



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

**MoO<sub>3</sub> SUPORTADO NA MCM-41 COMO CATALISADOR HETEROGÊNEO  
REUTILIZÁVEL NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO**

**MARIA ROSIANE DE ALMEIDA ANDRADE**

**CAMPINA GRANDE – PB**

**2017**

**MARIA ROSIANE DE ALMEIDA ANDRADE**

**MoO<sub>3</sub> SUPORTADO NA MCM-41 COMO CATALISADOR HETEROGÊNEO  
REUTILIZÁVEL NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, sob a orientação da Prof.<sup>a</sup> Dra. Bianca Viana de Sousa.

Campina Grande - Paraíba

2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

A553m      Andrade, Maria Rosiane de Almeida.  
MoO<sub>3</sub> suportado na MCM-41 como catalisador heterogêneo reutilizável na reação de transesterificação / Maria Rosiane de Almeida Andrade. – Campina Grande, 2018.  
94 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.  
"Orientação: Profa. Dra. Bianca Viana de Sousa".  
Referências.

1. Biodiesel. 2. Peneira Molecular. 3. Molibdênio. 4. Superfície e Reações - Fenômenos. I. Sousa, Bianca Viana de. II. Título.

CDU 665.75 (043)

Maria Rosiane de Almeida Andrade

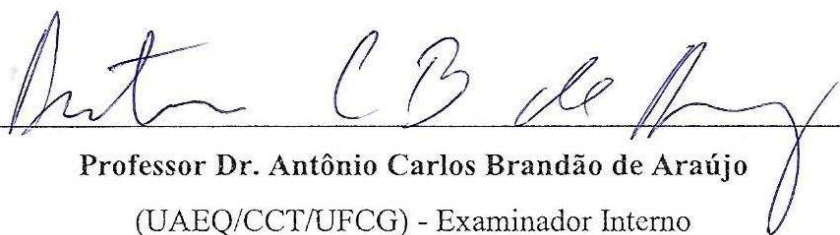
**MoO<sub>3</sub> SUPORTADO NA MCM-41 COMO CATALISADOR HETEROGÊNIO  
REUTILIZÁVEL NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO**

Dissertação de Mestrado aprovada em 26 de Outubro de 2017 pela banca examinadora constituída dos seguintes professores:



---

**Professora Dra. Bianca Viana de Sousa**  
(UAEQ/CCT/UFCG) - Orientadora



---

**Professor Dr. Antônio Carlos Brandão de Araújo**  
(UAEQ/CCT/UFCG) - Examinador Interno



---

**Professor Dr. Sidinei Kleber da Silva**  
(UAEQ/CCT/UFCG) - Examinador Externo

Campina Grande – PB

2017

*À minha mãe Rosimere Almeida que é a grande responsável por minhas vitórias*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus pelo dom da vida, por todas as bênçãos que Ele derrama sobre minha vida e por seu amor incondicional que me dá forças para superar os obstáculos que surgem no caminho.

A minha mãe Rosimere Almeida por todo seu amor incondicional, por sempre acreditar em mim, por me incentivar, apoiar e me ajudar, sem medir esforços, a alcançar meus sonhos. A ela devo tudo que sou e que ainda serei, pois todas as minhas conquistas são os frutos de seus ensinamentos, pois ela é a grande responsável pela minha formação.

A toda minha família que sempre torceu pela realização dos meus sonhos e que está sempre ao meu lado.

A Luanna, Mayara, Geu, Isabel e Jullie pela amizade, carinho, torcida, apoio e por estarem comigo em todos os momentos.

A minha eterna professora, tutora e orientadora Bianca Viana de Sousa, por todas as oportunidades oferecidas durante todos esses anos de graduação e pós-graduação. Por sua amizade, por todos os ensinamentos e pela confiança depositada no meu trabalho.

A todos que fazem parte do LACCBIO, em especial Carlos Eduardo e Heloisa, pela amizade, apoio, e por toda ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores, Antônio Carlos Brandão e Sidinei Kleber da Silva por aceitarem participar da banca examinadora, pelas sugestões e colaboração.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela Bolsa de Estudos.

A Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), a Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ) e a Coordenação do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química (PPGEQ).

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho.

*Há uma força motriz mais poderosa que o vapor, a eletricidade e a energia atômica: a vontade.*

*Albert Einstein*

ANDRADE, Maria Rosiane de Almeida. **MoO<sub>3</sub> suportado na MCM-41 como catalisador heterogêneo reutilizável na reação de transesterificação**. 2017. 94p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB, 2017.

## RESUMO

A diminuição das reservas de combustíveis fósseis devido a grande demanda por energia e as alterações climáticas causadas pela emissão de gases do efeito estufa têm incentivado o desenvolvimento de novas fontes de energia, como o biodiesel. O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, que pode ser produzido a partir de óleos vegetais, resíduos de óleos e gorduras animais. A principal rota de produção do biodiesel é a transesterificação metálica de triglicerídeos na presença de um catalisador básico homogêneo, mas este tipo de catalisador produz sabão e não é recuperado. Nesse sentido, estudos têm sido desenvolvidos para produzir um catalisador heterogêneo capaz de obter elevadas conversões em ésteres e que seja facilmente recuperado e reutilizado. Dentre os catalisadores heterogêneos destacam-se os catalisadores de molibdênio devido a sua acidez de Lewis e Brønsted-Lowry, suportados em sílicas mesoporosas, como a peneira molecular MCM-41 que apresenta alta estabilidade térmica, elevada área superficial, grande volume de poros e distribuição de mesoporos ordenados que possibilitam a incorporação de metais em sua estrutura. Dessa forma o objetivo do presente trabalho é sintetizar o catalisador MoO<sub>3</sub>/MCM-41 e avaliar seu potencial catalítico na reação de transesterificação metálica do óleo de soja e testar sua atividade no seu reprocessamento. Para isso, inicialmente a peneira molecular MCM-41 foi obtida por um processo hidrotérmico a 30 °C por 24 h, utilizando o ortossilicato de tetraetila (TEOS), o brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr), o hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH) e a água, e em seguida, passou por um processo de ativação por calcinação para remoção do direcionador estrutural. Posteriormente, foi incorporado na estrutura da MCM-41 o precursor heptamolibdato de amônio, por saturação de volume de poro, nas porcentagens (em massa) de 10, 20, 30, 40 e 45 %. A obtenção do MoO<sub>3</sub> sob a peneira molecular MCM-41 se deu através do processo de ativação por calcinação. A partir dos resultados obtidos nos difratogramas de raios X foi possível confirmar a formação da peneira molecular MCM-41, bem como identificar os picos referentes ao MoO<sub>3</sub>. Os óleos obtidos nas reações de transesterificação apresentaram densidade e viscosidade dentro dos padrões estabelecidos pela resolução da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) N° 51 de 25/11/2015, porém o índice de acidez não ficou dentro do limite máximo permissível e apenas os catalisadores com 10, 20 e 30 % de MoO<sub>3</sub> conseguiram converter ao valor mínimo de ésteres. Os catalisadores de 30, 40 e 45% de trióxido de molibdênio apresentaram uma boa estabilidade catalítica nos dois ciclos de reuso, com uma redução máxima da atividade catalítica de 2,38%. Os óleos obtidos com a reutilização destes catalisadores apresentaram densidade e viscosidade dentro dos limites estabelecidos pela ANP.

**Palavras chave:** Biodiesel, Peneira Molecular, Molibdênio.



ANDRADE, Maria Rosiane de Almeida. **MoO<sub>3</sub> supported in MCM-41 as heterogeneous catalyst reusable in the transesterification reaction.** 2017. 94p. Dissertation (Master in Chemical Engineering) - Federal University of Campina Grande, Campina Grande - PB, 2017.

## ABSTRACT

The decline in fossil fuel reserves due to high demand for energy and climate change caused by greenhouse gas emissions has encouraged the development of new energy sources such as biodiesel. Biodiesel is a biodegradable fuel derived from renewable sources, which can be produced from vegetable oils, waste oils and animal fats. The main production route of biodiesel is the methyl transesterification of triglycerides in the presence of a homogeneous basic catalyst, but this type of catalyst produce soap and are not recovered. In this sense, studies have been developed to produce a heterogeneous catalyst capable of obtaining high conversions into esters and that is easily recovered and reused. Among the heterogeneous catalysts, there is one that stands out the molybdenum catalysts due to their acidity of Lewis and Brønsted-Lowry, supported in mesoporous silicas, such as the MCM-41 molecular sieve, which presents high thermal stability, high surface area, large pore volume and distribution of ordered mesopores that allow the incorporation of metals in its structure. Thus the objective of the present work is to synthesize the MoO<sub>3</sub>/MCM-41 catalyst and to evaluate its catalytic potential in the reaction of methyl transesterification of soybean oil and to test its activity in its reprocessing. For this purpose, the molecular sieve MCM-41 was initially obtained by a hydrothermal process at 30 °C for 24 hours using tetraethyl orthosilicate (TEOS), cetyltrimethylammonium bromide (CTABr), ammonium hydroxide (NH<sub>4</sub>OH) and water and then passed by a calcination activation process to remove the structural driver. Subsequently, the ammonium heptamolybdate precursor was incorporated into the MCM-41 structure by pore volume saturation, in the percentages (in mass) of 10, 20, 30, 40 and 45%. The MoO<sub>3</sub> under the MCM-41 molecular sieve was obtained by the calcination activation process. From the results obtained in the X-ray diffractograms it was possible to confirm the formation of the molecular sieve MCM-41, as well as to identify the peaks related to MoO<sub>3</sub>. The oils obtained in the transesterification reactions presented density and viscosity within the standards established by the Resolution of the National Agency of Petroleum Natural Gas and Biofuels. (ANP) N°. 51 of 11/25/2015, but the acidity index was not within the maximum allowable limit and only the Catalysts with 10, 20 and 30% MoO<sub>3</sub> were able to convert to the minimum value of esters. The catalysts of 30, 40 and 45% of molybdenum trioxide showed good catalytic stability in the two cycles of reuse, with a maximum reduction of catalytic activity of 2.38%. The oils obtained with the reuse of these catalysts showed density and viscosity within the limits established by the ANP.

**Keywords:** Biodiesel, Molecular Sieve, Molybdenum.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Efeito da adição de biodiesel nas emissões diretas em motores de ciclo diesel .....	21
Figura 2- Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel (perfil nacional) .....	22
Figura 3 - Reação de esterificação.....	25
Figura 4 - Mecanismo de reação de esterificação com catalisador ácido de Bronsted. ....	25
Figura 5 - Reação Geral de Transesterificação.....	26
Figura 6 - Passo a passo da reação de transesterificação.....	26
Figura 7 - Esquema da reação de transesterificação utilizando catalisadores básicos homogêneos. ....	28
Figura 8 - Esquema da reação de transesterificação utilizando catalisadores ácidos homogêneos. ....	29
Figura 9 - Mecanismo de catálise heterogênea básica na reação de transesterificação.....	30
Figura 10 - Moléculas lineares sendo adsorvidas pela zeólita A; (b) molécula ramificada sendo impedida de penetrar nos poros da peneira. ....	33
Figura 11 - Família de materiais M41S. ....	34
Figura 12 - Esquema estrutural de poros da MCM-41 .....	35
Figura 13 - Difratoograma da MCM-41 .....	35
Figura 14 - Diagrama de fases do CTABr.....	36
Figura 15 - Caminhos para formação de peneiras moleculares mesoporosas; 1) mecanismo iniciado pela fase de cristal líquido do surfactante e 2) mecanismo iniciado pelo ânion silicato. ....	37
Figura 16 - Processo de troca iônica entre a cabeça hidrofílica do surfactante CTMA+ (cetiltrimetilamônio) e o complexo do metal de transição. ....	38
Figura 17 - Trióxido de molibdênio formado por octaedros de MoO <sub>6</sub> .....	40
Figura 18 - Octaedro de MoO <sub>6</sub> com o comprimento das ligações Mo-O.....	41
Figura 19 - Fases da adsorção física do nitrogênio num sólido, com o aumento da pressão. ..	45
Figura 20 - Representação dos seis tipos de isotermas de adsorção.....	45
Figura 21 - Representação dos quatro tipos de histerese.....	47
Figura 22 - Gráfico da análise termogravimétrica com as curvas da TG e DTG .....	48

