as camadas. Além disso, existe forte potencial repulsivo na superfície das lamelas resultante do desbalanceamento elétrico gerado por substituições isomórficas compensada pela presença de cátions entre elas (cátions interplanares ou interlamelares). Estes dois fatores contribuem para o aumento da distância entre as camadas quando na presença de água. A esmectita, então, possui uma rede capaz de sofrer expansão, na qual todas as superfícies das camadas estão disponíveis para a hidratação e troca de cátions, sendo esta a sua principal característica (GRIM, 1968; MOORE; REYNOLDS, 1989; SOUZA SANTOS, 1992; LAGALY; BERGAYA., 2006).

Figura 7. Esquema da estrutura da esmectita.



Fonte: Naveau et al., 2009.

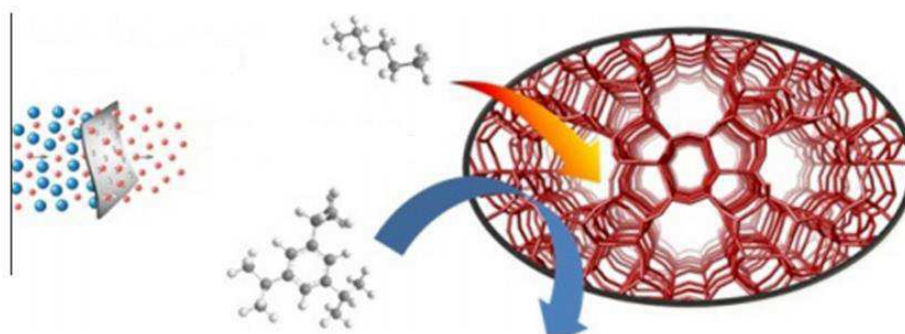
As argilas esmectíticas apresentam atualmente uso crescente em inúmeras aplicações, como: preparação de fertilizantes, desenvolvimento de catalisadores para reações químicas, agentes descorantes e clarificantes de óleos e gorduras, tintas, agentes de filtração, cargas para polímeros e elastômeros, papel, adsorventes, etc. (PAIVA et al. 2008).

As esmectitas são caracterizadas pela reflexão do plano basal d_{001} a 1,4 nm que pode variar com a umidade, exposições a certas moléculas orgânicas, tratamento com temperaturas e troca de cátions. Essas argilas quando aquecidas a temperaturas iguais ou superior a 400 °C, o pico com reflexão d_{001} se contrai para 1,0 nm com a diminuição aparente da intensidade do pico, este fato está relacionado a quantidade de moléculas de água adsorvidas e com a capacidade de troca catiônica (SCHULTZ, 1969; WILSON, 1987).

3.7 ZEÓLITAS

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura porosa bem definida com tamanhos dos poros de dimensões moleculares no intervalo 0,3 - 2 nm, classificados segundo a IUPAC como sólidos microporosos, geralmente contendo metais alcalinos ou alcalinos terrosos como íons de compressão estrutural. Estruturalmente, estes materiais são formados por uma rede tridimensional de tetraedros interligados, contendo canais e cavidades de dimensões moleculares que têm a capacidade de absorver moléculas que se encaixam às suas dimensões e, preferencialmente, excluir maiores, conforme apresentado na Figura 8 (KULPRATHIPANJA, 2010; ANBIA, 2013; GRECCO et al., 2013, MANSIR et al., 2016).

Figura 8. Exemplo típico de seletividade nas zeólitas.



Fonte: Mansir et al., 2016.

Os tetraedros são constituídos por unidades do tipo $[\text{SiO}_4]$ ou $[\text{AlO}_4]^-$ que se ligam entre si, através do compartilhamento de átomos de oxigênio para formar as unidades secundárias de construção. A diversidade e a complexidade dos materiais zeolíticos se devem às diferentes maneiras pelas quais essas unidades secundárias de construção podem se ligar para formar uma estrutura tridimensional (YANG, 2003).

As zeólitas podem ser classificadas segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), utilizando um código de três letras baseado somente na estrutura, independente da composição química, como por exemplo: MOR – Mordenita, BEA - zeólita Beta, FAU – Faujasita T. Onde, também podem classificar-se de acordo

com o número de átomos dos anéis que formam as cavidades da zeólita, formando assim os microporos das zeólitas que se classificam como: poros pequenos ($< 4 \text{ \AA}$), médios ($4 - 6 \text{ \AA}$), grandes ($6 - 8 \text{ \AA}$), ou supergrandes ($> 8 \text{ \AA}$) (MELO et al., 2012), conforme pode ser observado na Tabela 2. Peneiras moleculares com poros maiores que 20 \AA , com paredes amorfas, são classificadas como mesoporosas (MEIER; OLSON, 1992).

Tabela 2. Classificação de materiais porosos.

Classificação	Diametro de poros
Microporosos	$DP \leq 2 \text{ nm}$
Mesoporosos	$2 \text{ nm} < DP \leq 50 \text{ nm}$
Macroporosos	$DP > 50 \text{ nm}$

Fonte: IUPAC, 1972

As zeólitas são geralmente preparadas por métodos de tratamento hidrotérmicos, em condições adequadas, tais como: temperatura, tempo de síntese, tipo de agente mineralizante, fontes de silício e alumínio, agentes direcionadores de estrutura e temperatura de calcinação (MOHAMED et al., 2005; LIU et al., 2014).

Esses materiais apresentam alto desempenho como catalisadores importantes em processos nas indústrias de refino de petróleo, química e petroquímica, assim como no controle ambiental. Esse grande número de aplicações está diretamente relacionado às propriedades físicas e químicas desses materiais, que podem ser controladas durante a sua preparação, visando uma aplicação específica.

Além de possuir uma rede de sistema de microporos, as zeólitas apresentam propriedades bem particulares, que as diferenciam de outros materiais, tais como acidez ou basicidade superficial e capacidade de troca iônica. A acidez é outra propriedade importante das zeólitas, estas por sua vez possuem sítios ácidos de Lewis, e também quando preparadas na forma ácida sítios de Bronsted e a capacidade de troca iônica, na qual os cátions são movidos para fora enquanto outro novo ocupará o

lugar de compensação de carga (GUISNET; RIBEIRO, 2004; LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

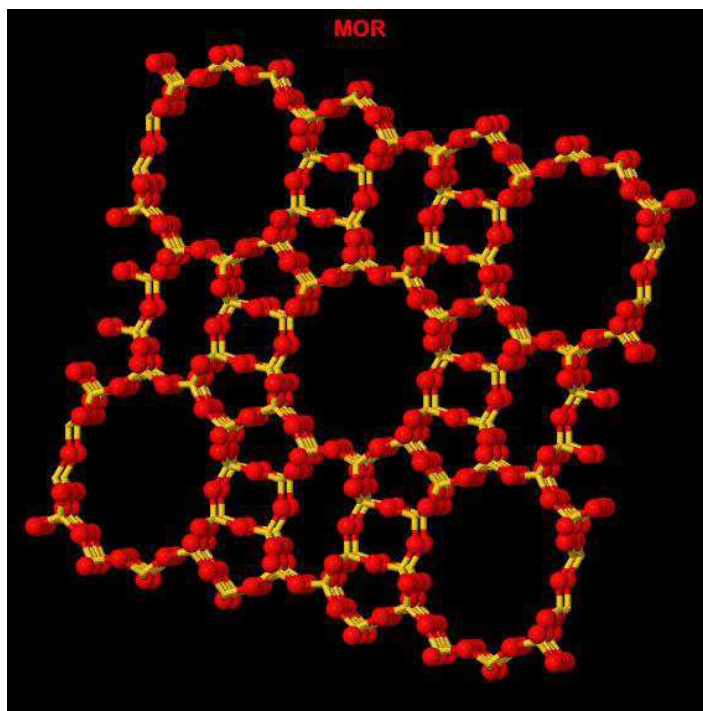
Entretanto, apesar dessas propriedades, a presença de microporos nas zeólitas impõe limitações à difusão de reagentes ou produtos de cadeias extensas. Embora essa limitação seja benéfica, em alguns casos, para controlar a seletividade a um determinado produto da reação catalítica, a difusividade relativamente baixa de moléculas volumosas, nos microporos da zeólita, limita a taxa de reação, devido ao transporte mais lento dos reagentes e produtos, ocasionando um maior tempo de residência e, como consequência, favorecendo a ocorrência de reações indesejáveis. Em processos que envolvem hidrocarbonetos, essa limitação contribui para a formação de coque, provocando a desativação da zeólita e obstrução dos canais ou envenenamento dos sítios ativos presentes na estrutura zeolítica (CORMA, 1997; CORMA, 1995).

3.7.1 Zeólita Mordenita

A Mordenita é uma zeólita com uma composição de $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, possui estrutura da cela unitária ortorrômbica (Figura 9) apresentando as seguintes dimensões: $a = 18,1 \text{ \AA}$, $b = 20,5 \text{ \AA}$ e $c = 7,5 \text{ \AA}$, apresenta estrutura de poros bidimensional e o seu sistema de poros consiste em dois canais interconectados: um canal elíptico paralelo ao eixo c (medindo $6,5 \times 7,0 \text{ \AA}$) e outro canal paralelo ao eixo b (medindo $2,6 \times 5,7 \text{ \AA}$). Uma vez que este último é tão pequeno para ser acessado pelas moléculas, a Mordenita é considerada como uma zeólita unidimensional e é um dos tipos de zeólita com aplicações industriais em estudos de adsorção e catálise (LU et al., 2005; HINCAPIE et al., 2004; BAJPAI, 1986).

A estrutura de poros unidimensional impede o trânsito de moléculas volumosas ou que uma molécula ultrapasse outra nos canais. Dessa forma, a zeólita mordenita proporciona a difusão de moléculas maiores apenas unidimensionalmente, o que representa uma desvantagem em termos catalíticos uma vez que ela pode ser mais facilmente desativada (NIWA et al., 2010; GIANETTO, 1990).

Figura 9. Estrutura de canais da zeólita mordenita.



Fonte: IZA, 2016.

Devido a sua alta estabilidade térmica e elevada acidez, a zeólita mordenita tem importância industrial no refino e petroquímica em processos catalíticos, podendo ser utilizada como adsorvente na separação de gases ou misturas líquidas, bem como, catalisador nos processos de hidrocraqueamento, hidroisomerização, alquilação, reforma catalítica, desparafinação e síntese de dimetilaminas. A elevada acidez combinada a estabilidade térmica e química caracteriza este material como um suporte interessante para catalisadores. Além disso, possui aplicação na preparação de materiais semicondutores e sensores químicos (CYSNEIROS et al., 2015).

Na literatura trabalhos (ALY et al., 2012; HINCAPIE et al., 2004; MOHAMED et al., 2005) descrevem processos de síntese da zeólita mordenita na ausência ou na presença de direcionadores orgânicos como agentes de estrutura, afim de preparar materiais com diâmetros de poros específicos destinadas a reações catalíticas específicas.

3.8 CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA A OBTENÇÃO DE BIODIESEL

Os catalisadores homogêneos são convencionalmente utilizados para a produção de biodiesel. Infelizmente esses catalisadores são associados com problemas que possam aumentar o custo de produção devido à grande dificuldade de separação e a geração de uma elevada efluente de águas residuais. Por sua vez, os catalisadores heterogêneos inorgânicos são potencialmente de baixo custo e podem resolver muitos dos problemas encontrados nos catalisadores homogêneos (ENDALEW et al., 2011; YAN et al., 2010; YAN et al., 2009).

Como catalisadores heterogêneos, muitos óxidos metálicos, incluindo os óxidos dos metais alcalinos e alcalinos terrosos e óxidos dos metais de transição, podem ser aplicados na obtenção de biodiesel, pois estes óxidos podem apresentar sítios ativos de Lewis ou Bronsted. As zeolitas, argilas, resinas básicas e ácidas, etc. podem apresentar esses sítios (ZABETI et al., 2009; HATTORI, 2004; YAN et al., 2010).

As principais vantagens de utilizar catalisador heterogêneos são (JIPUTTI et al., 2006; SUAREZ et al., 2007):

- (1) Insensíveis aos teores de ácidos graxos livres.
- (2) Podem ser utilizados em reações de esterificação e transesterificação separadas e/ou simultaneamente.
- (3) Eliminar a etapa de lavagem do biodiesel.
- (4) Fácil separação do catalisador a partir do meio de reação, resultando em menor nível de contaminação do produto.
- (5) Regeneração fácil e reciclagem de catalisador.
- (6) Reduzem problemas de corrosão, mesmo com a presença de espécies de ácido.

As argilas podem apresentar em suas propriedades a acidez de Bronsted e Lewis dependendo da eletronegatividade dos cátions interlamelares trocáveis ligados à estrutura dos aluminossilicatos. Tipicamente, a acidez do catalisador é atribuída a maior densidade de cátions presentes dentro dos sítios eletronegativos do catalisador (SHELDON; BEKUKUN, 2001; VALKEMBERG; HOLDERICH, 2002).

Nos óxidos de metais os sítios ativos de Bronsted e Lewis fornecem sítios catalíticos necessários para metanólise durante a transesterificação. Esses sítios surgem a partir do rompimento da ligação M-O criando excesso de cargas, gerando uma superfície iônica com elevada densidade eletrônica (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDIET, 2003). Para os óxidos ou metais de transição quando se apresentam no estado de oxidação mais baixo, possuem maior reatividade (SCHMAL, 2011).

Di Serio et al. (2008) relata que os catalisadores heterogêneos ácidos e básicos podem possuir sítios ativos de Lewis ou Bronsted, embora em muitos casos os dois tipos de sítios possam estar presentes, o que dificulta avaliar a relativa importância destes.

Rodrigues et al. (2015), utilizou 5% (m/m) de molibdênio e níquel, impregnados na peneira molecular SBA-15, e avaliaram sua aplicação na síntese de biodiesel. Os catalisadores foram testados em um sistema constituído por um reator descontínuo de politetrafluoroetileno revestido com uma peça de aço inoxidável com agitação de 600 rpm. As reações foram conduzidas a 200°C durante 4 horas, utilizando uma razão molar de óleo de soja/ etanol de 1/12, e 5% de catalisador com base na massa de óleo usado. Os resultados de teor de éster não foram satisfatórios para o teste com SBA-15 (sílica pura). A conversão de ésteres obtidos foi de 5%, o que pode ser devido à formação de grupos silanol (Si-OH) na superfície da sílica. Nos catalisadores Mo/SBA15 e Ni/SBA-15 alcançaram conversões de 96,57% e 84,67%, respectivamente.

SHU et al., (2007) testaram a zeólita beta impregnada com Lantânio (La/beta) como um catalisador ácido sólido para a metanólise do óleo de soja. A zeólita Beta tem um elevado teor de sílica, contendo uma intersecção estrutura tridimensional de 12 canais, devido a esta estrutura de canal relativamente volumosa, é possível realizar numerosas reações de forma eficaz. O catalisador La/zeólita Beta foi preparado por um método de troca iônica com a suspensão de zeólita Beta em nitrato de lantânio $\text{La}(\text{NO}_3)_2$ solução aquosa sob agitação vigorosa à temperatura ambiente durante 3 h e secou-se a 100°C durante 24 h e finalmente calcinado a 250° C durante 4 h. Observou-se a conversão de triglicérides de 48,9%.

Lima et al. (2014), utilizaram a peneira molecular SBA-15 e argila verde dura contendo Co, como catalisadores na obtenção do biodiesel a partir do óleo de soja utilizando reator com agitação (600 rpm) à 200 °C com 1 hora de reação. A deposição do cobalto sobre o suporte SBA-15 e argila verde dura (VD) foi realizada por impregnação úmida. Após as sínteses, o biodiesel foi submetido à caracterização de viscosidade cinemática. Os catalisadores com cobalto apresentaram maior atividade na obtenção do biodiesel.

Eduardo et al., (2015), avaliaram catalisadores a base de níquel e cobalto suportados em SBA-15 na proporção de 5% de metal na transesterificação do óleo de soja conduzida em reator batelada a 600 RPM, 200 °C, durante 4 horas. A deposição do níquel sobre suporte foi realizada por dispersão física e o cobalto por impregnação úmida. O biodiesel foi caracterizado em relação à viscosidade cinemática, e conversão a ésteres por cromatografia gasosa. Os resultados de viscosidade (5,69 mm² /s com níquel e 5,35 mm² /s com Cobalto) estão dentro dos padrões especificados pela ANP e a conversão a ésteres foi mais eficiente utilizando o catalisador de Cobalto (85%) quando comparado com o catalisador de níquel (82%).

Jacobson et al. (2008) realizaram estudos detalhados com catalisadores de molibdênio suportado em sílica, pela rota metílica de óleo de fritura, utilizando teor de metal de 5 e 10% em massa. De acordo com estes autores a reação foi realizada a 200°C, razão molar de 1:6, 3% de catalisador e 10 horas de reação, os resultados obtidos mostram conversões em torno de 79% para o catalisador impregnado com 5% de molibdênio e 60% de conversão para o catalisador impregnado com 10% de molibdênio. Os autores atribuíram o elevado percentual de conversão, principalmente a presença de fortes sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, além disso, a elevada área superficial e diâmetro de poro também contribuíram para tal resultado.

Silva et al., (2015), avaliaram o desempenho dos metais Níquel e Molibdênio impregnados na zeólita Mordenita na transesterificação metílica do óleo de soja, os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação. A reação foi conduzida a temperatura de 200 °C, com razão molar óleo/álcool de 1:12, com 5% de catalisador e 2 horas de reação. Nos resultados encontrados, conclui-se que o catalisador preparado

com molibdênio obteve maior atividade, conseqüentemente, maior conversão com valor de 76 %.

Soetaredjo (2011), avaliou o potencial da bentonita impregnada com KOH como um catalisador para a produção de biodiesel. Uma série de catalisadores foram preparados por impregnação de bentonita com hidróxido de potássio, utilizando diferentes razões (1:20, 1:10, 1:05, 1:04, 1:03, e 1:02). O maior rendimento de biodiesel obtido foi com o catalisador KOH/bentonita apresentando 90,70%. Esse rendimento foi obtido em KOH/bentonita 1:04, com tempo de reação de 3 h, 3% de catalisador com metanol a proporção de óleo de 1:6 e a temperatura da reação a 60 °C.

3.9 MOLIBDÊNIO

O Molibdênio (Mo) é um metal do grupo (d) da tabela periódica. Ocupando uma posição especial no campo da ciência dos materiais devido às suas excelentes propriedades mecânicas, térmicas e elétricas. (WANG et al., 2013; MANUKYAN et al., 2011; ZENG et al., 2010).

Na forma de óxido o trióxido de molibdênio (MoO_3) é um dos mais importantes óxidos de metais de transição. Devido ao sua imensa aplicação na indústria química, associada com múltiplos estados de valência, e a sua elevada estabilidade térmica e química. O MoO_3 tem muitas aplicações avançadas em catalisadores, sensores, materiais fotossensíveis, dispositivos eletroquímicos, entre outras, etc (CHIANG et al., 2014).

O molibdênio tem sido estudado como um catalisador heterogêneo para a metanólise de diferentes tipos de fontes renováveis de lipídios derivadas de óleo de soja. O molibdênio (VI) apresenta elevada acidez de Lewis e quando em contato com álcool produz uma espécie transitória que tem caráter de alto poder nucleofílico (NAKAGAKI et al., 2008).

Segundo estudos realizados por Umbarkar et al.(2006), a adição de molibdênio na estrutura de SiO_2 ou Al_2O_3 promove o aumento da quantidade de sítios ácidos de Lewis e Brønsted, e tal característica, teoricamente, permite o uso deste na obtenção de biodiesel.

Os catalisadores baseados em compostos de molibdênio apresentam alta eficiência e elevada seletividade. No entanto, a aplicação e estudo mais detalhado este tipo de catalisador não foi amplamente investigado na literatura para a transesterificação de óleos vegetais. NAKAGAKI et al., (2008) desenvolveu uma patente baseada na utilização de anidro molibdato de sódio (Na_2MoO_4) para a metanólise de diferentes tipos de fontes lipídicas renováveis.

Leite et al. (2010) utilizaram um sistema reacional estático na reação de esterificação do óleo de soja durante 2 horas a uma temperatura de 160°C , razão molar óleo/álcool de 1:9, utilizando 2% de catalisador de SAPO-5 impregnado com 8% de trióxido de molibdênio (MoO_3 -SAPO-5), obtendo 59% de conversão.

3.10 TÉCNICAS DE INTERAÇÃO METAL/SUPORTE

A interação suporte/fase ativa pode proporcionar maior área superficial específica através da existência de poros que onde o componente ativo pode ser incorporado. Os componentes ativos são os principais responsáveis pela produção dos produtos químicos da reação. A escolha do suporte depende da natureza da aplicação e condições de reação, podendo ser inerte ou parcialmente ativo, mais com propriedades definidas e que seja estruturado (BECK et al., 2004, MOULIJN et al., 1993; SCHMAL, 2011).

Com base em estudos reportados na literatura, algumas propriedades dos suportes para catalisadores são de extrema importância:

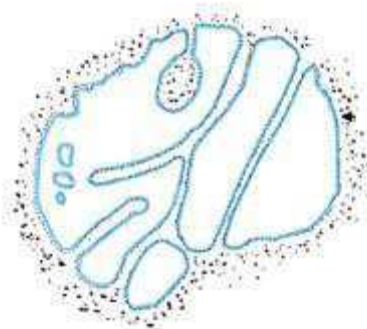
- Inércia, é recomendável que os suportes não possuam atividade catalítica, afim de evitar o aparecimento de reações paralelas indesejadas (PEREGO; VILLA, 1997).
- Estabilidade em reações de alta temperatura e condições de regeneração (CHUAH et al., 2000).
- Possuir um sistema de poros organizados, com elevada porosidade, tamanho médio do poro e uma excelente distribuição de tamanho de poro. O componente metálico ativo é normalmente depositado sobre a superfície de um suporte

poroso ou não poroso, conforme mostrado na Figura 10. (ROUQUEROL et al., 1994; BOURIKAS et al., 2006).

