



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

**Avaliação da incorporação de La_2O_3 na zeólita $\text{NH}_4\text{-MCM-22}$
na produção de biodiesel**

Mário Gomes da Silva Júnior

Campina Grande - PB

2019

Mário Gomes da Silva Júnior

Avaliação da incorporação de La_2O_3 na zeólita $\text{NH}_4\text{-MCM-22}$ na produção de biodiesel

Dissertação apresentada ao Programa de Pós -
Graduação em Engenharia Química, da
Universidade Federal de Campina Grande,
como requisito para a obtenção do título de
mestre em Engenharia Química, na área de
concentração Desenvolvimento de Processos
Químicos.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a. Bianca Viana de Sousa
Barbosa.

Campina Grande – PB

2019

S586a

Silva Júnior, Mário Gomes da.

Avaliação da incorporação de La_2O_3 na zeólita $\text{NH}_4\text{-MCM-22}$ na produção de biodiesel / Mário Gomes da Silva Júnior. - Campina Grande, 2019.

77 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.

"Orientação: Profa. Dra. Bianca Viana de Sousa Barbosa.

Referências.

1. MCM-22. 2. Lantânio. 3. Catalisador Heterogêneo. 4. Transesterificação. 5. Biodiesel. I. Barbosa, Bianca Viana de Sousa. II. Título.

CDU 54-44(043)

MÁRIO GOMES DA SILVA JÚNIOR

AVALIAÇÃO DA INCORPORAÇÃO DE La_2O_3 NA ZEÓLITA $\text{NH}_4\text{-MCM-22}$
NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Dissertação de mestrado apresentada e aprovada em: 29/08/2019

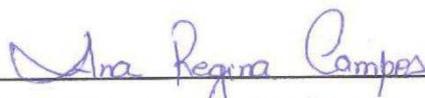
BANCA EXAMINADORA



Prof^a. Dr^a. Bianca Viana de Sousa Barbosa
(UFCG / CCT / UAEQ)
Orientadora



Prof. Dr. Hervé Michel Laborde
(UFCG / CCT / UAEQ)
Examinador Interno



Prof^a. Dr^a. Ana Regina Nascimento Campos
(UFCG / CES / UABQ)
Examinadora Externa

Dedico este trabalho à DEUS, que nunca me desamparou, e sempre provou sua fidelidade. Aos meus pais. Sem seus conjuntos esforços, não poderia chegar até aqui. À minha esposa Lizandra, pelo seu cuidado, paciência e companheirismo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente e principalmente à Deus, pelo dom da vida e por me capacitar e proteger durante toda a caminhada, me fortalecendo em momentos difíceis e me permitindo chegar até este importante momento profissional.

Aos meus pais Mário Gomes da Silva e Rosilene Maria de Farias Gomes, por todo o incentivo e apoio e por sempre confiarem na minha capacidade e esforço para alcançar meus objetivos.

À minha esposa Lizandra pelo constante apoio e dedicação e aos amigos por sempre torcerem por mim e acreditarem em meu potencial.

Aos grandes laços de amizade que obtive dentro da Unidade Acadêmica de Engenharia Química, incluindo professores e estudantes.

À professora e orientadora Bianca Viana de Sousa Barbosa, por aceitar a orientação, e pelo constante incentivo e competência em sua função, não somente neste trabalho, mas em todas as disciplinas que tive a oportunidade de ser seu aluno.

Aos demais professores da Unidade Acadêmica de Engenharia Química por todo conhecimento adquirido que me tornou mestre em Engenharia Química.

Aos laços de amizade desenvolvidos no laboratório LACCBIO, e aos constantes auxílios fornecidos, principalmente à Vitória Andrade, André Miranda, Bruno Taveira, Franciele Costa e Carlos Eduardo.

SILVA JÚNIOR, Mário Gomes da. **Avaliação da incorporação de La_2O_3 na zeólita $\text{NH}_4\text{-MCM-22}$ na produção de biodiesel.** 2019. 77f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Paraíba.

RESUMO

O biodiesel apresenta-se como uma atrativa fonte alternativa aos combustíveis fósseis oriundos da indústria do petróleo que são atualmente utilizados na produção do óleo diesel e trazem consigo consequências danosas ao meio ambiente e a sociedade. Neste contexto, o presente trabalho objetivou a aplicação das zeólitas após troca iônica e incorporação de lantânio na reação de transesterificação do óleo de soja por rota metálica na produção de biodiesel. Para esta avaliação foi utilizado o planejamento fatorial ($2^3 + 2\text{PtCt}$), com o estudo das variáveis teor mássico de lantânio impregnado, tempo de reação e temperatura de reação. A zeólita Na-MCM-22 foi sintetizada pelo método hidrotérmico estático. A troca iônica para obtenção da zeólita na forma amoniacal $\text{NH}_4\text{-MCM-22}$ foi realizada a partir da agitação da zeólita Na-MCM-22 em solução de NH_4Cl por 24 h. A incorporação de La_2O_3 na estrutura zeolítica foi realizada através da impregnação por saturação de poros. A partir do termograma do precursor zeolítico MCM-22 (P) e dos difratogramas da MCM-22 (P) e da zeólita Na-MCM-22 verificou-se que a temperatura de calcinação de $550\text{ }^\circ\text{C}$ removeu o direcionador estrutural e as fases cristalinas da zeólita Na-MCM-22 foram formadas. A fisissorção de N_2 apontou características de materiais microporosos com poros de tamanho uniforme. As micrografias apontaram a formação de partículas de morfologia esférica uniforme. O tratamento de troca iônica para a zeólita Na-MCM-22 não alterou suas propriedades texturais. Foi possível perceber, entretanto, a redução do volume e da área da estrutura microporosa, além do aumento do diâmetro e volume total de poros. O ponto ótimo do planejamento experimental mostrou-se associado aos maiores níveis de temperatura e tempo de reação e menor % de lantânio na estrutura zeolítica, com 20,1% de teor de ésteres metílicos. As propriedades de densidade, viscosidade e teor de ésteres metílicos não especificaram o óleo obtido como biodiesel. O tratamento estatístico dos dados apontou que as variáveis independentes e todas suas interações apresentaram significância estatística para a variável resposta teor de ésteres. Obteve-se um modelo linear como representativo para o planejamento fatorial adotado.

PALAVRAS-CHAVE: MCM-22, lantânio, catalisador heterogêneo, transesterificação, biodiesel.

SILVA JÚNIOR, Mário Gomes da. **Evaluation of La₂O₃ incorporation in NH₄-MCM-22 zeolite in biodiesel production.** 2019. 77p. Dissertation (Master's degree in Chemical Engineering) – Federal University of Campina Grande, Campina Grande, Paraíba, 2019.

ABSTRACT

Biodiesel is an attractive alternative source to fossil fuels from the petroleum industry, which are currently used in diesel oil production and have harmful consequences for the environment and society. In this context, the present work aims the application of zeolites after ion exchange and lanthanum incorporation in soybean oil transesterification reaction by methyl route in biodiesel production. Factorial design ($2^3 + 2PtCt$) was used for this evaluation, with the study of variables impregnated lanthanum mass content, reaction time and reaction temperature. Zeolite Na-MCM-22 was synthesized by static hydrothermal method. Ion exchange to obtain the NH₄-MCM-22 ammoniacal zeolite was performed by stirring the Na-MCM-22 zeolite in NH₄Cl solution for 24 h. The La₂O₃ incorporation into the zeolitic structure was accomplished by pore saturation impregnation. From the thermogram of the zeolitic precursor MCM-22 (P) and the diffractometry of MCM-22 (P) and zeolite Na-MCM-22 was found that the calcination temperature of 550 ° C removed the structural agent and the crystalline phases of Na-MCM-22 were formed. Nitrogen physisorption showed characteristics of microporous materials with uniform pores. The micrographs indicated the formation of particles of uniform espherical morphology. The ion exchange treatment for Na-MCM-22 zeolite did not change its textural properties. However, it was possible to realize that the volume and area of the microporous structure were reduced, as well as the diameter and total pore volume increased. The optimal point of the experimental design was associated with higher temperature and reaction time levels and lower % lanthanum in the zeolitic structure, with 20.1% methyl ester content. The properties of density, viscosity and content of methyl esters did not specify the oil obtained as biodiesel. The statistical treatment of the data showed that the independent variables and their interactions presented statistical significance for the response variable ester content. A linear model was obtained as representative for the adopted factorial design.

KEY WORDS: MCM-22, lanthanum, heterogeneous catalyst, transesterification, biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema geral da reação de transesterificação	21
Figura 2. Detalhamento das etapas da reação de transesterificação	21
Figura 3. Estrutura tetraédrica característica das zeólitas	26
Figura 4. Representação esquemática de uma estrutura do tipo MWW	27
Figura 5. Mecanismo de geração de sítios ácidos de Bronsted em zeólitas	29
Figura 6. Estrutura do cristal de lantânio pelo: (a) modelo bola e palito e (b) modelo de preenchimento de espaços	30
Figura 7. Principais aplicações comerciais dos minerais terras raras (Em volume utilizado)	31
Figura 8. Fluxograma da síntese da zeólita Na-MCM-22.	36
Figura 9. Fluxograma de calcinação do precursor zeolítico MCM-22 (P)	37
Figura 10. Fluxograma da troca iônica para obtenção da zeólita NH ₄ -MCM-22	39
Figura 11. Fluxograma de calcinação da zeólita NH ₄ -MCM-22	41
Figura 12. Fluxograma da incorporação de La ₂ O ₃ na zeólita NH ₄ -MCM-22	40
Figura 13. Fluxograma para o óleo obtido após a reação	47
Figura 14. Termograma do precursor zeolítico MCM-22 (P)	54
Figura 15. Difratomogramas: (a) precursor zeolítico MCM-22 (P) e (b) zeólita Na-MCM-22	52
Figura 16. Isotermas de adsorção e dessorção da zeólita Na-MCM-22	55
Figura 17. Gráfico de distribuição de diâmetro de poros da zeólita Na-MCM-22	58
Figura 18. Micrografia da zeólita Na-MCM-22 com amplitude de 5000X	58
Figura 19. Difrátograma dos precursores catalíticos (a) NH ₄ -MCM-22, (b) H-MCM-22, (c) 5La ₂ O ₃ -H-MCM-22, (d) 10La ₂ O ₃ -H-MCM-22 e (e) carta cristalográfica	58
Figura 20. Isotermas de adsorção e dessorção da zeólita (a) Na- MCM-22 e (b) NH ₄ -MCM-22 e distribuição de diâmetro de poros da zeólita (c) Na- MCM-22 e (d) NH ₄ -MCM-22	60
Figura 21. Micrografias dos precursores catalíticos (a) NH ₄ -MCM-22, (b) H-MCM-22, (c) 5La ₂ O ₃ -H-MCM-22 e (c) 10La ₂ O ₃ -H-MCM-22	62
Figura 22. Diagrama de Pareto para a propriedade teor de ésteres	65
Figura 23. Gráficos de contorno para as variáveis independentes: a) %La e temperatura, b) %La e tempo, c) tempo e temperatura	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Especificações do biodiesel	19
Tabela 2. Classificação dos materiais porosos	24
Tabela 3. Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial ($2^3+2PtCt$)	44
Tabela 4. Matriz codificada das variáveis dos experimentos e de suas interações	44
Tabela 5. Matriz de níveis reais das variáveis dos experimentos	45
Tabela 6. Condições de operação do cromatógrafo gasoso	50
Tabela 7. Parâmetros de rede e volume de célula unitária para o precursor zeolítico MCM-22 (P) e zeólita Na-MCM-22	54
Tabela 8. Parâmetros texturais da zeólita Na-MCM-22	56
Tabela 9. Parâmetros texturais das zeólitas Na-MCM-22 e NH ₄ -MCM-22	61
Tabela 10. Densidade, viscosidade, índice de acidez e teor de ésteres metílicos para os experimentos do planejamento fatorial	63
Tabela 11. Resultados experimentais e obtidos pelo modelo para $\alpha = 0,05$	66
Tabela 12. Análise de variância (ANOVA) para o planejamento experimental	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas;
- ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis;
- ANOVA - Análise de Variância;
- ASAP - *Accelerated Surface Area and Porosimetry System*;
- B_X - Misturas binárias de óleo diesel com X % de biodiesel;
- BET - Brunauer, Emmett e Teller;
- CCT - Centro de Ciência e Tecnologia;
- CETENE - Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste.
- DRX - Difractometria de raios-X;
- DrTG - Termogravimetria diferencial;
- DTA - Análise Térmica Diferencial;
- GEE - Gases de Efeito Estufa;
- GL - Graus de liberdade;
- H-MCM-22 – Matriz de Composição da Móbil N° 22 na forma protônica;
- HMI - Hexametilenoimina;
- H-ZSM-5 – Zeólita *Sonony Mobil – 5* na forma protônica;
- IUPAC - *Internacional Union of Pure and Applied Chemistry*;
- IZA - Associação internacional de zeólitas;
- La – Lantânio;
- La₂O₃-H-MCM-22 - Matriz de Composição da Móbil N° 22 após incorporação de lantânio;
- LACCBIO - Laboratório de Caracterização, Catálise e Biocombustível;
- LCM - Laboratório de Caracterização de Materiais;
- MCM-22 - Matriz de Composição da Móbil N° 22;
- MCM-22(P) - Precursor da Matriz de Composição da Móbil N° 22;
- MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura;
- MWW - Mobil tWenty tWo;
- NBR - Norma Brasileira;
- NH₄-MCM-22-T_x – Matriz de Composição da Móbil N° 22 após troca iônica X;
- pH - Potencial Hidrogeniônico;

PNPB - Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel;

ROA - Razão Molar (Óleo/ Álcool);

SBA-15 – *Santa Barbara Amorphous -15*;

TG - Termogravimetria;

TL – Teor mássico de Lantânio;

TP - Tempo de Reação;

TR - Temperatura de Reação;

UAEQ - Unidade Acadêmica de Engenharia Química;

UFCG - Universidade Federal de Campina Grande;

ZSM-5 – Zeólita *Sonony Mobil – 5*;

%La – Percentual de incorporação de lantânio.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 OBJETIVOS	17
1.1.1 Objetivo Geral	17
1.1.2 Objetivos Específicos	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 BIODIESEL	18
2.2 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	20
2.3 PENEIRAS MOLECULARES	24
2.3.1 Zeólitas	25
2.4 TROCA IÔNICA	28
2.5 INCORPORAÇÃO DE METAIS	29
2.6 LANTÂNIO (La) E SUA APLICAÇÃO EM CATALISADORES	30
2.7 PLANEJAMENTO FATORIAL	34
3 MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 SÍNTESE DO PRECURSOR ZEOLÍTICO MCM-22(P)	35
3.2 ATIVAÇÃO POR CALCINAÇÃO DO PRECURSOR ZEOLÍTICO MCM-22 (P)	36
3.3 TROCA IÔNICA	37
3.4 PROCESSO DE CALCINAÇÃO DA ZEÓLITA NH ₄ -MCM-22	38
3.5 INCORPORAÇÃO DO ÓXIDO DE LANTÂNIO La ₂ O ₃ NA ZEÓLITA NH ₄ -MCM- 22	39
3.6 PROCESSO DE CALCINAÇÃO DA ZEÓLITA NH ₄ -La-MCM-22	40
3.7 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POROSOS	40
3.7.1 Análise termogravimétrica e diferencial (TG / DrTG)	40
3.7.2 Difração de raios-X (DRX)	41
3.7.3 Fisissorção de N₂	42
3.7.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	43
3.8 PLANEJAMENTO FATORIAL	44
3.8.1 Tratamento estatístico dos dados	46
3.9 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	46
3.10 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO PRODUZIDO	47
3.10.1 Densidade	47

3.10.2 Viscosidade	47
3.10.3 Índice de Acidez (IA)	49
3.10.4 Teor de Ésteres	49
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO PRECURSOR ZEOLÍTICO MCM-22 (P) E DA ZEÓLITA Na-MCM-22	51
4.1.1 Análise termogravimétrica e diferencial (TG/DrTG)	51
4.1.2 Difratomia de raios-X (DRX)	52
4.1.3 Fisissorção de N ₂	54
4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	57
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES CATALÍTICOS NH ₄ -MCM-22, H-MCM-22, 5La ₂ O ₃ -H-MCM-22 E 10La ₂ O ₃ -H-MCM-22	57
4.2.1 Difratomia de raios-X (DRX)	57
4.2.2 Fisissorção de N ₂	59
4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	61
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO OBTIDO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	62
4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS	67
5 CONCLUSÃO	69
REFERÊNCIAS	70

1 INTRODUÇÃO

A matéria-prima mais comumente utilizada na produção do óleo diesel consiste no petróleo bruto, que após processo de destilação, apresenta como uma de suas frações o óleo desejado. Entretanto, devido aos consideráveis malefícios resultantes do uso de combustíveis fósseis e consequente impacto ambiental, tem-se observado a necessidade de sua substituição total ou parcial por um biocombustível obtido a partir de uma matéria-prima alternativa oriunda de uma fonte renovável, justificando a procura por alternativas energéticas economicamente competitivas e ambientalmente aceitáveis.

A partir desta visão sustentável, o governo federal brasileiro criou no ano de 2004 o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), que objetiva de forma técnica e econômica a produção e uso do biodiesel com enfoque na inclusão social, geração de emprego e distribuição de renda (POUSA; SANTOS; SUAREZ, 2007). O uso do biodiesel biodegradável e não-tóxico proporciona uma redução de gases de efeito estufa (GEE), além da melhoria na qualidade do ar do transporte urbano a partir da redução de materiais particulados à base de enxofre.

O desenvolvimento e uso de catalisadores mostra-se fundamental na constante busca pela otimização de sistemas reacionais de forma a se atingir um aumento do rendimento e da seletividade (FOGLER, 2008). Os estudos envolvendo catalisadores alternativos à catálise homogênea convencional para a produção de biodiesel são motivados com vistas ao desenvolvimento de sistemas que evitem a formação de sabões, permitindo, assim, o uso de matérias-primas com menor grau de pureza e menor custo (PINHO *et al.*, 2016). A busca por um catalisador heterogêneo é justificada também pela sua possibilidade de reutilização, simplificação da purificação do biodiesel e consequente redução na geração de efluentes, além de um menor consumo de energia e água e um menor custo na recuperação do glicerol, mostrando-se desta forma uma alternativa economicamente atrativa.

Os catalisadores zeolíticos apresentam-se como um material cataliticamente ativo, como consequência de sua elevada acidez, sendo esta propriedade resultante da presença de sítios ativos ácidos de Brønsted e de Lewis, podendo desta forma serem aplicados em uma variedade de reações químicas que sejam favorecidas por essa acidez, incluindo a reação de transesterificação para produção de biodiesel.

O uso do metal lantânio (La) na forma de óxido La_2O_3 tem trazido melhorias no desempenho de catalisadores por participar do processo de estabilização do suporte catalítico, além de favorecer a velocidade das reações, criando um novo mecanismo com energia de ativação menor (MU *et al.*, 2008). Tem-se observado também que seu uso provoca um retardamento do fenômeno de sinterização, que ocorre em temperaturas elevadas, ligeiramente menores que a temperatura de fusão, e desta forma promove o favorecimento da atividade catalítica (FORZATTI; LIETTI, 1999; ALPHONSE; FAURE, 2014). Além disto, verifica-se uma intensificação das características ácidas do catalisador (LUZ Jr *et al.*, 2010).