Figura 23 - Fluxograma de síntese da peneira molecular CTA <sup>+</sup> -MCM-41 .....	53
Figura 24 - Fluxograma do processo de ativação por calcinação da peneira molecular MCM-41 .....	54
Figura 25 - Fluxograma de incorporação do precursor a peneira molecular MCM-41 por saturação de volume de poro. ....	55
Figura 26 - Fluxograma do processo de ativação do trióxido de molibdênio MoO <sub>3</sub> .....	56
Figura 27 - Reator PAAR .....	57
Figura 28- Fluxograma do processo de obtenção do biodiesel através da reação de transesterificação .....	58
Figura 29 - Difratoformas de raios X da peneira molecular sintetizada (a) CTA <sup>+</sup> -MCM-41 e após calcinação (b) MCM-41 .....	63
Figura 30 - (a) Isoterma de adsorção de N <sub>2</sub> da MCM-41 (b) Distribuição do diâmetro de poro da MCM-41 .....	65
Figura 31 - Difratoformas de raios X dos catalisadores: (a) 10MoO <sub>3</sub> /MCM-41, (b) 20MoO <sub>3</sub> /MCM-41, (c) 30MoO <sub>3</sub> /MCM-41, (d) 40MoO <sub>3</sub> /MCM-41 e (e) 45MoO <sub>3</sub> /MCM-41 ..	66
Figura 32-Curva de TG e DTG dos catalisadores a)10MoO <sub>3</sub> /MCM-41, b) 20MoO <sub>3</sub> /MCM-41, c) 30MoO <sub>3</sub> /MCM-41, d) 40MoO <sub>3</sub> /MCM-41 e e) 45MoO <sub>3</sub> /MCM-41 .....	75
Figura 33-Curva de TG e DTG do catalisador 30MoO <sub>3</sub> /MCM-41 com a) 1h de lavagem, b) 2h de lavagem, c) 3h de lavagem, d) 4h de lavagem e e) 5h de lavagem.....	78
Figura 34 - Curva de TG e DTG dos catalisadores a)10MoO <sub>3</sub> /MCM-41, b) 20MoO <sub>3</sub> /MCM-41, c) 40MoO <sub>3</sub> /MCM-41 e d) 45MoO <sub>3</sub> /MCM-41 .....	80
Figura 35 - Gráfico da conversão de ésteres da reação e dos ciclos de reutilização dos catalisadores.....	83

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificações do biodiesel.....	31
Tabela 2 - Condições operacionais da reação de transesterificação .....	57
Tabela 3 - Resultados dos parâmetros cristalográficos da MCM-41 sintetizada e calcinada...	64
Tabela 4-Propriedades texturais da MCM-41 .....	66
Tabela 5 - Picos e planos dos catalisadores 10MoO <sub>3</sub> /MCM-41, 20MoO <sub>3</sub> /MCM-41, 30MoO <sub>3</sub> /MCM-41, 40MoO <sub>3</sub> /MCM-41 e 45MoO <sub>3</sub> /MCM-41. ....	69
Tabela 6 - Resultados dos parâmetros cristalográficos dos catalisadores. ....	69
Tabela 7 - Conversão em ésteres e rendimento dos óleos obtido na reação de transesterificação usando os catalisadores com 10MoO <sub>3</sub> /MCM-41, 20MoO <sub>3</sub> /MCM-41, 30MoO <sub>3</sub> /MCM-41, 40MoO <sub>3</sub> /MCM-41 e 45MoO <sub>3</sub> /MCM-41 .....	71
Tabela 8 - Resultados de viscosidade, densidade e índice de acidez dos óleos obtidos na reação de transesterificação usando os catalisadores 10MoO <sub>3</sub> /MCM-41, 20MoO <sub>3</sub> /MCM-41, 30MoO <sub>3</sub> /MCM-41, 40MoO <sub>3</sub> /MCM-41 e 45MoO <sub>3</sub> /MCM-41. ....	72
Tabela 9- Faixa de temperatura e respectivas perdas de massa dos catalisadores com 10MoO <sub>3</sub> /MCM-41, 20MoO <sub>3</sub> /MCM-41, 30MoO <sub>3</sub> /MCM-41, 40MoO <sub>3</sub> /MCM-41 e 45MoO <sub>3</sub> /MCM-41 .....	77
Tabela 10-Faixa de temperatura e respectivas perdas de massa do catalisador com 30MoO <sub>3</sub> /MCM-41 lavado em diferentes intervalos de tempo. ....	79
Tabela 11– Faixa de temperatura e respectivas perdas de massa dos catalisadores com 10MoO <sub>3</sub> /MCM-41, 20MoO <sub>3</sub> /MCM-41, 40MoO <sub>3</sub> /MCM-41 e 45MoO <sub>3</sub> /MCM-41 .....	81
Tabela 12 - Conversão em ésteres e rendimento dos óleos obtidos na reação de transesterificação a partir do reuso dos catalisadores com 10MoO <sub>3</sub> /MCM-41, 20MoO <sub>3</sub> /MCM-41, 30MoO <sub>3</sub> /MCM-41, 40MoO <sub>3</sub> /MCM-41 e 45MoO <sub>3</sub> /MCM-41 .....	82
Tabela 13 - Resultados de viscosidade, densidade e índice de acidez dos óleos obtidos na reação de transesterificação a partir do reuso dos catalisadores 10MoO <sub>3</sub> /MCM-41, 20MoO <sub>3</sub> /MCM-41, 30MoO <sub>3</sub> /MCM-41, 40MoO <sub>3</sub> /MCM-41 e 45MoO <sub>3</sub> /MCM-41. ....	84

## LISTA DE SIGLAS

ABNT NBR – Associação Brasileira de Normas Técnicas;

ANP - Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis;

BET – Brunnauer, Emmete, Teller;

CCT – Centro de Ciência e Tecnologia;

CDR – Coluna de Destilação Reativa;

CTA –Cetiltrimetilamônio;

CTA<sup>+</sup> – Cátion cetiltrimetilamônio;

CTABr – Brometo de cetiltrimetilamônio;

DRX – Difratometria de Raios X;

DTG – termogravimetria diferencial;

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry;

JCPDS - *International Center for Diffractional Data*;

LACCBIO - Laboratório de Caracterização, Catálise e Biocombustível;

LCT - Liquid Crystal Templating;

M41S – Família de materiais mesoporosos que agrega a MCM-41, MCM-48 e MCM-50;

MCM-41 – Matriz de Composicao da Mobil no 41;

pH – Potencial hidrogeniônico;

PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso De Biodiesel;

PROÁLCOOL – Programa Nacional do Álcool;

TG- Termogravimetria;

UFCG – Universidade Federal de Campina Grande;

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	16
1.1 OBJETIVO GERAL .....	17
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	18
2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA .....	19
2.1 BIODIESEL.....	19
2.1.1 O Biodiesel no Brasil .....	19
2.1.2 Matéria-Prima.....	22
2.1.3 Processos de Produção do Biodiesel .....	23
2.1.3.1 Pirólise .....	23
2.1.3.2 Microemulsão .....	24
2.1.3.3 Destilação Reativa .....	24
2.1.3.4 Esterificação .....	25
2.1.3.5 Transesterificação.....	26
2.1.3.5.1 Catálise homogênea .....	27
2.1.3.5.2 Catálise heterogênea .....	29
2.1.5 Especificações do Biodiesel.....	31
2.2 PENEIRAS MOLECULARES .....	33
2.2.1 A Síntese da MCM-41.....	35
2.2.2 Mecanismo de formação da MCM-41 .....	37
2.2.3 Métodos de Modificação da MCM-41 .....	37
2.3 TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO (MoO <sub>3</sub> ).....	39
2.4 DESATIVAÇÃO E REGENERAÇÃO DE CATALISADORES.....	41
2.5 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES .....	43
2.5.1 Difractometria de Raios X .....	43
2.5.2 Análise Física de Nitrogênio – BET .....	44
2.5.2.1 Área superficial – Método BET.....	47
2.5.3 Análise Termogravimétrica.....	47
2.6 ESTADO DA ARTE .....	49
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
3.1 MATERIAIS.....	52
3.2 MÉTODOS .....	52

3.2.1 Síntese da Peneira Molecular MCM-41 .....	53
3.2.1.2 Ativação por Calcinação da peneira molecular MCM-41 .....	54
3.2.2. Síntese do Catalisador MoO <sub>3</sub> /MCM-41 .....	55
3.2.3 Teste Catalítico: reação de transesterificação .....	56
3.2.3.1 Contribuição homogênea do catalisador.....	58
3.2.3.2 Regeneração dos catalisadores e reutilização .....	59
3.2.4 Caracterizações.....	59
3.2.4.1. Difratomia de Raios X (DRX) .....	59
3.2.4.2. Adsorção Física de Nitrogênio – Método de BET .....	59
3.2.4.3 Análise Termogravimétrica .....	59
3.2.4.4. Densidade .....	60
3.2.4.5. Viscosidade cinemática .....	60
3.2.4.6. Índice de Acidez .....	61
3.2.4.7. Teor de Ésteres .....	62
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	63
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA PENEIRA MOLECULAR MCM-41 .....	63
4.1.1. Difratomia de raios X.....	63
4.1.2. Adsorção Física de N <sub>2</sub> .....	65
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES DO TIPO MoO <sub>3</sub> /MCM-41 .....	66
4.2.1 Difratomia de raios X.....	66
4.3. TESTE CATALÍTICO: REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO .....	70
4.3.1 Caracterização do óleo .....	70
4.3.2 Contribuição homogênea do catalisador .....	74
4.4 REGENERAÇÃO DOS CATALISADORES.....	74
4.4.1 Reutilização dos catalisadores.....	82
5. CONCLUSÃO.....	85
6. REFERÊNCIAS .....	86

## 1 INTRODUÇÃO

O consumo de combustíveis fósseis tem aumentado de forma exponencial nos últimos anos, devido ao grande processo de industrialização e ao aumento da população mundial. Com isso, há uma diminuição nas reservas de combustíveis fósseis e conseqüentemente o aumento do preço do petróleo. As fontes de petróleo estão cada vez mais próximas de atingirem a sua máxima exploração levando à futura escassez, o que torna o uso de biocombustíveis uma fonte de energia atrativa para o futuro.

Ao mesmo tempo, é necessário reduzir os impactos ambientais, em especial os relativos ao aquecimento global, sob o aspecto de emissões de gases de efeito estufa, como os CO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, cinzas e outros compostos orgânicos que são liberados para a atmosfera devido a queima de combustíveis fósseis.

As preocupações com os impactos ambientais causados pelos combustíveis fósseis têm levados os países a estabelecerem acordos, comprometendo-se com a redução de emissão dos gases do efeito estufa. Ao assinar o Acordo de Paris, o Brasil comprometeu-se a reduzir as emissões de gases de efeito estufa em 37% abaixo dos níveis de 2005, em 2025, com uma contribuição indicativa subsequente de reduzir em 43% abaixo dos níveis de 2005, em 2030. Para isso, o país se comprometeu a aumentar a participação de bioenergia sustentável na sua matriz energética para aproximadamente 18% até 2030.

Neste contexto, surgem os combustíveis derivados da biomassa, como o biodiesel e o etanol. O Biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, que pode ser produzido a partir de óleos vegetais, resíduos de óleos e gorduras animais.

O biodiesel pode ser obtido a partir de vários métodos, como a pirólise, microemulsão, esterificação, destilação reativa, e transesterificação, sendo este o método mais comumente utilizado. A transesterificação é a reação química entre triglicerídeos e um álcool para produzir monoésteres. Durante transesterificação, as longas cadeias de triglicerídeos são convertidas em monoésteres e glicerol (SHAHA *et al.*, 2015).

A presença e a natureza do catalisador utilizado na reação de transesterificação são de fundamental importância na conversão de ésteres. Os catalisadores habitualmente utilizados são os básicos homogêneos, uma vez que conseguem elevadas conversões em condições brandas de operação. No entanto, seu uso também provoca algumas dificuldades no processo de produção do biodiesel, pois requerem matérias-primas com baixo teor de ácidos graxos livres e de água; formam sabões, o que dificulta a separação do biodiesel; além de não poderem ser recuperados.



Por outro lado, o uso de catalisadores heterogêneos permite a recuperação e a reutilização do catalisador, torna a purificação do produto mais simples, envolve um menor consumo de energia e água e um menor custo também na recuperação do glicerol.

Catalisadores a base de molibdênio têm sido estudados como catalisadores para a esterificação e transesterificação de ácidos graxos para a produção de biodiesel, devido a sua estabilidade, custo razoavelmente baixo, preparação fácil e alta atividade catalítica, que está relacionada principalmente a sua acidez de Lewis e Brønsted-Lowry (DI SERIO *et al.*, 2007; JIMÉNEZ-MORALES *et al.*, 2011; SHU *et al.*, 2009).

No entanto, catalisadores com molibdênio apresentam uma limitação que é a instabilidade do catalisador devido à lixiviação do molibdênio. Logo, se faz necessário a utilização de suportes a base de sílica, por exemplo, que atuem na coordenação dos complexos de molibdênio (BAIL, 2012).

Materiais de sílica mesoporosa têm sido amplamente estudados, pois possuem elevada área superficial, estabilidade térmica e mecânica. Dentre estes materiais destaca-se a MCM-41, que é uma peneira molecular mesoporosa e é caracterizada por apresentar grande volume de poro, área superficial elevada, capacidade de adsorção, estabilidade térmica e um conjunto hexagonal de mesoporos uniformes e altamente ordenados, que possibilita a incorporação de metais em sua estrutura, produzindo sítios ácidos ou básicos ativos (VARTULI *et al.*, 1998; ZHAO *et al.*, 1998)

A peneira molecular MCM-41 é um suporte de catalisador promissor em reações em fase líquida devido à sua estrutura mesoporosa bem definida em combinação com sua área superficial elevada. O diâmetro de poro típico de MCM-41 é 35 Å, o que faz com que moléculas orgânicas grandes se difundam relativamente fácil nos sítios ativos do catalisador localizados dentro dos poros (CHOI *et al.*, 2003).