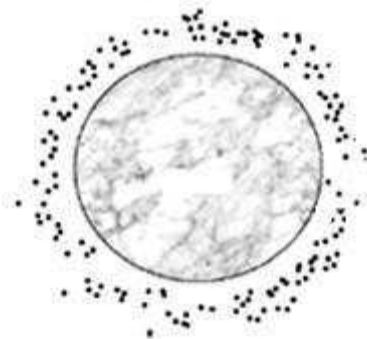
- O tamanho, a atividade do catalisador está relacionada ao tamanho de partícula. As partículas com tamanhos menores podem apresentar maior taxa de reação, ou conseqüentemente, elevadas conversões para um determinado volume da massa de reação, devido ao aumento da superfície externa de contato (MCCARTY et al., 1983).
- Os materiais do suporte deverão ter uma área superficial elevada, excelente resistência mecânica, para permitir a dispersão do metal, e, portanto, prolongar a vida útil do catalisador (MCCARTY et al., 1983).
- Baixo custo.

Figura 10. Representação esquemática de partículas de catalisadores poroso e não poroso.

(a) Suporte poroso



(b) Suporte não poroso



Fonte: Islam et al., 2011.

Os processos catalíticos mais eficientes exigem melhorias da atividade e seletividade do catalisador. Os materiais porosos podem oferecer várias vantagens no processo de impregnação, por possuírem área superficial específica elevada. A característica mesoporosa desses materiais permite o acesso de moléculas de diâmetro cinético elevado (triglicérides) proporcionando o acesso aos sítios ativos que resultam no aumento substancial atividade catalítica (ISLAM et al., 2011).

GRANADOS et al., (2007) sugeriram que a molécula de triglicérido pode ser difundida em um catalisador com poros de diâmetro superior a 5 nm. Em catalisadores com diâmetro inferior a 5 nm, a atividade catalítica pode ser reduzida pela dificuldade do acesso aos sítios ativos do catalisador.

Os métodos mais frequentemente usados na deposição do componente ativo sobre a superfície de um suporte são a impregnação por troca iônica, impregnação úmida, dispersão física, deposição-precipitação, co-precipitação, entre outros (MOULIJN et al., 1993; SCHMAL, 2011; BECK et al., 2004).

A **co-precipitação** é uma técnica muito empregada, onde ocorre à precipitação do suporte e do catalisador ao mesmo tempo, e por esse processo, geralmente, o produto calcinado apresenta uma composição mista em sua constituição (SREE et al., 2009).

Na **impregnação “úmida”**, um excesso de solução é utilizado para atingir a adsorção completa do agente impregnante, mantém-se a solução em contato com o suporte, com um volume determinado, e que depois de certo tempo, o sólido é separado e o excesso de solvente é removido mediante secagem. Na impregnação por **“umidade incipiente”**, o volume da solução de concentração apropriada deve ser igual ou menor do que o volume do poro do suporte (CAMPANATI et al., 2003).

A impregnação por via úmida é simples, econômica (especialmente quando se utiliza soluções de componentes ativos) e capaz de proporcionar reprodutibilidade da incorporação do metal, que é, entretanto, limitado pela solubilidade do metal precursor, esse tipo de impregnação pode ser realizada com adição de temperatura buscando a melhoria da dispersão do metal no suporte. Catalisadores impregnados são mais econômicos do que os precipitados, devido eles requererem menores quantidades do

componente ativo. A desvantagem da impregnação encontra-se em uma quantidade limitada de material que pode ser incorporado em um suporte (CAMPANATI et al., 2003; PINNA, 1998).

Após a impregnação, o material é submetido ao processo de secagem, de forma a eliminar o solvente (normalmente água) dos poros de um sólido. Em seguida, é realizado o processo de calcinação que consiste num tratamento térmico posterior à secagem, em uma atmosfera oxidante a uma temperatura levemente superior a temperatura operacional do catalisador. A calcinação decompõe o complexo metálico precursor com a formação de óxido metálico ancorado a superfície do suporte, e a remoção de eventuais produtos gasosos (normalmente vapor de água) e alguns cátions ou ânions que tenham sido previamente introduzidos (PINNA, 1998).

4 MATERIAIS E METÓDOS

A preparação dos catalisadores e os testes reacionais do presente trabalho foram realizados no Laboratório de Desenvolvimentos de Novos Materiais (LABNOV), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química, localizado no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande. Neste capítulo estão apresentados os materiais e métodos utilizados para preparação dos catalisadores, caracterizações estruturais, químicas e morfológicas, condições reacionais para a reação de transesterificação e caracterização dos produtos obtidos.

4.1 MATERIAIS

Para preparação dos catalisadores e realização dos testes catalíticos foram utilizados os seguintes reagentes:

- Argila esmectítica verde dura
- Zeólita mordenita
 - ✓ Hidróxido de sódio (NaOH);
 - ✓ Aluminato de sódio (Na_2AlO_4);
 - ✓ Sílica em pó (380);
 - ✓ Água deionizada;
- Heptamolibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$)
- Cloreto de amônio
- Óleo de soja (Soya)
- Álcool metílico (99,0%)
- Água deionizada

4.2 ARGILA

A argila adotada para aplicação como catalisador nesta pesquisa possui a nomenclatura comercial denominada Argila Verde Dura (VD), apresentada na Figura

11, classificada como argila esmectita, extraída no município de Boa Vista – PB, cedida ao Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais pela empresa BENTONISA.

Figura 11. Argila esmectítica verde dura.



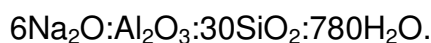
Fonte: Própria, 2016.

A escolha para utilização da argila esmectica verde dura como cataisador na reação de transesterificação do óleo de soja, foi baseada na sua abundância na natureza, escassez na literatura por trabalhos que envolvem esse tipo de argila nesta reação, apresentar baixo custo e possuir propriedades adequadas para aplicação nessa pesquisa.

4.3 SÍNTESE DA ZEÓLITA MORDENITA

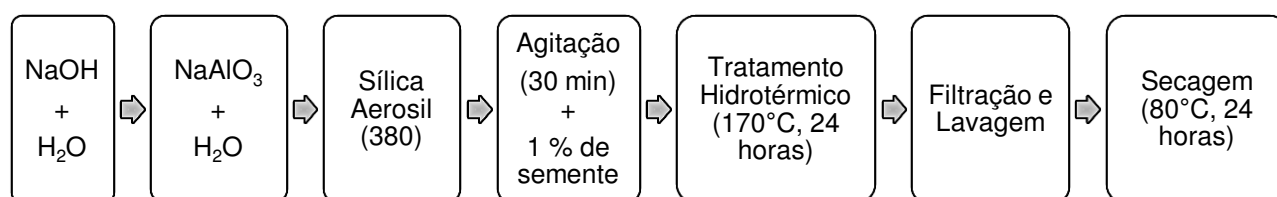
A zeólita Mordenita foi sintetizada hidrotérmicamente de acordo com a metodologia proposta por Kim e Ahn (1991).

A composição da mistura reacional foi:



Para preparação da zeólita Mordenita, primeiramente foi dissolvido o hidróxido de sódio em água deionizada, em seguida foi acrescentado o aluminato de sódio dissolvido em água deionizada à solução inicial, à temperatura ambiente. A esta mistura foi adicionado à sílica Aerosil 380, seguida da adição de (1%) de sementes da zeólita Mordenita. A mistura reacional foi levada a agitação mecânica em seguida, foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável e levada para a estufa, onde permaneceu por 24 horas a uma temperatura de 170°C (tratamento hidrotérmico). Depois de decorrido este tempo, os sólidos foram recuperados por filtração, lavado e seco a 80 °C por um período de 24 horas, conforme diagrama esquemático apresentado na Figura 12.

Figura 12. Diagrama esquemático para preparação da zeólita mordenita sódica.



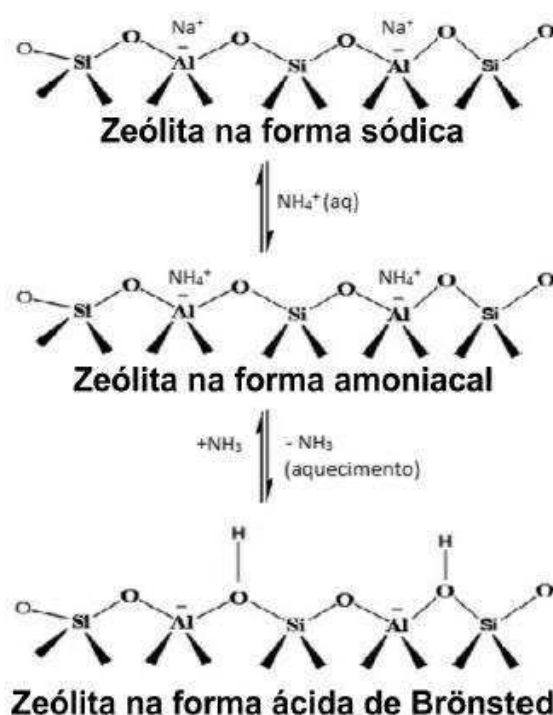
4.4 TROCA IÔNICA

A troca iônica na zeólita (Mordenita) foi realizada segundo metodologia adaptada descrita por Silva (2004) com cloreto de amônio 1 molar, a razão zeólita/NH₄Cl (99%, Synth) adotada para a realização foi equivalente à 1g/50 mL, conforme diagrama apresentado na Figura 14.

Primeiramente cerca de 5 g de zeólita mordenita sódica foi adicionada em um erlenmeyer de 500 mL, em seguida adicionou-se 250 mL da solução de cloreto de amônio, elevou-se a temperatura a 80°C, mantendo o sistema em agitação magnética constante por 2 horas. Depois de decorrido esse tempo, a amostra foi submetida à filtração a vácuo e lavagem do sólido com cerca de 1L de água destilada para remoção dos íons (NH⁴⁺) não trocados e os íons cloreto (Cl⁻), durante o procedimento de lavagem foi realizado o teste de verificação de cloretos na água de lavagem com a adição de gotas de AgNO₃ (0,1 g/L).

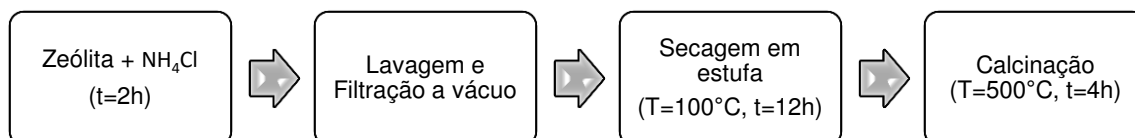
Os sólidos resultantes na forma amoniacal foram secos em estufas a 100 °C por 12 horas. Em seguida, convertidos para a forma ácida mediante a decomposição do cátion amônio por calcinação (Figura 13), com aquecimento da temperatura ambiente até 500 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, após atingir 500 °C mantém-se o sistema nestas condições por 4 horas.

Figura 13. Reações químicas envolvidas na geração de sítios ácidos de Brønsted.



Fonte: Grecco et al., 2013.

Figura 14. Diagrama esquemático para a troca iônica.



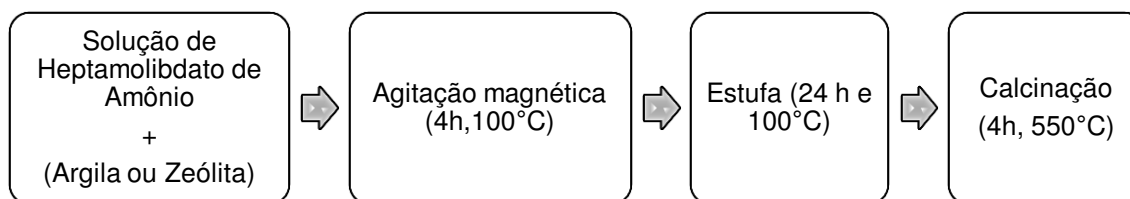
Nessa pesquisa a escolha de utilizar a zeólita mordenita como catalisador na reação de transesterificação nas formas sódica e ácida, foi baseada nas suas propriedades físicas, químicas e estruturais que a torna uma zeólita que pode ser aplicada nesse tipo de reação.

4.5 IMPREGNAÇÃO DE TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO (MoO_3)

Para o preparo dos catalisadores foi adotada a metodologia de impregnação úmida, utilizando uma solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ do sal heptamolibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) para garantir a presença de 8% de óxido de Molibdenio no suporte (RODRIGUES, 2011; RODRIGUES et al., 2015; VELEBNÁ et al., 2015).

Para tal finalidade 10,0 g (argila ou zeólita) foram colocados em contato com um volume necessário da solução do sal, utilizando temperatura de 100°C , sob agitação magnética contínua durante 4 horas, em seguida, o material obtido foi submetido à secagem em estufa com temperatura de 100°C durante 24 horas. Após esse período o sólido foi submetido à calcinação em forno mufla, com uma rampa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ até atingir a temperatura de 550°C permanecendo nessa temperatura por 4 horas, conforme diagrama esquemático apresentado na Figura 15.

Figura 15. Diagrama esquemático do processo de impregnação.



A impregnação por via úmida com excesso de solução foi a metodologia adotada neste trabalho para preparação dos catalisadores, baseados em estudos realizados por Velbná et al., (2015), que mostrou uma elevada dispersão de molibdênio contribuindo para aumentar o número de sítios ativos.

Após o cumprimento de todas as etapas de síntese e preparação, foram obtidos 6 (seis) materiais que foram aplicados como catalisadores na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol para produção de ésteres metílicos (Biodiesel). Os catalisadores preparados estão descritos na Tabela 3 com as suas respectivas nomenclaturas.

Tabela 3. Catalisadores preparados.

Catalisador	Código
Argila Verde Dura	VD
Argila Verde Dura impregnada com MoO ₃	MoO ₃ /VD
Mordenita sódica	NaMOR
Mordenita sódica impregnada com MoO ₃	MoO ₃ /NaMOR
Mordenita ácida	HMOR
Mordenita ácida impregnada com MoO ₃	MoO ₃ /HMOR

4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.6.1 Difração de Raios X (DRX)

Neste trabalho foi utilizado o método de varredura que consiste na incidência dos raios X sobre a amostra em forma de pó, compactada sobre um suporte. O aparelho utilizado é da marca Shimadzu XRD-6000 com radiação CuK α , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2 θ e tempo por passo de 1,000 s, com velocidade de varredura de 2 $^{\circ}$ (2 θ)/min, com ângulo 2 θ percorrido de 2 a 50 $^{\circ}$, pertencente ao Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais - LABNOV da Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

O método DRX consiste de um registro da intensidade de raios difratados versus o dobro do ângulo de difração (2 θ). Como o comprimento de onda λ da radiação-X é

conhecido, é possível, por meio da Lei de Bragg, determinar os valores dos planos cristalinos com distância d , de acordo com a equação de Bragg (Equação 1).

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin\theta \quad (1)$$

Onde:

n : ordem de reflexão;

λ : comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada;

$d_{(hkl)}$: distância entre os planos;

θ : ângulo de Bragg do plano cristalino.

A principal aplicação da difração de raios X refere-se à identificação de compostos cristalinos, sejam eles inorgânicos ou orgânicos. Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades dos átomos (elétrons) ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina, da mesma forma que o padrão difratométrico por ela gerado.

4.6.2 Análise química por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED)

A análise química a partir do FRX-ED permite identificar e quantificar a composição química global de um sólido. A amostra a ser analisada deve ser homogênea, peneirada a malha ABNT N° 200 (abertura de 0,075 mm). O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva - EDX-720 Shimadzu. Os elementos com número atômico abaixo de 11 (Na) não podem ser detectados por limitação do método. Essa análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM/UFMG).

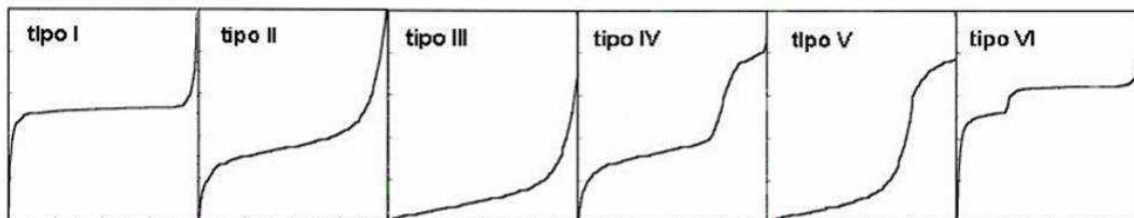
4.6.3 Adsorção Física de Nitrogênio (N₂)

As análises das características texturais dos catalisadores, foram determinadas mediante a adsorção física de N₂ a 77 K, usando os métodos de BET e T-Plot. O equipamento utilizado foi um aparelho de área superficial ASAP 2020, da Micromeritics,

operando numa faixa de pressão relativa (P/P_0) de 0,02 a 1,0. Os Ensaio foram realizados no Laboratório de Desenvolvimentos de Novos Materiais (LABNOV), da Universidade Federal de Campina Grande.

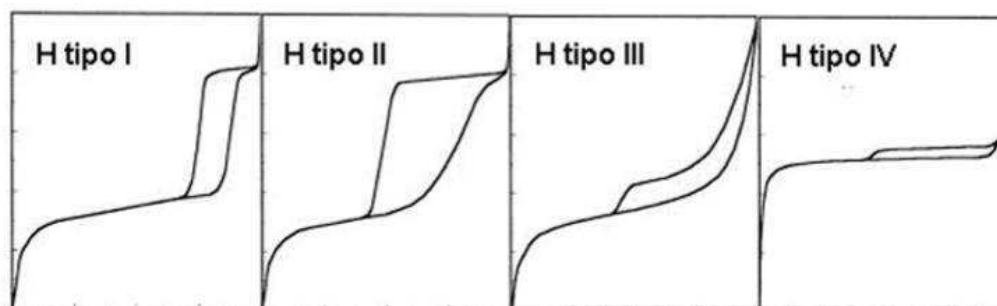
A IUPAC teve como base para determinar as isotermas à análise de inúmeros experimentos, e a grande maioria dos sólidos obedece a um dos seis tipos de isotermas de adsorção existentes, conforme apresentadas na Figura 16. Para a IUPAC as histereses, fenômeno onde a evaporação do gás condensado nos poros mais finos não ocorre tão facilmente como a sua condensação, onde são classificadas em quatro tipos (Figura 17). As histereses do tipo I e II são características de materiais com sistemas de poros cilíndricos, ou feitos a partir de agregados ou aglomerados, de tamanho não uniforme. As histereses do tipo III e IV são usualmente encontradas em sólidos formados a partir de agregados de partículas formando poros de diferentes geometrias, com tamanhos uniformes (Tipo III) e não uniforme (IV) (LEOFANTI et al., 1998).

Figura 16. Classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC.



Fonte: Leofanti et al., 1998.

Figura 17. Perfis de histereses de adsorção de nitrogênio segundo a IUPAC.



Fonte: Leofanti et al., 1998.

A área superficial total das amostras foi determinada pelo método de BET, utilizando o volume de nitrogênio adsorvido no intervalo de P/P_0 entre 0,05 e 0,2, enquanto as área superficial externa e o volume de Microporos foram calculados pelo método t-Plot. O volume total de poros foi estimado pela quantidade de nitrogênio adsorvida em $P/P_0 = 0,98$ e o volume de mesoporos correspondeu à diferença entre o volume total de poros e o volume de Microporos. O método BJH foi utilizado para estimar a distribuição de mesoporos, tendo como base as isotermas de dessorção das amostras.

4.6.4 Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Essa técnica tem se mostrado uma ferramenta valiosa na caracterização de catalisadores. A análise permite obter informações a respeito das modificações ocorridas na superfície dos catalisadores durante uma reação química, bem como a formação e identificação de espécies intermediárias, permitindo a caracterização de uma larga faixa de compostos inorgânicos e orgânicos. (SCHMAL, 2011).

Esta se baseia fundamentalmente na medida de absorção em frequências de infravermelho por uma amostra posicionada no caminho do feixe de radiação infravermelha. As radiações infravermelhas apresentam comprimentos de onda típicos que variam 0,78 a 1000 μm e números de onda variando de 13000 a 10 cm^{-1} . Os espectros de FTIR foram obtidos em comprimentos de onda na faixa de 400-4000 cm^{-1} e com resolução de 2 cm^{-1} .

As amostras foram submetidas a um tratamento físico, que consiste na mistura de 0,007 g e 0,1 g de KBr, trituração e prensagem da mistura sólida a 5 toneladas durante 30 s, de modo a formar uma pastilha que permite a passagem da luz. A caracterização foi realizada utilizando um espectrofotômetro de infravermelho (AVATAR TM 360 ESP FT-IR), na região 4000 - 550 cm^{-1} . Esta caracterização foi realizada no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais (CERTBIO) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

4.6.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com essa técnica foi possível obter informações morfológicas e químicas dos diferentes catalisadores estudados nesse trabalho. O aparelho utilizado para esta análise será um Microscópio eletrônico de varredura, Tescan, Equipamento Vega3. As amostras na forma de pó são depositadas em uma fina camada sobre um porta amostra de alumínio e em seguida recobertas com uma fina camada de ouro por um metalizador. As imagens serão coletadas com ampliação de 500 a 2000X para cada amostra. A análise foi realizada no Laboratório Multidisciplinar de Memórias e Estruturas Ativas pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Campina Grande.

4.6.6 Dessorção Termoprogramada de Amônia (TPD-NH₃)

A acidez dos catalisadores foi avaliada mediante a técnica de dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH₃). Inicialmente a amostra (~250 mg) foi inserida em um reator de quartzo e aquecida a uma taxa de 10 °C/min até atingir 500 °C sob fluxo de hélio (30 mL/min), permanecendo nesta temperatura durante 65 minutos. O pré-tratamento teve como objetivo remover moléculas fisissorvidas nos sítios ácidos do catalisador. O sistema foi então resfriado até 100 °C e submetido a um fluxo de amônia por 40 minutos. Em seguida, efetuou-se a purga da amostra com hélio ao longo de 1 h a 100 °C, para remover moléculas de NH₃ fisissorvidas. O sistema foi então aquecido a uma taxa de 10 °C/min até 800 °C sob fluxo de hélio, monitorando-se a quantidade de amônia dessorvida em função da temperatura com um detector de condutividade térmica (TCD). As análises de acidez foram realizadas no Laboratório de Síntese de Catalisadores – LSCat, pertencente ao departamento de Engenharia Química na Universidade Federal de Alagoas.