Neste contexto, o presente trabalho objetivou a síntese, caracterização e avaliação catalítica do material poroso que possua como suporte catalítico a zeólita $\text{NH}_4\text{-MCM-22}$, obtida após procedimento de troca iônica. A partir da impregnação do óxido de lantânio La_2O_3 à estrutura zeolítica, avaliou-se sua influência na reação de transesterificação por rota metálica de forma a se obter o produto desejado, que atenda os padrões exigidos pela resolução da ANP n°51/2015 para o biodiesel.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a presença do La_2O_3 na estrutura zeolítica da MCM-22 para produção de biodiesel utilizando a reação de transesterificação.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Investigar as propriedades estruturais, texturais e morfológicas dos materiais de propriedades estruturais microporosas após o processo de troca iônica e incorporação do lantânio;
- Verificar o efeito catalítico dos materiais porosos após incorporação do metal lantânio La_2O_3 -H-MCM-22 aplicado à reação de transesterificação por rota metálica do óleo de soja para a obtenção do biodiesel, associado ao planejamento experimental do tipo $2^3 + 2\text{PtCt}$ que permite a análise da influência de 3 variáveis: teor mássico de lantânio (TL), temperatura de reação (TR) e tempo de reação (TP);
- Quantificar as propriedades de densidade, viscosidade, índice de acidez e teor de ésteres do óleo proveniente da reação;
- Avaliar a significância estatística das variáveis independentes do planejamento experimental na variável resposta teor de ésteres por meio da análise de variância (ANOVA).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIODIESEL

De acordo com o regulamento técnico nº51/2015, da Agência Nacional de Petróleo (ANP), o biodiesel consiste em um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa ($C_{14} - C_{22}$), produzido a partir das reações de transesterificação ou esterificação de matérias graxas ou de gorduras de origem vegetal ou animal.

A ideia, assim como a necessidade do emprego de fontes renováveis com o propósito de gerar energia surgiu após sucessivas crises de abastecimento de petróleo (HOLANDA, 2004). Com a intenção de promover a substituição da matriz energética de petróleo nacional, o governo federal brasileiro criou no ano de 2004 o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), que objetiva de forma técnica e econômica a produção e uso do biodiesel com enfoque na inclusão social, geração de emprego e distribuição de renda (POUSA; SANTOS; SUAREZ, 2007). Com o objetivo de atender ao PNPB, uma nova cadeia produtiva foi implementada, sendo responsável pela produção e comercialização do biodiesel, que vem substituindo o uso de diesel de importação (SUAREZ *et al.*, 2015).

A lei federal nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005 tornou obrigatória a mistura do biodiesel com o diesel comercializado. Ao assinar o acordo de Paris, no ano de 2016, o Brasil comprometeu-se na redução até o ano de 2030 da emissão dos gases de efeito estufa (GEE) em 43% comparado aos níveis de 2005. Para atingir esta meta, o país se comprometeu em aumentar a participação da bioenergia sustentável em sua matriz energética para aproximadamente 18% até 2030 (ANDRADE, 2017).

O uso do biodiesel metílico de soja (B_{100}), proporciona um percentual de redução de gases de efeito estufa (GEE) de 78,5% em relação ao diesel mineral, de 15,6% para o (B_{20}) e de cerca de 3,9% para o (B_5) (RATHMANN *et al.*, 2012). Desta forma, sua utilização no transporte urbano permite uma melhoria da qualidade do ar, devido à ausência de enxofre na sua composição e da redução de materiais particulados (GARCILASSO; OLIVEIRA; COELHO, 2015). Além disso, o biodiesel oriundo de fontes vegetais, naturalmente fixa o carbono através de seus ciclos de produção, o que ajuda consideravelmente na redução dos níveis de CO_2 (PINHO *et al.*, 2016). Outras

vantagens quanto ao uso do biodiesel são a sua velocidade de degradação, sendo 4 vezes mais rápida e o fato de tornar o motor mais lubrificado, permitindo uma maior vida útil do mesmo, além de apresentar maior índice de cetano que favorece a combustão, e maior ponto de fulgor (PARENTE, 2003; DEMIRBAS, 2009).

No Brasil, a produção de biodiesel é liderada pelo uso do óleo de soja, sendo este responsável por quase 70% da matéria-prima utilizada. A predominância de seu uso é justificada por alguns fatores como o domínio tecnológico, a escala de produção e a logística de sua distribuição, sendo a soja uma matéria-prima com produção em todas as regiões do Brasil (ANDRADE, 2017; MENEZES, 2016).

Na Tabela 1 são apresentadas as especificações da resolução ANP n°51/2015 que devem ser atendidas pelo óleo resultante da reação de transesterificação, de forma a ser definido como biodiesel, possuindo um padrão de qualidade necessário para uso e que garanta também alguns aspectos fundamentais como a integridade física do motor e a segurança nos processos de transporte e manuseio do biodiesel.

Tabela 1. Especificações do biodiesel.

CARACTERÍSTICAS	UNIDADE	LIMITE
Aspecto	-	LII
Massa específica a 20 °C	kg·m ⁻³	850 a 900
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm ² ·s ⁻¹	3,0 a 6,0
Teor de água, máx.	mg·kg ⁻¹	200,0
Contaminação total, máx.	mg·kg ⁻¹	24
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0
Teor de éster, mín.	% massa	96,5
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020
Enxofre total, máx.	mg·kg ⁻¹	10
Sódio + Potássio, máx.	mg·kg ⁻¹	5
Cálcio + Magnésio, máx.	mg·kg ⁻¹	5
Fósforo, máx	mg·kg ⁻¹	10
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1
Índice de acidez, máx.	mg KOH·g ⁻¹	0,50
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02

Tabela 1. Especificações do biodiesel (Continuação).

Glicerol total, máx.	% massa	0,25
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín.	H	6

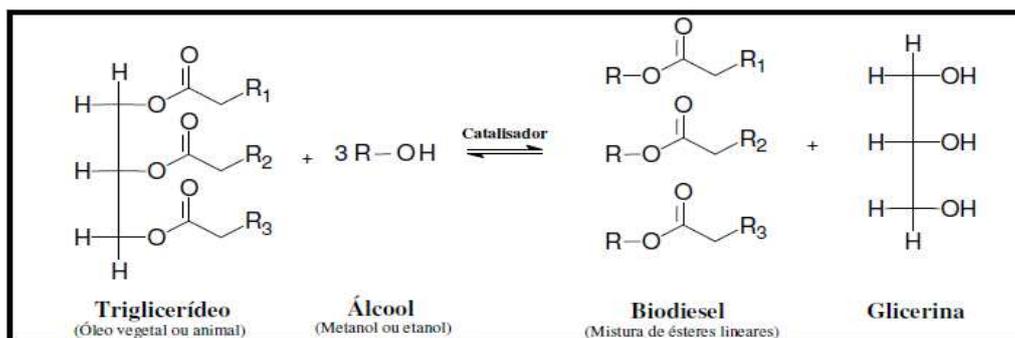
Fonte: Regulamento técnico ANP n°51/2015.

De acordo com Dupont *et al.* (2009), a produção de biocombustíveis alternativos ao óleo diesel a partir de óleos e gorduras foi possibilitada principalmente a partir de duas rotas: o craqueamento ou hidrocrackeamento de materiais graxos para a obtenção de hidrocarbonetos e a esterificação de ácidos graxos ou transesterificação de acilglicerídeos para a obtenção de mono-ésteres (biodiesel). Dentre estas possíveis alternativas tecnológicas, a produção de mono-ésteres (biodiesel) a partir da reação de transesterificação de óleos e gorduras ou da reação de esterificação de ácidos graxos têm despontado como rotas bastante promissoras (KNOTHE *et al.*, 2006; SUAREZ *et al.*, 2009).

2.2 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A reação de transesterificação, também conhecida como alcoólise, é uma reação reversível na qual triacilglicerídeos de origem vegetal ou animal, de alta pureza, reagem com um monoálcool em excesso, de cadeia curta, geralmente metanol (CH₃OH) ou etanol (CH₃CH₂OH), na presença de catalisador homogêneo ou heterogêneo, produzindo o biodiesel e o glicerol (KNOTHE *et al.*, 2006). Baseado na estequiometria molar da reação, a razão molar (óleo/ álcool) é de (1:3). Sendo a reação reversível, são necessárias maiores razões molares de forma a aumentar a miscibilidade, assim como para aumentar o contato entre a molécula de álcool e do triglicerídeo, deslocando o equilíbrio para formação dos produtos (MUSA, 2016). O excesso de álcool auxilia também na etapa de separação da glicerina dos ésteres metílicos, além de favorecer o tempo de conversão dos ésteres e aumentar o rendimento e a pureza do biodiesel (MIAO; WU, 2006; HELWANI *et al.*, 2009). Na Figura 1 é apresentada um esquema da reação de transesterificação.

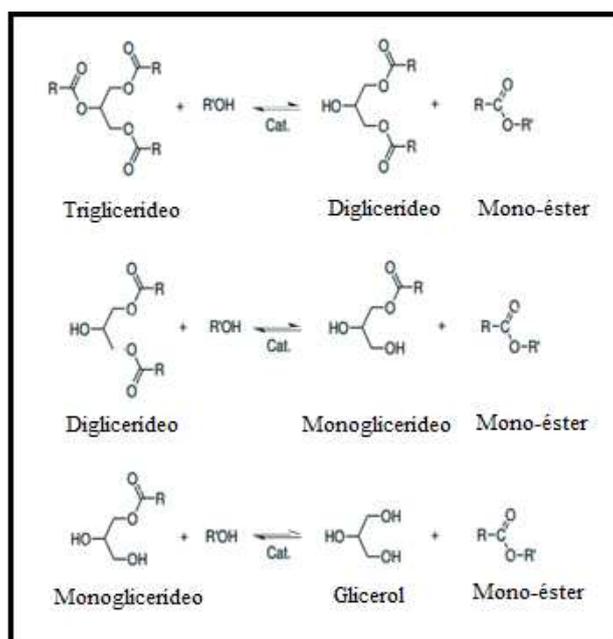
Figura 1. Esquema geral da reação de transesterificação.



Fonte: Adaptado de Saboya (2012).

A transesterificação ocorre em 3 etapas consecutivas e reversíveis, produzindo uma molécula de mono-éster em cada uma destas etapas. O glicerol é formado na última etapa, a partir da reação do monoacilglicerídeo com a molécula de álcool. A fase contendo os mono-ésteres é então separada do glicerol e posteriormente lavada e seca. Na Figura 2 são apresentadas as etapas detalhadas para a reação de transesterificação.

Figura 2. Detalhamento das etapas da reação de transesterificação.



Fonte: Adaptado de Meneghetti *et al.* (2013).

O uso do metanol apresenta vantagens quanto às suas propriedades físicas e químicas quando comparado com o etanol. Como possui uma cadeia carbônica mais curta e apresenta polaridade, o metanol possibilita a ocorrência de uma reação mais rápida com os triglicerídeos presentes nos óleos vegetais e maiores conversões de ésteres (MA;

HANNA, 1999). Sua alta toxicidade e obtenção a partir do petróleo são desvantagens atreladas ao seu uso (SABOYA, 2012).

O desenvolvimento e utilização de catalisadores mostra-se fundamental na constante busca por novas formas de atingir um aumento do rendimento e da seletividade de produtos nas reações químicas. Estes promovem um caminho molecular diferente para a reação, sem afetar seu equilíbrio químico. Em alguns casos, o catalisador consiste em minúsculas partículas de um material ativo disperso sobre uma substância menos ativa chamada suporte catalítico. O material ativo é frequentemente um metal puro ou uma liga metálica (FOGLER, 2008). Para que um sólido seja utilizado como catalisador de uma reação química, é necessário que ele apresente estabilidade nas condições operacionais da reação, além de elevada área superficial específica, seletividade e atividade. Os catalisadores industriais podem ser classificados, genericamente, nas seguintes categorias: metais, óxidos e sólidos ácido-básicos (SCHMAL, 2011).

Os catalisadores mais comumente usados para a produção de biodiesel são os homogêneos alcalinos, usualmente hidróxidos ou alcóxidos de sódio ou potássio, sendo bases fortes de Brønsted. Estes possuem um custo de aquisição menor quando comparados aos catalisadores heterogêneos (SUAREZ *et al.*, 2015; ANDRADE, 2017). Entretanto, o uso destes catalisadores ocasiona a formação de sabão, resultante da reação paralela de saponificação que ocorre entre o catalisador e os ácidos graxos livres, presente geralmente nos óleos vegetais (TESSER *et al.*, 2005).

O sabão formado dificulta e conseqüentemente aumenta o custo da etapa de separação da glicerina formada, favorecendo a formação de emulsões e reduzindo o rendimento de éster. A formação de sabão geralmente é acompanhada pela formação de água, reduzindo o rendimento da transesterificação, já que ocorre a hidrólise de triglicerídeos e diglicerídeos formando ácidos graxos (LEUNG, 2010).

A principal limitação do uso da rota alcalina básica é a necessidade de um controle rígido da qualidade das matérias-primas utilizadas, possuindo valores relativamente baixos de ácido graxo livre (< 0,5%) e de água (< 2%). As etapas de lavagem e purificação do biodiesel também são dificultadas, aumentando assim o custo do processo. Durante estas etapas, grandes quantidades de efluentes são geradas, necessitando de um tratamento anterior ao seu descarte (SUAREZ *et al.*, 2015).

Lopes (2008) obteve 100% de conversão na transesterificação do óleo de soja utilizando o catalisador homogêneo básico hidróxido de sódio, nas seguintes condições reacionais: temperatura de 30 °C, razão (óleo/álcool) de 1:10 e tempo de 30 min.

Borges *et al.* (2014) avaliaram catalisadores homogêneos básicos do tipo KOH, NaOH, metóxido de potássio (MetOK) e etóxido de potássio (EtOK) nas rotas metílica e etílica da transesterificação do óleo de soja. Foi realizada uma comparação multivariável do sistema reativo, com a estudo das variáveis tempo e temperatura de reação, velocidade de agitação do sistema reacional, razão molar (álcool/óleo), tipo de catalisador e percentual mássico de catalisador. A otimização para a rota etílica mostrou que a adição de 0,2% do catalisador EtOK, razão molar (óleo/álcool) de 1:12, tempo de reação de 60 min, temperatura de 35 °C e agitação de 100 rpm resultou em 90% de conversão. Nestas mesmas condições reacionais, o uso do KOH resultou em uma conversão de 85%. A otimização para rota metílica mostrou que o catalisador ideal é o KOH, obtendo conversão de 93% para uma razão (óleo/álcool) de 1:6, 100 rpm, 0,2% de catalisador e tempo de 30 min.

Celante, Schenkel e Castilhos (2018) analisaram o uso do carbonato de dimetila catalisado por metóxido de potássio obtido após processo de recristalização na transesterificação metílica do óleo de soja. Uma conversão de triglicerídeo de 99% foi obtida com 2% de catalisador, 80 °C e 15 min de reação.

A separação simples e completa da mistura de produtos fluidos do catalisador heterogêneo sólido torna a catálise heterogênea economicamente atrativa, principalmente pelo fato de que muitos catalisadores são valiosos e sua reutilização é fundamental (FOGLER, 2008). O uso de catalisadores heterogêneos permite a recuperação e a reutilização do catalisador, torna a etapa de purificação do produto mais simples e envolve um menor consumo de energia e água, além de um menor custo na etapa de recuperação do glicerol (ANDRADE, 2017). Os estudos envolvendo catalisadores alternativos são motivados principalmente com vistas ao desenvolvimento de sistemas que evitem a formação de sabões, permitindo, assim, o uso de matérias-primas com menor grau de pureza e menor custo (PINHO *et al.*, 2016). Os catalisadores heterogêneos do tipo ácido mostram-se mais tolerantes à água e aos ácidos graxos livres (YAN *et al.*, 2009b). Dentre eles, os óxidos metálicos têm sido bastante estudados por apresentarem em sua estrutura átomos metálicos com densidade de cargas positivas, atuando como ácidos de Lewis, e átomos de oxigênio com densidade de cargas negativas, atuando como ácidos de Brønsted (SABOYA, 2012).

Andrade (2017) sintetizou catalisadores MoO₃-MCM-41 com diferentes percentuais mássicos de MoO₃ (10, 20, 30, 40 e 45%) suportados na peneira molecular MCM-41, para a reação de transesterificação do óleo de soja por rota metílica nas

condições reacionais de 150 °C, 4h de reação, 3% de catalisador e razão (óleo/álcool) de 1:20, obtendo conversões superiores à 94% para todos os catalisadores.

Pereira (2017) sintetizou catalisadores com diferentes percentuais de óxido de zircônia sulfatada suportados na peneira molecular MCM-41 para a reação de transesterificação do óleo de soja por rota metálica nas condições reacionais de 150 °C, 4h de reação e razão (óleo/álcool) de 1:10, obtendo conversão ótima de 83,8% para 40% de incorporação.

Alves (2018) avaliou a incorporação de MoO₃ no material CeO₂-SBA-15 na reação de transesterificação do óleo de soja por rota metálica obtendo-se 87,2% de conversão de ésteres metálicos para o catalisador com 15% de óxido de molibdênio e razão $\frac{\text{Si}}{\text{Ce}}$ de 10, com 3% de catalisador, razão (álcool/óleo) de 1:20, 3 h de reação e temperatura de 150°C.

2.3 PENEIRAS MOLECULARES

O conceito de peneira molecular é aplicado à sólidos que apresentem a capacidade de adsorver moléculas de forma seletiva, cujo tamanho dos poros permitirá ou impedirá a entrada destas moléculas em seus canais. Esta propriedade, que implica na separação de moléculas por exclusão de tamanho, é conhecida como seletividade (SCHWANKE *et al.*, 2016). As peneiras moleculares mostram-se ideais para o processo de estabilização de metais ou óxidos metálicos, originando materiais com alta dispersão destes sobre as superfícies interna e externa do suporte catalítico (TAGUCHI; SCHUTH, 2005).

A Tabela 2 apresenta a classificação da IUPAC para os materiais porosos, com seus respectivos intervalos de diâmetro de poro característicos.

Tabela 2. Classificação dos materiais porosos.

Tipo	d_p
Microporosos	d _p ≤ 2nm (20Å)
Mesoporosos	2nm (20Å) ≤ d _p ≤ 50nm (500Å)
Macroporosos	d _p ≥ (500Å)

Fonte: IUPAC.

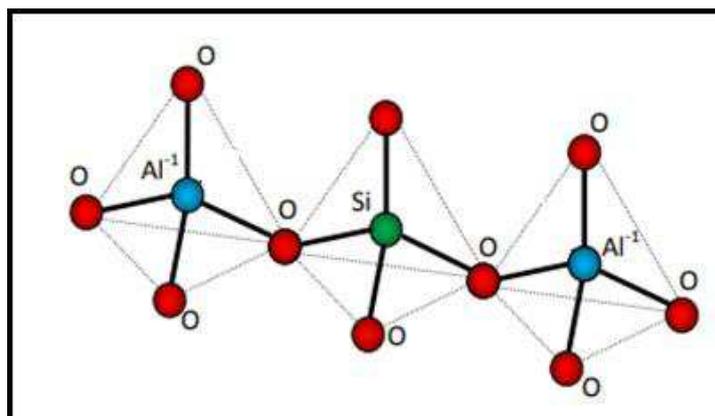
2.3.1 Zeólitas

A palavra zeólita é oriunda da união de duas palavras de origem grega: *zeo* (“que entra em ebulição”) e *lithos* (“pedra”). Este termo foi empregado inicialmente por seu descobridor, o cientista e mineralogista sueco Axel Fredrick Cronsted em 1756, para designar uma família de minerais naturais com alta cristalinidade que apresentavam as propriedades particulares de intercâmbio catiônico e dessorção reversível de água, que acontece em suas cavidades. Esta última propriedade é possibilitada pelo fato da água não afetar a estabilidade estrutural da zeólita, podendo ser eliminada. Apresenta também capacidade de adsorção e um arranjo estrutural que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos (GIANNETTO, 1990).