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar catalisadores do tipo MoO<sub>3</sub>/MCM-41 e testar o seus potenciais catalíticos na reação de transesterificação do óleo de soja e avaliar a atividade catalítica ao serem reutilizados.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar catalisadores do tipo MoO<sub>3</sub>/MCM-41, avaliar os seus potenciais catalíticos na reação de transesterificação metílica do óleo de soja, determinar a condição de regeneração destes catalisadores e reutiliza-los.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e avaliar as propriedades estruturais e texturais da peneira molecular MCM-41 através das técnicas difratometria de raios X (DRX) e medida de área superficial por BET;
- Avaliar a dispersão do trióxido de molibdênio na peneira molecular MCM-41 a partir das propriedades cristalográficas;
- Avaliar o potencial catalítico dos catalisadores X<sub>2</sub>MoO<sub>3</sub>/MCM-41 (onde X assumirá os diferentes percentuais) na reação de transesterificação;
- Avaliar as condições de regeneração do catalisador a partir da perda de massa obtida por termogravimetria;
- Avaliar a atividade catalítica dos catalisadores regenerados (X<sub>2</sub>MoO<sub>3</sub>/MCM-41) utilizando a reação de transesterificação para obtenção do biodiesel;
- Realizar o teste de lixiviação do catalisador com melhor potencial catalítico;
- Caracterizar o óleo obtido a partir da reação de transesterificação através das análises de cromatografia gasosa, densidade, viscosidade e índice de acidez.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

### 2.1 BIODIESEL

Segundo o artigo 2º, da Resolução ANP Nº 45, DE 25.08.2014,

*“Biodiesel: combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução”.*

O biodiesel é um combustível renovável, biodegradável e ambientalmente correto, sucedâneo ao óleo diesel mineral, constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtidos da reação de transesterificação de qualquer triglicerídeo com um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol, respectivamente (PARENTE, 2003).

O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, que pode ser produzido a partir de óleos vegetais, resíduos de óleos e gorduras animais. Por esse motivo a energia gerada pelo biodiesel é chamada de “energia renovável”. O biodiesel pode substituir total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores automotivos ou estacionários e pode ser usado puro ou misturado ao diesel em diversas proporções.

#### 2.1.1 O Biodiesel no Brasil

A proposta de substituição de combustível fóssil por combustíveis derivados da biomassa existe no Brasil desde 1920. Porém, somente com a crise do petróleo é que de fato começaram a ocorrer mudanças na matriz energética brasileira. Na década de 70 a substituição da gasolina pelo etanol tornou-se realidade através da criação do Programa Nacional do Álcool (PROÁLCOOL) e em 1980, o Brasil criou o Programa Nacional de Produção de Óleos Vegetais para fim energético, que incentivava a pesquisa tecnológica para produção de combustíveis a partir de óleos vegetais.

Em 1990, devido às preocupações com as limitações do uso dos combustíveis não renováveis e a busca pela consolidação do conceito de desenvolvimento sustentável, um Decreto da Presidência da República instituiu um Grupo de Trabalho Interministerial encarregado de apresentar estudos sobre a viabilidade da utilização do biodiesel como fonte alternativa de energia no país. Com base nos resultados desse estudo, foi criado, em 2004, o

Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB). O Programa nasceu com o compromisso de viabilizar a produção e o uso do biodiesel no país com foco na competitividade, na qualidade do biocombustível produzido, na garantia de segurança de seu suprimento, na diversificação das matérias primas, no fortalecimento das potencialidades regionais para produção e, prioritariamente, na inclusão social de agricultores familiares (PNPB, 2015).

Em 13 de janeiro de 2005, com a publicação da Lei 11.097/2005, o biodiesel passou a integrar nossa Matriz Energética por meio do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), sendo o marco regulatório no qual são estabelecidos os percentuais mínimos da mistura do biodiesel ao diesel assim como a monitoração da inserção do novo combustível no mercado.

De 2005 a 2007, a adição de dois por cento de biodiesel ao diesel fóssil era facultativa, evoluindo para ser obrigatória, no mesmo percentual (2%), de 2008 a 2012. O percentual subiria para cinco por cento a partir de 2013. Mas, em julho de 2009, o País adotou o B4 (diesel com 4% de biodiesel) e, em janeiro de 2010, entrou no mercado o B5 (diesel com 5% de biodiesel). Com essas medidas, o Governo Federal adiantou a meta do ano de 2013 em três anos (TÁVORA, 2012).

Desde 2014, todo diesel comercializado nos postos de abastecimento do território nacional conta com 7% de biodiesel, o chamado B7. Em Março de 2016 foi sancionada a lei que aumenta o percentual de biodiesel adicionado ao óleo diesel em todo o território nacional. O Novo Marco Regulatório estabelece expansão do B7 vigente desde novembro de 2014, para 8% até março de 2017, chegando a 10% em até 36 meses.

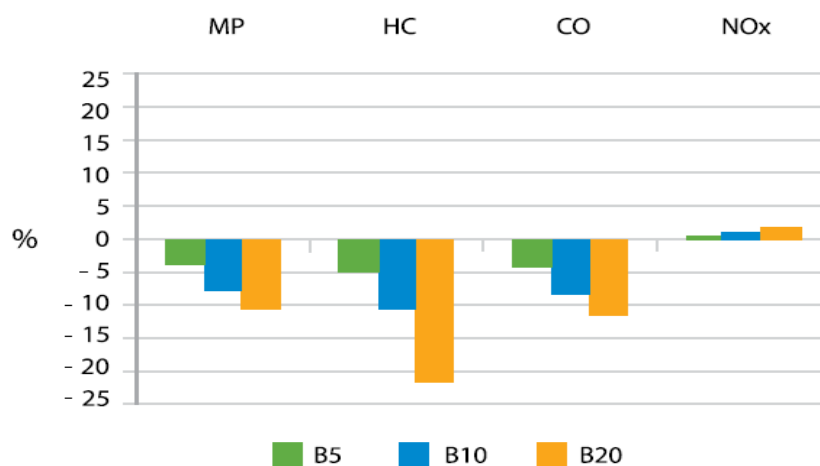
Segundo Padula *et al.* (2012), a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira assume uma estratégia importante no desenvolvimento econômico e social do país, baseada nas premissas de redução da importação de diesel, desenvolvimento e criação de empregos nas áreas rurais e redução dos impactos ambientais devido à utilização do combustível renovável.

Em 2015, o Brasil importou 7 bilhões de litros de diesel, a um custo de US\$ 3,4 bilhões, para atender a demanda interna. Enquanto isso, o país pode produzir 7,4 bilhões de litros de biodiesel ao ano, mas, em 2016, foram produzidos apenas 3,8 bilhões de litros para atender o mercado obrigatório, limitado à demanda de diesel. Assim, o aumento da mistura de biodiesel no diesel é uma solução para reduzir a dependência de diesel fóssil importado (BIODIESEL EM FOCO, 2016).

No entanto, a maior justificativa para o uso do biodiesel está relacionada à diminuição dos impactos ambientais devido à redução da emissão dos gases de efeito estufa (GEE). De acordo com Rathmann *et al.* (2012), a utilização do biodiesel metílico de soja (B100) remete a um percentual de redução de GEE de 78,5% em relação ao diesel mineral; de 15,6% para o B20; e em torno de 3,9% para o B5. Conseqüentemente, a utilização do biodiesel no transporte urbano melhora a qualidade do ar das grandes metrópoles devido à ausência de enxofre na sua composição e da redução de materiais particulados (GARCILASSO, OLICEIRA e COELHO, 2015).

Segundos os estudos realizados pela Environmental Protection Agency - EPA, a adição de biodiesel traz melhorias significativas nas emissões de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC) e materiais particulados (MP), com um pequeno incremento nas emissões do óxido de nitrogênio (NOx). O efeito é proporcional a quantidade de biodiesel adicionada. O uso do B5, por exemplo, reduz em 5% as emissões de HC e em 4% as emissões de CO e MP, mantendo as emissões de NOx praticamente estáveis. Os dados mostram que as reduções nas emissões diretas, em especial na emissão de hidrocarbonetos e materiais particulados, podem ser significativamente ampliadas com o aumento da mistura de biodiesel ao diesel mineral, tal como visto nos resultados para o B10 ou o B20 (BENEFÍCIOS AMBIENTAIS DA PRODUÇÃO E DO USO DO BIODIESEL, 2013). A Figura 1 apresenta o gráfico do efeito da adição do biodiesel nas emissões em motores de ciclo diesel.

Figura 1-Efeito da adição de biodiesel nas emissões diretas em motores de ciclo diesel



Fonte: EPA (2002)

Além dos benefícios ambientais, o uso de biodiesel no Brasil está associado à geração de emprego e renda, valorização da produção agrícola nacional, como a cadeia da soja, principal matéria-prima deste biocombustível, mas também sendo um vetor para o desenvolvimento de novas cadeias produtivas, estimulando a interiorização da indústria (BIODIESEL EM FOCO, 2016).

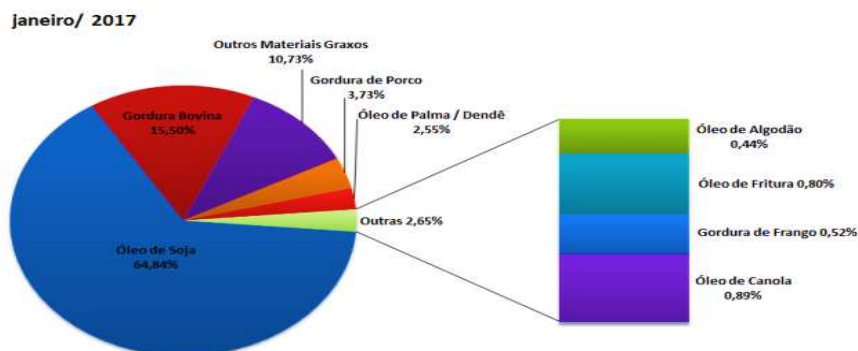
### 2.1.2 Matéria-Prima

O biodiesel é um biocombustível que pode ser produzido a partir de vários tipos de matérias primas, desde óleos vegetais (soja, canola, girassol, mamona, pinhão-manso, algodão, dendê, etc.), gorduras animais, óleos e gorduras residuais até outros produtos existentes na biomassa (PARENTE, 2003; MATTEI, 2010).

Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal ou vegetal, formados predominantemente por ésteres de triacilgliceróis, produtos resultantes da esterificação entre o glicerol e ácidos graxos. Os triacilgliceróis são compostos insolúveis em água e à temperatura ambiente possuem uma consistência de líquido para sólido. Quando estão sob forma sólida são chamados de gorduras e quando estão sob forma líquida são chamados de óleos. Além de triacilgliceróis, os óleos contêm vários componentes em menor proporção, como mono e diglicerídeos (importantes como emulsionantes), ácidos graxos livres, tocoferol (importante antioxidante), proteínas, esteróis e vitaminas (REDA, CARNEIRO, 2007).

No Brasil, a produção de biodiesel é liderada pelo óleo de soja, sendo responsável por quase 70% da matéria-prima utilizada. Na Figura o gráfico é referente à utilização de matérias-primas na produção do biodiesel brasileiro no período de Janeiro de 2017.

Figura 2- Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel (perfil nacional)



Fonte: Boletim mensal da ANP (2017)

A participação predominante da soja na cadeia de produção do biodiesel está relacionada ao domínio tecnológico, à escala de produção e a logística de distribuição da cultura. O Brasil é um dos líderes no desenvolvimento de pesquisa e geração de soja tropical, e apenas 20% da produção nacional de soja são necessárias para atender as demandas de produção do biodiesel. Além disso, a soja é uma das únicas matérias-primas com produção em todas as regiões brasileiras, o que facilita a logística (MENEZES, 2016).

### **2.1.3 Processos de Produção do Biodiesel**

Os óleos vegetais não podem ser usados diretamente em motores devido à sua alta viscosidade, baixa volatilidade e oxidação. A fim de solucionar tais problemas foram desenvolvidos métodos de produção que convertem os óleos, que contêm triglicerídeos, em um combustível com características semelhantes ao do diesel tradicional, o biodiesel. A pirólise, microemulsão, esterificação, destilação reativa, e transesterificação são alguns dos vários métodos disponíveis para a produção de biodiesel, sendo a transesterificação o método mais comumente utilizado.

#### *2.1.3.1 Pirólise*

Pirólise, ou craqueamento térmico é o processo que envolve a decomposição térmica de materiais orgânicos para conversão em combustíveis, que ocorrem na ausência ou presença de catalisador. O combustível obtido por este método tende a ter um número de cetano elevado, baixa viscosidade e uma quantidade aceitável de enxofre (SHARMA, SINGH e UPADHYAY, 2008).

O processo de craqueamento térmico envolve uma reação de descarboxilação e é realizado a temperaturas elevadas (acima de 350 °C), podendo ser feito na presença ou na ausência de um catalisador. O craqueamento térmico de óleos vegetais ou gorduras animais ocorre em dois estágios sucessivos e distintos: o primeiro estágio envolve a formação de uma espécie ácida através da decomposição de moléculas de triglicerídeos, nas quais a quebra de ligações C-O ocorre dentro da parte de glicerídeos de uma cadeia de triglicerídeos. Enquanto que a segunda etapa é caracterizada pela degradação de ácidos produzidos na primeira fase levando à formação de hidrocarbonetos. Geralmente, o método de craqueamento térmico é amplamente utilizado para a produção de biodiesel a partir de gorduras animais e óleos de

cozinha usados e é amplamente utilizado na região onde o cultivo de plantas com óleo cru está em escassez (AVHAD e MARCHETTI, 2015).