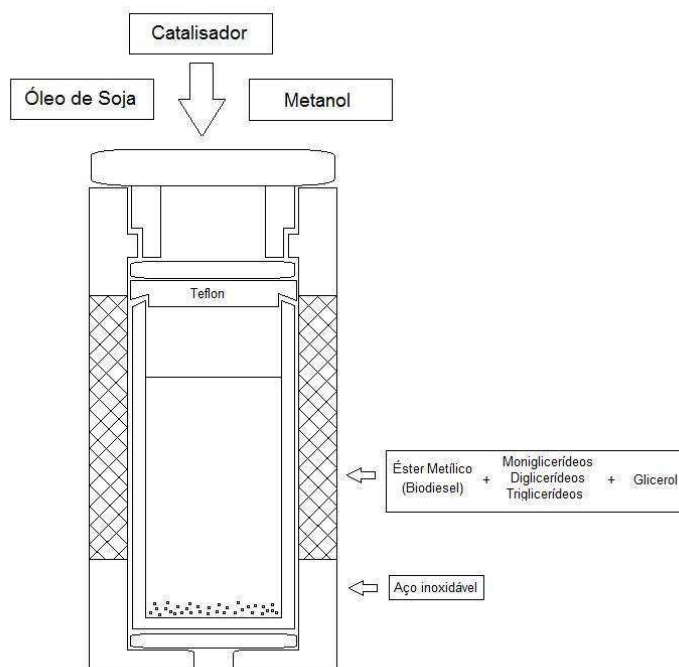
4.7 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA COM METANOL (SÍNTESE DO BIODIESEL)

A metodologia adotada para a produção de biodiesel pela reação de transesterificação do óleo de soja com metanol foi adaptada segundo Rodrigues *et al.*,

2015. Os materiais preparados (VD, MoO₃/VD, NaMOR, MoO₃/aMOR, HMOR e MoO₃/HMOR) foram testados como catalisadores na reação em um reator batelada em aço inoxidável sem agitação, com recipiente interno de politetrafluoretileno com volume total de 70 mL, com 59 mm de diâmetro e 115 mm de altura, operando sem agitação, com pressão autógena e temperatura de 200°C ajustável pela estufa (Figura 18).

Nos testes experimentais o reator foi alimentado com a mistura de óleo de soja refinado (SOYA) e álcool metílico absoluto - 99,0% (ISOFAR), obedecendo a uma razão molar óleo/álcool de 1/12 com percentual de 5% de catalisador em relação à massa de óleo, a reação foi conduzida em diferentes tempos (1, 2, 3, 4, 5, 6, 12 e 24 horas), com intuito de realizar um estudo cinético para cada catalisador.

Figura 18. Esquema do sistema reacional.

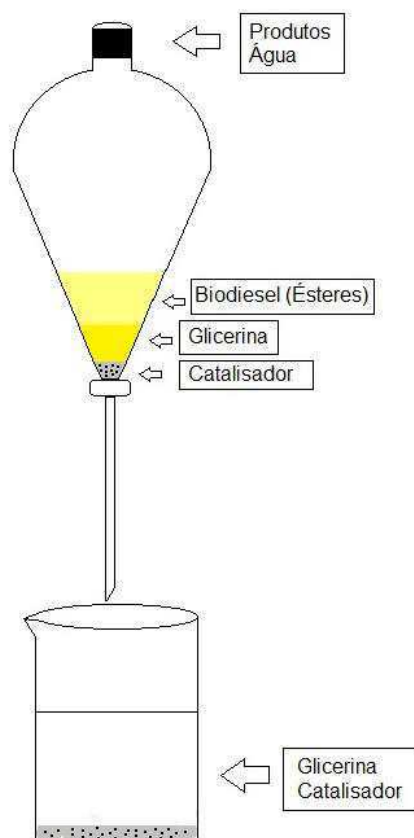


Fonte: Própria, 2017.

Após os testes reacionais, o reator foi resfriado, a amostra retirada do reator, lavada com água destilada à temperatura ambiente e com o auxílio de um funil de separação foi efetuada a remoção da glicerina (Figura 19), posteriormente, centrifugada

com rotação de 600 RPM por um período de 20-30 minutos. As amostras foram colocadas em beckers e levadas à estufa à temperatura de 100 °C por aproximadamente 30 minutos para a completa remoção de água.

Figura 19. Esquema do processo de purificação do biodiesel.



Fonte: Própria, 2017.

4.8 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA E BIODIESEL

4.8.1 Viscosidade Cinemática (μ)

A viscosidade do biodiesel aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de saturação e tem influência no processo de queima na câmara de combustão do motor. Alta viscosidade ocasiona heterogeneidade na combustão do

biodiesel, devido à diminuição da eficiência de atomização na câmara de combustão, ocasionando a deposição de resíduos nas partes internas do motor (KNOTHE, 2005).

A viscosidade das amostras foi determinada utilizando o viscosímetro de Cannon Fenske, este equipamento utiliza de um banho a 40°C com um tubo capilar de numeração 300, a determinação da viscosidade é resultado do escoamento total do líquido presente no bulbo do tubo no capilar, multiplicado pelo tempo gasto para esse escoamento. Conforme a Equação 2.

$$\mu = K \cdot t \quad (2)$$

Em que: $K=0,2407 \text{ mm}^2/\text{s}^2$, é a constante.

T (s) é o tempo de escoamento do líquido pelo capilar.

$$RV = \frac{v_e \times 100\%}{v_o} \quad (3)$$

$$\% RV^* = 100 - RV \quad (4)$$

Em que, RV é a redução da viscosidade,

Ve é a viscosidade encontrada,

Vo a viscosidade do óleo refinado.

As análises de viscosidade cinemática foram realizadas no Laboratório de Química e Biomassa (LQB) da Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande.

4.8.2 Massa Específica (ρ)

A densidade do biodiesel está diretamente ligada com a estrutura molecular das suas moléculas. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a densidade, no entanto, este valor decrescerá quanto maior for o número de insaturações presentes na molécula. A presença de impurezas também poderá

influenciar na densidade do biodiesel como, por exemplo, o álcool, resíduo de catalisador, presença de glicerina ou substâncias adulterantes. Para determinação da densidade do óleo e dos produtos das reações foi utilizado um densímetro digital da ANTON PAAR modelo DMA 35 N.

4.8.3 Índice de Acidez (IA)

O índice de acidez fornece dados que avaliam o estado de conservação do óleo, além de informar sobre a qualidade do produto, visto que, altos índices de acidez podem causar corrosão do tanque de armazenamento e motores (LÔBO; FERREIRA, 2009).

Para sua determinação, inicialmente pesou-se 1 g da amostra de biodiesel obtido a partir do óleo de soja em um erlenmeyer de 125 mL e em seguida foram adicionados 10 mL da solução de éter/álcool (2:1) no erlenmeyer contendo óleo e outro sem amostra (prova em branco). Após o referido procedimento foram adicionadas a amostra 4 (quatro) gotas de fenolftaleína 1 % titulando-se com hidróxido de sódio a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, até o ponto de equivalência.

Para os cálculos de índice de acidez, utiliza-se a seguinte expressão:

$$I.A. = \frac{(V - PB). F. M. (56 \text{ g. mol}^{-1}) \text{ ou } (40 \text{ g. mol}^{-1})}{P} \quad (5)$$

Onde:

V = volume de NaOH ou KOH gasto pela amostra (mL)

P = massa pesada da amostra em gramas;

F = fator de correção;

PB = volume gasto na prova em branco;

M = molaridade do NaOH ou KOH;

4.8.4 Análise Termogravimétrica (TG) do Biodiesel

A Termogravimetria ou análise termogravimétrica é definida como um processo contínuo que mede a variação de massa de uma substância ou material em função da temperatura e/ou tempo. A curva DTG é a derivada da variação de massa em relação ao tempo ou temperatura, essa curva pode ser utilizada para a separação de regiões sobrepostas, identificação de uma determinada substância, cálculo da variação de massa e análise quantitativa pela medida da altura do pico (PAIVA, 2000). Os experimentos de termogravimetria foram realizados utilizando uma Termobalança SHIMADZU, modelo DTG-60, na faixa de temperatura de 30 -600°C, sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 100 mL.min⁻¹, utilizando cadinho de alumina de 70 µL com taxa de aquecimento 10°C.min⁻¹. As análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Petroquímico (LCP) pertencente à Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

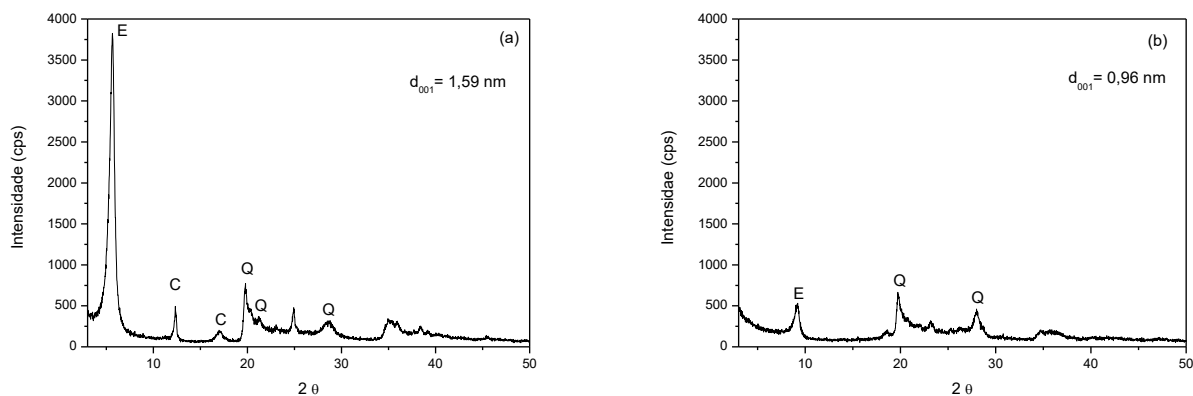
As amostras preparadas para serem aplicadas como catalisadores na reação de transesterificação do óleo de soja, conforme descrito na seção 4 foram caracterizadas por Difração de raios X (DRX), Adsorção física de N_2 , Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise química por Espectroscopia de Fluorescência de raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED) e Dessorção Termoprogramada de Amônia (TPD- NH_3). Os biodieseis (produtos obtidos na reação de transesterificação) foram gerados utilizando um reator batelada sem agitação com pressão autógena e caracterizados por Viscosidade Cinemática (μ), Massa Específica (ρ), Índice de Acidez (IA) e Análise Termogravimétrica (TG) e Térmica Diferencial (DTG).

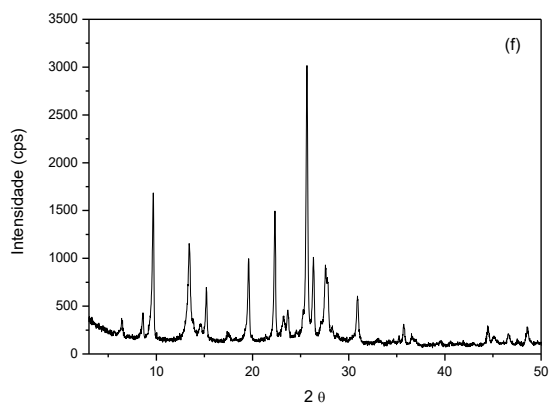
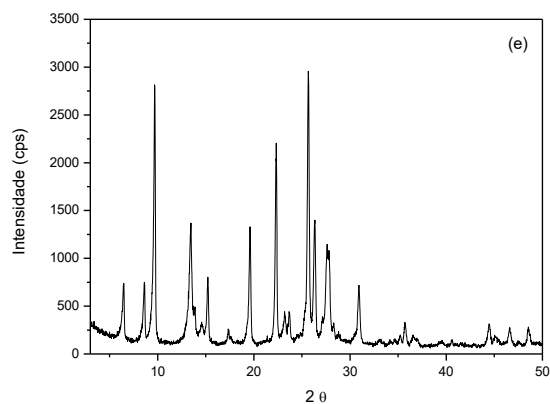
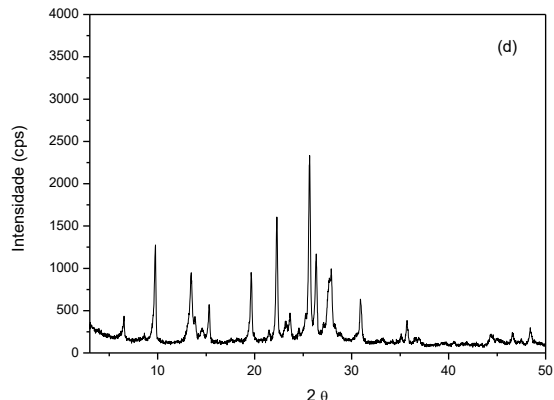
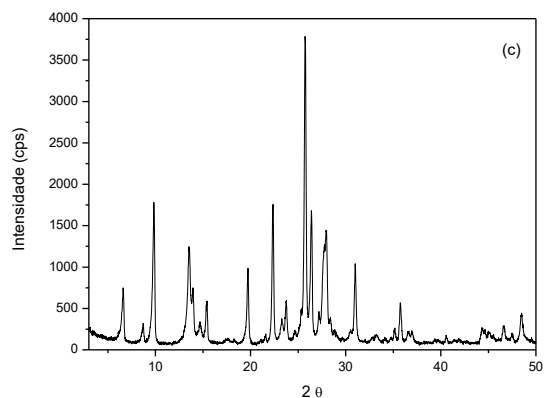
5.1 CARACTERIZAÇÃO

5.1.1 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X dos catalisadores preparados para aplicação na reação de transesterificação do óleo de soja estão apresentados na Figura 20 (a), (b), (c), (d), (e) e (f).

Figura 20. Difratogramas de raios X dos catalisadores, (a) VD, (b) 8% MoO_3 /VD, (c) NaMOR, (d) 8% MoO_3 /NaMOR, (e) HMOR e (f) 8% MoO_3 /HMOR.





Analisando os difratogramas apresentados nas Figuras 20 (a) e (b), observa-se que o catalisador VD é um material argiloso da classe das esmectitas apresentando o pico em $5,79^\circ$ referente ao material esmectítico com espaçamento basal (d_{001}) de 1,59 nm com o pico da fase esmectita conforme à biblioteca do International Center for Diffractional Data (JCPDS), de acordo com a carta cristalográfica JCPDS (29-1497), típicos de argilas esmectitas hidratadas.

Nas argilas esmectitas os padrões de difração de raios X são caracterizados pela reflexão do plano basal próximo a 1,4 nm que pode variar com a umidade e tratamento por temperatura (SOUZA SANTOS, 1992). Observam-se nos ângulos ($12,4^\circ$, $16,9^\circ$) as fases predominantes do grupo da caulinita e nos ângulos ($19,8^\circ$, $24,9^\circ$ e $28,3^\circ$) os picos que fazem referência ao óxido de sílcio (quartzo). No caso da caulinita e do quartzo são apresentados como impurezas ou como materiais não esmectíticos presentes na

argila natural (LAGALY; BERGAYA, 2006; AMMANN et al., 2005; WANG et al., 2004; XI et al., 2010).

No difratograma referente ao catalisador 8%MoO₃/VD (Figura 20 b), observa-se que a estrutura cristalina da argila foi colapsada, conseqüentemente, ocorrendo a mudança no espaçamento basal de 1,54 nm referente a fase esmectita da argila natural para 0,96 nm da mesma fase para a argila impregnada, juntamente com a diminuição da intensidade houve deslocamento angular do pico característicos da fase esmectita, explicado pela temperatura de 550°C utilizada na calcinação após a impregnação do óxido de molibdênio, ocasionando a contração e colapso da estrutura.

Em estudos realizados por Souza Santos (1992) e Rosseto et al. (2009), as argilas esmectíticas quando são aquecidas a temperaturas iguais ou superiores a 400 °C, o pico com reflexão d₀₀₁ se contrai pela eliminação de água de hidratação, provocando o colapso da estrutura, comprovado pela diminuição da intensidade e deslocamento do pico.

Nas Figuras 20 (c) e (d) estão apresentados os difratogramas de raios X do catalisador NaMOR obtido pelo método de síntese hidrotérmica e 8%MoO₃/NaMOR. Pela análise desses difratogramas foram evidenciados os picos referentes aos planos da zeólita mordenita conforme a biblioteca do International Center for Diffractional Data (JCPDS), de acordo com a carta cristalográfica JCPDS (49-0924) em 2θ igual a 6,5° (110), 9,8° (200), 19,7° (330), 22,4° (150), 25,8° (202), 26,7° (511) e 27,8° (530), caracterizando a fase cristalina da zeólita Mordenita, não sendo identificadas outras fases secundárias, sendo estas características de materiais cristalinos e puros. Estes dados indicam que o método e as condições de síntese empregados neste trabalho foram efetivos para a produção da zeólita mordenita (KIM; AHD, 1991; SILVA et al., 2015, KHALIL et al., 2016).

Para o catalisador MoO₃/NaMOR, observa-se no difratograma de raios X na Figura 20 (d) que o processo de impregnação e posterior calcinação não danificaram a estrutura cristalina da zeólita, no entanto é possível observar redução na intensidade para todos os picos característicos após a impregnação.

Nas Figuras 20 (e) e (f) encontram-se os difratogramas dos catalisadores HMOR e 8%MoO₃/HMOR. A zeólita mordenita sódica (NaMOR) foi submetida ao processo de troca iônica com o sal cloreto de amônio (NH₄Cl) para preparação da Mordenita na forma ácida. Esta propriedade é gerada pela substituição dos cátions alcalinos e alcalinos terrosos por prótons que se ligam fracamente aos átomos de oxigênio, ligados aos átomos de silício e alumínio, gerando grupos hidroxila denominados sítios ácidos de Brønsted, quando se aquece esses materiais esses sítios são transformados em sítios ácidos de Lewis, consequência da saída da hidroxila na forma de água (GRECCO et. al., 2013).

No difratograma referente ao catalisador HMOR apresentado na Figura 20 (e), é possível observar nitidamente os picos característicos da zeólita Mordenita dentro da faixa angular de 3° a 50° sob forma altamente cristalina (KIM; AHD, 1991; SILVA et al., 2015, KHALIL et al., 2016; AUERBACH et al., 2003). A troca iônica e a calcinação, procedimento responsável por transformar a zeólita Mordenita da forma sódica para ácida, não ocasionou mudanças na estrutura cristalina, porém, provocou aumento na intensidade em todos os picos característicos da zeólita. Neste caso, essa alteração pode ser explicada pelas distorções das ligações Si-O-Al e Al-O, ocorrida pela reorganização estrutural ocasionada pela entrada do cátion H⁺ conforme a seguinte reação, $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+} + H^{+}$ (ELANANY et al., 2006).

No caso da estrutura do catalisador 8%MoO₃/HMOR apresentado na Figura 20 (f), observa-se que o processo de impregnação e posterior calcinação não danificaram a estrutura cristalina da zeólita, no entanto é possível observar a redução na intensidade para todos os picos característicos após a impregnação, quando comparados ao difratograma de raios X do catalisador HMOR.

Para as amostras preparadas pelo método de impregnação por solução e posterior calcinação (8%MoO₃/VD, 8%MoO₃/NaMOR e 8%MoO₃/HMOR), não foram detectados nos espectros de DRX os picos referente às espécies do molibdênio, indicando possivelmente a presença de cristais nanométricos das espécies de molibdênio se apresentando abaixo do limite de detecção do equipamento e/ou da técnica do DRX ou as espécies de molibdênio podem está totalmente dispersas de forma uniforme internamente nos materiais, considerando que para serem detectados

poderiam está na forma de pequenos agregados. Este fato sugere que o óxido de molibdênio está presente como cristaltos bem pequenos (geralmente, partículas menores do que 4 nm não podem ser detectadas por DRX) dispersos sobre a superfície externa dos cristais, ou mesmo porque penetrou os poros, ocasionado pela calcinação (ISHIHARA et al., 2014; VELEBNÁ et al., 2015).

5.1.2 Análise química por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED)

Na Tabela 4, encontram-se apresentadas as composições químicas dos catalisadores. Esta é uma técnica semi-quantitativa, porém, é adequada para essa pesquisa na determinação dos óxidos constituintes e identificação do MoO₃ após o procedimento de impregnação.

Tabela 4. Composição química dos catalisadores.

Catalisador	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	BaO	CaO	Na ₂ O	MoO ₃	Imp.
VD	52,70	30,26	11,40	3,84	0,41	0,40	-	-	0,99
8%MoO ₃ /VD	51,87	20,70	8,46	2,86	0,27	0,38	-	8,03	7,43
NaMOR	76,45	14,93	-	-	-	-	7,64	-	0,98
8%MoO ₃ /NaMOR	68,25	12,01	-	-	-	-	5,83	8,84	5,07
HMOR	85,23	14,53	-	-	-	-	-	-	0,24
8%MoO ₃ /HMOR	74,80	12,47	-	-	-	-	-	8,40	4,33

Pela análise dos resultados apresentados na Tabela 4, observa-se que o catalisador VD apresenta uma grande quantidade de óxido de alumínio (Al₂O₃), que juntamente com o óxido de silício (SiO₂), totaliza um percentual acima de 82% da composição total. Encontra-se também um teor elevado de óxido de ferro na forma de óxido de ferro III (Fe₂O₃). O magnésio, o cálcio e o bário, estão presentes, geralmente, como óxidos de cátions trocáveis, característicos dos argilominerais nas suas formas naturais. Estes resultados se assemelham com os valores encontrados na literatura para argilas brasileiras (SOUZA SANTOS, 1992).