As zeólitas representam o grupo mais importante da família de sólidos com estrutura microporosa, sendo as do tipo sintética as mais empregadas comercialmente, devido à sua maior uniformidade quanto à composição do material, pureza elevada e a possibilidade de modelar suas propriedades para aplicações industriais específicas desejadas (BRAGA; ORGON, 2007). A microporosidade destes sólidos é aberta e sua estrutura permite a transferência de matéria entre o espaço intracristalino e o meio que o cerca.

As zeólitas são compostas por um esqueleto cristalino formado pela combinação tridimensional de tetraedros do tipo TO_4 , encadeados entre si através de átomos de oxigênio, onde T geralmente consiste nos elementos de silício (Si) ou alumínio (Al), sendo por esta razão as zeólitas denominadas como aluminossilicatos. Devido ao cátion alumínio ser trivalente, os tetraedros AlO_4 induzem cargas negativas na estrutura, sendo estas cargas neutralizadas por cátions de compensação intercambiáveis (GIANNETTO, 1990). Esta configuração de encadeamentos dos tetraedros TO_4 gera as diferentes unidades primárias e secundárias de construção, componentes de uma estrutura zeolítica (MEIER; OLSON, 1992). A estrutura característica de uma zeólita e o desbalanceamento de carga causado pelos átomos de alumínio são representados na Figura 3.

Figura 3. Estrutura tetraédrica característica das zeólitas.



Fonte: Adaptado de Rocha Júnior (2011).

A fórmula química da célula unitária das zeólitas pode ser escrita da forma apresentada na Equação 1.

$$M_n^x[(AlO_2)_x(SiO_2)_y].mH_2O \quad (1)$$

Em que: $(x + y)$ corresponde ao número de tetraedros existentes na célula unitária.

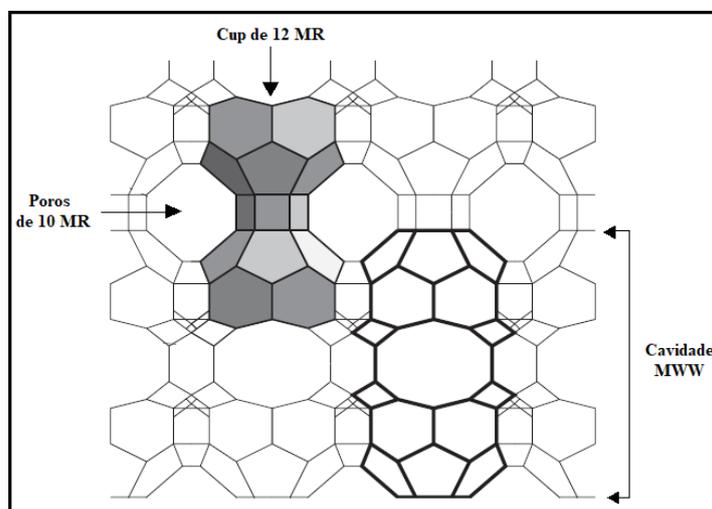
A característica de acidez das zeólitas está associada à dois tipos distintos de sítios: átomos de alumínio coordenados tetraedricamente e pertencentes à estrutura cristalina do material, cuja carga negativa é equilibrada por cátions de compensação gerando a acidez de Brønsted, e átomos de alumínio coordenados octaedricamente localizadas fora da rede, gerando a acidez de Lewis (MARTINS; CARDOSO, 2006). A acidez de Brønsted é geralmente obtida pela troca iônica entre a zeólita e uma solução de sal de amônio, com um posterior tratamento térmico para decompor o íon amônio (WEITKAMP, 2000). Os sítios ácidos de Brønsted são espécies que possuem a capacidade de doar prótons as espécies básicas, enquanto os sítios ácidos de Lewis são capazes de receber pares de elétrons de espécies básicas de Lewis (FREIRE, 2016). A quantidade de sítios ácidos na estrutura zeolítica está relacionada à razão molar $\left(\frac{Si}{Al}\right)$, e consequentemente ao teor de alumínio presente nessa estrutura, uma vez que a substituição isomórfica de ânions de cargas diferentes gera um desbalanceamento de cargas (SANTANA, 2014). A existência dos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis permite que as zeólitas possam apresentar acidez comparável à do ácido sulfúrico, com a

vantagem de poderem ser manuseadas de maneira mais segura (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

Dentre o grupo das zeólitas, *Mobil Composition of Matter* (MCM) representa o termo inicial de uma série de materiais que foram inicialmente sintetizados pelos pesquisadores da Mobil no ano de 1990. Entre estes materiais, a zeólita MCM-22 apresenta dois sistemas de poros característicos independentes que não estão interconectados. O primeiro sistema consiste em canais sinusoidais e bidimensionais de anéis de 10 membros (10 MR) levemente elípticos, enquanto o segundo sistema consiste em grandes supercavidades delimitadas por anéis de 12 membros (12 MR). Os canais sinusoidais formam uma rede porosa dentro da camada, enquanto as supercavidades localizam-se entre as camadas que são ligadas entre si por cadeias de oxigênio (MARQUES; MONTEIRO; PASTORE, 1999).

A zeólita MCM-22 apresenta topologia *Mobil tWenty tWo* (MWW), designada pela *Structure Commission of the International Zeolite Association* (IZA-SC), associada à formação inicial como precursor lamelar MCM-22 (P), com cristais de morfologia hexagonal, adquirindo após eliminação do direcionador orgânico pela ativação por calcinação estrutura tridimensional (CARRIÇO, 2012). A estrutura hexagonal da MCM-22 é constituída em camadas de átomos ligados juntos ao longo da linha central c da célula unitária por pontes de oxigênio (LAWTON *et al.*, 1996). Na Figura 4 é apresentada a representação estrutural da MCM-22. Os vértices representam átomos de silício (Si) ou alumínio (Al).

Figura 4. Representação esquemática de uma estrutura do tipo MWW.

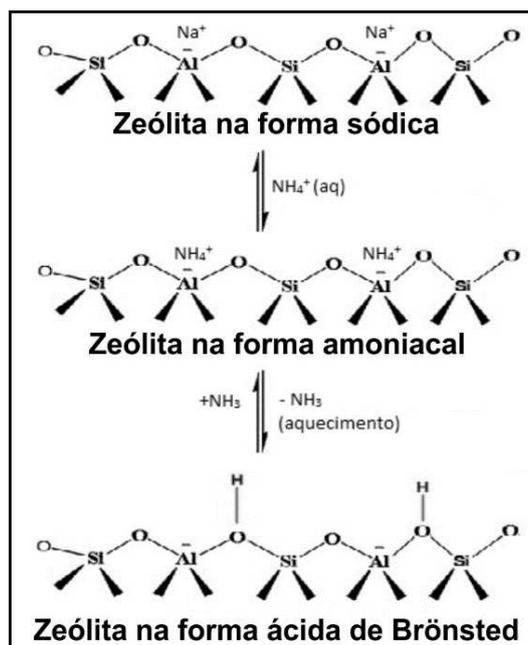


Fonte: Adaptado de Juttu e Lobo (2000).

2.4 TROCA IÔNICA

A propriedade de capacidade de troca iônica dos cátions de compensação de um material zeolítico devido à sua mobilidade e acessibilidade possibilita alterações pós-síntese em suas propriedades de acidez, capacidade de adsorção e estabilidade térmica (JORDÃO, 2001). Segundo Gomes (2011) a obtenção da propriedade de acidez em uma zeólita é possibilitada por dois mecanismos: a direta, em que se utiliza uma solução ácida, como por exemplo o ácido clorídrico (HCl), e a indireta, em que ocorre uma troca entre os cátions de compensação presentes na zeólita e os íons amoniacais (NH_4^+) oriundos da dissociação do cloreto de amônia (NH_4Cl) em solução aquosa. Após aquecidos, na etapa de calcinação, estes íons são decompostos, originando os sítios ácidos de Bronsted. Alguns fatores demonstram apresentar influência na troca iônica com os cátions amônio (NH_4^+) como propriedades estruturais da zeolítica e a quantidade de alumínio presente na estrutura. Na Figura 5 é apresentado o mecanismo de geração de sítios ácidos de Bronsted em zeólitas.

Figura 5. Mecanismo de geração de sítios ácidos de Bronsted em zeólitas.

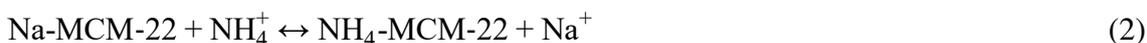


Fonte: Adaptado de Grecco, Rangel e Urquieta-González (2013).

O mecanismo de troca iônica direta permite uma mais rápida obtenção de sítios ácidos, entretanto mostra-se como uma alternativa mais agressiva ao material, podendo

danificar a estrutura zeolítica em maior intensidade (GIANNETTO, 1990). Na síntese de uma zeólita, é possível ainda que restem íons alumínio extraestruturais (Al^{3+}) aos tetraedros, que dificultariam a impregnação do metal na zeólita. Neste sentido, a troca iônica com cátions (NH_4^+) promove também a eliminação deste íons (LIMA, 2008).

O processo genérico para uma troca iônica indireta com a Na-MCM-22 é apresentado na Equação 2.



Wang *et al.* (2014) avaliaram a aplicação da zeólita MCM-22 modificada a partir da troca iônica com íons alcalinos do tipo Na^+ na produção de biodiesel a partir da transesterificação de triglicerídeos da trioleína com excesso de metanol realizado em um reator do tipo batelada na temperatura de 65 °C, obtendo conversão de 94,5% em um tempo reacional de 1h.

Morais Souza, Souza e Caldeira (2015) relataram que a obtenção da zeólita ZSM-5 na forma protônica H-ZSM-5, a partir da troca iônica com cátions NH_4^+ , resultou em uma conversão de ácido oleico em biodiesel de 92%, a partir da reação de esterificação por rota metálica, enquanto a ZSM-5, devido à sua baixa acidez, não apresentou conversão nas mesmas condições reacionais de 70 °C e 120 minutos e razão óleo/álcool de 1:24.

2.5 INCORPORAÇÃO DE METAIS

Materiais porosos podem ser utilizados como suporte de metais e óxidos metálicos, objetivando o aumento da atividade catalítica e uma melhoria em sua capacidade de adsorção (CORMA, 1997). Entretanto, a maior dificuldade quanto à incorporação de metais está em conservar as propriedades estruturais do material (SCHWANKE *et al.*, 2016).

Esta modificação do catalisador pode ser realizada por método direto, onde os precursores do suporte e da fase ativa (íon metálico) são co-precipitados na presença do surfactante antes da etapa de envelhecimento hidrotérmico, resultando na incorporação dos cátions metálicos nas paredes externas e na estrutura interna dos poros; ou pelo método indireto ou pós-síntese, que consiste na deposição das espécies ativas no suporte catalítico através da técnica de impregnação com ou sem interação com o suporte. Em ambos os casos a acessibilidade das espécies metálicas será bastante influenciada pelas

condições de síntese e a natureza do precursor metálico (KUMAR *et al.*, 2004; QUINTELLA, 2009; MONTENEGRO, 2013).

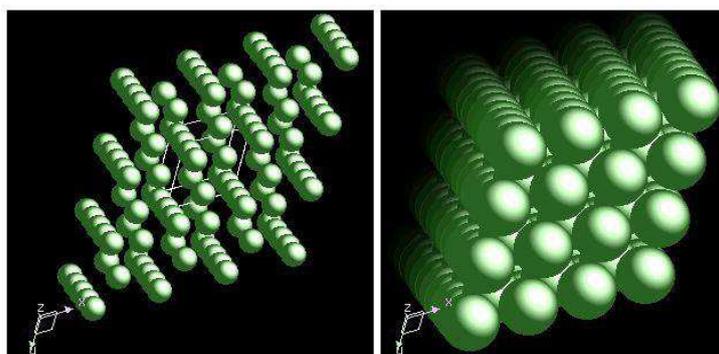
Quanto a técnica de impregnação, esta é dividida em dois tipos, associados com o volume da solução da fase ativa utilizado, podendo ser do tipo úmida ou saturação de poros. No primeiro tipo, utiliza-se solvente (água) em excesso, ocorrendo posteriormente a separação do sólido do excesso de solvente, que é removido por secagem; na impregnação por saturação de poros, o volume da solução que contém o sal do metal desejado é igual ou ligeiramente menor do que o volume de poros do suporte e a carga máxima é limitada pela solubilidade do precursor da solução (CAMPANATI, 2003). A interação que ocorre entre o óxido metálico e o suporte utilizado está associado com os grupos funcionais presentes na superfície do suporte (SOEIRA, 2012).

A técnica de impregnação apresenta-se como o método convencional utilizado para a preparação de catalisadores suportados. No entanto, não é possível assegurar que os componentes ativos se encontrarão localizados exclusivamente nos canais do material (QUINTELLA, 2009).

2.6 LANTÂNIO (La) E SUA APLICAÇÃO EM CATALISADORES

O lantânio (La) é um metal de transição interna com átomos que apresentam cristais de estrutura hexagonal e grupo espacial $P_{63/mmc}$ (BEAUDRY; PALMER, 1974). Na Figura 6, a estrutura do cristal de lantânio é representada através dos modelos bola e palito e de preenchimento de espaços.

Figura 6. Estrutura do cristal de lantânio pelo: (a) modelo bola e palito e (b) modelo de preenchimento de espaços.



Fonte: <https://www.webelements.com/lanthanum/crystal_structure.html>

De acordo com a IUPAC, as terras raras correspondem ao conjunto de elementos da série do lantânio, também conhecido como lantanídeos, com números atômicos variando entre 57 e 71, mais o Ítrio (Y) e o Escândio (Sc), apresentando propriedades físicas e químicas muito semelhantes, sendo muito sutis, por exemplo, as diferenças relacionadas à solubilidade de seus sais ou a formação de complexos (ABRÃO, 1994; SERRA; LIMA; de SOUSA FILHO, 2014). Os principais depósitos de terras raras no Brasil encontram-se no Planalto de Poços de Caldas (MG), em Catalão (GO) e no complexo carbonatítico de Araxá (LOUREIRO, 1994).

O uso dos minerais terras raras e seus óxidos apresentam muitas aplicações comerciais. As principais delas são apresentadas na Figura 7, onde pode-se observar um percentual expressivo associado à área de catálise (20%), destinado principalmente ao processo de craqueamento do petróleo de forma a melhorar a estabilidade térmica e hidrotérmica do catalisador durante o processo de refino do petróleo, assim como na elaboração de redutores da emissão de poluentes por motores automotivos (SILVA, 2017).

Figura 7. Principais aplicações comerciais dos minerais terras raras (Em volume utilizado).



Fonte: Adaptado de Serra, Lima e de Sousa Filho (2014).

Os elementos terras raras (TR) na forma de óxidos ou cloretos são adicionados às zeólitas com o propósito de melhorar sua estabilidade térmica e hidrotérmica. Os íons de terras raras atuam como contra-íons, compensando a carga eletrônica e proporcionando estabilidade estrutural à zeólita. Além disso, incrementam a acidez no sistema, através da dissociação protônica das moléculas de água coordenadas ao íon no interior das cavidades zeolíticas, evitando assim a desaluminação da zeólita e, conseqüentemente, aumentando a atividade catalítica desta (LUZ, 1995).

O lantânio, semelhantemente aos demais elementos pertencentes à família dos lantanídeos, demonstram participar do processo de estabilização do suporte catalítico contra o fenômeno de sinterização térmica, além de favorecer a velocidade das reações criando um novo mecanismo com energia de ativação menor, trazendo desta forma melhorias no desempenho dos catalisadores (MU *et al.*, 2008).

A inibição do processo de sinterização ocorre a partir da formação de espécies termicamente estáveis entre os sítios reativos da superfície e os átomos de lantânio (FORZATTI; LIETTI, 1999; ALPHONSE; FAURE, 2014).

Os metais de terras raras apresentam-se eletropositivos e são muito reativos (CARVALHO, 2010). A incorporação do óxido de lantânio promove também maior concentração de sítios ácidos de Brønsted devido ao efeito de hidrólise da água de solvatação dos cátions (La^{3+}) (LEMOS *et al.*, 1989).

As propriedades catalíticas dos materiais estão diretamente associadas a acidez ou basicidade apresentada pelos mesmos. Embora grupos hidroxilas (-OH) estejam presentes na superfície de todos os óxidos metálicos, a quantidade de (-OH) encontrada na superfície do material e as propriedades do óxido dependem do metal usado (KASPRZYK-HORDERN *et al.*, 2003).

Alphonse e Faure (2014) estudaram o efeito da concentração de lantânio nas propriedades texturais e na estrutura cristalina da alumina, constatando o aumento da porosidade e a melhoria da estabilidade térmica do material após a modificação a partir do uso do nitrato de lantânio.

Vieira (2014) utilizou a zeólita H-ZSM-5 comercial e desaluminizada com ácido nítrico como suporte para o ($\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$) de forma a obter um catalisador mais ácido. A análise de espectroscopia de infravermelho (FTIR) apontou o aumento da acidez externa da zeólita, influenciando positivamente a sua atividade catalítica para a reação de esterificação do ácido oleico.

O uso do óxido de lantânio (La_2O_3) tem sido relatado na produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação de óleos vegetais via catálise heterogênea, sendo também utilizado na reação de esterificação, tanto na forma pura, como associado com outros óxidos, como o óxido de cálcio (CaO) e o óxido de zinco (ZnO) (YAN *et al.*, 2009a).

Yan *et al.* (2009a) utilizaram uma série de óxidos mistos de zinco e de lantânio, verificando uma forte interação entre as espécies Zn e La e melhoria da atividade catalítica na produção de biodiesel. O óxido de lantânio atuou como promotor do óxido

de zinco e ocasionou um aumento na acidez superficial. Uma razão de 3:1 de (zinco/lantânio) catalisou as reações de transesterificação de óleos residuais e esterificação de ácidos graxos, além de reduzir a hidrólise do biodiesel. O intervalo de temperatura de 170-220 °C foi encontrado para a produção de biodiesel. Um rendimento de 96% de ésteres metílicos para 3 h de reação foi obtido.

Quintella (2009) sintetizou a SBA-15 modificada com lantânio pelo método hidrotérmico utilizando diferentes razões molares $\left(\frac{\text{Si}}{\text{La}}\right)$ (25, 50, 75 e 100), verificando que a razão molar de 50 apresentou maior densidade de sítios ácidos de Bronsted e Lewis. Os materiais obtidos foram avaliados como catalisador para a reação modelo de craqueamento de n-Hexano. Foi observado que os materiais contendo lantânio apresentaram melhores propriedades em relação à acidez e a atividade catalítica quando comparado àqueles sem lantânio.

Luz Jr (2010) sintetizou materiais do tipo SBA-15 com lantânio incorporado com razões molares $\left(\frac{\text{Si}}{\text{La}}\right)$ de (25, 50 e 75), obtendo materiais mesoestruturados altamente ordenados com grande diâmetro médio de poros e elevada área superficial. A incorporação do lantânio não ocasionou a destruição de características estruturais da SBA-15, mas apontou para um maior ordenamento estrutural.

Araújo (2011) sintetizou o catalisador La_SBA-15 sendo o lantânio incorporado com razão molar $\left(\frac{\text{Si}}{\text{La}}\right)$ de 50. O material foi aplicado na reação de transesterificação por rota etílica, utilizando-se os seguintes parâmetros reacionais: razão molar $\left(\frac{\text{Óleo}}{\text{Alcool}}\right)$ de (1:20), temperatura de 60 °C e tempo de reação de 6 h, alcançando uma conversão de ésteres de 80%.

Saboya (2012) sintetizou o catalisador La_SBA-15, utilizando diferentes razões molares $\left(\frac{\text{Si}}{\text{La}}\right)$ (25, 50 e 75), verificando que a razão molar 50 foi aquela que apresentou maior conversão de ésteres tanto na reação de transesterificação (cerca de 80%), quanto na reação de esterificação (cerca de 91%), utilizando rota etílica.