#### 2.1.3.2 *Microemulsão*

Microemulsão é um processo que utiliza fluidos isotrópicos para formar uma dispersão coloidal de dimensões 1-150 nm. As microemulsões são termodinamicamente estáveis e possuem três fases: uma fase aquosa, uma de óleo e uma fase composta por um agente tensoativo. A fase aquosa pode conter sais ou outros ingredientes e a fase de óleo possivelmente consistirá de uma mistura complexa de diferentes hidrocarbonetos e alcenos (KOH, MOHD e GHAZI, 2011).

As microemulsões foram propostas para solucionar os problemas associados à alta viscosidade apresentada pelos óleos vegetais. Assim, a diminuição da viscosidade dos óleos é conseguida à custa da adição de solventes aos óleos vegetais. Porém as microemulsões possuem limitações como a formação de coque e combustão incompleta (SCHWAB *et al.*, 1987; FELIZARDO, 2003; FERRARI *et al.*, 2005;)

#### 2.1.3.3 *Destilação Reativa*

Essa tecnologia consiste em uma operação unitária, em que a reação química e a separação dos produtos ocorrem simultaneamente. Nesse caso, o equilíbrio químico é deslocado no sentido da formação de produtos, sem a necessidade do uso excessivo de reagentes ou etapas de separação (PÉREZ-CISNEROSA *et al.*, 2016).

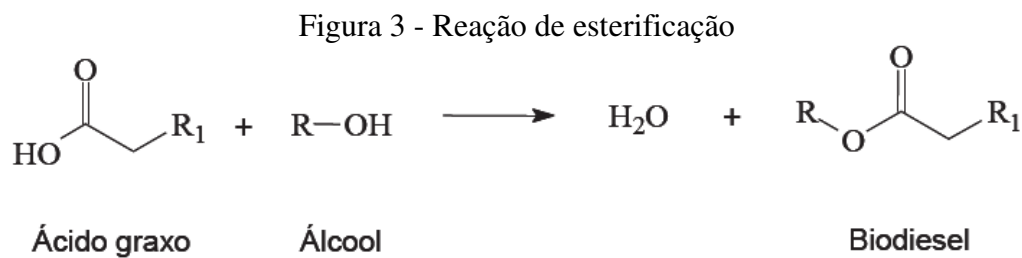
Uma coluna de destilação reativa (CDR) consiste numa zona reativa completada por secções de separação de retificação e remoção, cuja extensão depende do comportamento de separação da mistura reacional (ARANSIOLA *et al.*, 2014).

Esse processo pode ser empregado tanto com catalisadores homogêneos quanto com heterogêneos. Porém no caso da utilização de sistemas catalíticos heterogêneos, o número de operações unitárias é menor, com conseqüente redução do consumo de energia. Além disso, etapas de neutralização são minimizadas com redução na geração de resíduos líquidos e sólidos (BOON-ANUWATA *et al.*, 2015).



### 2.1.3.4 Esterificação

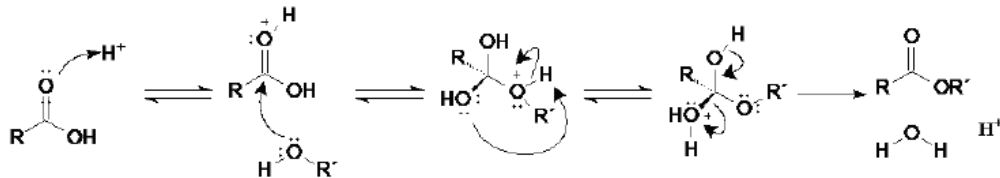
A reação de esterificação envolve a reação de um ácido graxo com álcool, na presença de um catalisador ácido, produzindo um éster e água. A reação de esterificação é tradicionalmente conduzida por catálise homogênea ácida, utilizando ácidos de Bronsted como catalisadores. Os catalisadores básicos não podem ser utilizados, pois ocorreria preferencialmente a reação de saponificação, levando a formação de sabões (SUAREZ e MENEGHETTI, 2015). Na Figura 3 está representada a reação de esterificação.



Fonte: SUAREZ e MENEGHETTI (2015).

O mecanismo proposto para a reação de esterificação, apresentado na Figura 4, inicia-se com a protonação do oxigênio da carbonila reativa do ácido graxo, que força o deslocamento do par de elétrons da dupla ligação da carbonila, tornando o carbono mais eletrofílico, o que favorece um ataque nucleofílico do álcool de cadeia curta, levando a um intermediário tetraédrico. Em seguida, o intermediário tetraédrico se rearranja para formar a molécula de água e de éster (SUAREZ e MENEGHETTI, 2015).

Figura 4 - Mecanismo de reação de esterificação com catalisador ácido de Bronsted.

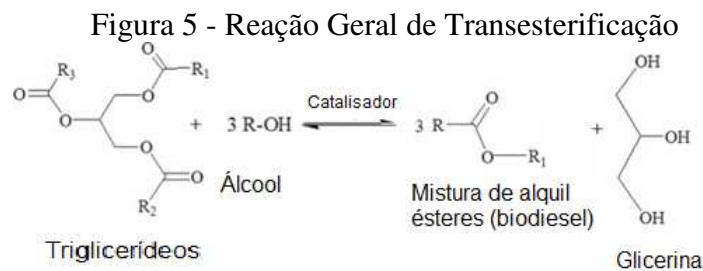


Fonte: SUAREZ e MENEGHETTI (2015).

### 2.1.3.5 Transesterificação

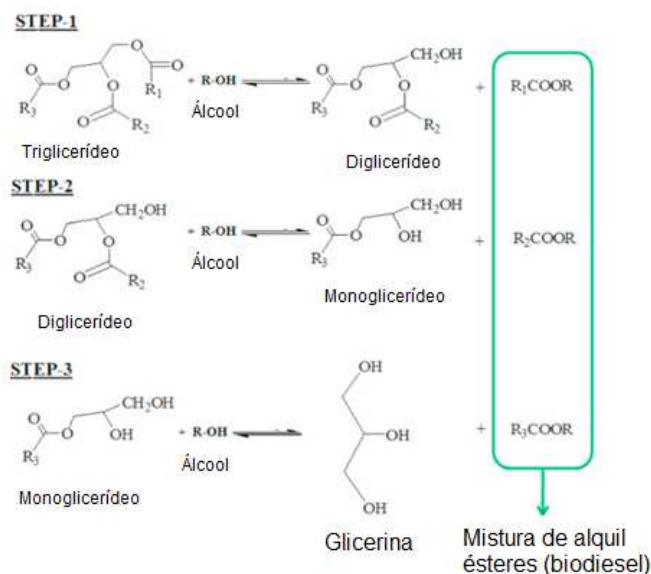
A transesterificação é o processo de reação por meio dos quais as moléculas de triglicerídeos presentes em gorduras animais ou de óleos vegetais reagem com um álcool na presença de um catalisador para formar ésteres e glicerol (BORGES e DÍAZ, 2012).

Pela estequiometria da reação de transesterificação, uma molécula de triglicerídeos reage com três moléculas de álcool para produzir três mols de ésteres alquílicos e uma molécula de glicerol. Este processo consiste de três reações sequenciais reversíveis onde uma molécula de triglicerídeo proporciona uma molécula de diglicerídeo e a partir dela uma molécula de monoglicerídeo é formada; em cada passo, uma molécula de biodiesel é produzida (MARCHETTI, 2010; MARCHETTI, MIGUEL e ERRAZU, 2007; MARCHETTI, 2013). As Figuras 5 e 6 mostram a reação geral de transesterificação e as reações intermediárias, respectivamente.



Fonte: Adaptado de AVHAD e MARCHETTI (2015).

**Figura 6 - Passo a passo da reação de transesterificação**



Fonte: Adaptado de AVHAD e MARCHETTI (2015).

Pela estequiometria da reação de transesterificação a proporção de álcool e óleo é de 3:1, como a reação é reversível são necessárias relações molares superiores para aumentar a miscibilidade e para aumentar o contato entre a molécula de álcool e do triglicerídeo, deslocando o equilíbrio para formação dos produtos (MUSA, 2016). Na prática, para deslocar a reação até estar completa, a razão molar deve ser maior do que a razão estequiométrica (LEE e SAKA, 2010). Além disso, o excesso de álcool auxilia a quebra das ligações de ácido gordo-glicerina durante transesterificação de triglicerídeos ao biodiesel (MIAO e WU, 2006). A razão de álcool superior também favorece o tempo de conversão dos ésteres, aumenta o rendimento e a pureza do biodiesel (HEL WANI *et al.*, 2009).

A presença de catalisador aumenta a velocidade da reação, logo, o rendimento do produto também aumenta. Os catalisadores utilizados para a reação de transesterificação são agrupados em três categorias: homogêneos, heterogêneos e enzimas. A transesterificação pode também ser realizada por um mecanismo não catalítico em condições supercríticas (BASKAR e AISWARYA, 2016).

#### 2.1.3.5.1 Catálise homogênea

Na catálise homogênea, o catalisador se encontra na mesma fase que os reagentes, o que garante uma melhor interação entre esses componentes e resulta em melhores rendimentos da reação em menor tempo. Além disso, permite que as transformações químicas sejam efetuadas de maneira controlada e em condições mais brandas de pressão e temperatura. No entanto, uma grande limitação da catálise homogênea é a dificuldade na separação do catalisador do meio reacional e sua purificação para reuso (DIAS *et al.* 2012; DUPONT, 2000).

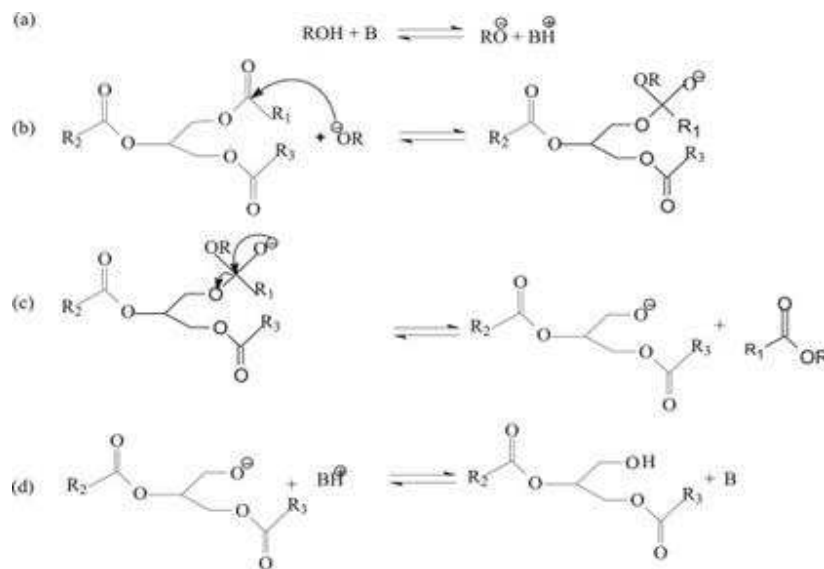
Os catalisadores mais utilizados na produção do biodiesel são os catalisadores homogêneos alcalinos como o hidróxido de sódio e de potássio e o metóxido de sódio e de potássio. Estes são mais utilizados devido a seu baixo custo, uma alta velocidade de reação e de rendimento.

Apesar da grande utilização de catalisadores alcalinos nos processo de transesterificação, há possibilidade de formação de sabão devido à reação do catalisador com os ácidos graxos livres, sendo um problema, já que o sabão formado durante a reação dificulta a separação da glicerina formada, favorecendo a formação de emulsões, reduzindo o rendimento da produção do éster. A formação de sabão geralmente é acompanhada pela

formação de água, diminuindo ainda mais o rendimento da reação de transesterificação, já que há hidrólise de diglicerídeos e triglicerídeos formando ácidos graxos (LEUNG, 2010).

A reação utilizando catalisadores básicos homogêneos é mais rápida porque envolve um forte ataque nucleofílico pelos alcóxidos formados. Uma vez formados, estes atacam diretamente o grupo carbonila no triglicerídeo para formar os correspondentes ésteres alquílicos como ilustrado na Figura 7.

Figura 7 - Esquema da reação de transesterificação utilizando catalisadores básicos homogêneos.

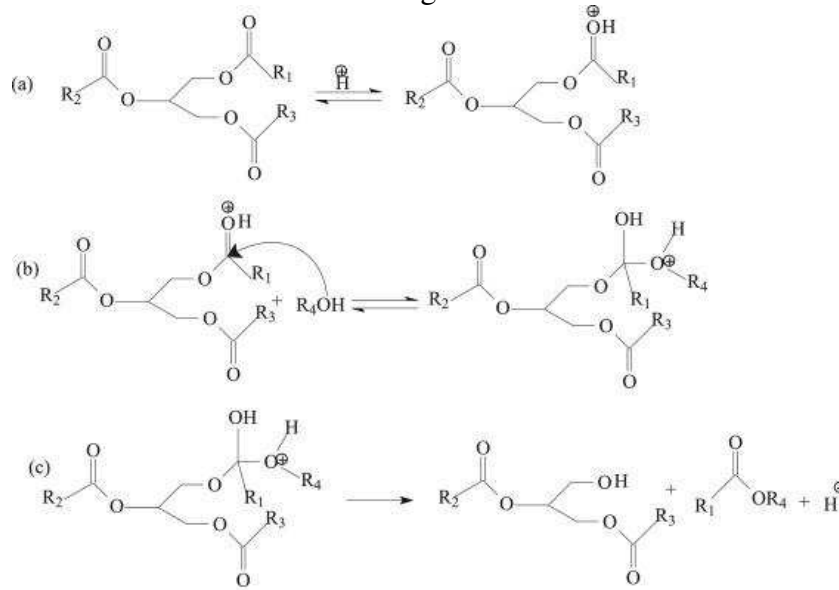


Fonte: Adaptado de SALAM, VELASQUEZ-ORTA e HARVEY (2016).