Nos catalisadores NaMOR e HMOR observa-se altos teores de óxido de silício - SiO_2 (76,45%; 85,23%) e óxido de alumínio - Al_2O_3 (14,93%; 14,53%), óxidos responsáveis pela formação da estrutura zeolítica. O óxido de sódio (Na_2O) é considerado o cátion de compensação estrutural (GIANETTO, 1990). Com exceção do catalisador HMOR que não apresentou (Na_2O), que foi trocado com cloreto de amônio para transformação em HMOR, conforme descrito na parte experimental (Seção 4.4).

Nas amostras (8% MoO_3 /VD, 8% MoO_3 /NaMOR e 8% MoO_3 /HMOR) a presença do óxido de molibdênio (MoO_3) é resultado do procedimento de impregnação úmida, confirmando que o MoO_3 (8,03%, 8,8% e 8,40%) foi impregnado na argila esmectita verde dura (VD), zeólita Mordenita sódica (NaMOR) e Mordenita ácida (HMOR).

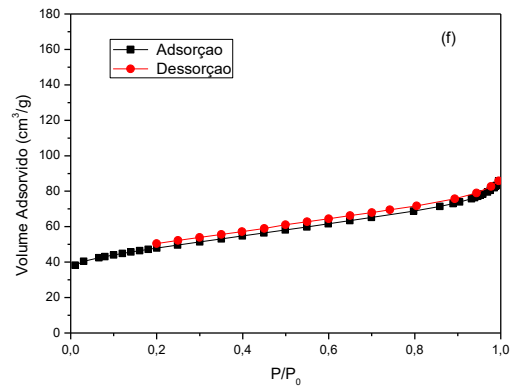
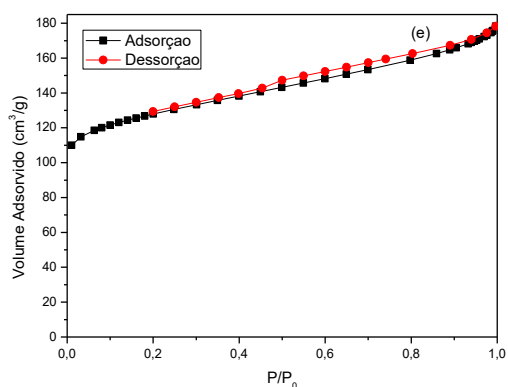
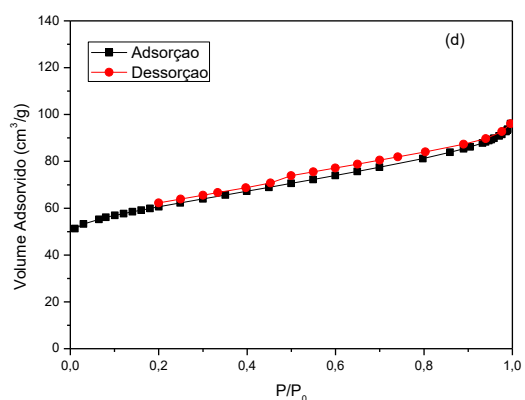
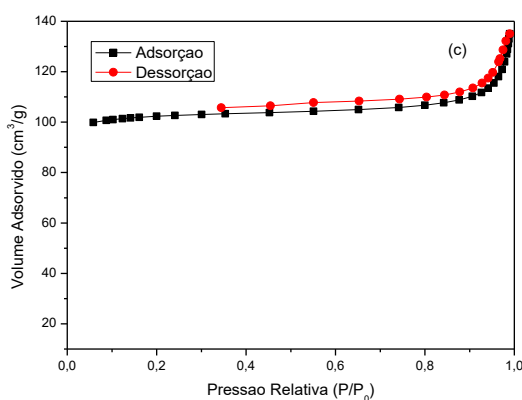
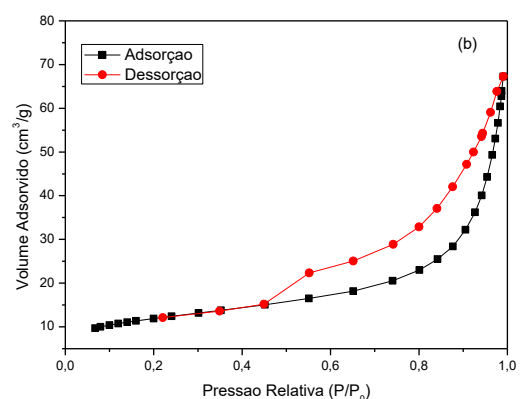
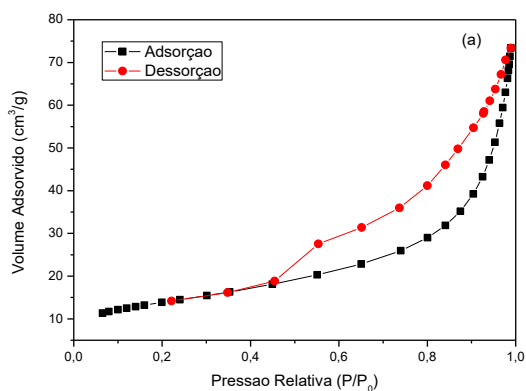
As impurezas apresentadas nos catalisadores (NaMOR e HMOR) não provocaram mudanças significativas nos materiais e os teores encontrados são menores que 1 %, conforme dados apresentados na Tabela 4, podem ser consideradas contaminações dos reagentes utilizados na síntese, podendo ser desconsiderados, ou até mesmo erros provenientes da análise, sendo esta uma análise semi-quantitativa. As amostras (MoO_3 /VD, 8% MoO_3 /NaMOR e 8% MoO_3 /HMOR) apresentaram maior teor de impurezas devido a presença de contaminantes no reagente Heptamolibdato de amônio utilizado para o procedimento de impregnação do MoO_3 .

5.1.3 Adsorção física de N_2

A acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos é fundamental para a seleção de materiais sólidos utilizados como catalisadores heterogêneos. Por isso, a avaliação textural é de grande importância em catalisadores sólidos. Essa avaliação é feita através das informações obtidas a partir das isotermas de adsorção-dessorção na temperatura de N_2 líquido.

Nas Figuras 21 (a), (b), (c), (d), (e) e (f) estão ilustradas as isotermas de adsorção e dessorção para os catalisadores.

Figura 21. Isotermas de adsorção e dessorção, (a) VD, (b) 8%MoO₃/VD,(c) NaMOR, (d) 8%MoO₃/NaMOR, (e) HMOR e (f) 8%MoO₃/HMOR.



Pela análise das Figuras 21 (a) e (b) para os catalisadores VD e 8%MoO₃/VD observa-se que as isotermas são classificadas como isotermas do tipo II conforme

classificação da IUPAC, apresentando em pressões relativas baixas até 0,4 ocorre à formação da monocamada de moléculas de N_2 adsorvidas, com o aumento da pressão relativa inicia-se a formação de múltiplas camadas até atingir a pressão de condensação. Este tipo de isoterma é frequentemente encontrada em sólidos não porosos ou com poros maiores que microporos, o que explica os baixos valores de volume de microporos e o elevado valor do volume de mesoporos. A histerese em ambas as isotermas pode ser classificada como H3, predominantemente encontrada em sólidos constituídos por agregados ou aglomerados de partículas formando poros em forma de fenda com tamanhos não uniformes (LEOFANTI et al., 1998; KANEKO, 1994; GREGG; SING, 1982).

Nas Figuras 21 (c), (d), (e) e (f) estão apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção dos catalisadores NaMOR, 8%MoO₃/NaMOR, HMOR e 8%MoO₃/HMOR. Para estes catalisadores observa-se o mesmo perfil de isotermas, classificada pela IUPAC como sendo do tipo I, característica de materiais microporosos. Esta isoterma predomina em materiais que a adsorção ocorre em pressões relativas muito baixas com elevado volume adsorvido de N_2 , devido a forte interação entre paredes dos poros e o adsorbato, ocorrendo nas pressões relativas até (0,3) a adsorção da monocamada. Para o preenchimento dos poros e formação de camadas múltiplas é necessário uma pressão maior que possa favorecer a interação entre as moléculas adsorvidas, onde a partir da pressão relativa maiores que 0,3 tem-se a formação das multicamadas e condensação capilar atingindo adsorção máxima. Uma vez que os microporos são preenchidos, a adsorção continua sobre a superfície externa, porém, nesse tipo de isoterma a superfície externa é relativamente pequena, como o processo de adsorção e dessorção apresentam isotermas muito próximas ou coincide em alguns casos, esta é considerada como reversível (OSCIK, 1982; LEOFANTI et al., 1998). A histerese é classificada como H4, predominantemente encontrada em sólidos constituídos por agregados ou aglomerados de partículas formando poros em forma de fenda uniformes e partículas afiadas como cubos ou placas (LEOFANTI et al., 1998; KANEKO, 1994; GREGG; SING, 1982).

Na Tabela 5 estão apresentados os resultados obtidos referente as medidas de adsorção física de N₂, estimados a partir das isotermas, volume de microporos (V_{microporos}), volume de mesoporos (V_{mesoporos}) e área superficial específica (A_{BET}).

Tabela 5. Propriedades texturais dos catalisadores.

Catalisador	A _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _{total} (cm ³ .g ⁻¹) ^b	V _{mesoporos} (cm ³ .g ⁻¹) ^c	V _{microporos} (cm ³ .g ⁻¹) ^a
VD	49	0,1091	0,1046	0,0045
8%MoO ₃ /VD	46	0,0987	0,0953	0,0034
NaMOR	343	0,2044	0,0602	0,1442
8%MoO ₃ /NaMOR	206	0,0774	0,0161	0,0579
HMOR	434	0,1155	0,0110	0,1365
8%MoO ₃ /HMOR	166	0,0718	0,0358	0,0360

^a Método t-plot

^b P/P₀ = 0,98

^c V_{meso} = V_{total} - V_{Micro}

Pela análise dos resultados apresentados na Tabela 5, observa-se que o catalisador VD possui um valor de área superficial específica de 49 m²/g, com baixo volume de microporos (0,0045 cm³/g) e elevado volume de mesoporos, em concordância com o tipo de isotema encontrada, sendo um sólido não poroso ou com poros maiores que microporos, explicando assim, os baixos valores de volume de microporos e o elevado valor do volume de mesoporos (SOUSA SANTOS, 1992; LEOFANTI et al., 1998).

Para o catalisador NaMOR, os resultados de análise textural mostraram que a zeólita Mordenita apresentou valor de área superficial específica de 343 m²/g, (calculado pelo método de BET) de acordo com a literatura (KIM; AHN, 1991; MOHAMED et al., 2005), onde são encontrados valores de 50 à 450 m²/g para a zeólita Mordenita sintetizada sob condições hidrotérmicas estáveis com ou sem direcionador orgânico estrutural. O volume de microporos com valor de 0,1442 cm³/g está em

concordância com a literatura apresentando-se dentro da faixa de 0,13 a 0,28 cm³/g, esses valores são característicos da zeólita Mordenita sódica (LU et al., 2005; MOHAMED et al., 2005; WANG et al., 2012).

No catalisador HMOR, com base nos resultados de análise textural, foi possível observar um aumento significativo na área superficial específica, em relação a zeólita sódica o valor é de com valor igual a 434 m²/g, e pode ser explicado pela influência do tratamento de troca iônica realizado na zeólita sódica (NaMOR), a presença dos íons Na⁺ podem obstruir a passagem do N₂ durante a análise, na medida que esses cátions são substituídos pelos íons H⁺ o acesso ficará livre podendo aumentar o acesso das moléculas de N₂, influenciando diretamente no aumento na área superficial específica (LI et al., 2013; DOMINGUEZ-SORIA et al., 2008).

Com a análise dos resultados para os catalisadores 8%MoO₃/VD, 8%MoO₃/NaMOR e 8%MoO₃/HMOR constatou-se que a inserção do MoO₃ ocasionou redução nas áreas superficiais específicas. Este fato pode ser atribuído a presença das fases do óxido sobre os suportes e para o volume de poros, sendo ocasionado, pelo bloqueio parcial dos poros provocado pela aglomeração do MoO₃ e demais espécies do molibdênio.

A impregnação do molibdênio provocou os seguintes comportamentos, nos valores de áreas superficiais específicas:

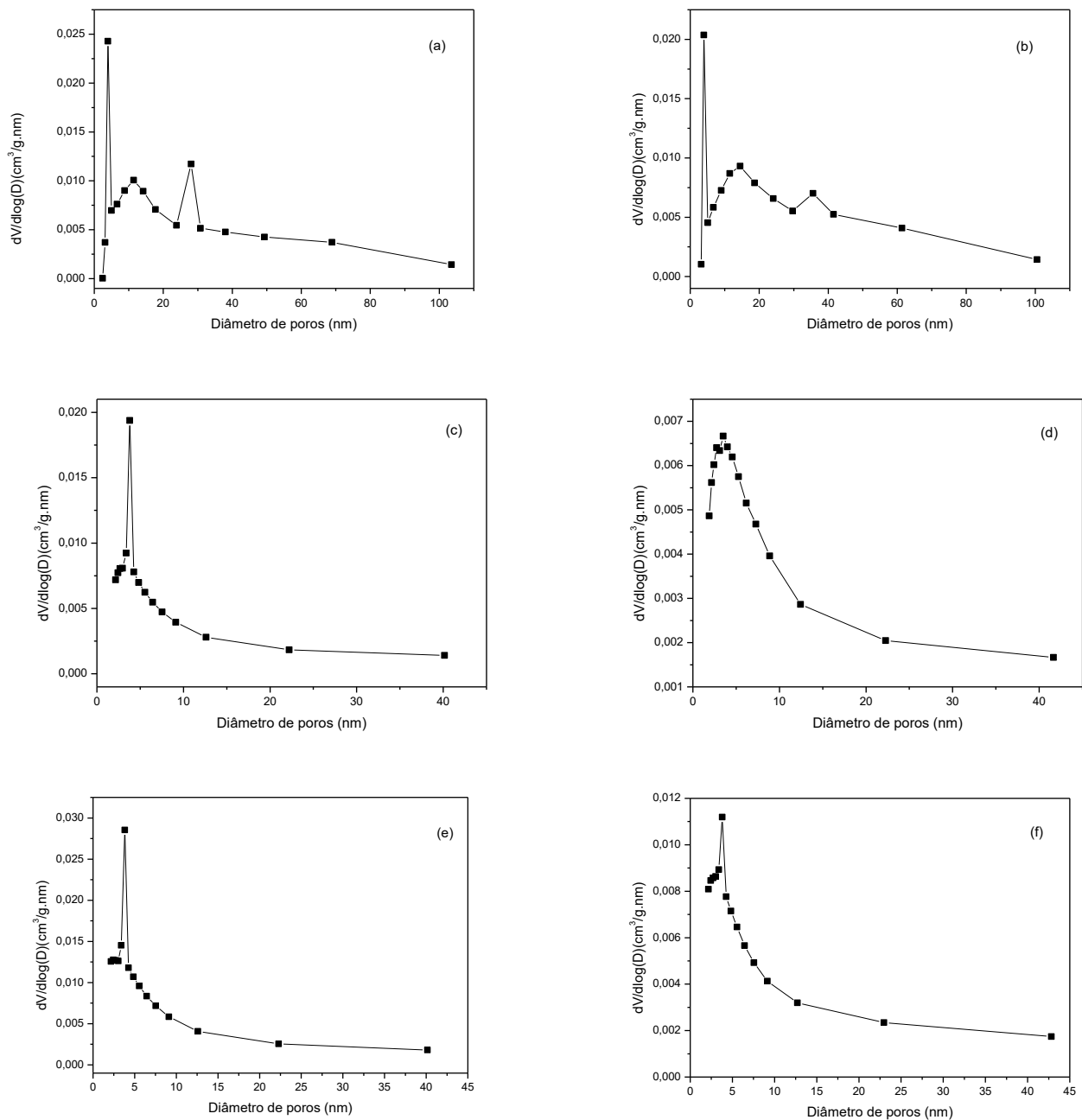
- i) Para a argila verde dura (8%MoO₃/VD) houve uma redução de aproximadamente 6 %.
- ii) Ocorreu uma redução de 40% para a zeólita Mordenita sódica (NaMOR).
- iii) Houve uma redução de 60% para a zeólita Mordenita ácida (HMOR).

Porem, ao comparar as 3 amostras identifica-se diferenças nos valores das reduções. Este comportamento pode ser explicado pelas diferenças nas estruturas dos materiais. A argila verde dura (VD) possui uma estrutura lamelar ou camadas e a zeólita possui uma estrutura bem organizada com poros bidimensional e o seu sistema de poros consiste dois canais interconectados.

Ao comparar a diferença no valor da redução da zeólita NaMOR (40%) e HMOR (60%), provavelmente pode ser explicado pelo cátion trocável de cada zeólita (Na⁺ e H⁺).

Nas Figuras 22 (a), (b), (c), (d), (e) e (f) estão ilustradas os gráficos referente à distribuição de mesoporos para os catalisadores.

Figura 22. Distribuição do tamanho de poros dos catalisadores, (a) VD, (b) 8%MoO₃/VD, (c) NaMOR, (d) 8%MoO₃/NaMOR, (e) HMOR e (f) 8%MoO₃/HMOR.



A partir desses resultados, observa-se para os catalisadores VD (Figura 22 a) e 8%MoO₃/VD (Figura 22 b) possuem mesoporos com tamanhos distribuídos no intervalo entre 2 e 10 nm, mais a abertura da maioria destes poros encontram-se com valor médio de 3,94 nm. Nos catalisadores NaMOR (Figura 22 c), 8%MoO₃/NaMOR (Figura 22 d), HMOR (Figura 22 e) e 8%MoO₃/HMOR (Figura 22 f) a distribuição de poros se apresentou na mesma faixa de tamanhos entre 2 e 10 nm, com abertura média dos poros variando de 3,5 a 3,9 nm. Essa característica torna os catalisadores preparados ideais para aplicação em reações de transesterificação ou esterificação de óleos e/ou ácidos graxos (ANWAR; GARFORTH, 2016).

5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para avaliar as morfologias de todos os catalisadores. Nas Figuras 23 e 24 estão apresentadas as micrografias dos catalisadores VD e 8%MoO₃/VD, respectivamente, com ampliações de 500X e 2000X.

Figura 23. Micrografias do catalisador VD, com ampliações de 500x e 2000x.

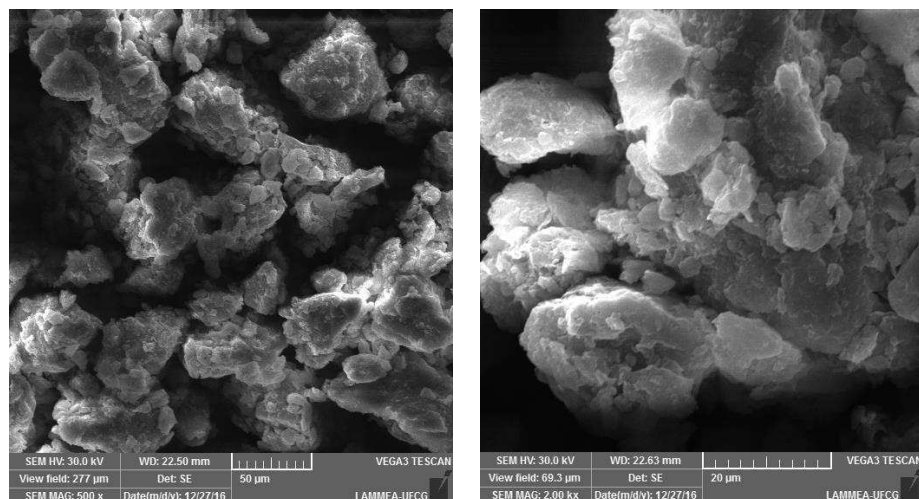
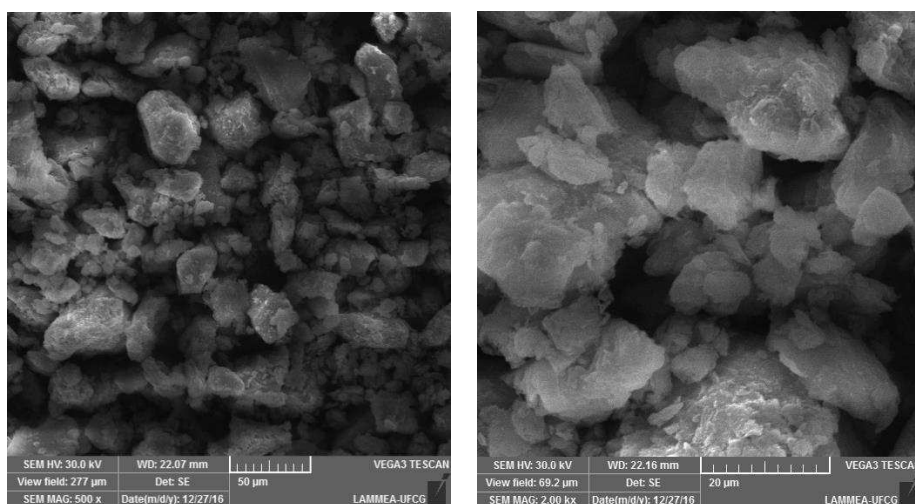


Figura 24. Micrografias do catalisador 8%MoO₃/VD, com ampliações de 500x e 2000x.



De forma geral, analisando as micrografias apresentadas nas figuras 23 e 24, pertencente aos catalisadores VD e 8%MoO₃/VD, observa-se uma morfologia de aglomerados de partículas com perfil irregular, apresentando-se na forma de placas ou pequenas folhas com ondulações que revela o empilhamento destas folhas, tamanhos diferenciados e não-uniformidade na distribuição dos grãos, sem um contorno definido, esse tipo de morfologia é característico de argilas da classe das esmectitas (SOUZA SANTOS,1992; GONZAGA et al., 2007).

Nas Figuras 25, 26, 27 e 28 estão apresentadas as micrografias dos catalisadores NaMOR, 8%MoO₃/NaMOR, HMOR e 8%MoO₃/HMOR, respectivamente, com ampliações de 500X e 2000X.

Figura 25. Micrografias do catalisador NaMOR, com ampliações de 500X e 2000X.