Yan, *et al.* (2009a) investigaram a modificação do óxido de cálcio (CaO) com lantânio, a partir do uso do nitrato de lantânio hidratado $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Foi observado um aumento da atividade para a reação de transesterificação comparado ao óxido de cálcio puro, além do aumento da área de superfície de BET, favorecendo a ocorrência da reação por possibilitar maior adsorção de reagentes. Foi obtido um rendimento ótimo de

ésteres metílicos de 94,3%, utilizando 5% de catalisador e uma razão molar de $\left(\frac{\text{Óleo}}{\text{Metanol}}\right)$ de (1:20). Também foi constatada a possibilidade de seu uso para óleos residuais na forma pura ou diluída, visando a obtenção de biodiesel. Neste estudo foram analisadas a razão mássica de catalisador, a razão molar de $\left(\frac{\text{Óleo}}{\text{Metanol}}\right)$ e a temperatura de reação.

2.7 PLANEJAMENTO FATORIAL

Os experimentos são utilizados para estudar um produto, processo ou sistema e, a partir deles, compreender e avaliar suas características e operação. O planejamento fatorial é uma das maiores contribuições oriundas da estatística dentro do planejamento de experimentos, permitindo analisar as possibilidades de combinações entre os níveis dos fatores investigados. Desta forma, ao invés de se avaliar um fator de cada vez, o planejamento fatorial permite o estudo simultâneo de fatores, possibilitando a melhoria do desempenho do processo estudado. A informação proveniente deste estudo permite a identificação das variáveis críticas do sistema que apresentam maior influência, assim como propõe possíveis ajustes (GARNICA, 2009; MONTGOMERY; RUNGER, 2009).

O planejamento fatorial 2^k analisa k fatores em 2 níveis distintos, representados por (-) e (+). Na situação na qual se deseja analisar 3 fatores, tem-se um total de $2^3 = 8$ experimentos que devem ser realizados. Geometricamente, o experimento é representado por um cubo, onde cada um dos vértices deste cubo estará associado a um dos experimentos. A introdução de pontos centrais em planejamentos fatoriais de 2^k possibilita a investigação de 3 níveis para cada fator ao invés de 2 níveis. Caso a diferença entre a média dos resultados obtidos nos pontos do planejamento fatorial e dos pontos centrais seja pequena, considera-se que não há curvatura. Contudo, se a diferença for grande, assume-se que a superfície de resposta desse planejamento apresenta curvatura. Os experimentos fatoriais também permitem a verificação da existência de interação entre os fatores, sendo este um aspecto importante devido ao fato de que uma interação significativa pode mascarar o efeito e o significado dos efeitos principais (MONTGOMERY; RUNGER, 2009).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Caracterização, Catálise e Biocombustível (LACCBIO), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

Nesta seção estão descritos os materiais e métodos utilizados nas etapas de síntese e caracterização da zeólita Na-MCM-22, troca iônica e caracterização das zeólitas NH₄-MCM-22 e H-MCM-22, impregnação do óxido de lantânio La₂O₃ na estrutura zeolítica da NH₄-MCM-22 e caracterização das zeólitas 5La₂O₃-H-MCM-22 e 10La₂O₃-H-MCM-22, reação de transesterificação do óleo de soja por rota metálica e caracterização do óleo obtido.

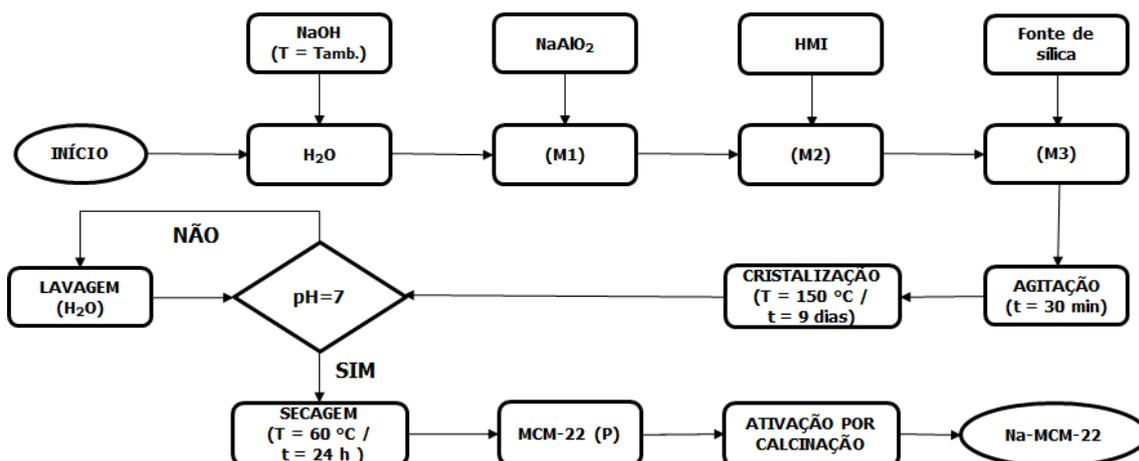
3.1 SÍNTESE DO PRECURSOR ZEOLÍTICO MCM-22 (P)

A síntese da MCM-22 (P) foi realizada a partir de adaptações da metodologia desenvolvida por Corma (1995) e Marques, Monteiro e Pastore (1999), a partir das seguintes relações molares:



Inicialmente, o hidróxido de sódio NaOH (97%, Merck) foi dissolvido e completamente homogeneizado em H₂O em temperatura ambiente. O aluminato de sódio NaAlO₂ (50-56% Al₂O₃, máximo 0,05% Fe₂O₃, 40-45% Na₂O, Riedel-de-Haën) foi dissolvido e homogeneizado por 20 min. O direcionador estrutural HMI (99%, Sigma Aldrich) foi então adicionado à solução gota a gota, sendo homogeneizado durante esse tempo. Posteriormente a fonte de sílica SiO₂ (Aerosil 200) foi adicionada à solução em pequenas quantidades e homogeneizada por um tempo de 30 min. O gel obtido foi transferido para cadinhos de teflon e inseridos em autoclaves de inox, sendo levado à estufa a uma temperatura de 150 °C por um tempo de 9 dias para etapa de cristalização. O material resultante foi lavado com água deionizada até alcançar pH 7 e depois foi seco a uma temperatura de 60 °C por um tempo de 24 h obtendo-se o precursor zeolítico MCM-22 (P). O fluxograma apresentado na Figura 8 descreve as etapas de síntese da zeólita Na-MCM-22.

Figura 8. Fluxograma da síntese da zeólita Na-MCM-22.

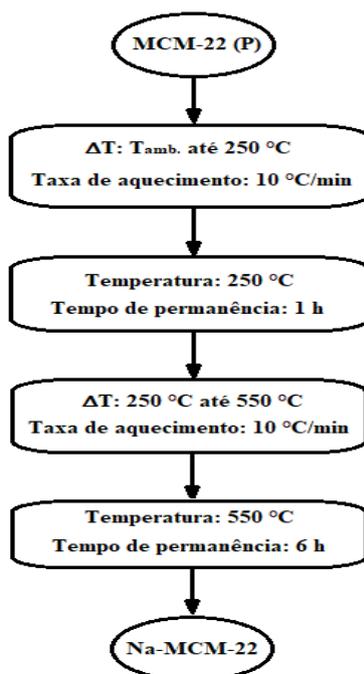


Fonte: Autoria própria.

3.2 ATIVAÇÃO POR CALCINAÇÃO DO PRECURSOR ZEOLÍTICO MCM-22 (P)

O precursor zeolítico MCM-22 (P) foi ativado por calcinação em forno tipo mufla para a obtenção da zeólita Na-MCM-22. Inicialmente, o precursor foi aquecido da temperatura ambiente até 250 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, permanecendo nesta temperatura por 1 h. Em seguida, com a mesma taxa de aquecimento, a temperatura foi elevada de 250 até 550 °C, permanecendo nesta temperatura por 6 h. O processo de calcinação do precursor zeolítico MCM-22 (P) é apresentado na Figura 9.

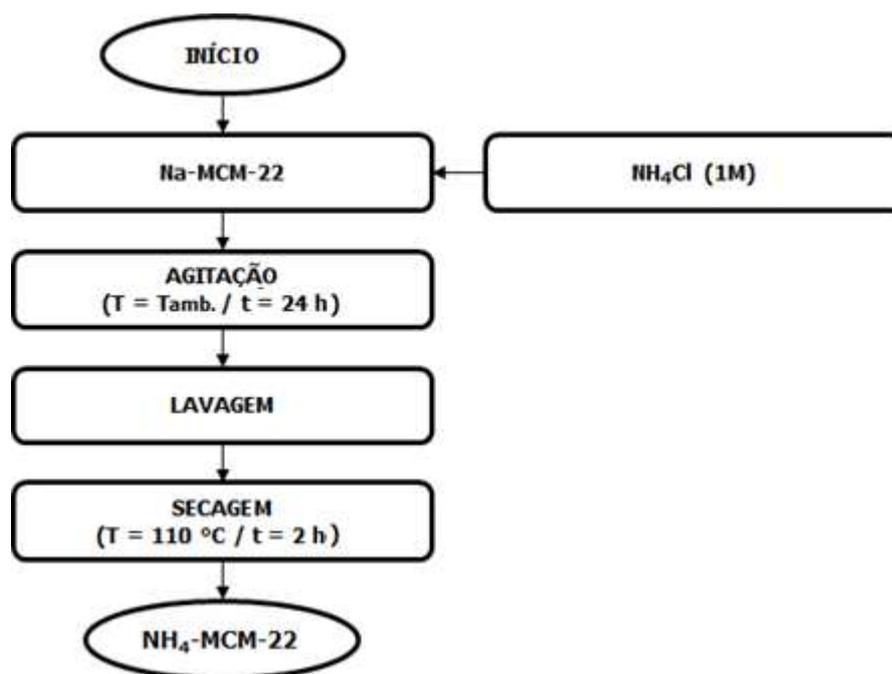
Figura 9. Fluxograma de calcinação do precursor zeolítico MCM-22 (P).



3.3 TROCA IÔNICA

O procedimento de troca iônica na Na-MCM-22 com o objetivo de obter-se a forma amoniacal $\text{NH}_4\text{-MCM-22}$ foi realizado a partir da metodologia adotada por Gomes (2011). Inicialmente, foi preparada uma solução de cloreto de amônio NH_4Cl (IMPEX, PA) com concentração 1M para troca de cátions amônio utilizando uma razão entre o volume da solução e massa da zeólita de $R\left(\frac{V_{\text{Solução}}}{m_{\text{Zeólita}}}\right) = 14\text{ mL/g}$. O sistema ficou sob agitação constante por 24 h à temperatura ambiente. O pH da solução de cloreto de amônio e do sistema (solução + zeólita) foi medido no início e no final da troca iônica para confirmar a retirada do alumínio extra estrutural possivelmente existente na zeólita, de forma que este não venha a competir com cátions do metal. Após o tempo de troca iônica o material foi lavado com água destilada para remover os íons cloreto presentes na zeólita. O teste de cloretos foi realizado adicionando 2 gotas de uma solução de nitrato de prata AgNO_3 (Vetec, PA) 0,2 M ao filtrado. Após filtração, a zeólita na forma amoniacal ($\text{NH}_4\text{-MCM-22}$) foi seca em estufa a 110 °C por 2 h. O fluxograma apresentado na Figura 10 descreve as etapas de troca iônica para obtenção da zeólita $\text{NH}_4\text{-MCM-22}$.

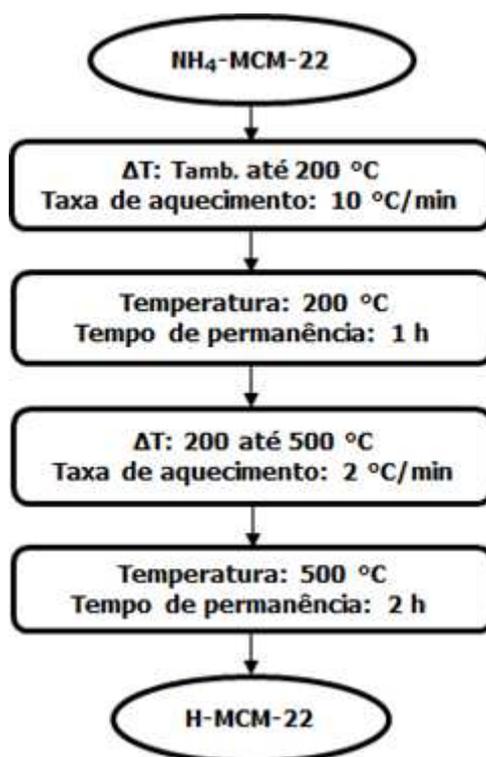
Figura 10. Fluxograma da troca iônica para obtenção da zeólita $\text{NH}_4\text{-MCM-22}$.



3.4 PROCESSO DE CALCINAÇÃO DA ZEÓLITA $\text{NH}_4\text{-MCM-22}$

A zeólita $\text{NH}_4\text{-MCM-22}$ foi calcinada em um reator de calcinação para a obtenção da forma zeolítica H-MCM-22 seguindo a metodologia adotada por Gomes (2011). Inicialmente, o material foi aquecido sob fluxo de nitrogênio de $100 \text{ mL/g}_{\text{cat.}}\cdot\text{min}$ da temperatura ambiente até $200 \text{ }^\circ\text{C}$ com uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, permanecendo nesta temperatura por 1 h. Em seguida, foi aquecido sob fluxo de ar sintético de $100 \text{ mL/g}_{\text{cat.}}\cdot\text{min}$, de 200 até $500 \text{ }^\circ\text{C}$, com uma taxa de aquecimento de $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, permanecendo nesta temperatura por 2 h. A primeira etapa teve como objetivo realizar a dessorção de água fisisorvida na zeólita, enquanto a segunda etapa objetivou a decomposição dos cátions amônio NH_4^+ . O fluxograma apresentado na Figura 11 descreve as etapas da calcinação da zeólita $\text{NH}_4\text{-MCM-22}$ para obtenção da zeólita H-MCM-22.

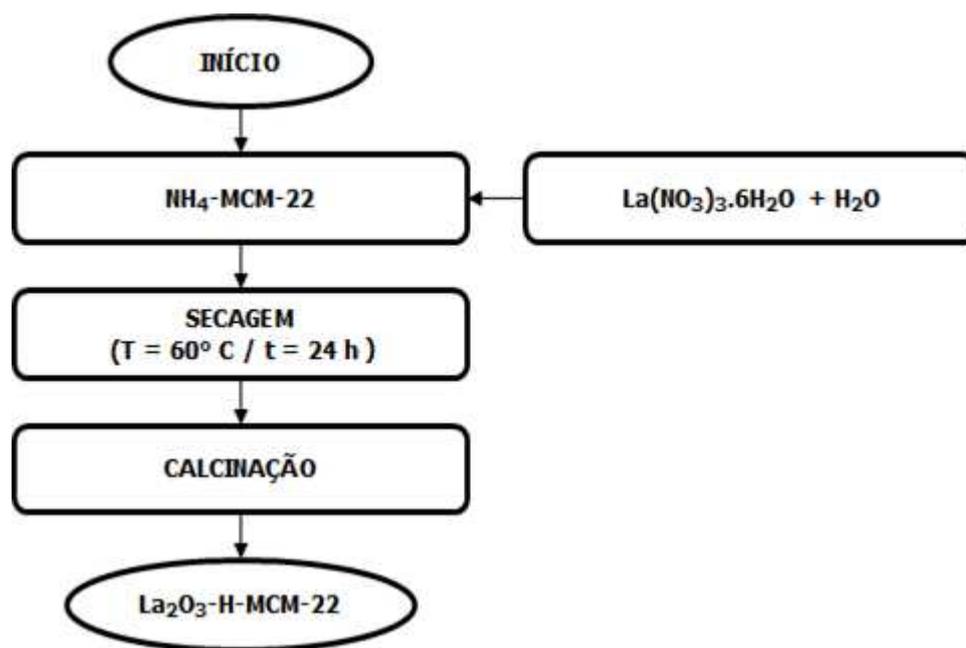
Figura 11. Fluxograma de calcinação da zeólita NH₄-MCM-22.



3.5 INCORPORAÇÃO DO ÓXIDO DE LANTÂNIO La₂O₃ NA ZEÓLITA NH₄-MCM-22.

A técnica de incorporação do óxido de lantânio La₂O₃ adotada foi a de saturação de poros. Inicialmente, a zeólita NH₄-MCM-22 foi seca por 24 h na temperatura de 60 °C para retirar toda umidade da amostra. A partir do volume de poros total da zeólita e dos teores de lantânio adotados (5 e 10%) foi calculada a massa do nitrato de lantânio hexahidratado La(NO₃)₃.6H₂O (98%, Vetec), assim como o volume de água deionizada e posteriormente disperso na zeólita. Após esta etapa, a amostra foi seca por 24 h na temperatura de 60 °C para remoção do excesso de água. O fluxograma apresentado na Figura 12 descreve as etapas da incorporação de La₂O₃ na estrutura da zeólita NH₄-MCM-22.

Figura 12. Fluxograma da incorporação de La_2O_3 na zeólita $\text{NH}_4\text{-MCM-22}$.



Fonte: Autoria própria

3.6 PROCESSO DE CALCINAÇÃO DA ZEÓLITA $\text{NH}_4\text{-La-MCM-22}$

A zeólita suportada $\text{NH}_4\text{-La-MCM-22}$ foi calcinada em um reator de calcinação para a obtenção da forma $\text{La}_2\text{O}_3\text{-H-MCM-22}$, a partir de adaptações da metodologia adotada por Carrero *et al.* (2017). O material foi aquecido sob fluxo de ar sintético de 100 $\text{mL/g}_{\text{cat.}}\cdot\text{min}$ até 550 °C com uma taxa de aquecimento de 2 °C/min, permanecendo nesta temperatura por 5 h.

3.7 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POROSOS

3.7.1 Análise termogravimétrica e diferencial (TG / DrTG)

As análises térmicas foram realizadas no equipamento da marca *Shimadzu* DTG60/60H acoplado a um computador monitorado pelo Software *TA-60 WS Collection Monitor*. Foi pesado 10 mg da amostra, sendo aquecida em um cadinho de alumina, desde a temperatura ambiente até 1000 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sob um fluxo de 50 mL/min de ar sintético.

3.7.2 Difração de raios-X (DRX)

A partir do difratograma e da extração de seus parâmetros, com o auxílio da Lei de Bragg apresentada na Equação 3 foi possível determinar os valores de distância interplanar (d_{hkl}).

$$n\lambda = 2d_{(hkl)}.\text{sen}(\theta) \quad (3)$$

Em que:

n: Número inteiro correspondente à ordem de difração ($n = 1$);

λ : Comprimento de onda da radiação característica incidente;

d: Distância entre os planos de índice de Miller (hkl);

θ : Ângulo entre o plano de incidência dos raios-X e planos do cristal.

O diâmetro médio de cristalito foi calculado utilizando a equação de *Scherrer*, Equação 4:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4)$$

Em que:

β : Largura a meia altura do pico corrigido pela equação $(B^2 - b^2)^{1/2}$;

B: Largura a meia altura do pico difratado da amostra;

D: Diâmetro médio dos cristalitos (nm);

K: parâmetro associado a geometria da partículas e a uniformidade de seu tamanho;

λ : Comprimento de onda da radiação característica incidente.

Os parâmetros de rede ($a = b$) e c e o volume de cela unitária (V) foram calculados a partir das Equações 5 e 6, sendo estas equações aplicadas para materiais que apresentam célula unitária com arranjo geométrico hexagonal de simetria $P_{6/mmm}$.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (5)$$

$$V = 0,886a^2c \quad (6)$$

As difratometrias de raios-X foram realizadas em um difratômetro da marca *Shimadzu* XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, operando em uma tensão de 40 kV, corrente elétrica de 30 mA, tempo por passo de 0,60s e varredura de 2θ entre 1,5 e 50° para as zeólitas e entre 1,5 e 80° para as zeólitas com o metal incorporado ($\text{La}_2\text{O}_3\text{-H-MCM-22}$).