Inicialmente há a formação das espécies do catalisador, os alcóxidos (RO) ativos, que realizam um ataque nucleofílico ao grupo carbonila do triglicerídeo produzindo um intermediário tetraédrico. Em seguida, ocorre a quebra do intermediário tetraédrico e a regeneração dos alcóxidos. Essa mesma sequência de etapas é repetida na quebra dos diglicerídeos e monoglicerídeos (SALAM, VELASQUEZ-ORTA e HARVEY, 2016).

Já a catálise ácida envolve a formação de uma espécie eletrofílica que reage com o álcool para formar um intermediário tetraédrico. Inicialmente ocorre a protonação do grupo carbonila pelo catalisador ácido para criar uma espécie eletrofílica. Em seguida, há o ataque nucleofílico pelo álcool para gerar um intermediário tetraédrico. Posteriormente o próton migra da estrutura e ocorre a quebra do intermediário tetraédrico. As sequências são repetidas para ambas as formações dos diglicerídeos e monoglicerídeos (LOTERO *et al.*, 2005). A Figura 8 apresenta o esquema da catálise ácida homogênea.

Figura 8 - Esquema da reação de transesterificação utilizando catalisadores ácidos homogêneos.



Fonte: Adaptado de SALAM, VELASQUEZ-ORTA e HARVEY (2016).

Inicialmente ocorre a protonação do grupo carbonila pelo catalisador ácido para criar uma espécie eletrofílica. Em seguida, há o ataque nucleofílico pelo álcool para gerar um intermediário tetraédrico. Posteriormente o próton migra da estrutura e ocorre a quebra do intermediário tetraédrico. As sequências são repetidas para ambas as formações dos diglicerídeos e monoglicérides (LOTERO *et. al*, 2005).

#### 2.1.3.5.2 Catálise heterogênea

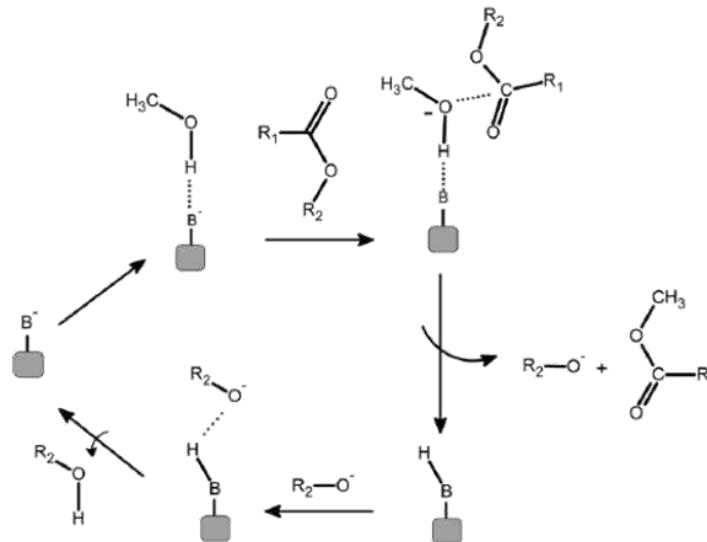
Os catalisadores heterogêneos têm sido amplamente estudados e utilizados na produção de biodiesel, pois apresentam uma série de vantagens em relação aos catalisadores homogêneos. Entre elas destacam-se a recuperação e a reutilização dos catalisadores, facilidade da separação do biodiesel do glicerol, requer um menor número de etapas de purificação e lavagem (o que reduz a quantidade de águas residuais produzidas), não produzem sabões por neutralização dos ácidos graxos livres e saponificação dos triglicerídeos.

De forma geral, os catalisadores heterogêneos podem ser utilizados puros ou suportados sobre uma matriz catalítica. Num catalisador puro, toda a sua massa é constituída por centros ativos. Já os catalisadores suportados consistem de uma fase ativa e uma fase inerte ao processo catalítico, que pode ser um material quimicamente e termicamente estável, como a alumina (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989). No entanto, sistemas catalíticos nos quais

o suporte também participa do processo catalítico têm recebido muita atenção devido à sua elevada atividade e seletividade em reações de grande importância industrial. Isso porque a deposição de materiais catalíticos, como os óxidos, em um suporte também ativo, como as zeólitas, pode produzir novos catalisadores com características diferentes devido às novas interações entre os dois componentes, modificando, assim, suas propriedades catalíticas iniciais (WOJCIECHOWSKA *et al.*, 1999).

Segundo Cordeiro *et al.* (2011), os catalisadores que possuem potencial para serem utilizados na reação de produção do biodiesel são os que possuem sítios ácidos ou básicos de Lewis. A interação ácido-base favorece o ataque nucleofílico do par de elétrons do oxigênio da hidroxila alcoólica ao carbono da carbonila do éster reagente, formando um intermediário tetraédrico que vai dar origem a outra molécula de éster e um íon alcóxido. O alcóxido remove um próton da superfície do catalisador, com a formação de outra molécula de álcool, regenerando assim o sítio básico do sólido catalítico que fica novamente disponível para participar de um novo ciclo de catálise. A Figura 9 apresenta o esquema de uma interação entre o sítio básico de Lewis de um catalisador sólido com uma molécula de álcool em uma reação de transesterificação.

Figura 9 - Mecanismo de catálise heterogênea básica na reação de transesterificação.



Fonte: Cordeiro (2011)

### 2.1.5 Especificações do Biodiesel

No Brasil, as especificações dos padrões de qualidade do biodiesel são regulamentadas segundo a norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e normas internacionais como a *American Society for Testing and Materials*, *International Organization for Standardization* e *Comité Européen de Normalisation*. Na Tabela 1 estão apresentadas as especificações do biodiesel.

Tabela 1 - Especificações do biodiesel

<b>Característica</b>	<b>Unidade</b>	<b>Limite</b>
Aspecto		LII (1)
Massa específica a 20° C	kg/m <sup>3</sup>	850-900
Viscosidade Cinemática a 40°C	Mm <sup>2</sup> /s	3,0-6,0
Teor de Água, máx.	mg/kg	500
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0
Teor de éster, mín	% massa	96,5
Resíduo de carbono	% massa	0,050
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020
Enxofre total, máx.	mg/kg	50
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5
Fósforo, máx.	mg/kg	10
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1
Número de Cetano	-	-
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (7)
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02
Glicerol total, máx.	% massa	0,25
Mono, di, triacilglicerol	% massa	-r
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20
Índice de Iodo	g/100g	-
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	h	6

Fonte: ANP (2015)

A massa específica do biodiesel está diretamente ligada com a estrutura molecular das suas moléculas. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a densidade, no entanto, este valor decrescerá quanto maior for o número de insaturações

presentes na molécula. A presença de impurezas também poderá influenciar na densidade do biodiesel como, por exemplo, o álcool ou substâncias adulterantes (LOBO, FERREIRA e CRUZ, 2009).

A densidade é uma propriedade importante para o controle de qualidade dos combustíveis no que se refere à estocagem, manuseio e combustão. Os veículos automotivos foram projetados para trabalhar numa determinada faixa de massa específica, em que a bomba injetora dosa o volume injetado. Quando está acima da faixa estabelecida leva a uma significativa variação na massa de combustível injetada e a relação ar-combustível na câmara de combustão fica alterada. Isso ocasiona o aumento da emissão de poluentes como hidrocarbonetos, monóxido de carbono e material particulado. A perda de potência do motor e o aumento do consumo de combustível é devido à formação de uma mistura pobre, que está relacionada com o desempenho do motor quando os combustíveis apresentam valores baixos de massa específica (SOUSA, 2015).

A viscosidade é uma medida de resistência ao escoamento imposta por um fluido, e está associada à fricção ou atrito interno de uma parte do fluido que escoar sobre a outra. A viscosidade afeta a atomização do combustível no momento de sua injeção na câmara de combustão e influencia a formação de depósitos no motor. Quanto maior for a viscosidade, maior será a tendência do combustível em causar tais problemas (LORA e VENTURINI, 2012).

A viscosidade de todo combustível é relacionada à sua estrutura química. A viscosidade aumenta com o incremento do comprimento da cadeia carbônica e com o grau de saturação. Os sabões residuais bem como os glicerídeos não reagidos (mono-, di- e triglicerídeos) e os produtos da degradação oxidativa do biodiesel aumentam a viscosidade do biodiesel. Estes contaminantes podem, portanto, ser monitorados indiretamente através da determinação da viscosidade cinemática a 40 °C (LOBO, FERREIRA e CRUZ, 2009).

Segundo a ABNT NBR 14448 (2013) óleos lubrificantes novos ou usados, petróleo, produtos de petróleo, biodiesel e misturas de biodiesel podem conter constituintes ácidos provenientes de sua origem, de aditivos ou de produtos de degradação formados durante o uso, como os produtos de oxidação. O número de acidez é uma medida dessa quantidade de substância ácida presente. É usado como um parâmetro no controle de qualidade de formulações de óleos lubrificantes e também como uma medida da degradação do lubrificante em uso.

O índice de acidez é um indicativo do estado de conservação do combustível, definido como a quantidade de KOH (mg) necessária para neutralizar os ácidos livres de 1 grama da

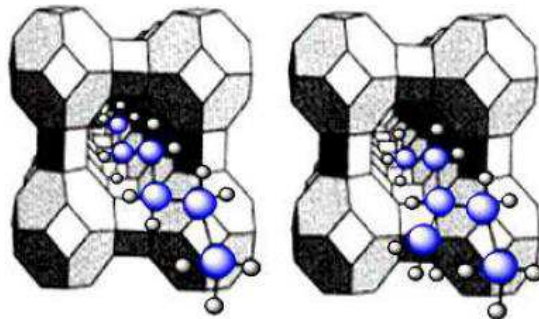


amostra. Reações intermoleculares dos triglicerídeos podem ser catalisadas por elevados índices de acidez presentes em ésteres, isto afeta a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão. Além disso, elevados índices de acidez tem ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor (LORA e VENTURINI, 2012).

## 2.2 PENEIRAS MOLECULARES

Os sólidos porosos têm sido intensamente estudados ao longo de muitos anos. O conceito de peneira molecular foi criado em 1932 por McBain e se aplica a sólidos microporosos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permite sua entrada nos canais. A estrutura porosa de uma peneira molecular baseia-se em uma extensa rede de íons oxigênio contendo átomos coordenados tetraedricamente (MORAIS 2012). A acessibilidade das moléculas à superfície desses materiais porosos depende diretamente do diâmetro de poros, como está apresentado na Figura 10

Figura 10 - Moléculas lineares sendo adsorvidas pela zeólita A; (b) molécula ramificada sendo impedida de penetrar nos poros da peneira.



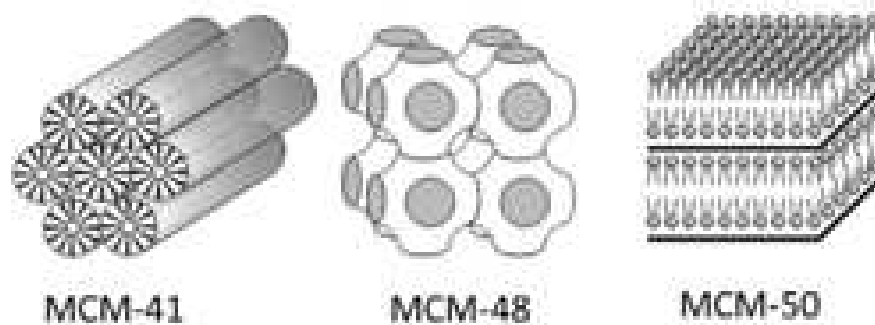
Fonte: Del Val ALONSO (1995).

De acordo com a IUPAC (1978), os materiais porosos são classificados em três classes, de acordo com os diâmetros de poros: microporosos, quando o diâmetro de poro é menor que 2 nm; mesoporosos, quando o tamanho do poro está na faixa de 2 a 50 nm e macroporosos, quando o diâmetro é maior que 50 nm.

As zeólitas são o grupo mais importante de sólidos microporosos, porém, seu uso na catálise é limitado pelo pequeno tamanho de seus canais e cavidades. Para superar estas limitações, foram feitas várias tentativas para desenvolver estruturas com diâmetros de poro dentro da gama mesoporosa. Esses estudos levaram à descoberta dos sólidos da família M41S pela Mobile Oil Corporation em 1992 (SANAEISHOAR, SABBAGHAN E MOHAVE, 2015; VAN BEKKUM *et al.*, 2001).