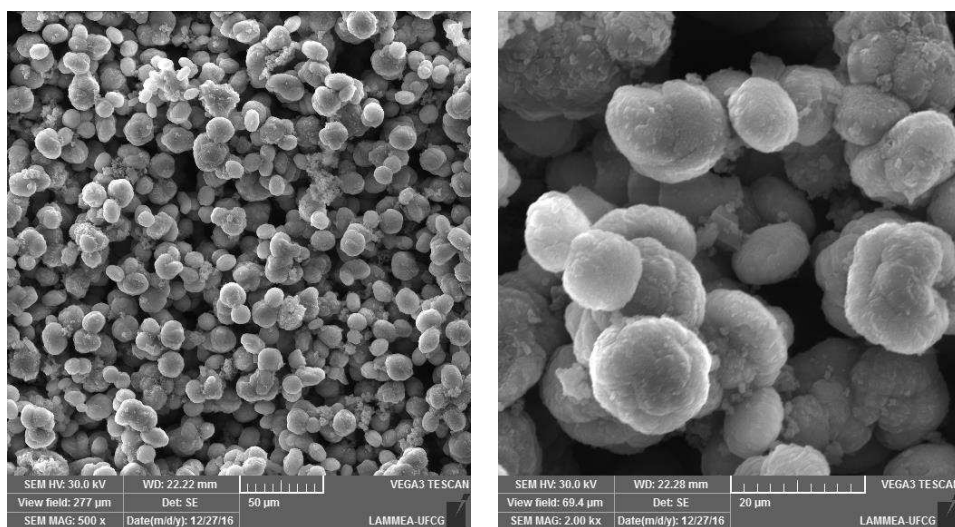


Figura 26. Micrografias do catalisador 8%MoO₃/NaMOR, com ampliações de 500X e 2000X.

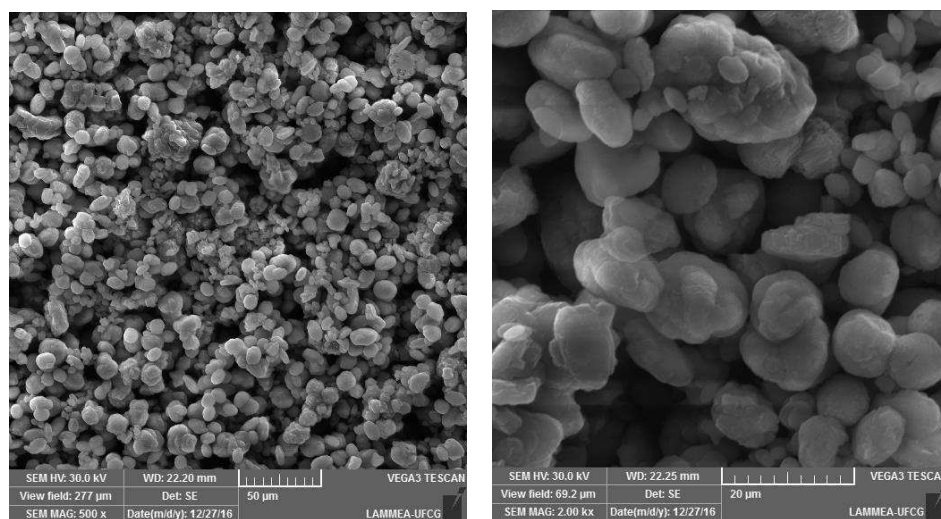


Figura 27. Micrografias do catalisador HMOR, com ampliações de 500X e 2000X

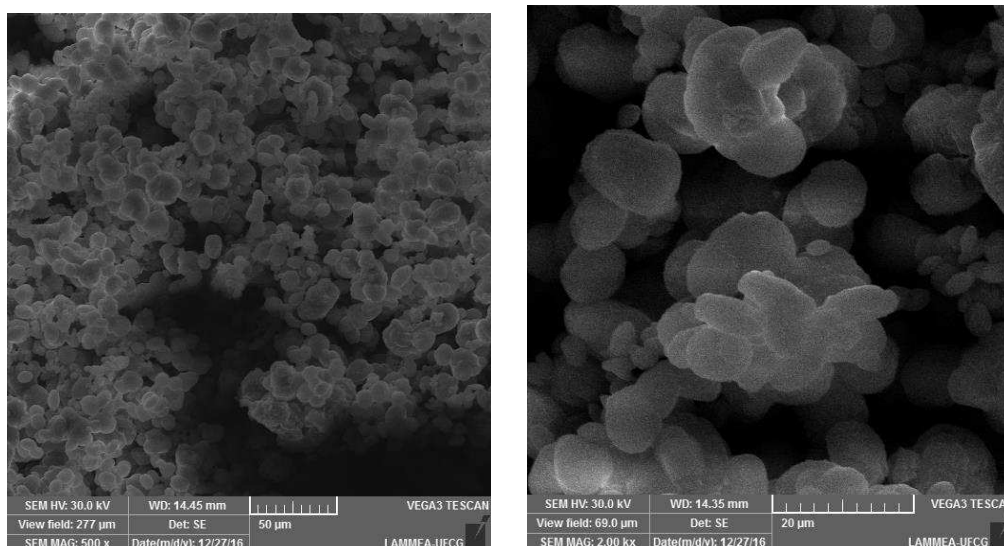
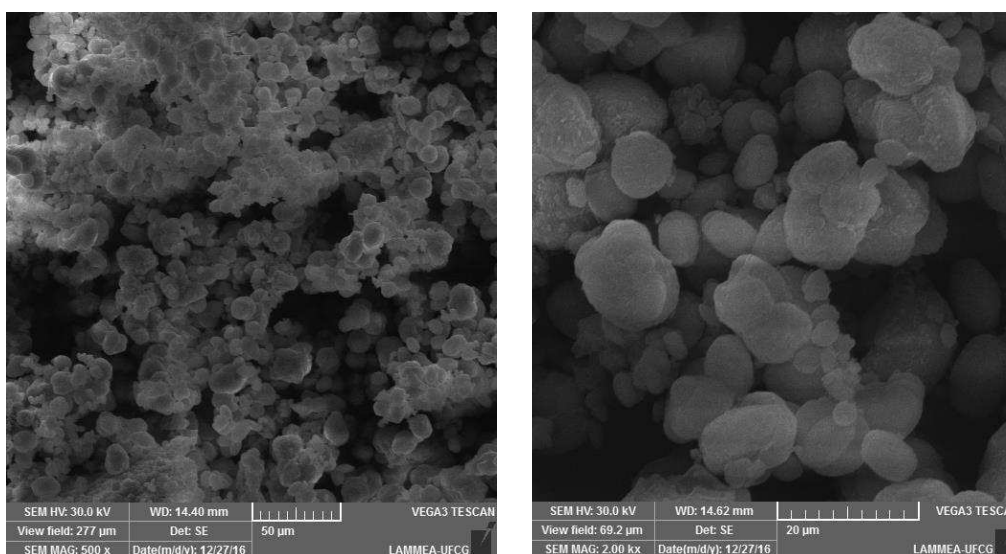


Figura 28. Micrografias do catalisador 8%MoO₃/HMOR, com ampliações de 500X e 2000X.



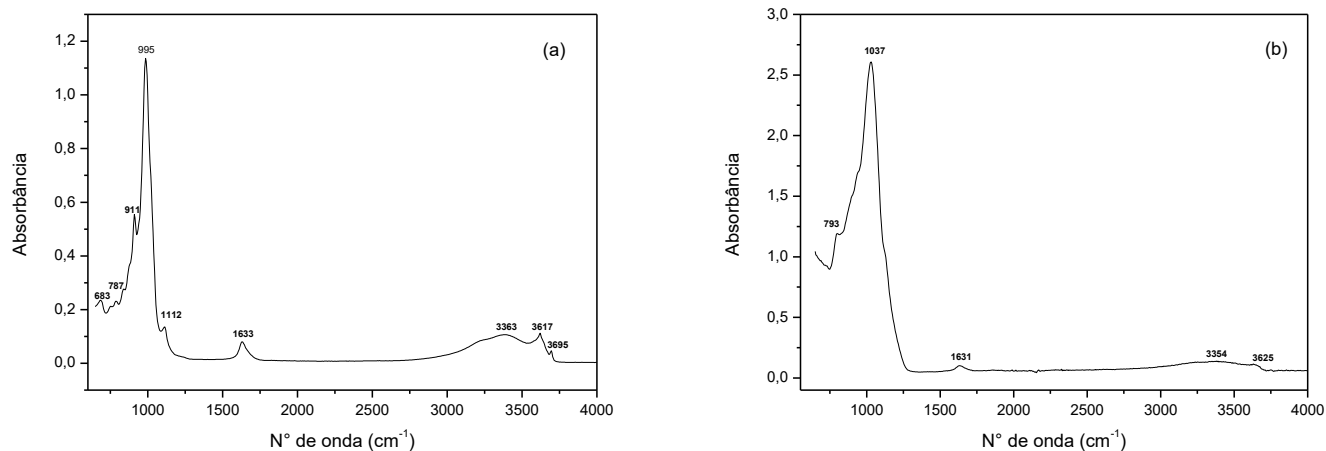
Nas micrografias dos catalisadores NaMOR (Figura 25), 8%MoO₃/NaMOR (Figura 26), HMOR (Figura 27) e 8%MoO₃/HMOR (Figura 28), observam-se características típicas da zeólita mordenita preparada com a adição de sementes,

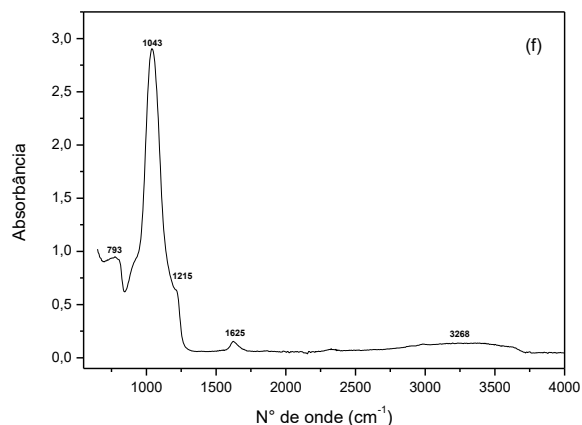
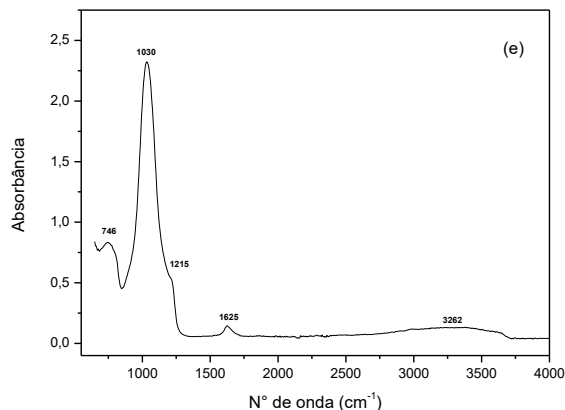
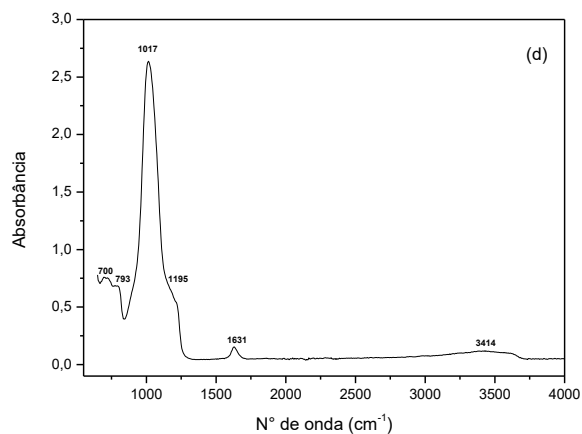
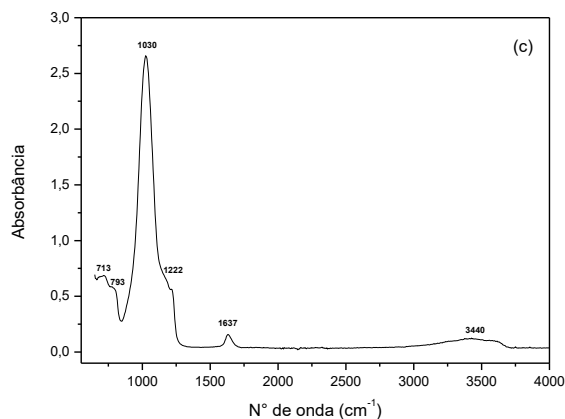
apresentando-se como materiais altamente cristalinos, com a presença de partículas com cristais uniformes, bem definidos apresentando perfil esférico, características da morfologia típica da zeólita mordenita sódica com baixos tempos de síntese. Especificamente para os catalisadores HMOR e MoO₃/HMOR originados após o tratamento com NH₄Cl para a troca iônica, observa-se que não houve alterações na morfologia da zeólita após o tratamento (LI et al., 2009; WANG et al., 2012).

5.1.5 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Nas Figuras 29 (a, b, c, d, e, f) estão apresentados os espectros de infravermelho na faixa de 4000 - 550 cm⁻¹ das bandas de absorção dos catalisadores.

Figura 29. Espectros na região do infravermelho dos catalisadores, (a) VD, (b) 8%MoO₃/VD, (c) NaMOR, (d) 8%MoO₃/VD, (e) HMOR e (f) 8%MoO₃/VD.





Analisando os espectros na região do infravermelho dos catalisadores, percebe-se, que para todos os catalisadores que estão representados nas Figuras 29 (a, b, c, d, e, f), a existência de bandas existentes na região de 3750 - 3400 cm^{-1} , são relativas a vibrações de estiramento do grupo funcional OH livre ou combinado (Al - OH). (SUCHITHRA et al., 2012; WANG et al., 2013). As bandas presentes na região em todo de 1620 - 1380 cm^{-1} são atribuídos às vibrações (H-OH) e (O-H-O) presentes nas moléculas de água adsorvidas (WANG et al., 2006; LIU et al., 2014). As bandas presentes na região de 900 - 1150 cm^{-1} são características das ligações Si-O-Si e grupos silanois (Si-OH) presentes na estrutura dos catalisadores e as próximas as bandas abaixo da região de 900 cm^{-1} são correspondentes às características das ligações Si-O-Al (KOZAC; DONCA, 2004; SAXENA et al., 2017). Os sítios ácidos de

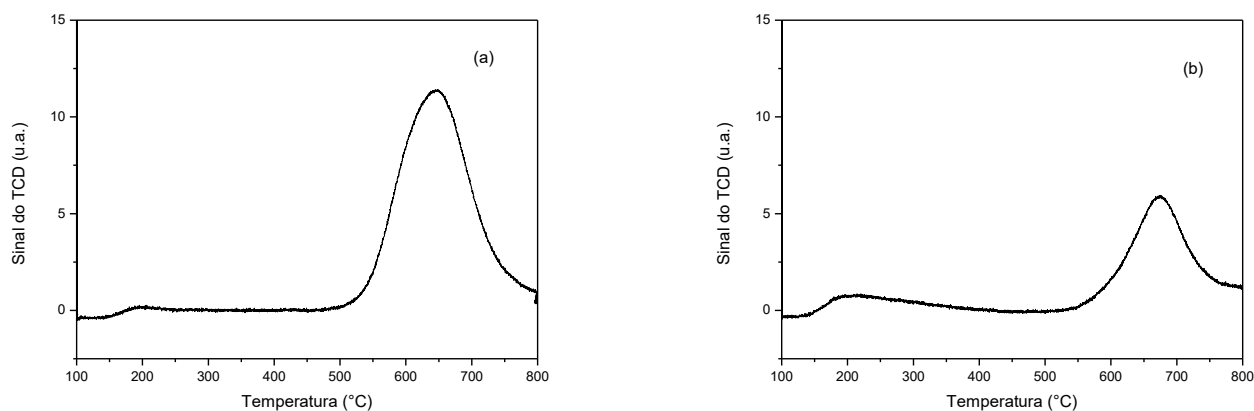
Brönsted são ligações do grupo hidroxila e uma banda em torno de 3400 cm^{-1} é devido à ligação Al-O-H que é responsável pela acidez de Brönsted em zeólitas (SHAH et al., 2008).

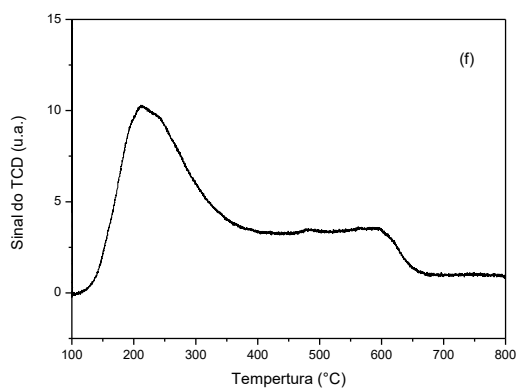
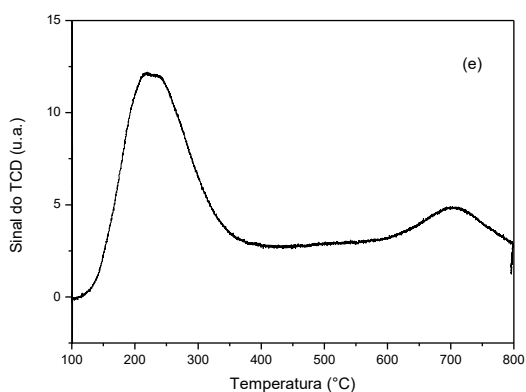
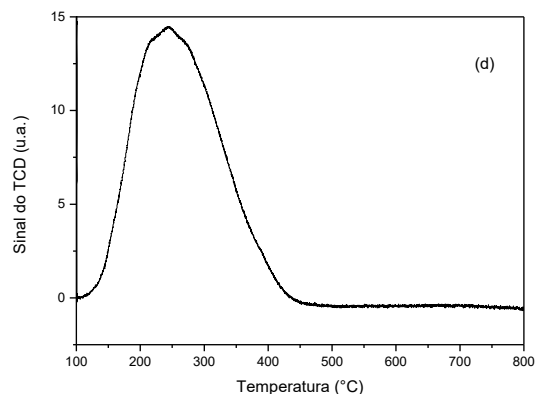
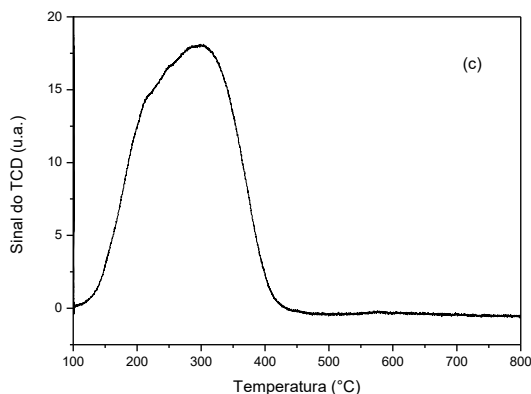
5.1.6 Dessorção Termoprogramada de Amônia (TPD-NH₃)

A acidez dos catalisadores preparados no presente trabalho foi avaliada pela técnica de dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH₃), a qual permite a aquisição de informações importantes, sobre a natureza e forças dos sítios presentes (GUISNET; RIBEIRO, 2004).

Nas Figuras 30 (a, b, c, d, e, f), estão apresentados os perfis de dessorção de amônia em função da temperatura para os catalisadores preparados.

Figura 30. Perfis de dessorção programada de amônia para os catalisadores, (a) VD, (b) 8%MoO₃/VD, (c) NaMOR, (d) 8%MoO₃/NaMOR, (e) HMOR e (f) 8%MoO₃/HMOR.





Pela análise das curvas de dessorção para os catalisadores VD (Figura 30 a) e 8%MoO₃/VD (Figura 30 b), observa-se duas regiões de adsorção de NH₃. A primeira região obedecendo uma faixa de 150 – 250 °C, correspondente à remoção da amônia adsorvida em sítios ácidos fracos, nesse caso sítios ácidos de Lewis formados pela presença de cátions Al³⁺ livres sem moléculas de água adsorvida, ficando disponíveis para receber pares de elétrons. Esse primeiro pico pode ainda está associado à dessorção de moléculas de NH₃ fisissorvidas via ligação de hidrogênio formando cátions NH₄⁺ oriundos da quimissorção prévia da amônia em sítios ácidos de Brønsted originados pelos grupos Si-OH, H₃O⁺ e Al-OH-H. Por outro lado, o pico observado nas temperaturas superiores a 500 °C corresponde a dessorção de NH₃ de sítios ácidos fortes, nesse caso sendo necessária uma maior energia para promover a dessorção, nesse caso esses centros ativos são constituídos pelos grupos Si-(OH)-Al como sítios de Brønsted de elevada força, mas também por sítios fortes de Lewis (LIU et al., 2013;

KOMADEL, 2006; LAMBERT, 1997; HELLER-KALLAI, 2006; MORTLAND, 1968; HAIR, 1970).

Pela análise das Figuras 30 (c) e (d) referente aos catalisadores NaMOR e MoO₃/NaMOR nas curvas de dessorção de NH₃ pode-se observar a presença de um único pico com eleva intensidade na faixa de temperatura de 150 – 400 °C, apresentando elevada concentração de sítios fracos e médios, onde a intensidade do pico é diretamente proporcional a concentração dos sítios ácidos presentes no catalisador, podendo ser sítios ácidos fracos de Lewis ou Brönsted. As zeólitas preparadas na forma sódica possuem uma grande concentração de sítios ácidos de Lewis (GUINET, 2004; LUNA, 2001, LÓNYI, 2001).

Nas Figuras 30 (e) e (f) referente aos catalisadores HMOR e MoO₃/HMOR nas curvas de dessorção de NH₃ são observadas picos em duas faixas de temperatura. O primeiro pico se apresentado na faixa de temperatura de 150 – 350 °C faz referência a remoção da amônia adsorvida em sítios ácidos fracos, como grupo silanois (Si-OH) ou sítios ácidos fracos de Lewis formados pela presença de alumínio estrutural. Nas temperaturas superiores a 400°C o pico pode ser atribuído a dessorção de amônia em sítios ácidos fortes de Brönsted e Lewis, necessitando de energias mais elevadas para promover a dessorção (YIN et al., 2014; LÓNYI, 2001).