3.7.3 Fisissorção de N_2

Para a determinação dos parâmetros textuais dos materiais porosos foi utilizado o modelo de (BET), desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller em 1940 e que permite a obtenção da área superficial (A_s) do sólido a partir da determinação do volume de gás nitrogênio necessária para a formação da monocamada (V_m), como apresentado na Equação 7.

$$A_s = \left(\frac{V_m}{22414} \right) \cdot N_a \cdot \sigma \quad (7)$$

Em que:

N_a : Número de Avogadro;

σ : Área coberta por uma molécula de Nitrogênio (N_2) ($\sigma = 0,162\text{nm}^2$).

A partir da determinação do volume adsorvido (V_{ads}) em pressões relativas $\left(\frac{p}{p_0} \right) \sim (0,95 - 0,99)$, pode-se calcular o volume total de poros (V_{Total}), pela Equação 8.

$$V_{\text{Total}} = 1,54 \times 10^{-3} \cdot V_{\text{ads}} \quad (8)$$

Tomando-se o valor de V_m nas condições normais de pressão e temperatura (760 mmHg / 273 K) e adotando que a adsorção do nitrogênio ocorre a 77 K, a área superficial específica de BET pode ser calculada pela Equação 9.

$$A_{\text{BET}} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right) = 4,35 V_m \quad (9)$$

A distribuição de tamanhos de poro é obtida a partir da Equação 10.

$$\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = \frac{2\gamma\omega_m \cos \theta}{RT r_c} \quad (10)$$

Em que:

r_c : Raio dos poros cilíndricos ou a distância entre paredes para poros em forma de fenda;

γ : Tensão superficial;

ω_m : Volume molar;

θ : Ângulo de contato;

R: Constante universal dos gases;

T: Temperatura absoluta.

As análises foram realizadas no equipamento ASAP 2420 (*Accelerated Surface Area and Porosimetry System*) da *Micrometrics*, com o uso do gás nitrogênio (N_2) à -196 °C, em um intervalo de pressão relativa $\left(\frac{P}{P_0} \right)$ entre 0,01 e 1,0, sendo estas análises realizadas no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE).

3.7.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias foram obtidas com o uso do equipamento SHIMADZU SSX-55. A metalização da amostra foi realizada a partir de seu recobrimento com uma camada fina de ouro, permanecendo sob amperagem de 10 mA por 3 min.

Tabela 5. Matriz de níveis reais das variáveis dos experimentos.

Experimento	(%La) _{Mássica}	Temperatura de reação (°C)	Tempo de reação (h)
1	0	100	3
2	0	100	5
3	0	150	3
4	0	150	5
5	10	100	3
6	10	100	5
7	10	150	3
8	10	150	5
9	5	125	4
10	5	125	4

Os teores mássicos de lantânio (TL) foram escolhidos considerando o cálculo de átomos de lantânio necessários para a formação da monocamada no material zeolítico, utilizando o valor de $\left(\frac{1 \text{ átomo La}}{\text{nm}^2}\right)$ encontrado por Alphonse e Faure (2014). A razão molar $\left(\frac{\text{Si}}{\text{La}}\right) = 50$ favorável à produção de biodiesel, encontradas por Quintella (2009) e Saboya (2012) também foi considerada.

O cálculo de átomos de lantânio necessário para a formação da monocamada, que permite por estequiometria a obtenção da massa do sal de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é apresentado na Equação 11.

$$n_{\text{La}} = \frac{m_{\text{Zeol}} \cdot A_s \cdot d_{\text{at}}}{n_{\text{Av}} \cdot 10^{18}} \quad (11)$$

Em que:

n_{La} : Número de moles de La;

m_{Zeol} : Massa de zeólita (g);

A_s : Área superficial específica da zeólita (m^2/g);

d_{at} : Densidade atômica (átomo de La/ nm^2);

n_{Av} : Número de Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23}$ átomos/mol).

Os níveis para a temperatura e tempo de reação foram adotados estão baseados em resultados obtidos por Andrade (2017) e Alves (2018) que foram desenvolvidos no LACCBIO.

3.8.1 Tratamento estatístico dos dados

O tratamento estatístico dos resultados obtidos foi realizado através da análise de variância (ANOVA), de forma a avaliar os efeitos de interação entre os fatores, além de verificar se há significância de cada um destes. Também foi analisado o formato do modelo de resposta gerado, assim como os gráficos de contorno, de forma a se obter o ponto ótimo ou região ótima do experimento. A ANOVA possibilita quantificar a variação explicável pelo modelo a partir do valor do coeficiente de determinação (R^2), e a correlação entre as variáveis, a partir do coeficiente de correlação (R). Todo tratamento estatístico foi realizado a partir do uso do *software* estatístico *Minitab 17.0*[®], sendo adotado um valor de α igual a 0,05, correspondente à 95% de probabilidade de confiança para os resultados obtidos.

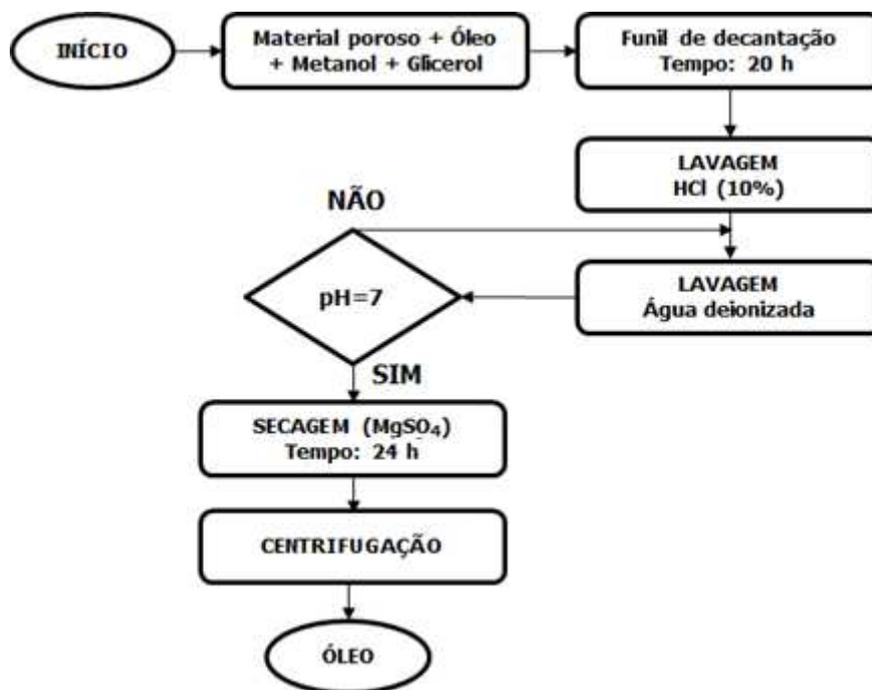
3.9 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Os materiais porosos sintetizados foram aplicados na reação de transesterificação por rota metílica do óleo de soja (Liza). As reações ocorreram em um reator de bancada da *Parr Instruments Inc.* – Modelo 4842 do tipo batelada, de alta pressão, sendo ajustado para as condições operacionais adotadas no planejamento experimental. O material poroso foi usado em uma razão mássica de 0,04 em relação ao óleo de soja e foi adotada uma razão (óleo/ álcool) de (1:20).

A mistura reacional final foi transferida para um funil de decantação permanecendo em repouso por cerca de 20 h para total separação dos componentes: óleo, glicerol, catalisador heterogêneo e possíveis remanescentes de reagentes que não reagirem totalmente. A fase mais densa, composta pelo glicerol e catalisador foi removida, restando o éster metílico com remanescente dos demais componentes. Posteriormente foi realizada a lavagem do óleo, objetivando a remoção total do álcool e catalisador remanescente. A primeira etapa foi realizada em meio ácido, a partir de uma solução de ácido clorídrico HCl (Sigma Aldrich, PA) (10%), 15mL da solução foi adicionada à mistura, com sua retirada após um tempo de 15 min, sendo este

procedimento repetido. A segunda etapa da lavagem foi realizada com água deionizada, repetindo-se o procedimento até a obtenção de um pH igual a 7. O óleo foi seco, permanecendo em contato com o sulfato de magnésio $MgSO_4$ (Sigma Aldrich) por 24 h. A mistura foi centrifugada para retirada do sulfato de magnésio e o óleo foi caracterizado. O fluxograma apresentado na Figura 13 descreve as etapas para o óleo obtido após reação.

Figura 13. Fluxograma para o óleo obtido após a reação.



3.10 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO PRODUZIDO

3.10.1 Densidade

Foi determinada utilizando o equipamento *Density Meter* DMA 35 da marca *Anton Paar* em uma temperatura de 20°C.

3.10.2 Viscosidade

Foi determinada utilizando um microviscosímetro automático de esfera em queda acoplado ao equipamento *Density Master* DMA 4100 M da marca *Anton Paar*, com precisão igual a $1 \times 10^{-4} \text{ mPa} \cdot \text{s}^{-1}$ na temperatura de 40 °C. A viscosidade cinemática é função da constante do viscosímetro e do tempo de escoamento, em segundos. As

Equações 12, 13 e 14 descrevem como as variáveis viscosidade cinemática, tempo de escoamento e constante do viscosímetro estão relacionadas.

$$v = f(K_1 \cdot t) \quad (12)$$

$$v = K_1 \left(t - \left[\frac{0,00166\sqrt{V^3}}{K_2 L \sqrt{K_2 d}} \times \frac{1}{t^2} \right] \right) \quad (13)$$

$$K_1 = K_2 \left[1 + \alpha(T_0 - T_1) \right] \times \left[\frac{\cos \varphi_1}{\cos \varphi_2} \right] \times \left[\frac{g_1}{g_2} \right] \times \left[1 + \frac{2}{g_1 h} \times \left(\frac{1}{r_u} - \frac{1}{r_1} \right) \times \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2} - \frac{\varphi_1}{\varphi_2} \right) \right] \quad (14)$$

Em que:

v: Viscosidade cinemática ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}$);

t: Tempo médio de escoamento (s);

K_1 : Constante corrigida do viscosímetro calibrado ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^2$);

K_2 : Constante do viscosímetro calibrado ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^2$);

V: Volume do líquido escoado (mm^3);

L: Comprimento do capilar (mm);

d: Diâmetro do capilar (mm);

g_1 : Aceleração da gravidade no local da medição ($\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$);

g_2 : Aceleração da gravidade no local de calibração ($\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$);

h: Altura hidrostática da pressão (m);

r_u : Raio interno da parte superior do tubo (m);

r_1 : Raio interno da parte inferior do tubo (m);

σ_1 : Tensão superficial do óleo medido ($\text{N} \cdot \text{m}$);

σ_2 : Tensão superficial do óleo usado para calibração ($\text{N} \cdot \text{m}$);

ρ_1 : Massa específica do óleo medido ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$);

ρ_2 : Massa específica do óleo usado para calibração ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$);

φ_1 : Ângulo da verticalidade na medição (próximo de zero);

φ_2 : Ângulo da verticalidade na calibração (próximo de zero);

T: Temperatura de medição ($^{\circ}\text{C}$);

T_0 : Temperatura de referência do viscosímetro ($^{\circ}\text{C}$);

α : Coeficiente volumétrico de expansão térmica do vidro ($1/^\circ\text{C}$).

3.10.3 Índice de Acidez (IA)

O índice de acidez é definido pela quantidade em mg de hidróxido de potássio KOH (Vetec, PA) necessária para a neutralização dos ácidos graxos livres de uma amostra de óleo. Para sua determinação uma amostra de 2g do óleo foi pesada em um erlenmeyer sendo a ele adicionado 25mL de uma solução de éter etílico $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (Vetec, PA) e álcool etílico $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (95%, NEON) na proporção de (2:1) em volume. A mistura foi agitada para completa homogeneização e foram adicionadas 4 gotas do indicador ácido-base fenolftaleína. O óleo foi titulado com uma solução de hidróxido de potássio 0,1M previamente padronizada com uma solução de biftalato de potássio $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$.

O índice de acidez foi obtido a partir do volume de KOH utilizado na titulação da amostra de óleo, a partir da Equação 15.

$$IA = \frac{(V_1 - V_2) \cdot MM_{\text{KOH}} \cdot C_{\text{KOH}}}{M_{\text{amostra}}} \quad (15)$$

Em que:

IA: Índice de acidez $\left(\frac{\text{mg de KOH}}{\text{g de Óleo}}\right)$;

V_1 : Volume da solução de KOH consumido na titulação da amostra de óleo (mL);

V_2 : Volume de solução de KOH consumido na titulação da amostra em branco (mL);

MM_{KOH} : Massa molar de KOH $\left(56,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)$;

C_{KOH} : Concentração da solução de KOH utilizada na titulação da amostra de óleo;

M_{amostra} : Massa da amostra de óleo (g).

3.10.4 Teor de Ésteres

O teor de ésteres (%) foi determinado a partir da técnica de cromatografia gasosa (CG), com o uso do cromatógrafo gasoso da marca *Shimadzu*, modelo CG 2010 *Plus*, equipado com injetor *split / splitless*, detector por ionização em chama (FID), auto injetor AOC-20i e coluna capilar 100% dimetil-polisiloxano RTX-WAX 30m x 0,32mm x

0,25 μ m (*Restek Corporation*). As condições de operação da análise são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6. Condições de operação do cromatógrafo gasoso.

Temperatura do detector (FID) (°C)	250
Temperatura inicial da coluna (°C)	210
Temperatura final da coluna (°C)	250
Velocidade linear do H ₂ ($\frac{\text{cm}}{\text{s}}$)	50
Pressão da coluna (Psi)	14
Gás de arraste	Hélio
Vazão do Split ($\frac{\text{mL}}{\text{min}}$)	30

Para a identificação dos picos dos mono-ésteres metílicos, foi utilizado um mix de padrão de ésteres. O procedimento comparativo é realizado baseado no tempo de retenção dos ésteres de biodiesel e dos padrões (C14, C17 e C24). As análises qualitativa e quantitativa dos ésteres de ácidos graxos foram realizadas através do uso do método por comparação ao padrão interno (heptadecanoato de metila $1\frac{\text{mg}}{\text{mL}}$ em hexano), e a área normalizada foi obtida a partir do uso do programa *GC Solution Postrum*, com os resultados expressos em valores percentuais (%).

O percentual de ésteres metílicos foi determinado pela Equação 16.

$$(\% \text{Ésteres}) = \left(\frac{(\sum A_p) - A_{HM}}{A_{HM}} \right) \times \left(\frac{C_{HM} \cdot V_{HM}}{m} \right) \times (100\%) \quad (16)$$

Em que:

$\sum A_p$: Somatório das áreas dos picos;

A_{HM} : Área do heptadecanoato de metila;

C_{HM} : Concentração ($\frac{\text{mg}}{\text{mL}}$) do heptadecanoato de metila;

V_{MH} : Volume (mL) do heptadecanoato de metila;

m : Massa da amostra (mg).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

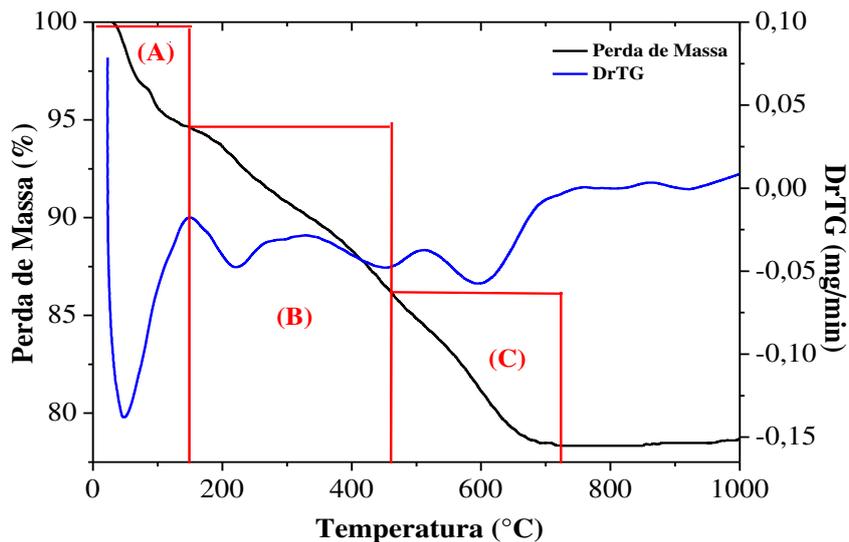
Nesta seção são apresentados os resultados referentes à caracterização do precursor zeolítico MCM-22 (P), da zeólita Na-MCM-22, NH₄-MCM-22 obtida após troca iônica, das zeólitas obtidas após incorporação do lantânio na estrutura zeolítica e do óleo obtido na reação de transesterificação.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO PRECURSOR ZEOLÍTICO MCM-22 (P) E DA ZEÓLITA Na-MCM-22

4.1.1 Análise termogravimétrica e diferencial (TG/DrTG)

Na Figura 14 são apresentadas as curvas, termogravimétrica e diferencial, para o precursor zeolítico MCM-22 (P).

Figura 14. Termograma do precursor zeolítico MCM-22 (P).



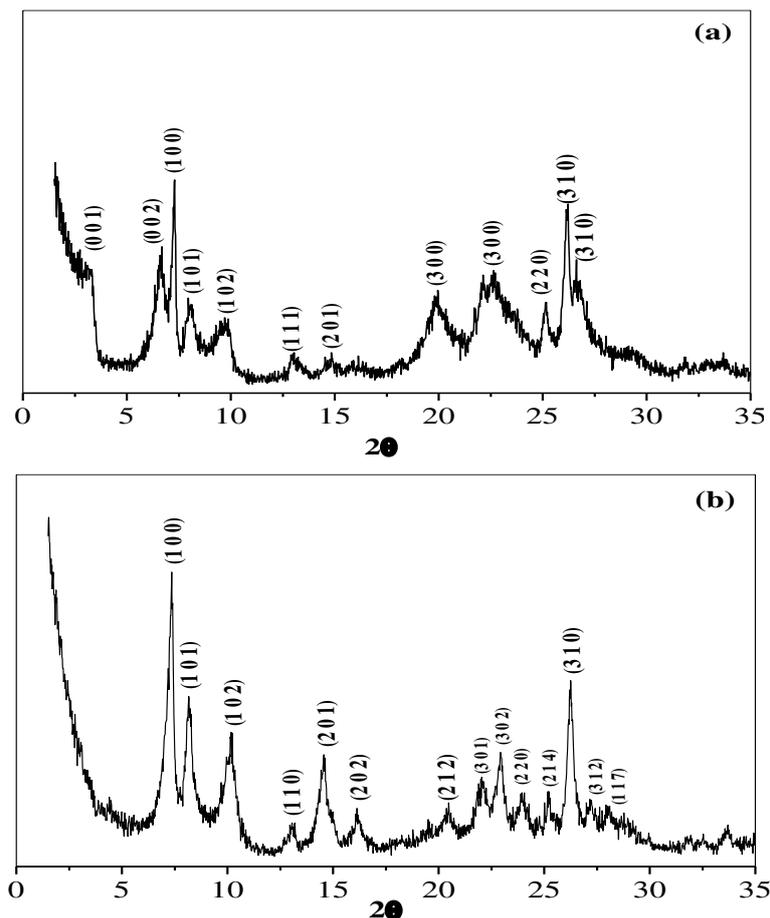
A partir das curvas da Figura 14 é possível identificar 3 eventos distintos. O evento (A), que encontra-se no intervalo de temperatura entre 23 e 150 °C, apresentou perda de massa de 5% associada à dessorção e remoção da água fisisorvida nos poros; o evento (B), no intervalo de temperatura entre 150 e 460 °C, apresentou perda de massa de 8,7% associada à decomposição do direcionador orgânico estrutural (HMI) presente nos espaços intralamelares do material precursor. Esta decomposição ocorre nas

supercavidades superficiais de 12 membros da superfície externa e nos canais senoidais bidimensionais intralamelares de 10 membros, que possui uma interação mais forte com o direcionador estrutural (AIELLO *et al.*, 2000; BARBOSA, 2009; HE, 1998); o evento (C), no intervalo de temperatura entre 460 e 723 °C apresentou perda de massa de 7,7% atribuído à desidroxilação e dessorção dos grupos silanóis. É possível ainda que fiquem retidos nos poros resíduos da decomposição do direcionador estrutural (MARQUES; MONTEIRO; PASTORE, 1999). Resultados semelhantes para os intervalos de temperatura e perdas de massa para os eventos (A), (B) e (C) foram obtidos por Barbosa (2009), com perdas de massa de 3,1, 10,6 e 6,7%.