A família M41S é composta por três peneiras moleculares mesoporosas. A MCM-41 com um arranjo mesoporoso hexagonal, com sistema de poros unidimensional, pertencente ao grupo de simetria P6mm; a MCM-48 que possui um arranjo de mesoporos cúbico com canais interconectados e sistema de poros tridimensional, pertencente ao grupo de simetria espacial I3ad; e a MCM-50 com um arranjo constituído por camadas alternadas de surfactante e sílica (ARAÚJO, 2013). A Figura 11 apresenta a estrutura desses materiais que compõe a família M41S.

Figura 11 - Família de materiais M41S.

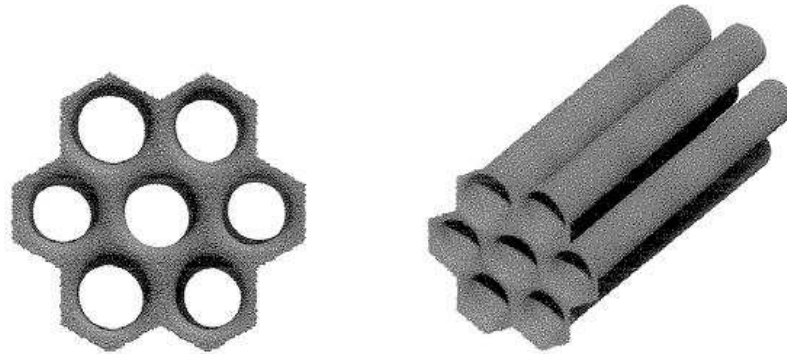


Fonte: MASCARENHAS *et al.* (2001)

Dentre as peneiras da família M41S destaca-se a MCM-41, devido a sua atuação como adsorvente, suporte, catalisador e modelo de materiais nano estruturados. A MCM-41 é caracterizada por apresentar elevada área superficial, estabilidade térmica e hidrotérmica, tamanho de poro uniforme, conjunto hexagonal de mesoporos, que tornam possível a adição de heteroátomos, como metais, produzindo sítios ativos (VARRTULLI, *et al.* 1998; ZHAO *et al.*, 1998; ZHOU *et al.*, 2015).

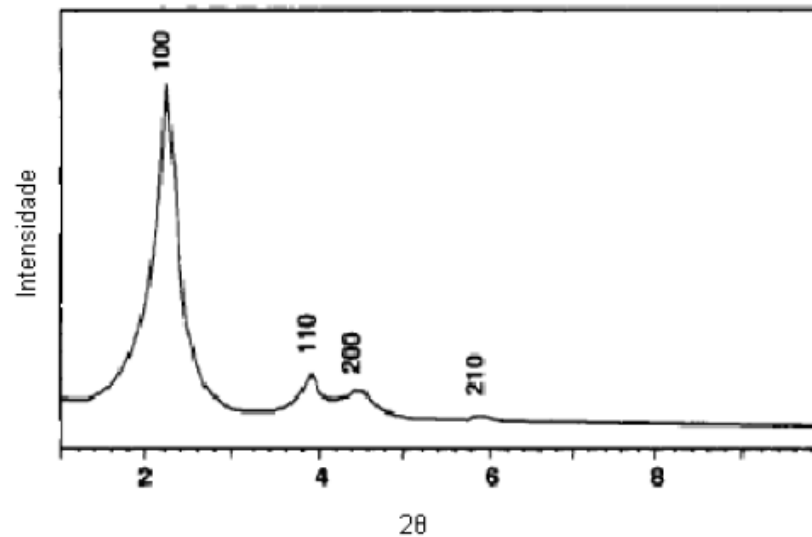
A MCM-41 possui um sistema poroso que consiste em canais dispostos em forma hexagonal, com diâmetros variando de 15 a 100 Å, o que facilita a difusão de grandes moléculas nos sítios ativos localizados dentro dos seus poros, elevada área superficial específica, alta estabilidade térmica e hidrotérmica, possibilidade de controlar o tamanho dos poros, hidrofobicidade, e acidez (MELO *et al.*, 1999). Na Figura 12 está apresentado o esquema estrutural de poros da MCM-41 e na Figura 13 o seu difratograma padrão de raios X.

Figura 12 - Esquema estrutural de poros da MCM-41



Fonte: SCHUTH, (1995).

Figura 13 - Difratoograma da MCM-41



Fonte: BECK *et al.* (1992)

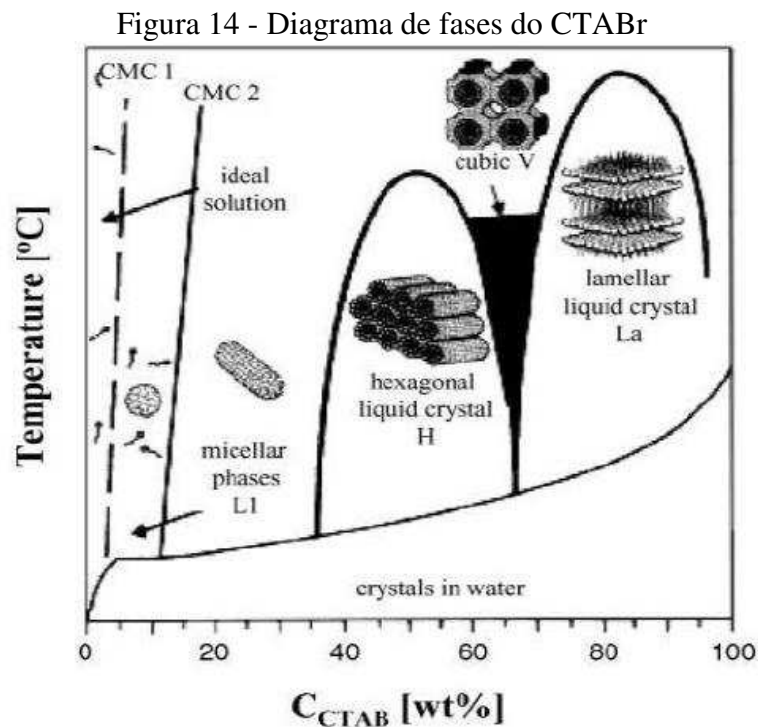
### 2.2.1 A Síntese da MCM-41

O processo de síntese da MCM-41, bem como das outras peneiras da família M41S envolve quatro reagentes: uma fonte de sílica, um agente mineralizante, um solvente e o direcionador estrutural.

A fonte de sílica é a unidade de construção das paredes do material mesoporoso. Sua forma de conexão entre si está diretamente relacionada à sua estabilidade térmica e mecânica do material. O agente mineralizante tem como função mineralizar a fonte de sílica em espécies solúveis com morfologia capazes de se associarem com as moléculas do direcionador estrutural (SCHWANKE *et al.*, 2016).

O direcionador estrutural também chamado de surfactante são moléculas anfílicas, que têm a capacidade de interagir duplamente e controlar o tamanho do poro. O surfactante apresenta um grupamento hidrofílico polar e um grupamento hidrofóbico apolar. Por influência da temperatura e da concentração em solução tendem a se organizar formando micelas esféricas, em que o grupamento polar do agente direcionador constitui a superfície externa da micela, enquanto o grupamento apolar se direciona para o seu interior. A partir de uma dada concentração micelar crítica (CMC1), as micelas são formadas e acima dessa concentração, na concentração micelar crítica 2 (CMC2), as micelas formam cristais líquidos, que podem apresentar estrutura hexagonal, cúbica ou lamelar (SCHWANKE *et al.*, 2016).

A Figura 14 apresenta o diagrama de fases do direcionador estrutural brometo de cetil-trimetilamônio (CTABr) em água com as regiões de domínio dos cristais líquidos.



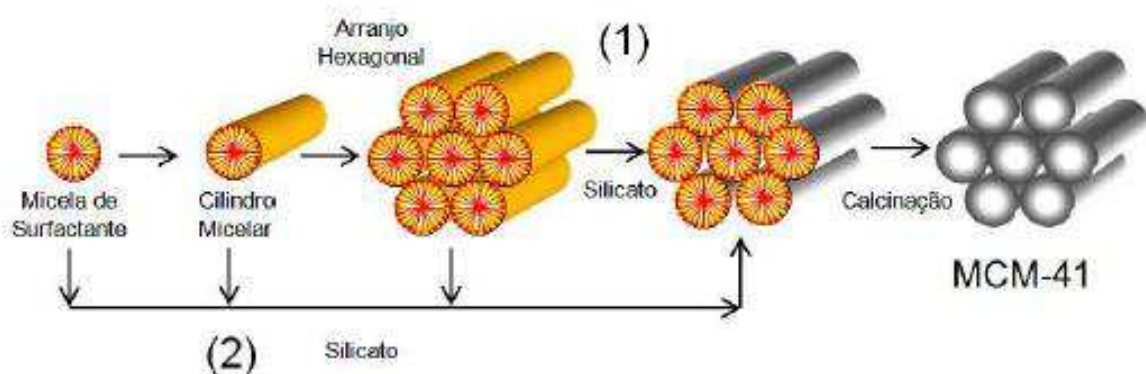
Fonte: RAMAN, ANDERSON e BRINKER (1996)

Inicialmente, quando a concentração do surfactante está a baixo da CMC1 não há micelas formadas, com o aumento da concentração do surfactante inicia-se a formação das micelas esféricas e após atingir a CMC2 o aumento da concentração do surfactante leva a formação dos cilindros, que posteriormente se ordenam num arranjo hexagonal, que evoluciona para outras fases (cúbica e lamelar).

### 2.2.2 Mecanismo de formação da MCM-41

O primeiro mecanismo de formação da MCM-41 foi proposto pelos próprios pesquisadores da Móbil Oil Corporation, conhecido como mecanismo de direcionamento por cristal líquido (*LCT - Liquid Crystal Templating*) (BECK *et al.*, 1992). A Figura 15 apresenta as duas rotas possíveis desse mecanismo.

Figura 15 - Caminhos para formação de peneiras moleculares mesoporosas; 1) mecanismo iniciado pela fase de cristal líquido do surfactante e 2) mecanismo iniciado pelo ânion silicato.



Fonte: Adaptado de SOUSA (2009).

Na primeira rota, sugerem que a fase hexagonal do surfactante de cristal líquido existe na solução antes que os precursores da sílica sejam adicionados. A rede de sílica é precipitada ao redor de seu molde, formando uma estrutura mesoporosa. Os surfactantes são removidos por sinterização, criando assim uma estrutura porosa com uma elevada área superficial. Na rota 2, sugerem que não há uma estrutura ordenada na solução antes que a sílica seja adicionada. Os precursores da sílica influem nos agregados de surfactante, e a estrutura hexagonal se forma quando se adiciona a sílica (BERNAL, 2015).

### 2.2.3 Métodos de Modificação da MCM-41

A MCM-41 na sua forma pura, silícica, possui uma rede neutra, dessa forma do ponto de vista catalítico a adição de espécies metálicas é de extrema importância. As modificações das peneiras moleculares podem ser realizadas por método direto, que podem ou não ser hidrotérmicos, em que os precursores do suporte e da fase ativa são co-precipitados, ocorrendo a incorporação de cátions metálicos nas paredes externas e na estrutura interna dos

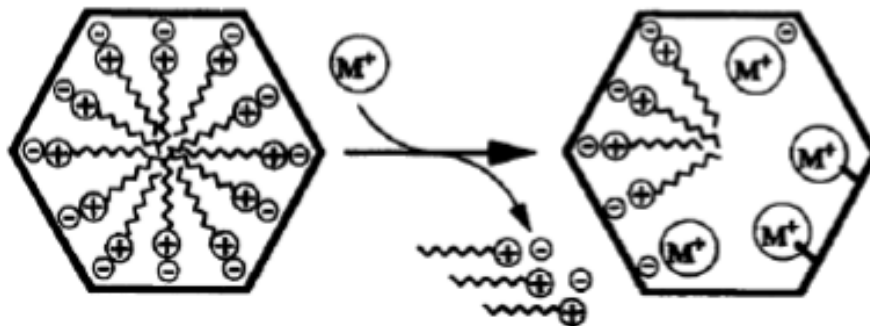
mesoporos. E por método indireto (pós-síntese), em que ocorre a deposição das espécies ativas no suporte, podendo ser feito por impregnação com interação ou sem interação com o suporte (KUMAR *et al.*, 2004; MONTENEGRO, 2013).

Na modificação da MCM-41 pelo método direto, o precursor de silício e o precursor do íon metálico são adicionados lentamente no meio reacional, ao mesmo tempo ou em sequência, de modo que estes se condensam em torno das micelas (SANTOS, 2012). Desta forma, os íons metálicos poderão ser incorporados tanto nas paredes externas como na estrutura interna dos mesoporos (ON *et al.*, 2001). O método hidrotérmico envolve aquecimento dos reagentes a altas temperaturas e necessitam de maior tempo para a obtenção do material (ZIOLEK, NOWAK, e LAVALLEY, 1997). O método não hidrotérmico pode ser realizado a temperatura ambiente com eficiência equivalente ao anterior (KHALIL, 2007).

O método indireto de modificação da MCM-41 com interação com o suporte é denominado de troca iônica. A troca iônica consiste em substituir um íon em uma interação eletrostática com a superfície de suporte por outra espécie iônica. O suporte contendo íons A é mergulhado num volume em excesso de uma solução contendo B. Os íons B penetram gradualmente no espaço dos poros do suporte, enquanto que os íons A passam para a solução, até que o equilíbrio seja estabelecido (CHE *et al.* 1997; CAMPANATI, 2003).