Nos catalisadores MoO₃/VD, MoO₃/NaMOR e MoO₃/HMOR a acidez proporcionada pela presença do molibdênio na forma de óxido observadas nas curvas de dessorção de NH₃, podem ser indicados pela presença de sítios fracos de Lewis se apresentando na faixa de temperatura de 150 – 350 °C para todos os catalisadores, sendo gerados pela presença do MoO₃ e demais espécies (ZHANG et al., 2014; UMBARKAR et al., 2006).

Em linhas gerais, os catalisadores avaliados nesse trabalho apresentaram carcterísticas ácidas distintas, no caso dos catalisadores VD e MoO₃/VD apresentaram maior concentração de sítios ácidos fortes e uma pequena quantidade de sítios ácidos fracos, os catalisadores NaMOR e MoO₃/NaMOR exibiram natureza dos sítios fracos e médios e nos catalisados HMOR e MoO₃/HMOR apresentaram picos em duas faixas de temperaturas com sítios ácidos fracos e fortes, podendo ser característicos de Brönsted e/ou Lewis.

5.2 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA (SÍNTESE DO BIODIESEL)

5.2.1 Viscosidade Cinemática (μ)

A viscosidade cinemática foi determinada para o óleo de soja e os produtos reacionais seguindo os parâmetros estabelecidos pela ANP e comparadas com as normas internacionais ASTM D6751-02 e EN14214 em concordância com a norma Brasileira ANP 45/2014.

Utilizando a equação 2 descrita na seção 4.10.1, tem-se que o valor para a viscosidade cinemática é resultado do produto da variável (t) definida como o tempo de escoamento do fluido pela constante (k), conforme descrito em Shaj et al., (2013).

$$v = K \cdot t \quad (2)$$

Em que: $K = 0,2407 \text{ mm}^2/\text{s}^2$, é a constante.

t (s) é o tempo de escoamento do líquido pelo capilar.

$$RV = \frac{v_e \times 100\%}{v_o} \quad (3)$$

$$\% RV^* = 100 - RV \quad (4)$$

Em que, RV é a redução da viscosidade,

Ve é a viscosidade encontrada,

Vo a viscosidade do óleo refinado.

A reação de transesterificação do óleo de soja com metanol (síntese do biodiesel) foi realizada num reator batelada (com recipiente interno de politetrafluoretileno de 70 mL) emcamisado por uma autoclave de aço inoxidável. A reação foi conduzida a temperatura de 200 °C durante 1, 2, 3, 4, 5, 6, 12 e 24 horas, utilizando razão molar soja/metanol de 1/12 e teor de catalisador de 5%, com os

catalisadores (VD, 8%MoO₃/VD, NaMOR, 8%MoO₃/NaMOR, HMOR, 8%MoO₃/HMOR) e o teste sem catalisador (teste em Branco).

Na Tabela 6, estão apresentados os resultados de viscosidade cinemática e percentual de redução da viscosidade do óleo de soja e dos biodieseis obtidos.

Tabela 6. Viscosidade cinemática e redução do óleo de soja e dos produtos oriundos da reação de transesterificação do óleo de soja com metanol para produção de biodiesel.

Biodiesel									
Viscosidade Cinemática (mm²/s)									
	t (h)	1	2	3	4	5	6	12	24
Branco	μ	31,9	31,5	30,4	29,8	28,7	27,7	19,3	13,2
	RV (%)	6,9	8,1	11,3	13,0	16,2	19,2	43,7	61,5
VD	μ	29,6	24,9	22,7	20,9	19,7	15,9	12,6	9,7
	RV (%)	13,6	27,4	33,8	39,0	42,5	53,6	63,2	71,7
8%MoO₃/VD	μ	14,5	14,3	12,3	12,0	11,8	10,9	7,1	6,2
	RV (%)	57,7	58,3	64,1	65,0	65,5	68,2	79,2	82,0
NaMOR	μ	21,9	21,7	20,9	20,6	18,5	17,4	10,3	7,3
	RV (%)	36,1	36,7	39,0	40,0	46,0	49,2	70,0	78,7
8%MoO₃/NaMOR	μ	14,8	14,5	13,8	11,9	10,4	9,8	7,7	6,4
	RV (%)	57,0	57,7	59,7	65,3	69,6	71,4	77,5	81,3
HMOR	μ	31,4	30,9	29,0	27,6	26,5	24,0	14,6	10,7
	RV (%)	8,4	9,8	15,4	19,5	22,6	30,0	57,4	68,8
8%MoO₃/HMOR	μ	18,8	18,6	14,6	14,1	11,9	11,1	8,3	6,2
	RV (%)	45,1	45,7	57,4	58,8	65,3	67,6	75,8	82,0

A viscosidade cinemática é um parâmetro físico-químico de elevada importância, que é utilizado como indicativo na conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos pela redução, ocasionada pela quebra das cadeias maiores de triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos a ésteres metílicos que possuem cadeias menores.

A viscosidade cinemática para o óleo de soja utilizado nesse trabalho foi de 34,28 mm²/s (40°C), Este valor está de acordo com dados reportados na literatura (MACHADO, 2003).

Analisando os dados apresentados na Tabela 6, verifica-se os seguintes comportamentos:

Avaliando os valores de viscosidade encontrados para os catalisadores VD e 8%MoO₃/VD, para o tempo de 1 hora de reação, constata-se a redução de 13,6 e 57,7%, respectivamente, em relação ao valor determinado para o óleo de soja. Esse comportamento evidencia a influência do MoO₃, ocorrendo uma maior redução da viscosidade nos primeiros minutos de reação.

Para os catalisadores NaMOR e 8%MoO₃/NaMOR é observado um comportamento similar em relação a diminuição da viscosidade cinemática com o transcorrer da reação, para o tempo de reação de 1 hora, verifica-se redução de 36,1 e 57,0%, respectivamente, em relação ao valor encontrado para o óleo de soja.

Analisando os valores de viscosidade cinemática encontrados para HMOR e 8%MoO₃/HMOR, para o tempo de 1 hora de reação, observa-se a redução de 8,4 e 45,1%, respectivamente, em relação ao valor encontrado para o óleo de soja. O comportamento de redução da viscosidade para ambos os catalisadores (HMOR e 8%MoO₃/HMOR) apresentou similaridade, porém, foi observado para o catalisador 8%MoO₃/HMOR uma maior redução nas primeiras horas de reação.

Em linhas gerais o comportamento para todos os catalisadores (VD, 8%MoO₃/VD, NaMOR, 8%MoO₃/NaMOR, HMOR e 8%MoO₃/HMOR) foram similares, ocorrendo à diminuição da viscosidade cinemática no decorrer do tempo reacional (1, 2, 3, 4, 5, 6, 12 e 24 horas).

Essa maior redução em elevados tempos reacionais (superior a 60%) foi ocasionada pelo maior contato do catalisador com a mistura óleo de soja/álcool metílico e pela elevada temperatura (200°C) adotada para desenvolvimento desta pesquisa.

Verifica-se também, que independente do tempo de reação e do catalisador utilizados a viscosidade cinemática foi reduzida, porém, com os catalisadores impregnados (8%MoO₃/VD, 8%MoO₃/NaMOR, 8%MoO₃/HMOR) a viscosidade apresentou elevadas reduções nas primeiras horas de reação, resultado da transformação das cadeias de triglicerídeos em ésteres metílicos com menor índice de saturação e com cadeias de menor tamanho.

Os resultados encontrados para a viscosidade cinemática foram insatisfatórios quando comparados às especificações da Resolução ANP 45/2014, onde de acordo com o Regulamento Técnico desta resolução, a viscosidade cinemática deve se apresentar dentro da faixa de 3,0 a 6,0 mm²/s em concordância com os padrões internacionais de biodiesel ASTM D6751-02 (1,9 – 6,0 mm²/s) e EN 14214 (3,5 – 5,0 mm²/s).

Deste modo, os valores de viscosidade cinemática que mais se aproximaram da faixa exigida pela norma 45/2014 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), com os tempos reacionais de 12 e 24 horas, foram adotados para realização das caracterizações de Análise Termogravimétrica (TG), Massa Específica (ρ) e Índice de Acidez (IA).

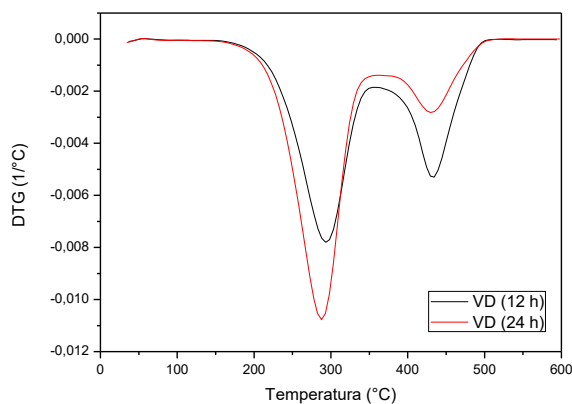
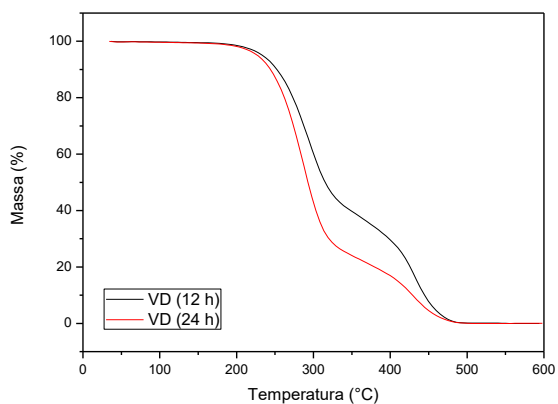
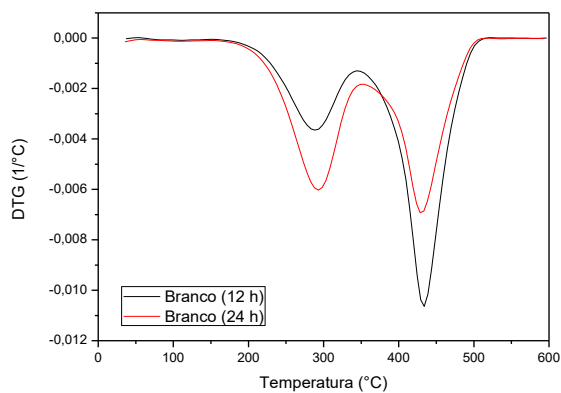
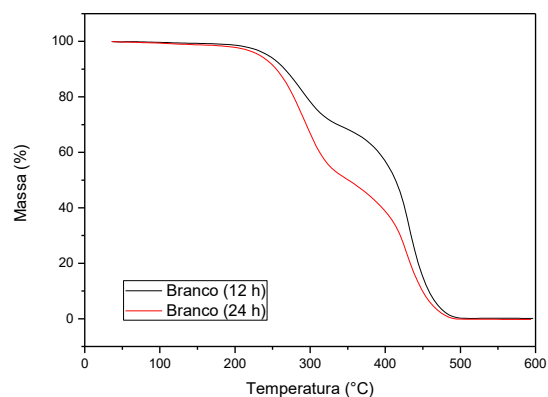
5.2.2 Análise Termogravimétrica (TG)

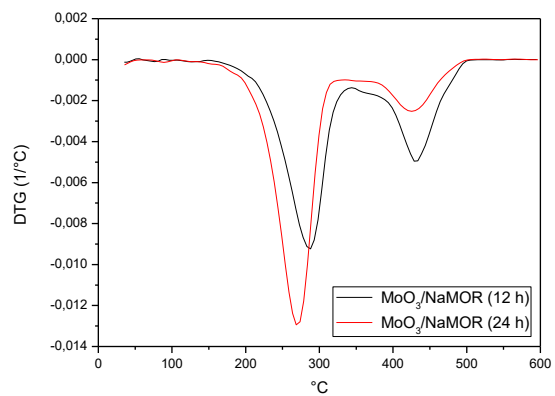
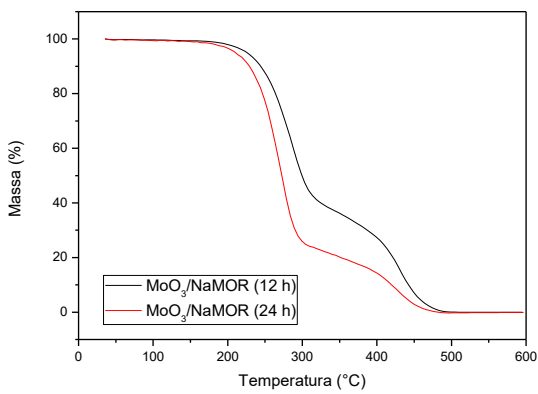
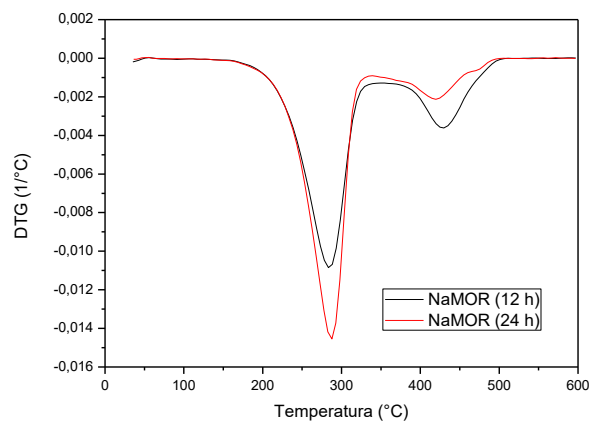
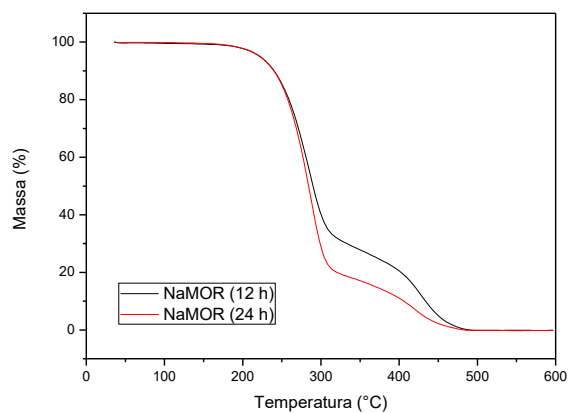
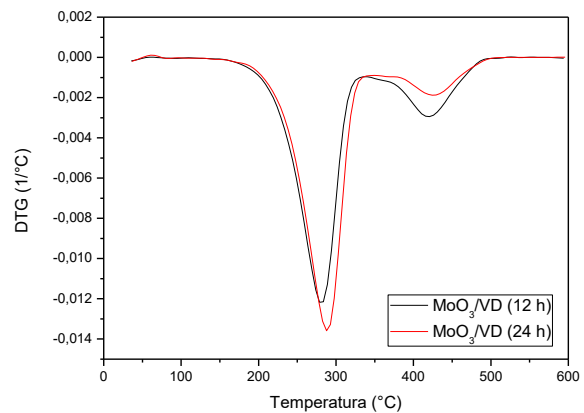
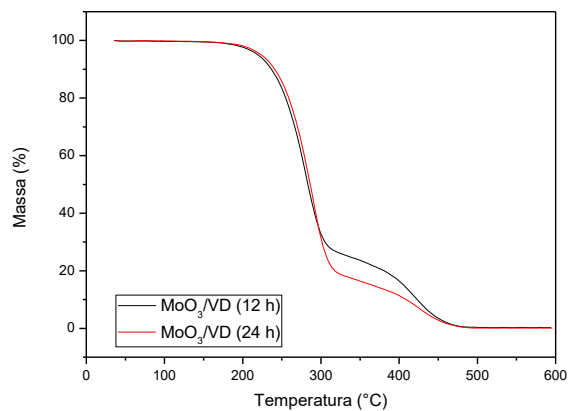
Os resultados de análise térmica mediante a técnica (TG) para os produtos da reação de transesterificação do óleo de soja com álcool metílico para os catalisadores (VD, 8%MoO₃/VD, NaMOR, 8%MoO₃/NaMOR, HMOR e 8%MoO₃/HMOR), com os tempos reacionais de 12 e 24 horas, são apresentados na Figura 30.

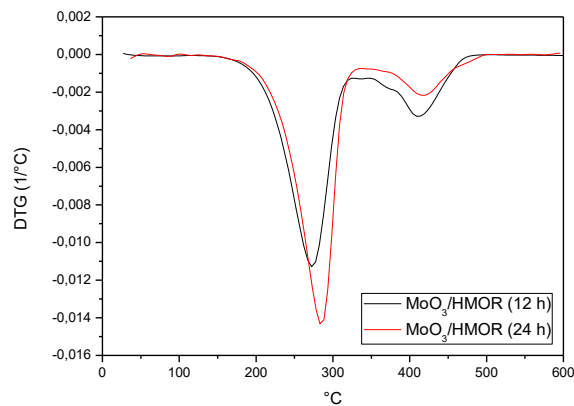
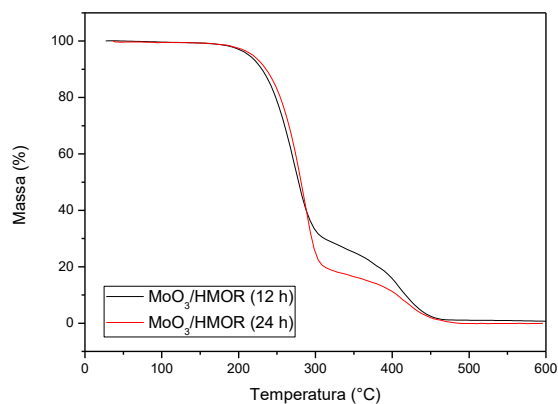
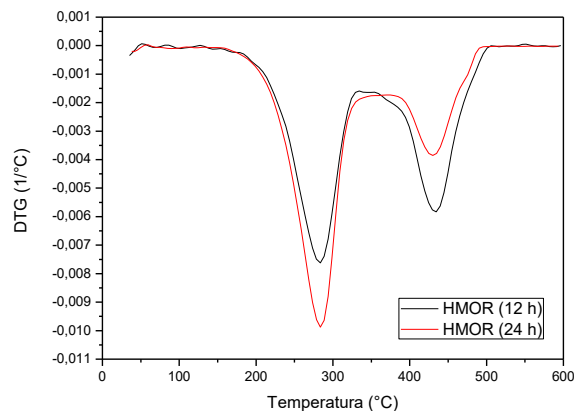
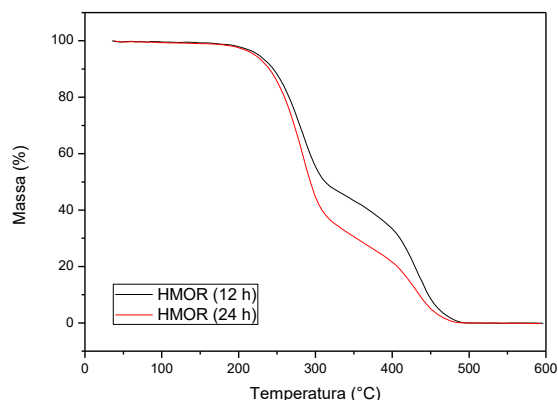
Essa seleção foi feita em função dos resultados de viscosidade cinemática. Os perfis de TG para todos os catalisadores apresentaram tipicamente duas regiões com

perdas de massas em temperaturas inferiores a 500 °C, conforme apresentadas na Figura 31.

Figura 31. Curvas termogravimétricas (TG e DTG) dos produtos obtidos na reação de transesterificação do óleo de soja com álcool metílico para produção de biodiesel nos tempos de 12 e 24 horas com os catalisadores (VD, 8%MoO₃/VD, NaMOR, 8%MoO₃/NaMOR, HMOR e 8%MoO₃/HMOR).







Os perfis das curvas TG das amostras dos biodieseis apresentaram diferentes comportamentos nos perfis termogravimétricos em relação à intensidade dos picos, que se apresenta diretamente proporcional à perda de massa, que está relacionado ao tempo reacional, quantidade de ésteres e/ou triglicerídeos e atividade do catalisador na reação de transesterificação. Todas as curvas exibem duas perdas de massa devido a volatilização dos ésteres metílicos para um faixa de temperatura de 200 – 350°C e triglicerídeos não convertidos para a faixa de temperatura de 350 – 500°C, para os tempos de reação de 12 e 24 horas para os diferentes catalisadores (VD, 8%MoO₃/VD, NaMOR, 8%MoO₃/NaMOR, HMOR e 8%MoO₃/HMOR).

Na Tabela 7 estão apresentadas as informações extraídas das curvas de TG e DTG referentes às perdas de massa dentro das faixas de temperaturas referentes à decomposição dos ésteres metílicos e triglicerídeos não convertidos.

Tabela 7. Dados termogravimétricos para os produtos obtidos (Biodieseis) a partir da reação de transesterificação do óleo de soja com metanol para os tempos de 12 e 24 horas.