4.1.2 Difratomia de raios-X (DRX)

Na Figura 15 são apresentados os difratogramas do precursor zeolítico MCM-22 (P) e da zeólita Na-MCM-22 obtida após ativação por calcinação.

Figura 15. Difratomas: (a) precursor zeolítico MCM-22 (P) e (b) zeólita Na-MCM-22.



A partir da Figura 15 (a) verifica-se que os picos referentes aos planos (0 0 1) e (0 0 2) associados à estrutura de topologia MWW do precursor zeolítico MCM-22 (P) desaparecem após a eliminação do direcionador estrutural HMI presente nos espaçamentos intralamelares do precursor zeolítico, formando um pico mais intenso correspondente ao plano (1 0 0) da Figura 15 (b) (CORMA *et al.*, 1995; CARRIÇO, 2013). Este fato indica a redução no parâmetro de célula unitária c e ordenamento mais regular das lamelas (HE, 1998). A comparação dos difratogramas da zeólita Na-MCM-22 sintetizada na pesquisa com a patente da zeólita desenvolvida por Rubin e Chu (1990), e Corma (1995), apontam a formação da zeólita desejada e obtenção de um material cristalino.

A diferença entre os padrões de difração apresentados nas Figuras 15 (a, b), indicada pelo aparecimento de novos picos no intervalo $2\theta = 12 - 30^\circ$ é justificada pelas ligações ordenadas do tipo (Si – O – Si) que foram formadas entre as lamelas durante o processo de calcinação, a partir da condensação de grupos silanóis (- OH), resultando na transformação da estrutura de canais sinusoidais bidimensionais característica do precursor zeolítico MCM-22 (P) para o sistema tridimensional da zeólita Na-MCM-22 (HE, 1998; CARRIÇO, 2013). A permanência dos picos de difração da zeólita após à ativação por calcinação também indica que o material possui estabilidade térmica sob ação de um tratamento térmico. Além disto, picos de difração mais agudos e intensos, como os observados para os planos (1 0 0), (1 0 1), (1 0 2) e (2 0 1) indicam maior organização estrutural do material, devido ao maior empacotamento lamelar da estrutura zeolítica.

Na Tabela 7 são apresentados os parâmetros de rede e volume de célula unitária para o precursor zeolítico MCM-22 (P) e para a zeólita Na-MCM-22, assim como os parâmetros cristalográficos obtidos por Lawton *et al.* (1996).

Tabela 7. Parâmetros de rede e volume de célula unitária para o precursor zeolítico MCM-22 (P) e zeólita Na-MCM-22.

Zeólita	Parâmetros de rede (nm)			Volume da célula unitária (nm ³)
	a	b	c	
MCM-22 (P)	1,4446	1,4446	2,4906	4,501
MCM-22 (P) (LAWTON, <i>et al.</i> , 1996)	1,4260	1,4260	2,6800	4,719
Na-MCM-22	1,4246	1,4246	2,3522	4,134
Na-MCM-22 (LAWTON, <i>et al.</i> , 1996)	1,4270	1,4270	2,5160	4,436

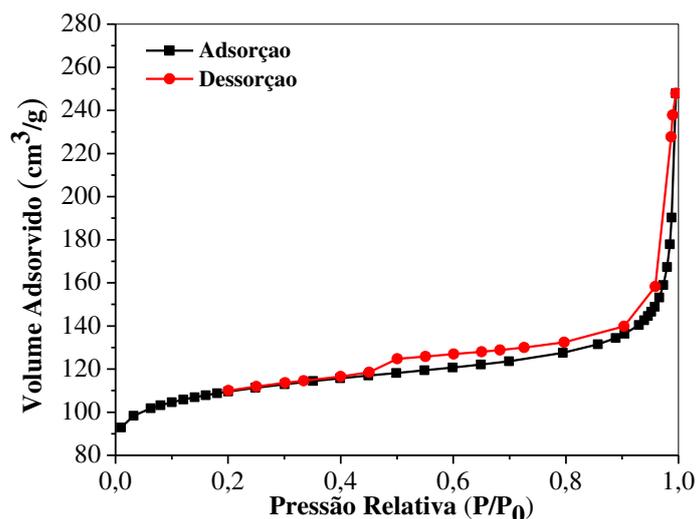
O precursor zeolítico MCM-22 (P) e a zeólita Na-MCM-22 apresentam estrutura hexagonal (HE *et al.*, 1998), visto que os parâmetros de célula unitária é do tipo $a = b \neq c$, como observado na Tabela 7. Verifica-se que após o processo de ativação por calcinação, os parâmetros de rede a e b apresentaram variação de apenas 1,38%, apontando que a estrutura em camadas do precursor zeolítico MCM-22 (P) é praticamente inalterada após tratamento térmico. A diminuição do parâmetro de rede c em 5,56% e a consequente redução do volume de célula unitária de 8,15% indica que ocorre empacotamento das camadas lamelares após ativação por calcinação (BARBOSA, 2009). A desobstrução dos poros do precursor zeolítico pela remoção do surfactante produz um desequilíbrio na tensão superficial da parede interna do poro, que leva o sistema a contrair-se fisicamente (SOUSA, 2009).

O tamanho médio de cristalito para a MCM-22 (P) e Na-MCM-22 foi de 8,14nm e 11,21nm, respectivamente, indicando um aumento no tamanho médio de cristalito após o procedimento de ativação por calcinação, devido ao maior empacotamento da estrutura lamelar.

4.1.3 Fisissorção de N₂.

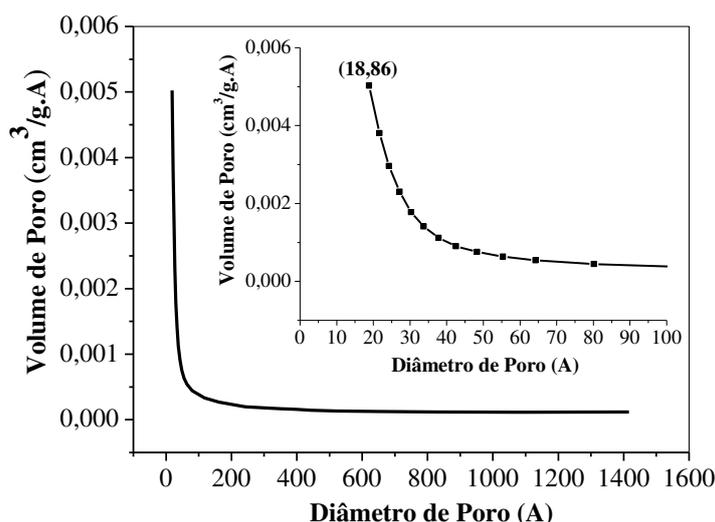
Na Figura 16 são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção para a zeólita Na-MCM-22.

Figura 16. Isotermas de adsorção e dessorção da zeólita Na-MCM-22.



A partir da Figura 16 é possível a identificação da isoterma de adsorção do tipo I e histerese do tipo H3, sendo esta configuração característica de materiais microporosos com poros de tamanho uniforme (ARAÚJO, 2011). Pode-se distinguir 2 regiões, a primeira, correspondente à pressões relativas $\left(\frac{P}{P_0}\right) < 0,45$, está associada à adsorção de N_2 na monocamada da zeólita; a segunda região, que corresponde à pressões relativas no intervalo de $0,45 < \left(\frac{P}{P_0}\right) < 1$, é caracterizada pela presença do “loop” de histerese e está associada à condensação capilar que ocorre no interior dos poros, assim como à formação de mesoporos secundários, principalmente na superfície externa (CARRIÇO, 2013). Segundo Marques, Monteiro e Pastore (1999) a presença da histerese em altos valores de $\left(\frac{P}{P_0}\right)$ está associada à condensação entre os espaços vazios entre as lamelas e a superfície externa.

Na Figura 17 é apresentada a distribuição de diâmetro de poros da zeólita Na-MCM-22.

Figura 17. Gráfico de distribuição de diâmetro de poros da zeólita Na-MCM-22.

A partir da Figura 17 observa-se que a distribuição de diâmetro de poros da zeólita Na-MCM-22 apresenta propriedade unimodal, com um pico máximo em 18,86Å, na faixa de microporos, comprovando assim sua natureza microporosa. Os parâmetros texturais da zeólita Na-MCM-22, juntamente com os parâmetros obtidos por Marques, Monteiro e Pastore (1999) são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros texturais da zeólita Na-MCM-22.

Zeólita	S_{BET} (m²/g)	S_{micro} (m²/g)	S_{meso} (m²/g)	V_{total} (cm³/g)	V_{micro} (cm³/g)	V_{meso} (cm³/g)	D_p (Å)
Na-MCM-22	371	264	107	0,27	0,12	0,15	45,04
Na-MCM-22 (MARQUES; MONTEIRO; PASTORE, 1999).	430	367	63	0,34	0,17	0,17	-

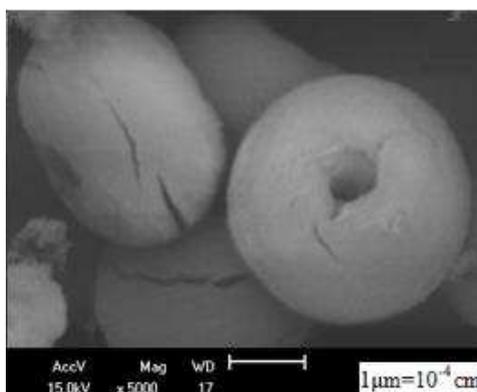
A partir da Tabela 8 observa-se que maior parte da área superficial da zeólita Na-MCM-22 está associada à sua estrutura microporosa. Por outro lado, observa-se que a maior parte do volume específico de poros está associada à sua estrutura mesoporosa. Marques, Monteiro e Pastore (1999) justificam que a zeólita possui volume de mesoporos superior ao volume de microporos, pois espécies extraestruturais podem ser geradas durante o tratamento, resultando no bloqueio dos canais sinusoidais associados ao sistema microporoso. Estes canais sinusoidais são sensíveis ao bloqueio de poros por não estarem

conectados às cavidades de 12 MR. O sistema de mesoporos da zeólita Na-MCM-22 é formado a partir dos espaços vazios criados após processo de calcinação e remoção do agente direcionador presentes entre as camadas lamelares (HE, 1998).

4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 18 é apresentada a micrografia referente à zeólita Na-MCM-22 com amplitude de 5000X.

Figura 18. Micrografia da zeólita Na-MCM-22 com amplitude de 5000X.



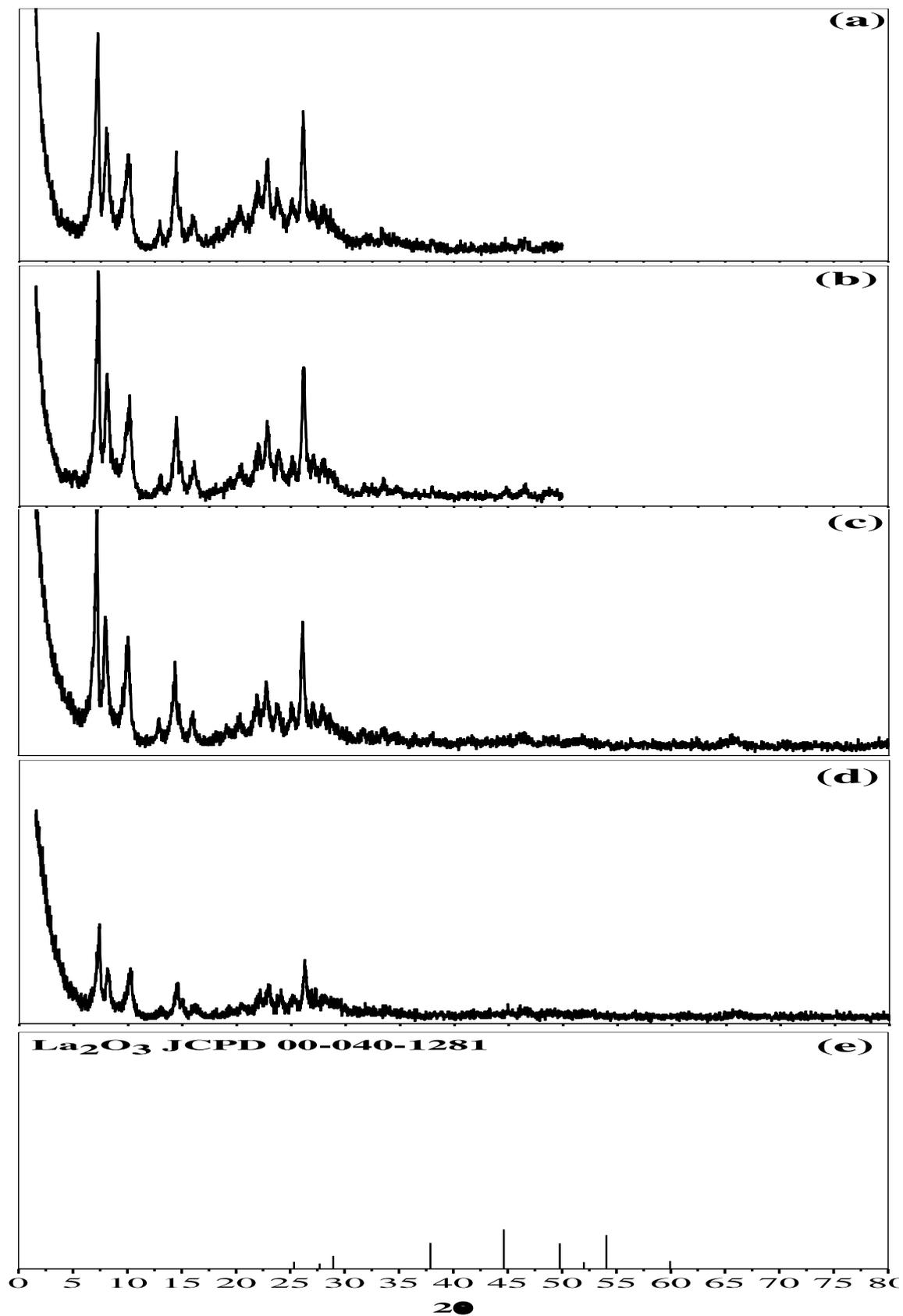
Observa-se na Figura 18 que a zeólita Na-MCM-22 apresenta morfologia esférica, com uma pequena depressão central, assemelhando-se à uma hemácia (CARRIÇO, 2013). Esta depressão é ocasionada pela eliminação do direcionador estrutural no processo de calcinação (PERGHER; FORNÉS, 2003). A partícula apresentou diâmetro de 6 μm . Carriço (2013) sintetizou a zeólita Na-MCM-22 pelo método hidrotérmico estático com razão $\left(\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}=30\right)$, obtendo tamanho de partícula entre 6 e 10 μm , intervalo característico da zeólita sintetizada por este método.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES CATALÍTICOS NH_4 -MCM-22, H-MCM-22, $5\text{La}_2\text{O}_3$ -H-MCM-22 E $10\text{La}_2\text{O}_3$ -H-MCM-22

4.2.1 Difratometria de raios-X (DRX)

Na Figura 19 são apresentados os difratogramas dos precursores catalíticos NH_4 -MCM-22, H-MCM-22, $5\text{La}_2\text{O}_3$ -H-MCM-22, $10\text{La}_2\text{O}_3$ -H-MCM-22 e da carta usada.

Figura 19. Difratoograma dos precursores catalíticos (a) $\text{NH}_4\text{-MCM-22}$, (b) H-MCM-22 , (c) $5\text{La}_2\text{O}_3\text{-H-MCM-22}$, (d) $10\text{La}_2\text{O}_3\text{-H-MCM-22}$ e (e) carta cristalográfica.



A partir da Figura 19 (a) observa-se que após o procedimento de troca iônica, houve uma conservação da estrutura da zeólita com a permanência de todos os seus picos característicos.

Na Figura 19 (b) é possível observar o processo de troca iônica e ativação da zeólita não modificou a organização estrutural. A obtenção de sítios ácidos após decomposição dos cátions NH_4^+ proporcionou apenas alterações em sua acidez, a partir da criação de sítios ácidos de Bronsted H^+ .

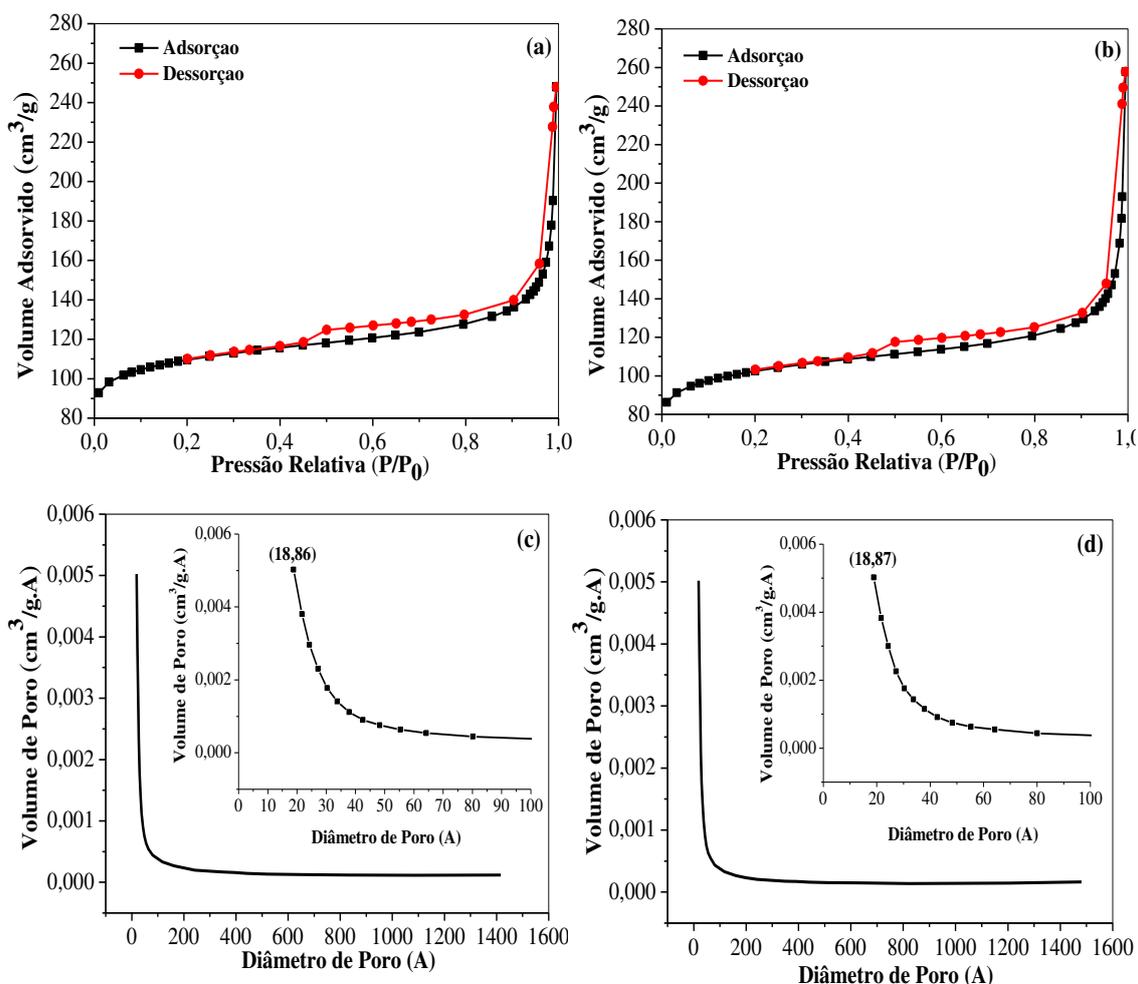
A partir das Figuras 19 (c, d) é possível observar que após a incorporação de 5% de lantânio houve uma conservação estrutural da zeólita, com a permanência de seus picos característicos. O mesmo não pode ser observado para a zeólita com incorporação de 10% de lantânio visto que ocasionou uma redução significativa na intensidade dos picos. Os percentuais de óxido de lantânio adotados não possibilitaram a visualização de seus picos nos difratogramas. Resultados semelhantes foram obtidos por Quintella (2009) e Saboya (2012), que atribuíram este fato ao tamanho dos aglomerados, sendo de dimensões tão pequenas que impossibilitaram a sua visualização nos difratogramas. Os picos referentes a fase cristalina do óxido de lantânio podem ainda estar sobrepostos pelos picos característicos da zeólita. Este resultado também pode estar associado à uma elevada dispersão destas pequenas partículas no interior dos canais microporosos da zeólita, impossibilitando sua detecção pelos raios-X. Foi utilizada a carta cristalográfica JCPD padrão de No. 00-040-1281 do software PDF-2/Release 2013.