Durante a síntese da MCM-41 com um surfactante catiônico, a parte hidrofílica do direcionador, que possui carga positiva, interage com a superfície do poro do material mesoporoso de sílica através de forças coulômbicas. Durante o processo de troca iônica essa interação é quebrada e o surfactante catiônico é substituído por um cátion metálico conforme apresentado na Figura 16 (LANG, 2002).

Figura 16 - Processo de troca iônica entre a cabeça hidrofílica do surfactante CTMA<sup>+</sup> (cetiltrimetilamônio) e o complexo do metal de transição.



Fonte: ON *et al.* (2001).

A modificação da MCM-41 pelo método indireto sem interação com o suporte é realizada através do processo de impregnação. Este método consiste em colocar em contato com o suporte uma solução contendo a fase ativa. Por ser um método relativamente simples e de rápida execução tem sido bastante utilizado.

A impregnação é dividida em dois tipos de acordo com o volume da solução da fase ativa utilizado: impregnação úmida e impregnação de umidade incipiente. Na impregnação úmida é utilizado um excesso de solução e após um determinado período de tempo, o sólido é separado e o excesso de solvente é removido por secagem. Já na impregnação de umidade incipiente o volume da solução de concentração apropriada é igual ou ligeiramente menor do que o volume de poro do suporte e a carga máxima é limitada pela solubilidade do precursor na solução (CAMPANATI, 2003).

### 2.3 TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO ( $\text{MoO}_3$ )

O molibdênio (Mo) é um metal de transição pertencente ao grupo 6B da classificação periódica e é caracterizado pela distribuição eletrônica  $[\text{Kr}]4d^55s^1$ . Seus estados de oxidação vão de II a VI, sendo o mais estável o VI. Materiais contendo molibdênio possuem ampla relevância na catálise heterogênea, o metal é utilizado em pequenas quantidades como catalisador, ou mesmo como componente deste (ZIOLEK *et al.*, 1999).

Os compostos de molibdênio mais comumente encontrados estão no estado de oxidação +VI, são o trióxido de molibdênio,  $\text{MoO}_3$ , molibdato de sódio,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e di- e heptamolibdato de amônio,  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  e  $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ , respectivamente. Em solução aquosa, molibdênio (VI) é presente na simples forma de íon molibdato,  $\text{MoO}_4^{2-}$ . O estado de oxidação IV é mais comumente encontrado na forma de disulfido de molibdênio,  $\text{MoS}_2$ . Molibdênio (IV) também forma óxido,  $\text{MoO}_2$  (PESCI, 2015).

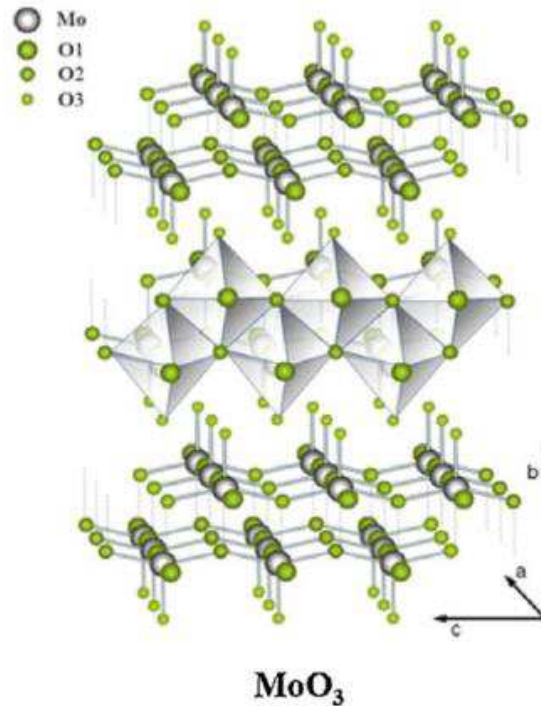
Os óxidos de metais de transição são compostos iônicos que são formados por íons metálicos positivos e íons negativos de oxigênio. As interações entre os íons metálicos e os íons de oxigênio resultam em ligações iônicas sólidas e firmes (ANDRADE, 2015).

O trióxido de molibdênio é um óxido ácido, insolúvel em água, amarelo pálido e que sublima facilmente em temperaturas acima de  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , para formar cristais laminares. É um sólido tipicamente preparado pela decomposição de paramolibdato de amônia,  $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$  (KIHNBORG, 1959).

O  $\text{MoO}_3$  é encontrado principalmente em três fases cristalográficas, a ortorrômbica ( $\alpha\text{-MoO}_3$ ), a monoclínica ( $\beta\text{-MoO}_3$ ) e a hexagonal ( $h\text{-MoO}_3$ ), sendo que todas essas

estruturas possuem o  $\text{MoO}_6$  octaedro como unidade básica. A Figura 17 ilustra a estrutura do octaedro de  $\text{MoO}_6$ .

Figura 17 - Trióxido de molibdênio formado por octaedros de  $\text{MoO}_6$



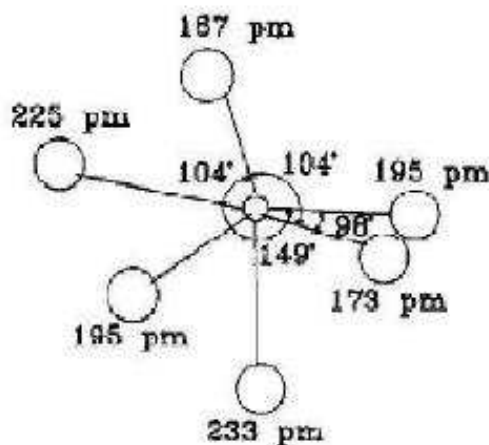
Fonte: LUO, WEI e WEI (2009).

A fase ortorrômbica  $\alpha\text{-MoO}_3$  é uma estrutura lamelar característica dos óxidos metálicos, composta por dupla camadas paralelas ao plano (0 1 0), sendo cada subcamada composta de octaedros de  $\text{MoO}_6$  que se ligam nos vértices e pelas arestas para formar cadeias de  $\text{MoO}_6$  em zig-zag (SILVEIRA, 2010). A formação lamelar é feita ligando as camadas adjacentes ao longo do plano (0 1 0) somente através de forças de van der Waals fracas, enquanto as interações internas entre átomos dentro das duplas camadas são dominadas por forte ligação iônica e covalente (SUNU *et al.*, 2003).

Os octaedros  $\text{MoO}_6$  são compartilhados pelas extremidades formando camadas bidimensionais. Um dos seis átomos de oxigênio não está compartilhado, dois oxigênios são comuns aos dois octaedros e três oxigênios estão em parte de arestas comum e comum a três octaedros e o comprimento das ligações Mo-O varia entre 1,67 a 2,33 Å (SILVEIRA, 2010; SILVA, 2014). A Figura 18 ilustra um octaedro de  $\text{MoO}_6$  com os tamanhos das ligações entre o molibdênio e o oxigênio.



Figura 18 - Octaedro de MoO<sub>6</sub> com o comprimento das ligações Mo-O



Fonte: SILVEIRA (2010)

Na maioria dos casos, os catalisadores de Mo estão associados a processos de redução e oxidação. Os estudos mais recentes têm defendido que o alto estado de oxidação deste tipo de metal possibilita a sua atuação como um ácido de Lewis ou precursor de sítios ácidos de Bronsted-Lowry, dependendo das suas características físico-químicas (BAIL, 2012). Dessa forma, o trióxido de molibdênio apresenta um grande potencial catalítico para produção do biodiesel através das reações de esterificação e transesterificação.

Para aumentar a eficiência do MoO<sub>3</sub> é comum utilizá-lo suportado em sólidos de elevada área superficial, tais como alumina, sílica, sílica-alumina, zircônia, melhorando sua atividade, seletividade, estabilidade e resistência mecânica nas reações catalíticas.

O alto estado de oxidação do molibdênio que permite uma atuação como um ácido de Lewis ou precursor de sítio ácido de Brönstede e o aumento na quantidade de molibdênio depositado sobre o suporte contribuem para uma maior acidez de Brönsted (KITANO *et al.*, 2013; YU *et al.*, 2011).

## 2.4 DESATIVAÇÃO E REGENERAÇÃO DE CATALISADORES

A desativação de um catalisador refere-se a sua perda de atividade e é um processo inevitável e inerente a qualquer sistema catalítico, podendo ocorrer com intensidades e graus de irreversibilidade diferentes dependendo da reação catalítica em questão. Diversos mecanismos de desativação ocorrem em reações catalíticas, sendo eles a sinterização, bloqueio ou formação de coque e envenenamento.

A sinterização também chamada de envelhecimento é a perda da atividade catalítica devido à perda da área superficial ativa resultante da exposição prolongada a altas temperaturas. A área superficial ativa pode ser perdida tanto pela aglomeração de cristais e crescimento de metais depositados sobre o suporte, como pelo fechamento dos poros dentro da partícula do catalisador (FOGLER, 2009).

O envenenamento é caracterizado pela perda de atividade, temporária ou definitiva, do catalisador devido à quimissorção forte de reagentes, produtos e impurezas pelos seus sítios ativos. Um veneno pode ser definido como uma substância que é adsorvida pelos sítios catalíticos ativos, que pode bloqueá-los ou alterar sua capacidade de adsorção. Os venenos podem também modificar a natureza química dos sítios ativos ou promover a formação de novos compostos, alterando definitivamente o desempenho do catalisador (BARTHOLOMEW, 2001; FORZATTI e LIETTI, 1999).

A desativação por formação de coque ocorre geralmente em reações que envolvem hidrocarbonetos. Este tipo de desativação acontece pela deposição do material carbonáceo (coque) sobre a superfície do catalisador cobrindo os sítios ativos tornando-os inacessíveis e causando o bloqueio dos poros, dificultando ou mesmo impedindo o acesso dos reagentes aos sítios ou a saída dos produtos da reação.

A desativação dos catalisadores utilizados na reação de transesterificação pode ocorrer de diferentes maneiras, dentre as quais se citam a lixiviação do metal para o meio reacional, o envenenamento do catalisador, a desativação por depósito de carbono e o bloqueio dos sítios ativos pela adsorção de compostos intermediários ou espécies de produtos que são mais polares que os reagentes utilizados inicialmente (SUWANNAKARN, *et al.*, 2008; LOPEZ, *et al.*, 2008).

A regeneração é o processo destinado a recuperar a atividade catalítica de um catalisador desativado permitindo sua reutilização no processo. No entanto a regeneração só pode ser aplicada quando as causas da desativação podem ser revertidas ou seus efeitos anulados.

Para que um processo regenerativo seja bem sucedido deve-se recuperar as propriedades texturais originais do catalisador (área específica, volume de poros, entre outras) e da fase metálica (dispersão, redutibilidade, atividade catalítica, entre outras) (CREPLIVE, 2008).

Para os catalisadores aplicados na reação de transesterificação os métodos de regeneração mais utilizados são a lavagem do catalisador utilizando água ou solvente, como o metano, etanol e n-hexano, e a calcinação. Ambos os processos de regeneração tem como

principal objetivo remover glicerina, resíduos de ácidos graxos livres, água, óleo e impurezas que são depositados no catalisador e obstruem os seus poros, o que causa a perda de sua atividade catalítica.

## 2.5 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

### 2.5.1 Difractometria de Raios X

A difratometria de raios X foi a principal técnica utilizada para caracterização das amostras. Através da análise da difração de raios X é possível identificar as fases, o grau de organização das amostras e determinar os parâmetros cristalográficos.

O método de difração de raios X é descrito pela relação entre a radiação do comprimento de onda característica  $\lambda$  e o material composto de átomos com distribuição própria de planos cristalográficos com distância interplanar  $d$ . A rede de difração produz um máximo de interferência de ordem  $n$  para o ângulo  $\theta$  que satisfaça a Equação de Bragg, conforme apresentada na Equação 1 (CULLITY, 1967).

$$n \lambda = 2 d (hkl) \operatorname{sen} \theta. \quad (1)$$

Em que:

$n$  é a ordem de reflexão ( $n = \{1, 2, 3, \dots\}$ )

Comprimento de onda ( $\lambda$ ) = 1,5418 Å;

$d(hkl)$ : distância entre o índice de planos ( $hkl$ );

$hkl$ : índice de Miller;

Para uma estrutura hexagonal ( $\alpha = \beta = 90^\circ$ ;  $\gamma = 120^\circ$ ) o espaçamento interplanar  $d_{(h,k,l)}$  é expresso da seguinte forma (Equação 2):

$$\frac{1}{d_{(h,k,l)}^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a_0^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

Em que  $a_0$  é o parâmetro de cela unitária;  $h$ ,  $k$  e  $l$  são os índices de Miller de uma dada reflexão e  $d_{(h,k,l)}$  é a distância interplanar correspondente.