Amostra	Tempo (h)	Picos	ΔT (°C)	Δm (%)
Branco	12	1	183,3 – 333,8	28,7
		2	333,8 – 499,2	70,2
	24	1	173,2 – 341,9	47,3
		2	341,9 – 498,3	51,0
VD	12	1	169,7 – 344,2	58,6
		2	344,2 – 488,9	40,3
	24	1	122,2 – 340,7	73,6
		2	340,7 – 490,1	25,4
8%MoO ₃ /VD	12	1	174,2 – 321,4	72,5
		2	321,4 – 476,2	25,8
	24	1	175,4 – 328,1	80,9
		2	328,1 – 476,2	17,8
NaMOR	12	1	173,6 – 324,6	67,7
		2	324,6 – 485,8	31,1
	24	1	183,2 – 325,8	79,2
		2	324,8 – 475,3	19,2
8%MoO ₃ /NaMOR	12	1	178,5 – 328,1	59,7
		2	328,1 – 488,9	39,0
	24	1	154,2 – 313,2	80,6
		2	313,2 – 476,0	19,3
HMOR	12	1	173,8 – 322,4	51,4
		2	322,4 – 490,6	47,2
	24	1	159,0 – 323,6	63,7
		2	323,6 – 485,5	35,2
8%MoO ₃ /HMOR	12	1	151,3 – 316,6	70,2
		2	316,6 – 497,2	27,9

24	1	172,5 – 325,8	80,4
	2	325,8 – 479,9	18,3

De forma geral, verifica-se na Tabela 7 as perdas de massas referentes à volatilização dos ésteres metílicos (Biodiesel) e triglicerídeos não-convertidos, nesse caso, as amostras (8%MoO₃/VD, 8%MoO₃/HMOR) com tempo de 12 horas e as amostras (VD, 8%MoO₃/VD, NaMOR, 8%MoO₃/NaMOR e 8%MoO₃/HMOR) com tempo de 24 horas, apresentaram perda de massa superior a 70%, maior intensidade nos picos (150 – 350 °C) conforme observados nos gráficos da DTG, conseqüentemente maior quantidade de ésteres metílicos (Biodiesel) conforme observado na Tabela 7, ocorrendo maior conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos (Biodiesel). Os demais catalisadores apresentaram resultados com a quantidade de esteres metílicos com valores inferiores a 70% ou a presença de triglicerídeos não convertidos.

Pela análise os dados apresentados na Tabela 7, são possíveis extrair as seguintes observações:

- i) Para a argila verde dura (VD) ocorreram perdas de massa de 58,6% e 40,3% para um tempo de 12 horas de reação e 73,6% e 25,4% para um tempo de reação de 24 horas. Para o catalisador 8%MoO₃/VD estes valores correspondem a 72,5% e 25,8% para 12 horas e 80,9% e 17,8% para 24 horas. Ao comparar os dois catalisadores (VD e 8%MoO₃/VD) pode-se destacar que para o tempo de 12 e 24 horas, as primeiras perdas de massa, referentes a volatilização dos ésteres metílicos (Biodiesel) é superior com o catalisador 8%MoO₃/VD. Isto evidencia o efeito positivo da deposição do óxido de molibdênio.
- ii) Este comportamento é válido também para os catalisadores NaMOR, 8%MoO₃/NaMOR, HMOR e 8%MoO₃/HMOR. Portanto fica comprovado o efeito positivo da adição do óxido de molibdênio.
- iii) Fica comprovado também que independente do suporte utilizado VD, NaMOR ou HMOR, o comportamento se reproduz, evidenciando que não

existe influência do suporte na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol em reator batelada a 200°C.

- iv) Existe diferenças nos sítios ácidos nos catalisadores, conforme demonstrado na seção 5.1.6, porém estas diferenças não influenciaram nos resultados da de transesterificação do óleo de soja com metanol em reator batelada a 200°C.

Portanto, pode-se concluir que dentro das condições estudadas, reator batelada sem agitação, temperatura de 200°C, 5% de catalisador, razão 1:12 (óleo de soja/metanol) a acidez dos suportes não influenciaram, mas a adição do molibdênio afetou positivamente a produção do biodiesel.

Em estudos realizados por Galvão et al. (2011), para as curvas termogravimétricas de biodiesel produzido com metanol em reator PARR, observou-se uma maior perda de massa na faixa de temperatura entre 135 a 344°C com perda de massa total de 98,6%, sendo atribuída a combustão ou volatilização dos ésteres metílicos formados como produtos da reação de transesterificação dos óleos de girassol e algodão, bem como, apresentou perda de massa na faixa de temperatura entre 304 a 409°C, atribuída a volatilização e/ou combustão dos triglicerídeos não convertidos.

Silva et al. (2015), analisou por Análise Termogravimétrica (TG) os biodieseis produzidos com óleo de girassol na presença de álcool etílico em sistema adaptado com refluxo, onde os biodieseis obtidos na reação de transesterificação apresentaram perfis distintos de acordo com o catalisador empregado na reação. Porém, pela análise Termogravimétrica foram observados em todas as curvas a presença de duas regiões de perda de massa, sendo atribuídas a volatilização dos ésteres etílicos (160 – 320 °C) e a volatilização dos triglicerídeos não convertidos (320 – 440 °C).

A utilização de argila e zeólita Mordenita com molibdênio para a reação de transesterificação com óleo de soja utilizando álcool metílico em reator batelada sem agitação é praticamente inexistente na literatura aberta. Além do mais, na literatura utiliza-se reator tipo PARR com agitação. No caso particular desse trabalho utiliza-se o reator batelada sem agitação. O reator PARR, com agitação mecânica, condições controladas de temperatura e pressão é indicado para a síntese deo biodiesel. Porem

na literatura (SILVA, 2011; MARINHO, 2016) ficou constatado que é possível utilizar reator batelada em condições estáticas para realizar a síntese do biodiesel.

Em concordância com os dados da Tabela 6, referentes às viscosidades cinemáticas dos biodieseis, observa-se que os catalisadores aplicados com o tempo reacional de 24 horas apresentaram a menor viscosidade cinemática e consequentemente a maior presença de ésteres metílicos, confirmados pela perda de massa referente observada na Tabela 7 com os dados extraídos das curvas de TG e DTG.

5.2.3 Massa específica e índice de acidez dos biodieseis

Após a análise de viscosidade cinemática e Termogravimetria os biodieseis com tempo de reação 12 e 24 horas foram caracterizados por determinação da massa específica e índice de acidez, onde os resultados estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Massa Especifica e índice de acidez dos biodieseis com 12 e 24 horas de reação.

Amostra **	Tempo (h)	Massa Específica (g.cm⁻³)	Índice de Acidez
Óleo de Soja	-	0,922	0,50
Branco	12	0,913	0,55
	24	0,911	0,54
VD	12	0,908	0,54
	24	0,903	0,52
8%MoO ₃ /VD	12	0,898	0,54
	24	0,892	0,50
NaMOR	12	0,903	0,53
	24	0,897	0,56
8%MoO ₃ /NaMOR	12	0,904	0,54
	24	0,893	0,43

HMOR	12	0,909	0,54
	24	0,909	0,55
8%MoO ₃ /HMOR	12	0,899	0,53
	24	0,892	0,54
ANP*	-	0,850 - 0,900	<0,5

*Resolução ANP 45/2014.

**Todas as amostras submetidas, massa específica e Índice de acidez foram obtidas com 12 e 24 horas de reação.

Em relação aos valores de massa específica, observa-se que houveram diminuições, quando comparados com valor do óleo de soja. Essas reduções são ocasionadas pela diminuição das insaturações ocorridas pela quebra das cadeias dos triglicerídeos, beneficiando a formação de moléculas de menor tamanho com quantidades inferiores de insaturações. Porém, segundo as normas estabelecidas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis exigidas na última resolução publicada em 2014 que determina a faixa ideal para massa específica de 0,850 – 0,900 g/cm³, apenas os biodieseis obtidos com os catalisadores (8%MoO₃/VD e 8%MoO₃/HMOR) com tempo de 12 horas e (8%MoO₃/VD, NaMOR, 8%MoO₃/NaMOR e 8%MoO₃/HMOR) com tempo de 24 horas de reação apresentaram valores dentro da faixa exigida.

A quantidade de ácidos graxos livres na matéria prima tem importante influência na reação de transesterificação, para um excelente rendimento da reação o valor deve ser inferior à 0,5, para evitar a presença de impurezas e formação de sub-produtos (KNOTHE et al., 2006). Nesse caso para o óleo de soja adotado para aplicação na reação observou-se que apresentou índice de acidez igual a 0,5. Nos resultados dos biodieseis obtidos com os catalisadores os valores referentes ao índice de acidez estão próximos ao limite estipulado pela ANP, demonstrando assim que a qualidade do óleo influenciou na qualidade do produto final.

Em concordância com as demais caracterizações os biodieseis produzidos com os catalisadores impregnados apresentaram maior quantidade de ésteres metílicos, constatado pela perda de massa atribuída na região de 150 – 350 °C, pela análise de

termogravimetria, maior taxa de redução viscosidade cinemática no estudo cinético e os valores do índice de acidez e massa específica apresentaram-se dentro dos limites exigidos pela agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

6 CONCLUSÕES

- As zeólitas mordenitas (NaMOR e HMOR) foram sintetizadas com êxito, confirmado pelas técnicas de DRX, FRX-ED, adsorção física de N_2 e MEV.
- As técnicas de DRX, FRX-ED, adsorção física de N_2 e MEV foram utilizadas para a caracterização da argila verde dura (VD), confirmando que é um material esmectítico, apresentando o pico característico desta fase, como também picos referentes às fases da caulinita e quartzo se apresentando como material não esmectíticos e impurezas.
- Após o processo de impregnação foi observado que a estrutura do catalisador VD foi colapsada, devido ao tratamento térmico (550°C) utilizado na decomposição do sal heptamolibdato de amônio. Nos catalisadores NaMOR e HMOR não foram constatadas mudanças na estrutura cristalina após a impregnação e posterior calcinação.
- Observou-se que a adição do molibidênio às amostras (NaMOR e HMOR) promove a redução na área superficial específica.
- Pela análise de Dessorção termoprogramada de NH_3 os catalisadores apresentaram características ácidas distintas, no caso dos catalisadores VD e MoO_3/VD apresentaram maior concentração de sítios ácidos fortes e uma pequena quantidade de sítios ácidos fracos, os catalisadores NaMOR e $MoO_3/NaMOR$ exibiram natureza dos sítios fracos e médios e nos catalisados HMOR e $MoO_3/HMOR$ apresentaram picos em duas faixas de temperaturas com sítios ácidos fracos e fortes, podendo ser característicos de Brønsted e/ou Lewis.
- Nos resultados de viscosidade cinemática dos biodieseis obtidos a partir da reação de transesterificação do óleo de soja com metanol, todos os catalisadores apresentaram comportamento similar, ocorrendo à diminuição da viscosidade cinemática no decorrer do tempo reacional, essa maior redução em elevados

tempos reacionais (24 horas) foi ocasionada pelo maior contato do catalisador com a mistura óleo/álcool e pela elevada temperatura (200°C) adotada para desenvolvimento desta pesquisa, porém, os resultados encontrados foram insatisfatórios quando comparados às especificações da Resolução 45/2014 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) que estabelece o valor da viscosidade cinemática entre 3,0 – 6,0 mm²/s e os padrões internacionais de biodiesel ASTM D6751-02 (1,9 – 6,0 mm²/s) e EN 14214 (3,5 – 5,0 mm²/s).

- Pela análise Termogravimétrica para os biodieseis obtidos com os tempos de 12 e 24 horas, observam-se duas regiões principais de perdas de massa referentes à volatilização dos ésteres etílicos (150 – 350 °C) e triglicerídeos não convertidos (350 – 500 °C). Os biodieseis obtidos com tempo de 24 horas de reação obtiveram maior quantidade de massa referente à presença de ésteres metílicos.
- Pela análise dos resultados de massa específica e índice de acidez os biodieseis produzidos com tempo de 24 horas com os catalisadores (MoO₃/VD, MoO₃/NaMOR e MoO₃/HMOR) atenderam as especificações exigidas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.
- De forma geral, dentro das condições estudadas, reator batelada sem agitação, temperatura de 200°C, 5% de catalisador, razão 1:12 (óleo de soja/metanol) e a acidez dos suportes não influenciaram, porém, a adição do óxido de molibdênio afetou positivamente a produção de biodiesel.

7. TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros, temos:

- Estudar a atividade desses catalisadores nas mesmas condições reacionais utilizando um reator PARR.
- Testar diferentes óleos vegetais e álcoois na reação de transesterificação.
- Estudar a influência de outros metais e metodologias de impregnação.
- Aplicar outras zeólitas, peneiras moleculares e argilas como catalisadores para produção de biodiesel.
- Reduzir a temperatura de reação.

REFERÊNCIAS

ABDULLAH, A.Z.; SALAMATINIA , B.; MOOTABADI, H.; BHATIA, S., **Current status and policies on biodiesel industry in Malaysia as the world's leading producer of palm oil**. Energy Policy, v. 37, p. 5440, 2009.

AGARWAL, A.K.; BAJAJ, T.P., **Process optimisation of base catalysed transesterification of Karanja oil for biodiesel production**. Int. J. Oil Gas Coal Technol. v. 2, p. 297, 2009.

ALY, H. M., MOUSTAFA, M. E., ABDELRAHMAN, E. A., **Synthesis of mordenite zeolite in absence of organic template**. Advanced Powder Technol., v. 23, p. 757, 2012.

AMMANN, L.; BERGAYA, F.; LAGALY, G., **Determination of the cation exchange capacity of clays with copper complexes revisited**. Clay Miner., v. 40, p. 441, 2005.

ANBIA, M., HABIBI DAVIJANI, A., **Synthesis of L-Cysteine grafted nanoporous carbon (CMK-3) and its use as a new cadmium sorbent**. Chem. Eng. J., v. 223, p. 899, 2013.

ANWAR, A.; GARFORTH, A., **Challenges and opportunities of enhancing cold flow properties of biodiesel via heterogeneous Catalysis**. Fuel, v. 173, p.189, 2016.

APROBIO, **Biodiesel: oportunidades e desafios no longo prazo**. Relatório Técnico. Brasília, 2016.

AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. **Handbook of zeolite science and technology**. New York: M. Dekker, 2003.

BAJPAI, P.K., **Zeolites**. v. 6, p. 2, 1986.

BART, J. C. J.; PALMERI, N.; CAVALLARO, S., **Biodiesel science and technology: From soil to oil**. Ed. CRC, New York, 1^a Ed., 2010.

BECK, J. S.; DEGNAN, T. F.; KERBY, M. C.; MARLER, D. O., **Advanced catalyst technology and applications for higher quality fuels and lubes**. Journal American Chemical Society, v. 49, p. 507, 2004.

BONDIOLI, P.; BELLA, L. D.; EUR. J., **An Alternative Spectrophotometric Method for the Determination of Free Glycerol in Biodiesel**. Eur. J. Lipid. Sci. Technol. v. 107, p. 153, 2005.

BORGES, M.E., DÍAZ, L. **Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews v.16, p. 2839, 2012.

BOURIKAS, K.; KORDULIS, C.; LYCOURGHIOTIS, A., **The role of the liquid–solid interface in the preparation of supported catalysts**. Catal Rev, v. 48, p. 363, 2006.

CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. **Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts**, Catalysis Today, v. 77, p. 299, 2003.

CHIANG, T. H.; YEH, H. C., **A novel synthesis of α - MoO_3 nanobelts and the characterization**. Journal of Alloys and Compounds, v.595, p. 535, 2014.

CHORKENDORFF, J.W. NIEMANTSVERDRIET, **Concepts of Modern Catalysis and Kinetics**. Wiley-VCH, Germany, 2003.

CHUAH, G. K.; JAENICKE, S.; XU, T. H.; **The effect of digestion on the surface area and porosity of alumina**. Microporous Mesoporous Matererials, v. 37, p.345, 2000.

CLARK J. H. **Solid acids for green chemistry**. Acc Chem Res, v. 35, p. 791, 2002.

CLARK J., H.; COMERFORD, J. W.; MACQUARRIE, D. J.; IN: ZIMMERMAN JULIE, B.; ANASTAS PAUL, T., **Innovations in green chemistry and green engineering**. Springer Science, p. 37, Cp. 3, 2013.

CORDEIRO, C. S.; ARIZAGA, G. G. C.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F., **A new zinc hydroxide nitrate heterogeneous catalyst for the esterification of free fatty acids and the transesterification of vegetable oils**. Catal. Commun, v. 9, p. 2140, 2008.

CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P., **Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel)**. Quim. Nova, v. 34, p. 477, 2011.

CORMA, A., **Solid acid catalysts**, Solid catalysts and porous solids, v. 2, p. 63, 1997.

CORMA, A., **Covalent interactions in zeolites: The influence of zeolite composition and structure on acid softness and hardness**. Chem. Rev., v. 95, p. 559, 1995.

CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G., **Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust Atmospheric**. Environment Environ, v.40, p. 6821, 2006.

CYSNEIROS, O. M. S., SILVA, B. J. B., SILVA, A. O. S., ALENCAR, A. L., COSTA, T. P. M., ROCHA, J. S., SANTOS, F. L., SOARES, P. F. M., MACIEL, M. F. A., **Tendências da síntese da zeólita Mordenita com uso de sementes de cristalização**, Cad. Prospec, v. 8, p. 737, 2015.

DI SERIO, M., TESSER, R., PENGMEI, L., SANTACESARIA, E., **Heterogeneous catalysts for biodiesel production**, Energy Fuels, v. 22, p. 207, 2008.

DI SERIO, M.; LEDDA, M.; COZZOLINO, M.; MINUTILLO, G.; TESSER, R. SANTACESARIA, E. **Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts**. Industrial and Engineering Chemistry Research, V. 45, P. 3009, 2006.

DOMINGUEZ-SORIA, V. D.; CALAMINICIA, P.; GOURSOTB, A., **Theoretical study of the structure and properties of Na-MOR and H-MOR zeolite model**. Zeolites and Related Materials, v. 174, p. 717, 2008.

DOSSIN, T. F., REYNIERS M. F., MARIN, G. B., **Kinetics of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification**. Appl Catal B, v. 61, p. 35, 2006.

ELANANY, M., VERCAUTEREN, D.P., KOYAMA, M., KUBO, M., SELVAM, P., BROCLAWIK, E., MIYAMOTO, A., **H-MOR: Density functional investigation for the relative strength of Brønsted acid sites and dynamics simulation of NH₃ protonation–deprotonation**. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 243, p. 1, 2006.

ENDALEW, A. K.; KIROS, Y.; ZANZI, R., **Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils**. Biomass and bioenergy, v. 35, p. 3787, 2011.

EDUARDO, R. S.; RODRIGUES, J. J.; LIMA, E. G.; RODRIGUES, M. G. F., **Avaliação de catalisadores de níquel e cobalto suportados em SBA-15 na síntese do biodiesel de soja**. P. 10009 . In: Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014 (Blucher Chemical Engineering Proceedings, v.1, n.2). São Paulo: Blucher, 2015.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A., **Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etílicos, Caracterização Físico-química e consumo em gerador de Energia**. Quim. Nova, v. 28, p.19, 2005.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E.H; MOUNTS, T.L., **Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils.** J. Am. Oil Chem. Soc. v. 61, p. 1638, 1984.

GALVÃO, L. P. F.; SANTOS, A. G. D.; GONDIM, A. D.; BARBOSA, M. N.; ARAUJO, A. S.; SOUZA, L. D.; JUNIOR, V. J. F., **Comparative study of oxidative stability of sunflower and cotton biodiesel through P-DSC.** J. Therm. Anal. Calorim., 2011.

GARCIA, C. M. **Dissertação de Mestrado: Transesterificação de óleos vegetais.** Instituto de Química – UNICAMP, Campinas - SP, 2006.

GIANETTO, G., **Zeolitas**, 1990.

GONZAGA, A. C.; SOUSA, B. V.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; RODRIGUES, M. G. F., **Study of diferente methods in the preparation of organoclays from the bentonite with application in the petroleum industry.** Brazilian Journal of Petroleum and Gas, v. 1, p. 16, 2007.

GRANADOS, M.L.; POVES, M.D.Z.; ALONSO, D.M.; MARISCAL, R.; GALISTEO, F.C.; TOST, R.M., **Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide,** Appl. Catal. B: Environ, v. 73, p. 317, 2007.

GRECCO, S. T. F., RANGEL, M. C., **Zeólitas hierarquicamente estruturadas.** Química Nova, v. 36, p. 131, 2013.

GREGG, S.J.; SING, K.S.W., **Adsorption, Surface Area and Porosity.** Academic Press, London, 1982.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R., **Zeólitos: um nanomundo ao serviço da catálise.** Lisboa: editora Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.

GRIM, R. E., **Clay Mineralogy**, 2nd Ed, McGraw-Hill Book, New York, EUA, 1968.

HAIR, M.L.; HERTL, W., **Acidity of surface hydroxyl groups**. Journal of Physical Chemistry, v.74,p. 91, 1970.

HAMELINCK, C. N.; FAAIJ, A. P. C.; **Outlook for advanced biofuels**. Energy Policy, v. 34, p. 3268, 2006.

HATTORI H. **Solid base catalysts: generation of basic sites and application to organic synthesis**. Appl Catal A , v. 222, p. 247, 2001.

HATTORI, H. **Solid base catalysts: generation, characterization and catalytic behavior of basic sites**. Journal of the Japan Petroleum Institute, v. 47, p. 67, 2004.

HATTORI, H., SHIMA, M., KABASHIMA, H., **Alcoholysis of ester and epoxide catalyzed by solid bases**. Stud Surf Sci Catal, v. 130, p. 3507, 2000.

HELLER-KALLAI, L., **Thermally modified clay minerals**. In: BERGAYA, F., THENG, B.K.G., LAGALY, G. (Eds.), **Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science**, v. 1. Elsevier, Amsterdam, p. 289, 2006.

HELWANI, Z.; OTHMAN, M. R.; AZIZ, N.; FERNANDO, W. J. N.; KIM, C., **Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review**. Fuel Processing Technology, v. 90, p. 1502, 2009.

HINCAPIE, B.O., GARCES, L.J., ZHANG, Q., SACCO, A., SUIB, S.L., **Synthesis of mordenite nanocrystals**. Micro. Meso. Mater., v. 67, p. 19, 2004.

ISHIHARA, A., FUKUI, N., NASU, H., HASHIMOTO, T., **Hydrocracking of soybean oil using zeolite–alumina composite supported NiMo catalysts**. Fuel, v. 134, p. 611, 2014.

ISLAM, A.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; CHU, C. M.; CHAN, E. S.; RAVINDRA, P., **Synthesis and characterization of millimetric gamma alumina spherical particles by oil drop granulation method**. J Porous Mater, v. 19, p. 1, 2011.

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry. **Manual of Symbols and Terminology for Physico-Chemical Quantities and Units**; Butterworth: Londres, 1972.

IZA (International Zeolite Association), Framework Structure Database, Database of Zeolite Structures, 2016.

JACOBSON, K.; GOPINATH, R.; MEHER, L. C.; DALAI, A. K., **Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil**, Appl. Catal., B, v. 85, p. 86, 2008.