O tamanho de cristalito para as zeólitas $\text{NH}_4\text{-MCM-22}$, $5\text{La}_2\text{O}_3\text{-H-MCM-22}$ e $10\text{La}_2\text{O}_3\text{-H-MCM-22}$ foi de 12,50, 12,91 e 13,53nm, respectivamente. Os pequenos aumentos do tamanho de cristalito das zeólitas $5\text{La}_2\text{O}_3\text{-H-MCM-22}$ e $10\text{La}_2\text{O}_3\text{-H-MCM-22}$ indicam que os átomos de lantânio são muito pequenos e influenciam pouco nesta propriedade.

4.2.2 Fisissorção de N_2

Na Figura 20 são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção, e a distribuição de diâmetro de poros das zeólitas Na-MCM-22 e $\text{NH}_4\text{-MCM-22}$.

Figura 20. Isotermas de adsorção e dessorção da zeólita (a) Na- MCM-22 e (b) NH₄-MCM-22 e distribuição de diâmetro de poros da zeólita (c) Na- MCM-22 e (d) NH₄-MCM-22.



A partir das Figuras 20 (a, b) observa-se que a isoterma de adsorção da zeólita NH₄-MCM-22 após o procedimento de troca iônica permaneceu do tipo I e histerese do tipo H3, característica de materiais microporosos com poros de tamanho uniforme (ARAÚJO, 2011). As Figuras 20 (c, d) indicam que a distribuição de diâmetro de poros da zeólita NH₄-MCM-22 após o procedimento de troca iônica apresenta perfil semelhante à da zeólita Na-MCM-22, conservando sua propriedade unimodal com o pico máximo de 18,87Å permanecendo na faixa de microporos.

Os parâmetros texturais das zeólitas Na-MCM-22 e NH₄-MCM-22 são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Parâmetros texturais das zeólitas Na-MCM-22 e NH₄-MCM-22.

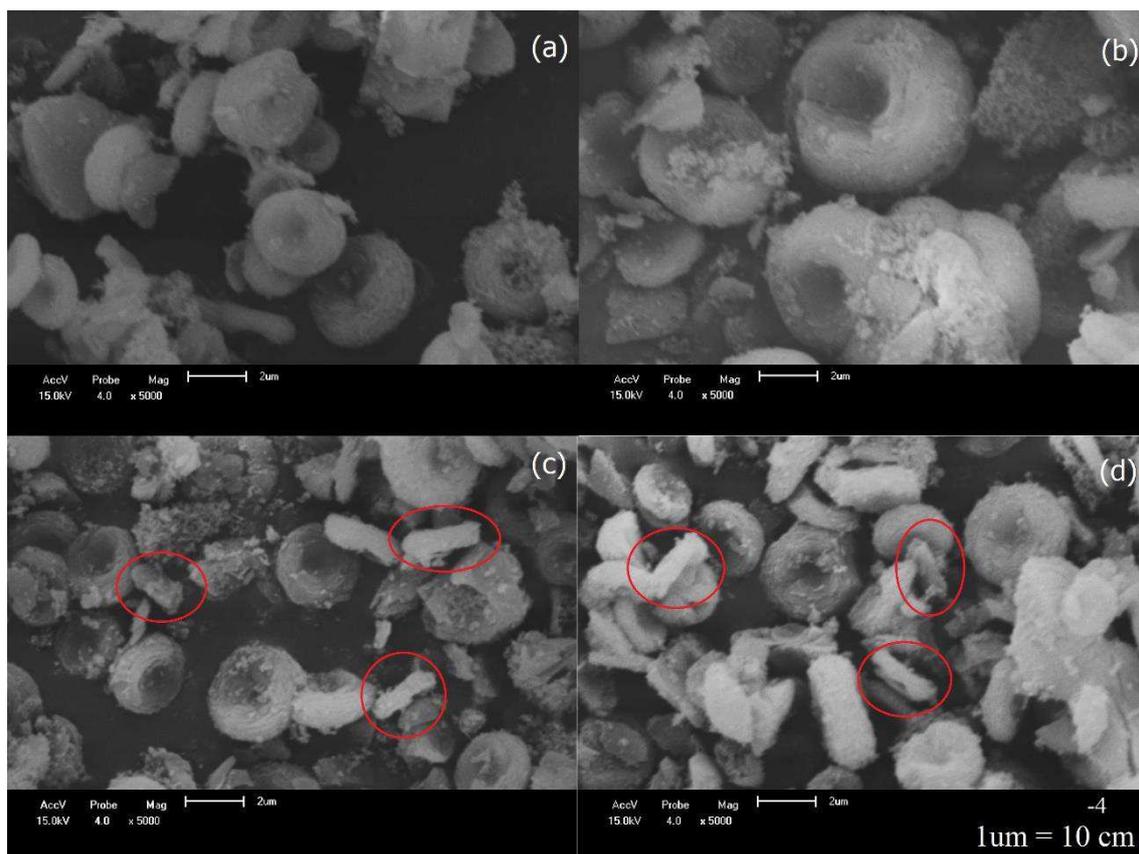
Zeólita	S_{BET} (m²/g)	S_{micro} (m²/g)	S_{meso} (m²/g)	V_{total} (cm³/g)	V_{micro} (cm³/g)	V_{meso} (cm³/g)	D_p (Å)
Na-MCM-22	371,96	264,39	107,57	0,27	0,12	0,15	45,04
NH ₄ -MCM-22	348,49	240,52	107,97	0,28	0,11	0,17	49,04

A partir da Tabela 9 observa-se que a área específica associada aos mesoporos da zeólita permaneceu inalterada, entretanto verifica-se que o procedimento de troca iônica ocasionou uma redução do volume e da área da estrutura microporosa. Observa-se também o aumento do volume total e do diâmetro de poros após troca iônica.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas Figuras 21 (a, b, c e d) são apresentadas as micrografias dos precursores catalíticos NH₄-MCM-22, H-MCM-22, 5La₂O₃-H-MCM-22 e 10La₂O₃-H-MCM-22.

Figura 21. Micrografias dos precursores catalíticos (a) $\text{NH}_4\text{-MCM-22}$, (b) H-MCM-22 , (c) $5\text{La}_2\text{O}_3\text{-H-MCM-22}$ e (d) $10\text{La}_2\text{O}_3\text{-H-MCM-22}$.



Observa-se nas micrografias apresentadas nas Figuras 21 (c, d) partículas na faixa de 2 – 2,5 μm de comprimento com formato de bastões que não são identificadas nas micrografias das Figuras 21 (a, b). Estas partículas podem estar associadas a incorporação de lantânio na estrutura zeolítica. Soeira (2012) identificou a mesma morfologia de bastões para o óxido de lantânio quando incorporado na peneira molecular SBA-15. Verifica-se também que a incorporação de lantânio não alterou a morfologia esférica característica das partículas associadas à zeólita Na-MCM-22, indicando que não houve o colapso estrutural após a incorporação do óxido de lantânio.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO OBTIDO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Na Tabela 10 são apresentados a densidade, viscosidade, índice de acidez e teor de ésteres metílicos referentes aos óleos obtidos da reação de transesterificação por rota metílica.

Tabela 10. Densidade, viscosidade, índice de acidez e teor de ésteres metílicos para os experimentos do planejamento fatorial.

Exp.	%La	TR ¹ (°C)	TP ² (h)	Densidade	Viscosidade	Índice de Acidez $\left(\frac{\text{g}_{\text{KOH}}}{\text{g}_{\text{óleo}}}\right)$	Teor de ésteres (%)
				(Kg/m ³) 20 °C	(mm ² /s) 40 °C		
1	0	100	3	916,0	-----	0,30	1,2
2	0	100	5	916,0	26,12	0,12	1,6
3	0	150	3	914,5	23,37	0,18	5,3
4	0	150	5	911,0	16,20	1,02	20,1
5	10	100	3	916,0	27,42	0,00	1,9
6	10	100	5	915,5	27,88	0,00	0,8
7	10	150	3	916,0	26,17	0,18	2,2
8	10	150	5	915,0	23,99	0,30	3,0
9	5	125	4	915,0	25,26	0,06	4,4
10	5	125	4	915,0	26,84	0,06	4,6

¹ Temperatura de reação. ² Tempo de reação.

Baseado nos padrões estabelecidos na resolução da ANP n°51/2015, os resultados obtidos para densidade, viscosidade e teor de ésteres metílicos não especificam o óleo obtido em biodiesel. Verifica-se que o índice de acidez apenas para o experimento 4 ficou fora da especificação estabelecida na resolução da ANP n°51/2015. Este experimento também apresentou maior teor de ésteres metílicos. Este fato pode ser atribuído ao maior tempo de contato entre o óleo e os sítios ácidos de Brønsted formados após a troca iônica, que ocasionou o aumento da acidez do óleo obtido, indicando maior quantidade de ácidos graxos livres. A densidade, viscosidade e teor de ésteres metílicos associados a este experimento podem estar associados à uma combinação de triglicerídeos, monoglicerídeos e diglicerídeos provenientes da reação incompleta, indicando que houve a quebra da cadeia, mas que não resultou na obtenção do óleo formado apenas por mono-ésteres metílicos.

A partir dos ensaios 1, 2, 5 e 6 verifica-se que os menores valores de % de teor de ésteres metílicos do planejamento experimental estão associados à temperatura de 100 °C, indicando que a reação de transesterificação com o uso dos materiais sintetizados necessita de níveis de temperatura mais elevados para a obtenção de uma maior conversão de triglicerídeos em mono-ésteres. Os ensaios associados aos pontos centrais (9 e 10)

apontam um pequeno aumento do % de teor de ésteres associado à temperatura de 125 °C. O melhor resultado foi obtido para o ensaio 4, no maior nível de temperatura (150 °C), indicando que o aumento da temperatura ocasionou maior conversão dos triglicerídeos.

As zeólitas incorporadas com lantânio apresentaram baixos teores de ésteres metílicos. Este resultado pode estar associado ao preenchimento dos poros do material e consequente impedimento difusional dos reagentes e produtos, como também pode estar associado ao fato de todo o óxido de lantânio ter sido depositado apenas no interior dos canais microporosos da zeólita, devido ao pequeno tamanho das partículas e não na superfície externa da zeólita, que favoreceria a acessibilidade dos sítios ácidos aos reagentes.

Nas condições de preparação dos materiais é provável também que o óxido de lantânio se comporte como promotor estrutural para uma fase ativa associada à um outro óxido metálico. Os óxidos de terras raras têm sido amplamente investigados em catalisadores como promotores estruturais para melhorar a atividade, seletividade e estabilidade térmica dos catalisadores (ALVES, 2018). Yan *et al.* (2009a) observaram que o óxido de lantânio atuou como promotor estrutural, promovendo uma maior distribuição do óxido de zinco para aplicação em reações de transesterificação de óleos residuais e esterificação de ácidos graxos para produção de biodiesel. Foi obtido um rendimento de 96% de ésteres metílicos para 3 h de reação e temperatura de 200 °C, com uma razão molar Zn/La de (3:1).

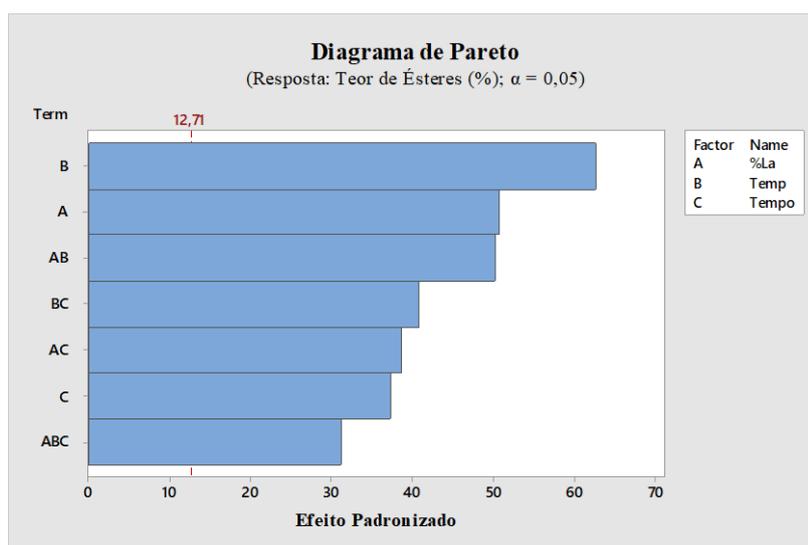
Alves (2018) também obteve valores baixos de teores de ésteres metílicos, menores que 4%, quando incorporou o óxido de cério CeO₂, também pertencente à família dos lantanídeos e que possui propriedades químicas e físicas muito semelhantes ao lantânio, à estrutura da peneira molecular SBA-15. Entretanto o material apresentou características de promotor estrutural do trióxido de molibdênio MoO₃, permitindo a obtenção de maiores teores de ésteres metílicos quando comparados àqueles obtidos com o MoO₃-SBA-15, apontando que o CeO₂ promoveu uma maior interação e dispersão da fase ativa no suporte.

O cério desempenha seu efeito promotor por armazenar oxigênio no estado trivalente Ce³⁺. A formação de defeitos na estrutura cristalina do dióxido de cério, a partir do uso em conjunto com outro óxido metálico, permite uma maior mobilidade de íons através dos defeitos estruturais, resultando em maior reatividade (FERREIRA, 2011; FARIAS, 2016).

Barros (2017) investigou catalisadores com a impregnação de 10, 15 e 25% em massa de trióxido de molibdênio MoO_3 no suporte catalítico obtido a partir da incorporação de 25% em massa do dióxido de cério CeO_2 na peneira molecular MCM-41. Foi obtido um valor ótimo de 92,5% de ésteres metílicos associados ao catalisador $15\text{MoO}_3/25\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$ para as condições de 200 °C, razão (óleo/álcool) de 1:20, 4% de catalisador e 4h de reação.

Na Figura 22 é apresentado o diagrama de Pareto associado à propriedade de teor de ésteres do óleo obtido na reação de transesterificação.

Figura 22. Diagrama de Pareto para a propriedade teor de ésteres.



A Figura 22 ilustra que para a variável resposta teor de ésteres metílicos observa-se que todas as variáveis independentes, e todas suas interações apresentaram significância estatística para um nível de significância $\alpha = 0,05$. A partir desta observação é possível determinar um modelo que se adeque ao planejamento experimental. O modelo gerado para as variáveis não codificadas é apresentado na Equação 17. Na Tabela 11 são apresentados os resultados experimentais e os obtidos pelo modelo representado pela Equação 17.

$$\begin{aligned} \text{Teor de Ésteres (\%)} = & 35,6 - 2,695*A - 0,350*B - 14,20*C + 0,0299 A*B + 1,175 A*C \\ & + 0,1440 B*C - 0,0125 - 0,013*PtCt \end{aligned} \quad (17)$$

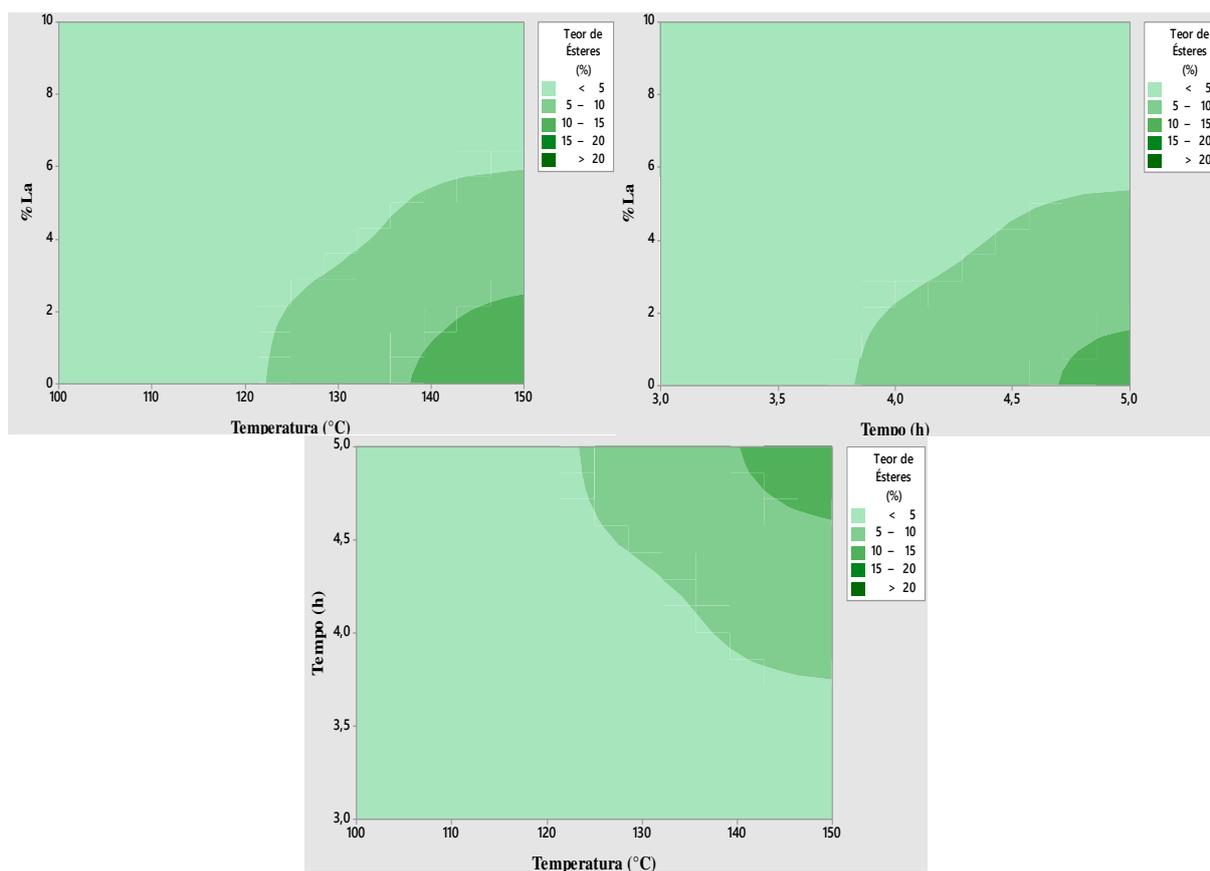
Tabela 11. Resultados experimentais e obtidos pelo modelo para $\alpha = 0,05$.

Experimento	Resultado experimental	Resultado do modelo
1	1,2	1,2
2	1,6	1,6
3	5,3	5,3
4	20,1	20,1
5	1,9	1,9
6	0,8	0,8
7	2,2	2,2
8	3,0	3,0
9	4,4	4,5
10	4,6	4,5

A partir dos dados da Tabela 12 observa-se que o modelo da Equação 17 mostra-se adequado para representar os experimentos do planejamento.

Na Figura 23 são apresentados os gráficos de contorno associados à variável resposta teor de ésteres e aos pares de variáveis independentes.

Figura 23. Gráficos de contorno para as variáveis independentes: a) %La e temperatura, b) %La e tempo e c) tempo e temperatura.



A partir das Figuras 23 (a, b, c), observa-se que os maiores valores de teor de ésteres estão associados à maiores níveis de temperatura e tempo reacional, e menores níveis de percentuais de incorporação lantânio à estrutura zeolítica.

4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

Na Tabela 12 é apresentada a análise de variância (ANOVA), com nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$).

Tabela 12. Análise de variância (ANOVA) para o planejamento experimental.

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados Ajustada	Quadrado Médio Ajustado	Valor de P	Valor de F	Significância
A	1	51,51	51,51	0,013	2575	Significativo
B	1	78,75	78,75	0,010	3937	Significativo
C	1	27,75	27,75	0,017	1387	Significativo
A x B	1	50,50	50,50	0,013	2525	Significativo
A x C	1	30,03	30,03	0,016	1501	Significativo
B x C	1	33,21	33,21	0,016	1660	Significativo
A x B x C	1	19,53	19,53	0,020	976	Significativo
Curvatura	1	0,0003	0,0003	0,929	0,01	Não Significativo
Erro	2	6,02	3,01	-	-	-
Total	10	299,545	-	-	-	-
R²= 99,99%		R= 99,99%				

A partir da análise dos valores de P obtidos a partir da ANOVA, é possível determinar, com 95% de confiança, ou $\alpha = 0,05$, os fatores e interações entre fatores que são estatisticamente significativos para a variável resposta teor de ésteres metílicos. Observa-se que os valores associados às variáveis independentes, e todas suas interações são menores que 0,05, indicando que estas variáveis e interações são estatisticamente significativas. O valor de P para o efeito de curvatura foi maior do que 0,05 apontando que não há curvatura na região experimental avaliada. Desta forma, o modelo

representativo assume comportamento linear. Pode-se afirmar que o modelo obtido explica 99,99% dos dados e que a correlação entre os dados é forte, baseado no elevado valor de R.

5 CONCLUSÃO

- As propriedades cristalinas e texturais indicam a formação das fases cristalinas da zeólita Na-MCM-22; assim como, as micrografias indicam que a zeólita é constituída por partículas de morfologia esférica;
- O tratamento de troca iônica para a zeólita Na-MCM-22 não alterou suas propriedades cristalinas. Entretanto, ocasionou a redução do volume e da área da estrutura microporosa, além do aumento do diâmetro e volume total de poros;
- O ponto ótimo do planejamento experimental mostrou-se associado ao maior nível de temperatura e tempo de reação e menor nível de incorporação de lantânio na estrutura zeolítica;
- Os valores de densidade, viscosidade e teor de ésteres metílicos não especificam o óleo obtido em biodiesel, baseado nos padrões estabelecidos na resolução da ANP n°51/2015;
- O tratamento estatístico dos dados com 95% de confiança apontou que as variáveis independentes e todas suas interações apresentaram significância estatística para a variável resposta teor de ésteres;
- O modelo linear foi representativo para o planejamento fatorial adotado.

REFERÊNCIAS

- ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994.
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Resolução ANP n° 51, de 25 de novembro de 2015**. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=274064>>. Acesso em: 05 de dezembro de 2018.
- AIELLO, R.; CREA, F.; TESTA, F.; DEMORTIER, G.; LENTZ, P.; WIAME, M.; NAGY, J. B. Synthesis and characterization of aluminosilicate MCM-22 in basic media in the presence of fluoride salts. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 35-36, p.585-595, 2000.
- ALPHONSE, P.; FAURE, B. Thermal stabilization of alumina modified with lanthanum. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 196, p.191-198, 2014.
- ALVES, B. T. da S. **Síntese direta do catalisador CeO₂-SBA-15 dopado com MoO₃ para aplicação na reação de transesterificação do óleo de soja**. 2018. 113f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2018.
- ANDRADE, J. R. **Desenvolvimento de dispositivos eletrocromicos**. 2015. 109f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.
- ANDRADE, M. R. de A. **MoO₃ suportado na MCM-41 como catalisador heterogêneo reutilizável na reação de transesterificação**. 2017. 94f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2017.
- ARAÚJO, L. C. F. C de. **Síntese, Caracterização e Aplicação de LaSBA-15 como catalisador para Obtenção de Biodiesel de Soja via Rota Etilica**. 2011. 109f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2011.
- BARBOSA, A. S. **Síntese e Caracterização dos Sólidos: Zeólita MCM-22 e Membrana Zeolítica (MCM-22/ α -alumina)**. 2009. 96f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2009.

BARROS, T. R. B. **Produção de biodiesel a partir da transesterificação do óleo de soja utilizando o catalisador MoO₃/CeO₂/MCM-41**. 2018. 90f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2018.

BARSI, F. V. **Isomerização do n-Heptano sobre Catalisadores Bifuncionais Pt-Ni Suportados em Zeólitas BEA e FAU**. 2009. 184f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2009.

BRAGA, A. A. C; MORGON, N. H. **Descrições estruturais cristalinas de zeólitas**. Química Nova, v. 30, n°. 1, p.178-188, 2007.

BEAUDRY, B. J.; PALMER, P. E. The lattice parameters of La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu and Yb. **Journal of the Less Common Metals**, v. 34, p. 225-231, 1974.

BORGES, K. A.; SQUISSATO, A. L.; SANTOS, D. Q.; NETO, W. B.; BATISTA, A. C. F.; SILVA, T. A.; VIEIRA, A. T.; OLIVEIRA, M. F.; TERRONES, M. G. H. **Homogeneous catalysis of soybean oil transesterification via methylic and ethylic routes: Multivariate comparison**. Energy, v. 67, p. 569-574, 2014.

CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. **Catalysis Today**, v. 77, p. 299-314, 2003.

CARRERO, C.; VIZCAÍNO, A. J.; CALLES, J. A.; GARCÍA-MORENO, L. Hydrogen production through glycerol steam reforming using Co catalysts supported on SBA-15 doped with Zr, Ce and La. **Journal of Energy Chemistry**, v. 26, p. 42-48, 2017.

CARRIÇO, C. S. **Desidratação de glicerol a acroleína, em fase gasosa, sobre catalisadores derivados do precursor lamelar de estrutura MWW**. 2012. 108f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Bahia. Salvador. 2013.

CARVALHO, C. T. de. **Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos 2-metoxicinamalpiruvatos de lantanídeos (III), (exceto promécio), e de ítrio (III), no estado sólido**. 2010. 90f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual Paulista. Araraquara, 2010.

CELANTE, D.; SCHENKEL, J. V. D.; CASTILHOS, F. **Biodiesel production from soybean oil and dimethyl carbonate catalyzed by potassium methoxide**. Fuel, v. 212, p. 101-107, 2018.

CORMA, A.; CORELL, C.; PÉREZ-PARIENTE, J. Synthesis and characterization of the MCM-22 zeolite. **Zeolites**, v. 15, p. 2-8, 1995.

CORMA, A.; KAN, Q.; NAVARRO, M.; PÉREZ-PARIENTE, J.; REY, F. Synthesis of MCM-41 with different pore diameters without addition of auxiliary organics. **Chemistry Material**, v.9, p. 2123-2126, 1997.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, v. 6, 2007.

DEMIRBAS, A. **Biofuels: securing the planet's future energy needs**. 1.ed. London: Springer, 2009.

DIAS, F. R. F.; FERREIRA, V. F.; CUNHA, A. C. Uma visão geral dos diferentes tipos de catálise em síntese orgânica. **Revista Virtual de Química**, v. 4, m. 6, p. 840 – 871, 2012.

DUPONT, J. Economia de Átomos, Engenharia Molecular e Catálise Organometálica Bifásica: Conceitos Moleculares para Tecnologias Limpas. **Química Nova**, v. 20, n. 6, p. 825 – 831, 2000.

DUPONT, J.; SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, M. P. Catalytic production of biodiesel and diesel-like hydrocarbons from triglycerides. **Energy and Environmental Science**, 2009.

FARIAS, A. F. **Bentonitas modificadas com óxidos metálicos de Zn, Ce ou Cu aplicadas para a produção de biodiesel**. 2016. 187p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, PB. 2016.

FERREIRA, R. **Síntese e caracterização de cerâmicas à base de céria duplamente dopada**. 2011. 65p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR. 2011.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**, Rio de Janeiro: LTC, 2008.

FORZATTI, P.; LIETTI, L. Catalyst Deactivation. **Catalysis Today**, v. 52, p. 165-181. Politecnico di Milano. Milan, 1999.

FREIRE, V. de A. **Desenvolvimento de material micro-mesoporoso do tipo MCM-22 / MCM-41: Síntese e caracterização**. 2016. 93f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2016.

GARCILASSO, V. P.; OLIVEIRA, F. C. DE; COELHO, S. T. **Produção e uso do biodiesel no Brasil – análise de barreiras e políticas**. 10º Congresso sobre Geração Distribuída e Energia no Meio Rural. São Paulo, 2015.

GARNICA, J. A. G. **Determinação experimental dos dados cinéticos da reação de transesterificação de óleos vegetais**. 2009. 152f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

GIANNETTO, G. P. **Zeólitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales**. Caracas: Innovación Tecnológica, 1990.

GOMES, F. A. **Isomerização do n-hexano por platina suportada na zeólita H-ZSM-5**. 2011. 82f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2011.

GRECCO, S. T. F.; RANGEL, M. C.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Zeólitas Hierarquicamente Estruturadas. **Química Nova**, v.36, n.1, p.131-142, 2013.

HE, Y. J.; NIVARTHY, G. S.; EDER, F.; SESHAN, K.; LERCHER, J. A. Synthesis, characterization and catalytic activity of the pillared molecular sieve MCM-36. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 25, p. 207-224, 1998.

HOLANDA, A. **Biodiesel e inclusão social** – Brasília: Câmara dos deputados, Coordenação de Publicações, 2004. – Série Cadernos de altos estudos; n.1.

IZA – SC. Structure Commission of the International Zeolite Association. Database of Zeolite Structures. **Framework Type MWW**, 2017.

JORDÃO, M. H. **Catalisadores Bimetálicos e Bifuncionais para Isomerização do n-Hexano: Ni-Pt Suportados na Zeólita HY**. 2001. 237f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2001.

JUTTU, G. G.; LOBO, R. F. Characterization and catalytic properties of MCM-56 and MCM-22 zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.40, p. 9-23, 2000.

KASPRZYK-HORDERN, B.; ZIÓLEK, M.; NAWROCKI, J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.46, n.4, p. 639-669, 2003.

KNOTHE, G; GERPEN, J. V; CRAHL, J; RAMOS, L. P. **Manual do Biodiesel**, São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

KUMAR, N.; MAKI-ARVELA, P.; HAJEK, J. SALMI, T.; MURDIN, D. YU.; HEIKKILA, T.; LAINE, E.; LAUKKANEN, P.; VAYRYNEN, J. Physico-chemical and catalytic properties of Ru-MCM-41 mesoporous molecular sieves catalyst: influence of Ru modification methods. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 56, p. 203-217, 2004.

LAWTON, S. L.; FUNG, A. S.; KENNEDY, G. J.; ALEMANY, L. B.; CHANG, C., D.; HATZIKOS, G. H.; LISSY, D. N.; RUBIN, M. K.; TIMKEN, H.-K.C.; STEUERNAGEL, S.; WOESSNER, D. E. Zeolite MCM-49: A Three-Dimensional MCM-22 Analogue Synthesized by in Situ Crystallization. **Journal of Physical and Chemical**, v.100, p.3788-3798, 1996.

LEMOS F.; LOPES, J. M.; RAMOA RIBEIRO, F.; DEROUANE, E. Influence of Cerium on the Catalytic Properties of ZSM-20 Zeolite in the Cracking of n-Heptane: Comparison with Rare Earth Y Zeolites. **Applied Catalysis**. v. 49, p. 175-181, 1989.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, p.1083 – 1095, 2010.

LIMA, P. M. **Isomerização do n-Hexano sobre Catalisadores Pt-Ni Suportados na Zeólita H-BEA Nanocristalina**. 2008. 148f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2008.

LOPES, A. C. de O. **Estudo das variáveis de processo na produção e na purificação do biodiesel de soja via rota etílica**. 2015. 56f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. 2015.

LOUREIRO, F. E. V. L. **Terras raras no Brasil: depósitos, recursos identificados, reservas**. Rio de Janeiro: CETEM, 1994.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v.24, n.6, 885-892, 2001.

LUZ, A. B. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995.

LUZ JR, G. E. **Obtenção de diesel verde por craqueamento termocatalítico de óleo de buriti (*Mauritia flexuosa L.*) sobre materiais nanoestruturados do tipo La/SBA-15**. 2010. 114f. Tese (Doutorado em Química) – UFRN, Universidade Federal do Rio grande do Norte, Natal, 2010.

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

MARQUES, A. L. S, MONTEIRO, J. L. F, PASTORE, H. O. Static Crystallization of zeolites MCM-22 and MCM-49. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.32, p.131-145, 1999.

MARTINS, L, CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 358-364, 2006.

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

MENEZES, R. S. **Biodiesel no Brasil: Impulso tecnológico**. Lavras: UFLA, v.1, 244p. 2016.

MONTENEGRO, D. L. **Reforma a seco de metano com catalisadores Ni/MCM-41 sintetizados a partir de fontes alternativas de sílica**. 2013. 80f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

MORAIS SOUZA, M. C.; SOUZA, L. D.; CALDEIRA, V. P. S. **Síntese do biodiesel de ácido oleico: efeito do tipo de catalisador e da forma de aquecimento**. Blucher Chemistry Proceedings. v.1, n.1, 2015.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: Editora, 2002.

MU, Z.; LI, J. J.; HAO, Z. P.; QIAO, S. Z. Direct synthesis of lanthanide-containing SBA-15 under weak acidic conditions and its catalytic study. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.113, p.72-80, 2008.

MUSA, I. A. The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 25, p. 21-31, 2016.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Tecbio, 2003.

PEREIRA, C. E. **Incorporação da zircônia sulfatada a peneira molecular MCM-41 para ser utilizada na reação de transesterificação**. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2017.

PERGHER, S. B. C, FORNÉS, A.C. V. **Preparación y caracterización de la zeolita MCM-22 y de su precursor laminar**. Química Nova, v. 26, n. 6, p.795-802, 2003.

PINHO, D. M. M.; SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; RANGEL, E. T. Problemas de formação de borras durante a estocagem verificados após a obrigatoriedade do biodiesel e as possíveis causas. **Armazenagem e uso de biodiesel: problemas associados e formas de controle**. Brasília: Centro de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico - CDT, UnB. p. 12- 26, 2016.

POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v. 35, p. 5393-5398, 2007.

QUINTELLA, S. A. **Síntese, caracterização e propriedades catalíticas da peneira molecular nanoestruturada modificada com lantânio**. 2009. 88p. Tese (Doutorado em Química) –Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

RATHMANN, R.; SZKLO, A.; SCHAEFFER, R. Targets and results of the Brazilian Biodiesel Incentive Program. **Applied Energy**, v. 97, p. 91-100, 2012.

RUBIN, M. K., CHU, P. **Composition of Synthetic Porous Crystalline Material, Its Synthesis and Use**. U.S. Patent vol.4, 1990.

SABOYA, R. M. A. **Produção de biodiesel empregando catalisadores nanoestruturados do tipo SBA-15 modificada com lantânio**. 2012. 101f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2012.

SANTANA, J. C. **Desenvolvimento de materiais micro-mesoporosos do tipo ZSM-12\MCM-41 para utilização no craqueamento de frações de petróleo**. 2014. 100f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Sergipe, UFS- São Cristóvão, 2014.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. Rio de Janeiro: Sinergia, 2011.

SCHWANKE, A.; SANTOS, A.; SANTOS, A. G.; BIESEKI, L.; SOUZA, L.; CAMPOS, P.; PERGHER, S. **Materiais mesoporosos um caminho acessível**. Natal: Edufrn, 2016.

SILVA, D. L. da. **Recuperação de terras raras contidas em catalisadores exauridos utilizados no craqueamento do petróleo (FCC), e em pós fosfóricos de lâmpadas fluorescentes descartadas**. 2017. 53f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2017.

SIMÕES, V. **Preparação e Propriedades do Catalisador Ni-Pt/HY para a Isomerização do n-Hexano**. 1999. 137f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 1999.

SERRA, O. A.; LIMA, J. F. de; SOUSA FILHO, P. C. de. A Luz e as Terras Raras. **Revista Virtual de Química**, v.7, p. 242-264, 2015.

SOEIRA, L. S. **Preparação, caracterização e avaliação da atividade catalítica de óxidos lantanóides incorporados em sílica mesoporosa ordenada na degradação de compostos orgânicos poluentes via ozonização catalítica heterogênea.** 2012. 151f. Tese (Doutorado em química) – Universidade de São Paulo, 2012.

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, São Paulo, v.32, p. 768-775, 2009.

SUAREZ, P. A. Z.; LIRA, H. N. F.; RODRIGUEZ, C. G. V.; OLIVEIRA, R. S. O biodiesel. **Parâmetros físico-químicos para os processos de produção de biodiesel.** Brasília, DF: CNPq. p. 37-47, 2015.

TAGUCHI, A.; SCHUTH, F. Ordered mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 77, p. 1-45, 2005.

TESSER, R.; DI SERIO, M.; GUIDA, M.; NASTASI, M.; SANTACESARIA, E. Kinetics of oleic acid esterification with methanol in the presence of triglycerides. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.44, n.21, p.7978-7982, 2005.

VIEIRA, S. S. **Óxido de lantânio sulfatado suportado sobre zeólitas modificadas: Efeito das condições de preparação dos catalisadores e suas aplicações em reações de esterificação.** 2014. 185f. Tese (Doutorado em Agroquímica). Universidade Federal de Lavras. Lavras, 2014.

VILLAR-RODIL, S.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; DIEZ TASCÓN, J.M. Carbon molecular sieves for air separation from nomex aramid fibers. **Journal of Colloid and Interface Science**: v.254(2), p.414-416, 2002.

YAN, S.; KIM, M.; SALLEY, S. O.; SIMON, K. Y. Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum. **Applied Catalysis A: General**, p.163-170, 2009a.

YAN, S.; SALLEY, S. O.; SIMON Ng, K.Y. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v.353, p.203-212, 2009b.

WANG, Y. Y.; WANG, W.; CHUANG, T.; CHEN, B.; LEE, D. Biodiesel produced from catalyzed transesterification of triglycerides using ion-exchanged zeolite Beta and MCM-22. **Energy Procedia**, v.61 p. 933-936, 2014.

WEITKAMP, J. **Zeolites and Catalysis.** Solid State Ionics, v. 131, n°1, p. 175-188, 2000.