JEGANNATHAN, K.R., ABANG, S., PONCELET, D., CHAN, E.S., RAVINDRA, P., **Production of biodiesel using immobilized lipase – na critical review**. Crit. Rev. Biotechnol, v. 28, p. 253, 2008.

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**. J Chem Eng., v. 116, p. 61, 2006.

KANEKO, K., **Determination of pore size and pore size distribution: Adsorbents and catalysts**, J. Membr. Sci. v. 96, p. 59, 1994.

KHALIL, U.; MURAZA, O., **Microwave-assisted hydrothermal synthesis of mordenite zeolite: Optimization of synthesis parameters.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 232, p. 211, 2016.

KIM, G. J.; AHN, W. S., **Zeolites**, v. 11, p. 745, 1991.

KISS, A. A.; DIMIAN, A. C.; ROTHENBERG, G., **Solid acid catalysts for biodiesel production-towards sustainable energy.** Adv Synth Catal, v. 348, p. 75, 2006.

KNOTHE, G., **Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters.** Fuel Process. Technol., v. 86, p. 1059, 2005.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P., **Manual de Biodiesel**, 1^a ed., Edgard Blücher: São Paulo, 2006.

KOMADEL, P., MADEJOVÁ, J., **Acid activation of clay minerals.** In: BERGAYA, F., THENG, B.K.G., LAGALY, G. (Eds.), **Handbook of Clay Science. Developments in Clay.** Science, v 1. Elsevier, Amsterdam, p. 263, 2006.

KOZAK, M.; DONKA, L. **Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite.** Journal of Physical and Chemistry Solids, v.65, p.441, 2004.

KUCEK, K. T.; OLIVEIRA, M. A. F. C.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P., **Ethanolysis of refined soybean oil assisted by sodium and potassium hydroxides.** J. AM. Oil Chem. Soc., v. 84, p. 385, 2007.

KULPRATHIPANJA, S., **Zeolites in Industrial Separation and Catalysis.** Wiley-VCH, Weinheim, 2010.

LAGALY, G.; BERGAYA, F.; THENG, B. K. G., **Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science**, Elsevier Science, Amsterdam, v. 1, 2006.

LAMBERT, J.F., PONCELET, G., **Acidity in pillared clays: origin and catalytic manifestations**. Topics in Catalysis, v. 4, p. 43, 1997

LEE, D. W., PARK, Y. M., LEE, K. Y., **Heterogeneous base catalysts for transesterification in biodiesel synthesis**. Catal Surv Asia, v. 13, p. 63, 2009.

LEE, J. S.; SAKA, S., **Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies**, Bioresource Technology, v. 101, p. 7191, 2010.

LEI nº 11.097, 13 de janeiro de 2005, publicada no Diário Oficial da União em 13 de janeiro de 2005.

LEI nº 13.262, 23 de março de 2016, publicada no Diário Oficial da União em 24 de março de 2016.

LEITE, C. E. T.; ANTUNES JÚNIOR, A. U.; SILVA, A. S.; PEREIRA, K. R. de O.; CARVALHO, M. W. N. C., **Avaliação de catalisador silicoaluminofosfático na reação de esterificação do óleo de soja**. In: Anais 8º Encontro Nacional de Catálise – Regional 1, Natal, 2010.

LEOFANTI, G., PADOVAN, M., TOZZOLA., VENTURELLI, B., **Surface área and pore texture of catalysts**. Catalysis Today, v. 41, p. 207, 1998.

LEUNG, D. Y. C.; KOO, B. C. P.; GUO Y., **Degradation of biodiesel under different storage conditions**, Bioresour. Technol, v. 97, p. 250, 2006.

LI, E.; RUDOLPH, V., **Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel over MgO-Functionalized Mesoporous Catalysts**. Energy Fuels, v. 22, p. 145, 2008.

LI, X., PRINS, R., BOKHOVEN, J. A. V., **Synthesis and characterization of mesoporous mordenite.** Journal of catalysis, v. 262, p. 257, 2013.

LIMA, E. G., RODRIGUES, J. J., MARINHO, J. C., BARBOSA, A. S., RODRIGUES, M. G. F., **Síntese e caracterização de catalisadores do tipo (Co/SBA-15 e Co/VD) aplicados na reação de transesterificação do óleo de soja.** in anais do 8º Congresso Internacional de Bioenergia, São Paulo – SP, 2014.

LIU, B., ZHENG, Y. H., HU, N., GUI, T., LI, Y. Q., ZHANG, F., ZHOU R. F., CHEN, X. S., KITA, H., **Synthesis of low-silica CHA zeolite chabazite in fluoride media without organic structural directing agents and zeolites.** Microporous Mesoporous Mater., v. 196, p. 270, 2014.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C., **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos.** Química Nova, v.32, p. 1596, 2009.

LÓNYI, F.; VALYON, J., **On the interpretation of the NH₃-TPD patterns of H-ZSM-5 and H-mordenite.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 47, p. 293, 2001.

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN, J. G., **Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis.** Ind. Eng. Chem. Res., v. 44, p. 5353, 2005.

LU, B., OUMI, Y., ITABASHI, K., SANO, T., **Efect of ammonium salts on hydrothermal synthesis of high-silica mordenite.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 81, p. 365, 2005.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U., **Modificação de zeólitas para uso em catálise.** Química Nova, v. 24, p. 885, 2001.

MACHADO, P. R. M., **Avaliação do desempenho do óleo de soja como combustível para motores diesel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2003.

MANSIR, N.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; RASHID, U.; LOKMAN, I. M., **Investigation of heterogeneous solid acid catalyst performance on low grade feedstocks for biodiesel production: A review**. Energy Conversion and Management, 2016.

MANUKYAN, K.; DAVTYAN, D.; BOSSERT, J.; KHARATYAN, S.; **Direct reduction of ammonium molybdate to elemental molybdenum by combustion reaction**. Chem. Eng. J., v. 168, p. 925, 2011.

MARCINIUK, L. L. M. **Catalisadores heterogêneos ácidos inéditos para a produção de ésteres metílicos e etílicos de óleos vegetais**. Mestrado em Química, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas – SP, 2007.

MARINHO, J. M., **Catalisadores do tipo SBA-15 e Al-SBA-15 usados na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol para produção do biodiesel em reator batelada sem agitação**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, 102p, Campina Grande, 2016.

MEIER, W. M.; OLSON, D. H., **Atlas of Zeolite Structure Types**, 3a. ed., butterworth-heinemann, Londres, 1992.

MCCARTY, G. S.; WEISS, P. S., **Scanning probe studies of single nanostructures**. Chem Rev, v. 99, p. 1983, 1999.

MEHER, L. C., SAGAR, D. V., NAIK, S. N., **Technical aspects of biodiesel production by transesterification**. Renew Sust Energy Rev, v. 10, p. 248, 2006.

MEUNIER, A.; **Clays**, Springer: Berlin, 2005.

MICIC, R. D., TOMIC, M. D., KISS, F. E., NIKOLIC-DJORIC, E. B., SIMIKIC, M. D., **Influence of reaction conditions and type of alcohol on biodiesel yields and process economics of supercritical transesterification**, v. 86, p. 717, 2014.

MOHAMED, M. M., SALAMA, T. M., OTHMAN, A. I., EL-SHOBAKY, **Low temperature water-gas shift reaction on cerium containing mordenites prepared by different methods**. Applied Catalysis A, v. 279, p. 23, 2005.

MOHAMED, R. M., ALY, H. M., EL-SHAHAT, M. F., IBRAHIM, I. A., **Effect of thermal treatment on surface and bulk properties of Fe/ZSM-5 zeolites prepared by different methods**. Microporous Mesoporous Mater., v. 79, p. 7, 2005.

MOORE, D. M.; REYNOLDS JR., R. C.; **X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals**. Oxford University Press, p. 332, 1989.

MORTLAND, M.M., RAMAN, K.V., **Surface acidity of smectites in relation to hydration exchangeable cation and structure**. Clays and Clay Minerals v.16, p. 393, 1968.

MOULIJIN, J. A.; LEEUVEN, P. W. N. M.; VAN SANTEN, R. A. **Catalysis: an integrated approach to homogeneous, heterogeneous and industrial catalysis**. In: DELMON, B.; YATES, J. T., **Studies in Surface Science and Catalysis**, 1^a ed. Amsterdam: Elsevier, 1993.

NAKAGAKI, S., BAIL, A., SANTOS, V. C., SOUZA, V. H.R., VRUBEL, H., NUNES, F. S., RAMOS, L. P., **Use of anhydrous sodium molybdate as an efficient heterogeneous catalyst for soybean oil methanolysis**. Applied Catalysis A: General, v. 53, p. 1017, 2008.

NARASIMHARAO, K.; LEE, A.; WILSON, K. J., **Catalysts in Production of Biodiesel: A Review Biobased Mater**. Bioenergy, v. 1, p. 19, 2007.

NAVEAU, E.; DETREMBLEUS, C.; JÉRÔME, C.; ALEXANDRE, M. **Patenting Activity in Manufacturing Organoclays for Nanocomposite Applications**. Recent Patents on Materials Science, v. 2, p. 43, 2009.

NIWA, M.; KATADA, N.; OKUMURA, K., **Characterization and design of zeolite catalysts: Solid acidity, Shape selectivity and loading properties**, Springer: Berlin, 2010.

ORCHARD, B., DENIS, J., COUSINS, J., 2007. **Developments in biofuel processing technologies**. World Pumps, v. 487, p. 24, 2007.

OSCIK, J., **Adsorption**. Wiley, New York, 1982.

OTERA, J.; NISHIKIDO, J., **Esterification**, 2^a ed., Wiley-VCH Verlag GmbH e Co: Weinheim, 2010.

PAIVA L. B, MORALES A. R., VALENZUELA DIAZ F. R., **Organoclays: Properties, preparation and applications**. Applied Clay Science, v. 42, p. 8, 2008.

PAIVA, A. A., **Estudos analíticos e cinéticos de óleos, margarinas e cremes derivados de soja**. Dissertação (Mestrado em química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2000.

PEREGO, C.; VILLA, P., **Catalyst preparation methods**, Catal Today, v. 34, p.281, 1997.

PEREIRA, F. A. R., **Síntese, Caracterização e avaliação catalítica do aluminossilicato mesoestruturado Al-MCM-41 na transesterificação de óleos vegetais**. João Pessoa-PB, Programa de Pós-Graduação em Química, Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Paraíba, 2010.

PINNA, F.; **Supported metal catalysts preparation**, Catalysis Today, v. 41, p. 129, 1998.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, A. S., **Tecnologias de Produção de Biodiesel**. Revista Virtual de Química, v. 3, p. 385, 2011.

RODRIGUES, J. J.; MARINHO, J. C.; EDUARDO, R. S.; LIMA, E. G.; RODRIGUES, M. G. F. **Study of the application of Mo/SBA-15 and Ni/SBA-15 Catalysts, prepared by microwave heating, in the synthesis of biodiesel**. Brazilian Journal of Petroleum and Gas, v. 9, p. 11, 2015.

RODRIGUES, J. J., LIMA, E. G., MARINHO, J. C., RODRIGUES, M. G. F., **Obtenção do biodiesel utilizando óleo de soja e catalisadores Co/SBA-15 E Mo/SBA-15: Influência do suporte e do método de preparação**, In Anais do 17º Congresso Brasileiro de Catálise, Gramado-RS, 2013.

RODRIGUES, J. J.; **Síntese da peneira molecular SBA-15 por métodos de aquecimento distintos e desenvolvimento de catalisadores (Co/SBA-15 e Ru/Co/SBA-15) destinados a reação de Fischer-Tropsch**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal de Campina Grande – Campina Grande – PB, 2011.

ROSSETO, E.; BERARDIN, R.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C., **Caracterização de argilas bentonitas e diatomitas e sua aplicação como adsorventes**. Química Nova, v. 32, p. 2064, 2009.

ROUQUEROL, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C. W.; EVERETT, D. H.; HAYNES, J. H.; PERNICONE, N. J.; **Recommendations for the characterization of porous solids**. Pure Appl. Chem, v. 66, p. 1739, 1994.

SALES, H. B.; **SnO₂ Suportado em Argila para Síntese de Biodiesel**. João Pessoa-PB, Programa de Pós-Graduação em Química, Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Paraíba, 2009.

SANTOS, C. P. F; MELO, D. M. A; MELO, M. A. F; SOBRINHO, E. V, **Caracterização e usos de argilas Bentonitas e Vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução**. Cerâmica v. 48, p. 308, 2002.

SANTOS, N. B. L.; REZENDE, M. J. C., **Produção de Monoacilgliceróis: Rotas e Catalisadores**. Revista. Virtual Química. v. 4, p. 118, 2012.

SAXENA, S.K.; VISWANADHAM, N., **Enhanced catalytic properties of mesoporous mordenite for benzylation of benzene with benzyl alcohol**. Applied Surface Science, v. 392, p. 384, 2017.

SCHMAL, M. **Catalise Heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

SCHULTS, L., **Lithium and potassium absorption, dehydration temperature, and structural water content of aluminous smectites**. Clays and Clays Minerals, v. 17, p. 115, 1969.

SERIO, D. M.; TESSER, R.; PENGMEI, L.; **Heterogeneous catalysts for biodiesel production**. Energy Fuels, v. 22, p. 207, 2008.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; KORSTAD, J., **Advancements in solid acid catalysts for ecofriendly and economically viable synthesis of biodiesel**. Biofuels Bioprod Biorefin, v. 5, p. 69, 2011.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N.; **Advancements in development and characterization of biodiesel: A review**, Fuel, v. 87, p. 2355, 2008.

SHELDON, R.A.; VAN BEKKUM, H; **Fine Chemicals Through Heterogeneous Catalysis**. Wiley-VCH, Weinheim, 2001.

SHU, Q., YANG, B., YUAN, H., QING, S., ZHU, G., **Synthesis of biodiesel from soybean oil and methanol catalyzed by zeolite beta modified with La³⁺**. Catal. Commun, v. 8, p. 2159, 2007.

SILVA, A. S., **Avaliação de Catalisadores de NiO e MoO₃, suportados em MCM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão**. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, 140p, Campina Grande, 2011.

SILVA, A. O. S., **Síntese e Caracterização de Catalisadores de Ferro e Cobalto Suportados nas Zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a Conversão de Gás de Síntese em Hidrocarbonetos**. Tese de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2004.

SILVA, F. M. N, LIMA, E. G., RODRIGUES, M. G. F., **Preparation and Characterization of MOR catalysts, Mo- MOR Ni-MOR and for application in the transesterification of soybean oil**. In Anais do 12th European Congress on Catalysis, Kazan- Russia, 2015.

SILVA, J. C. T.; GONDIM, A. D.; GALVÃO. L. P. F. C.; EVANGELISTA, J. P. C.; ARAUJO, A. S.; JUNIOR, V. J. F., **Thermal stability evaluation of biodiesel derived from sunflower oil obtained through heterogeneous catalysis (KNO₃/Al₂O₃) by thermogravimetry**, j. Therm Anal. Calorim., v.119, 715, 2015.

SKARA, G., BARAN, R., ONFROY, T., PROFT, F., DZWIJAJ, S., TIELENS, F.; **Characterization of zeolitic intraframework molybdenum sites**. Microporous and Mesoporous Materials, v. 225, p. 355, 2016.

SOETAREDJO, F. E, AYUCITRA, A, ISMADJI, S, MAUKAR, A. L. **KOH/bentonite catalysts for transesterification of palm oil to biodiesel**. Applied Clay Science., v. 53, p. 341, 2011.

SOUZA SANTOS, P; **Ciência e Tecnologia de Argilas**, Volume 3, 2 eds., São Paulo – Brasil, 1992

SREE, R.; BABU, N.S.; PRASAD, P. S. S.; LINGAIAH, N.; **Transesterification of edible and non-edible oils over basic solid Mg/Zr catalysts**, Fuel Process. Technol. v. 90, p. 152, 2009.

SREEPRASANTH, P. S.; SRIVASTAVA, R.; SRINIVAS, D.; RATNASAMY, P. **solid acid catalysts for production of biofuels and lubricants**, Appl. Catal. A, v. 314, p.148, 2006.

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

SUCHITHRA, P. S.; VAZHAYAL, L.; MOHAMED, A. P.; ANANTHAKUMAR, S. **Mesoporous organic-inorganic hybrid aerogels through ultrasonic assisted sol-gel intercalation of silica-peg in bentonite for effective removal of dyes, volatile organic pollutants and petroleum products from aqueous solution**. Chemical Engineering Journal, v. 200, p. 589, 2012.

SUPPES, G. J.; DASARI, M. A.; DOSKOCIL, E. J.; MANKIDY, P. J.; GOFF, M. J.; **Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts**. Appl. Catal., A 2004, 257, 213.

SUPPES, G.J., BOCKWINKEL, K., LUCAS, S., BOTTS, J.B., MASON, M.H., HEPPERT, J.A., **Calcium carbonate catalysed alcoholysis of fats and oils**. J. Am. Oil Chem. Soc., V. 78, P. 139, 2001.

SUWANNAKARN, K., LOTERO, E., GOODWIN, JR. JG. **Solid brønsted acid catalysis in the gas-phase esterification of acetic acid**. Ind Eng Chem Res., v. 46, p. 7050, 2007.

TALEBIAN-KIAKALAIEH , A., AMIN, N. A. S., MAZAHERI, H., **A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil**. Applied Energy, v. 104, p. 683, 2013.

TREVISANI, L.; FABBRI, M.; NEGRINI, F.; RIBANI, P. L., **Advanced energy recovery systems from liquid hydrogen**. Energy Convers, Manage, v. 48, p. 146, 2007.

UMBARKAR, S. B.; BIRADAR, A.; MATHEW, S. M.; SHELKE, S. B.; MALSHE, K. M., **Vapor phase nitration of benzene using mesoporous MoO₃/SiO₂ solid acid catalyst**. Green Chemistry, v. 8, p. 488, 2006.

VALKENBERG, M.H.; HÖLDERICH, W.F., **Friedel-Crafts acylation of aromatics catalysed by supported ionic liquids**. Catal. Rev. Sci. Eng., v. 44, p. 321, 2001.

VELBNÁ, K., HORNACEK, M., JORIK, V., HUDEC, P., CAPLOVICOVÁ, M., CAPLOVIC, L., **The influence of molybdenum loading on activity of ZSM-5 zeolite in dehydroaromatization of methane**. Microporous and Mesoporous Materials, v. 212, p. 146, 2015.

VELDE, B., **Introduction to Clay Minerals**. Chapman & Hall: New York, 1992.

VIEIRA, M. G. A.; ALMEIDA NETO, A. F.; GIMENES, M. L.; DA SILVA, M. G. C. **Removal of Nickel on Bofe Bentonite Calcined Clay in Porous Bed**. Journal of Hazardous Materials, v.176, p.109, 2010.

WANG, B.; ZHANG, G.B.; WANG, Y.X.. **Predicted crystal structures of molybdenum under high pressure.** J. Alloys Comp., v. 556, p. 116, 2013.

WANG, C.; JIANG, X.; ZHOU, L.; GUANGQIANG X.; CHEN ZHENG, J.; MING D.; X, I. A. J., **The preparation of organo-bentonite by a new gemini and its monomer surfactants and the application in MO removal: A comparative study.** Chemical Engineering Journal, v.219, p.469, 2013.

WANG, X.; CHAN, J. C. C.; TSENG, Y. H.; CHENG, S., **Synthesis, characterization and catalytic of ordered SBA-15 materials containing high loading of diamine functional groups.** Microporous and Mesoporous Materilais, v. 78, p. 58, 2006.

WANG, C. C.; JUANG, L. C.; LEE, C. K.; HSU, T. C.; LEE, J. F.; CHAO, H. P. **Effects of Exchanged Surfactant Cations on the Pore Structure and Adsorption Characteristics of Montmorillonite.** Journal Colloid Interface Science, v.280, p. 27, 2004.

WILSON, K., CLARK J. H., **Solid acids and their use as environmentally friendly catalysts in organic synthesis.** Pure Appl Chem, v. 72, p. 131, 2000.

WILSON, M. J., **X-ray powder diffraction methods.** 1987.

YAN, S., SALLEY, S.O., SIMON NG, K.Y.; **Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts.** Appl. Catal. A: Gen., v. 353,pP. 203, 2009.

YAN, S.; DIMAGGIO, C.; MOHAN, S.; KIM, M.; SALLEY, S. O.; SIMON NG, K. Y. **Advancements in heterogeneous catalysis for biodiesel synthesis.** Topics in Catalysis, v. 53, p. 721, 2010.

YANG, R. T.; **Adsorbents: Fundamentals and Applications**, John Wiley & Sons: New Jersey, 2003.

YIN, X., CHU, N, YANG, J; WANG, J.; LI, Z., **Synthesis of the nanosized MCM-22 zeolite and its catalytic performance in methane dehydro-aromatization reaction.** Catalysis communications, v. 43, p. 218, 2014.

ZABETI, M.; WAN DAND, W. M. A.; AROWA, M. K. **Activity of solid catalyst for biodiesel production: a review.** Fuel Processing Technology, v. 90, p. 770, 2009.

ZHANG, Y., DUBE, M.A., MCLEAN, D.D., KATES, M., **Biodiesel production from waste cooking oil: Process design and technological assessment.** Bioresour. Technol. v. 89, p. 1, 2003.

ZANG, F.; YU, X.; MA, F.; YANG, X.; HU, J.; DENG, Z.; WANG, G., **Tranesterification of dimethyl oxalate with phenol over a $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ catalyst prepared by thermal spreading, Chinese Journal catalysis,** v. 35, p. 1043, 2014.

ZENG, Z.Y.; HU, C.E.; CAI, L.C.; CHEN, X.R.; JING, F.Q.; **Lattice dynamics and thermodynamics of molybdenum from first-principles calculations,** J. Phys. Chem. B, v. 114, p. 298, 2010.

ZHOU, C.H., XIA, X., LIN, C.X., TONG, D.S., BELTRAMINI, J., **Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels. Chemical Society Reviews,** v. 40, p. 5588, 2011.