Portanto, conhecendo-se o espaçamento interplanar e as reflexões a partir dos difratogramas, pode-se determinar o parâmetro de cela unitária  $a_0$ . No caso particular da reflexão (100), a equação anterior é reduzida à seguinte forma (Equação 3):

$$a_0 = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{100} \quad (3)$$

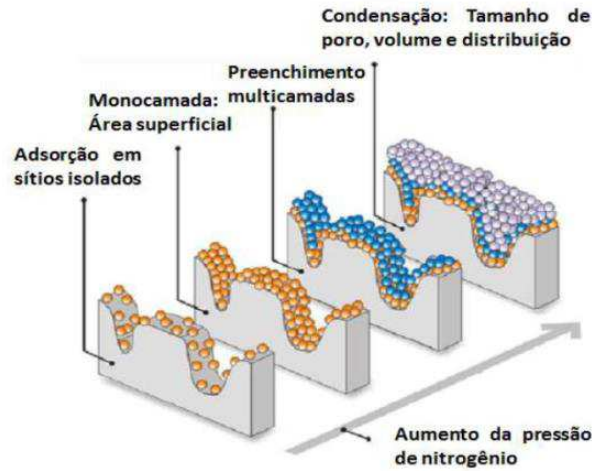
### 2.5.2 Análise Física de Nitrogênio – BET

Num processo de adsorção, moléculas ou átomos ou iões, de um gás ou líquido, difundem-se para a superfície de um sólido, onde se ligam à superfície sólida ou são mantidos por forças intermoleculares fracas. Os solutos adsorvidos são referidos como adsorvato, enquanto que o material sólido é o adsorvente. Para conseguir uma grande área de superfície para adsorção por unidade de volume utilizam-se partículas sólidas porosas com poros interligados de pequeno diâmetro com adsorção ocorrendo na superfície dos poros (SEADER, HENLEY e ROPER, 2011).

Dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada quanto a sua intensidade em dois tipos: adsorção física e adsorção química. No caso de adsorção física, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de Van der Waalls, que são similares às forças de coesão molecular. Diferentemente, a quimissorção envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente resultando em uma reação química. Isso resulta essencialmente numa nova ligação química e, portanto, bem mais forte que no caso da fisissorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Na Figura 19 está apresentado o esquema do processo de adsorção física, em que inicialmente o nitrogênio é adsorvido nos microporos, que são aqueles que possuem maior energia de adsorção. Em seguida, continua-se adsorvendo até completar uma monocamada, a partir deste ponto pode-se calcular a área superficial. A adsorção continua formando multicamadas que concluem na condensação capilar, fase final do processo de adsorção de nitrogênio.

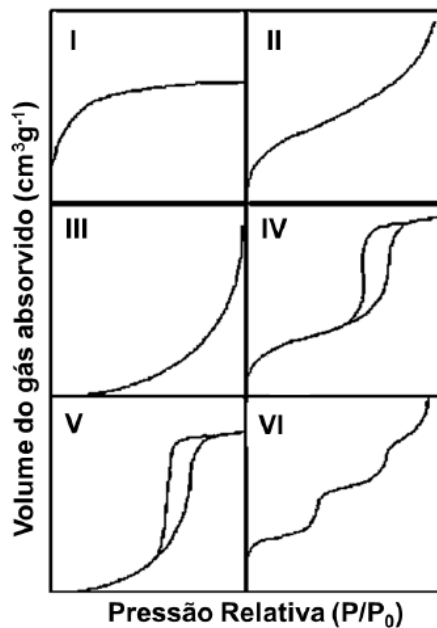
Figura 19 - Fases da adsorção física do nitrogênio num sólido, com o aumento da pressão.



Fonte: BERNAL (2015)

As isotermas de adsorção são curvas que indicam a forma como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto. A maioria dos sólidos obedecem a seis tipos de isotermas existentes, estas são classificadas de I a VI (Figura 20), sendo as do tipo I, II, III, IV e V propostas por Brunauer, Emmett e Teller e a do tipo VI proposta por Pierce (GREGG e SING, 1982).

Figura 20 - Representação dos seis tipos de isotermas de adsorção



Fonte: Adaptado de GREGG e SING (1982).

As isotermas do tipo I são características de sistemas compostos de adsorventes microporosos, onde o tamanho do poro não é muito maior que o diâmetro molecular do adsorvato e a adsorção ocorre em pressões relativas baixas devido a interação forte entre as paredes do poro e o adsorvato. Nestes sistemas ocorre a formação de uma monocamada completa, devido ao limite de saturação definido pelo completo preenchimento dos microporos dos adsorventes que fazem parte destes sistemas.

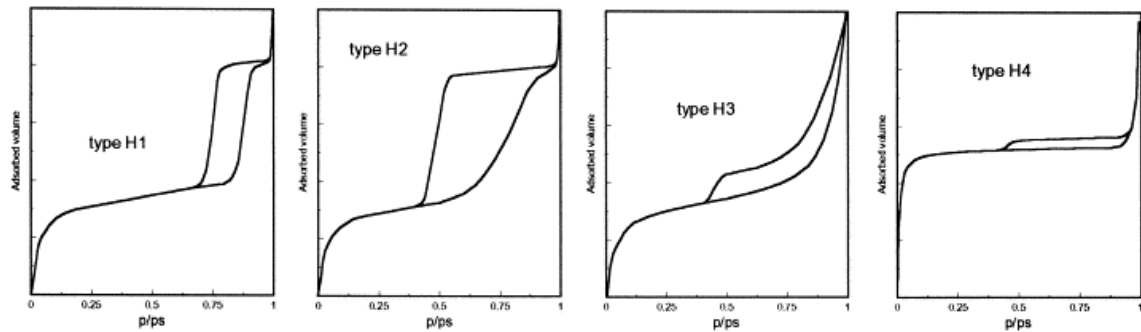
As isotermas do tipo II são típicas de adsorventes macroporosos ou não porosos. Brunauer *et al.* (1938) concluíram que até o ponto de inflexão está representada a região em que a monocamada está completa, a partir desta região inicia-se a adsorção em multicamadas (com a elevação da pressão relativa). As isotermas do tipo III também são verificadas em adsorventes que apresentam grande variação no tamanho dos poros, mas a sua principal característica é a forte interação existente entre as moléculas do adsorvato e a camada adsorvida que é maior do que a interação deste com a superfície do adsorvente.

As isotermas do tipo IV são características de sólidos mesoporosos. Neste tipo de isoterma a baixas pressões relativas o processo não difere do que acontece em sólidos macroporosos. Em pressões relativas elevadas a adsorção nos mesoporos conduz à formação das multicamadas. O segundo ponto de inflexão indica a adsorção na faixa de mesoporos. Normalmente, este tipo de isoterma apresenta um “loop” de histerese, ou seja, a isoterma não segue o mesmo caminho para adsorção e dessorção. Para isoterma do tipo VI, sólidos ultramicroporosos uniformes, a pressão em que a adsorção ocorre depende de interação entre a superfície e o adsorvato. Assim, se é energeticamente uniforme o processo inteiro acontece a uma pressão bem definida. Se a superfície contem poucos grupos de sítios energeticamente uniformes, uma isoterma de degraus deve-se esperar onde cada degrau na isoterma corresponde à adsorção em um grupo de sítios (CURBELO, 2002; SOUSA, 2009).

Após a saturação ser atingida, ocorre a dessorção do adsorvato, que é o oposto da adsorção, mas a evaporação dos mesoporos geralmente ocorre a uma pressão menor que o da condensação capilar, dando origem à histerese (LEOFANTI *et al.*, 1998). A histerese é um fenômeno que resulta da diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido.

De acordo com a IUPAC as histereses são classificadas em quatro tipos, conforme apresentado na Figura 21.

Figura 21 - Representação dos quatro tipos de histerese.



Fonte: Adaptado de GREGG e SING (1982).

Histerese do tipo H1 é comum em materiais porosos caracterizados por consistir de aglomerados ou de esferas uniformes compactadas em um arranjo regular que têm uma estreita distribuição de tamanhos de poros. O tipo H2 é formado pela composição de poros cilíndricos e abertos ou fechados com estrangulações, resultando numa morfologia irregular do tipo “garrafa”. O loop de histerese tipo H3 é observado em agregados de partículas tipo placas que formam poros do tipo fenda, com tamanho e forma uniformes, de maneira similar, o tipo H4 é típico de poros estreitos do tipo fenda, porém com tamanho e forma não uniformes (SING *et al.*, 1985; LEOFANTI *et al.*, 1998)

#### 2.5.2.1 Área superficial – Método BET

O modelo, desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller em 1940 ainda permanece sendo o mais utilizado para determinar o volume de monocamada ( $V_m$ ) do adsorvente e, em seguida, a área de superfície ( $A_s$ ) de sólidos, através da Equação 4.

$$A_s = \left( \frac{V_m}{22414} \right) \times N_a \times \sigma \quad (4)$$

Em que  $N_a$  é o número de Avogrado, e  $\sigma$  é a área coberta por uma molécula de nitrogênio, que é de  $0,162 \text{ nm}^2$ .

#### 2.5.3 Análise Termogravimétrica

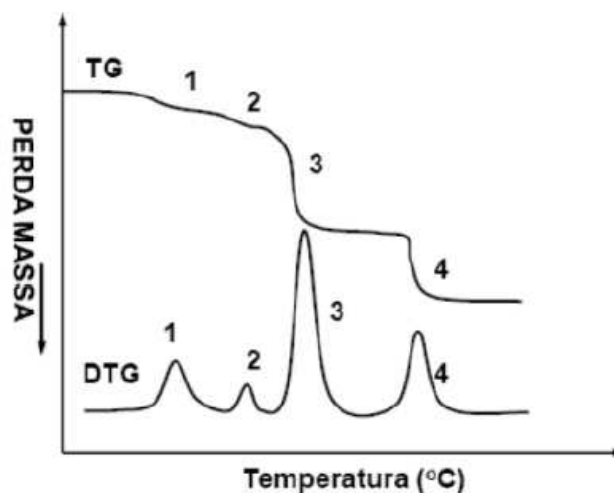
A termogravimetria é um método termoanalítico que se baseia na perda ou ganho de massa de uma amostra durante o processo de aquecimento com temperatura programada. Esta

técnica determina variações térmicas ocorridas na massa da amostra, durante o aumento da temperatura, indicando as mudanças de fases que estão ocorrendo no material. Os resultados da análise são apresentados em uma curva termogravimétrica, em que se registra a variação de perda de massa da amostra em função da temperatura (SCHMAL, 2011).

As curvas termogravimétricas fornecem informações empíricas relevantes referentes à composição da amostra inicial, tais como: estabilidade térmica, composição de qualquer composto intermediário que pode ser formado e composição do resíduo resultante. Estas informações são resultantes da eliminação de produtos voláteis oriundos da amostra inicial, a partir de algum processo físico ou químico (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

Através da primeira derivada, a DTG, é possível obter uma melhor visualização e identificar com maior precisão os eventos que ocorrem, tendo em vista que as perdas de massa podem ocorrer em temperaturas muito próximas. A curva resultante é uma curva que mostra a derivada da massa em função do tempo ( $dm/dt$ ) para cada temperatura em curso durante a análise. Normalmente as curvas de TG e DTG são apresentadas em um mesmo gráfico a fim de facilitar a visualização das temperaturas e suas respectivas perdas de massa. A Figura 22 ilustra um gráfico com as curvas da TG e DTG.

Figura 22 - Gráfico da análise termogravimétrica com as curvas da TG e DTG



Fonte: MOTHÉ E AZEVEDO (2002)



## 2.6 ESTADO DA ARTE

Li, Gao e Zheng (2002) avaliaram a dispersão do trióxido de molibdênio na estrutura da MCM-41. A peneira molecular MCM-41 foi sintetizada utilizando o método hidrotérmico a 100 °C por 24 horas utilizando como reagentes o NaOH, amônia, o CTAB, água e sílica. O material teve seu pH ajustado para 10,2 com ácido acético e passou por um processo de cristalização durante 4 dias. O material obtido foi calcinado a 560 °C por 7h em atmosfera de ar. O molibdênio foi então misturado com a MCM-41 e em seguida o material passou por um tratamento térmico a 500 °C durante 24 horas. Ao caracterizar os catalisadores através da difratometria de raios X, os autores constataram que para baixas concentrações do óxido, não é possível identificar os picos do MoO<sub>3</sub>, devido a sua dispersão na estrutura da MCM-41, formando uma monocamada ou sub-monocamada. A capacidade de dispersão crítica do MoO<sub>3</sub> sobre a superfície do suporte MCM-41 é de cerca de 0,26 g/g. Os autores também constataram que a intensidade do pico da peneira molecular MCM-41 diminui com o aumento da quantidade de MoO<sub>3</sub> incorporado e que quando massa de trióxido de molibdênio incorporado excede a quantidade de dispersão crítica, os picos atribuídos a MCM-41 não são observados indicando que a estrutura mesoporosa pode ter sido destruída.

Li *et al.* (2008) avaliaram o efeito do trióxido de molibdênio suportado na Si-MCM-41 na síntese de difenil carbonato via transesterificação em fase líquida do dimetil carbonato e fenol. Foi incorporado 10% em peso do trióxido de molibdênio na peneira por via úmida, utilizando o molibdato de amônio como sal precursor. Após o processo de incorporação o material foi seco a 110°C por 8 h e em seguida foram ativados a 500 °C durante 4 h. Os autores obtiveram um rendimento molar de 2,6 % para o DPC e de 39,6% para o MPC.

Ping *et al.* (2009) avaliaram a atividade catalítica do trióxido de molibdênio obtido a partir de diferentes temperaturas de calcinação, na reação de transesterificação do carbonato de dimetil e acetato de finil a carbonato de difenil, obtendo conversões de até 73,9%, onde esta foi relacionada a elevada intensidade dos picos de difração referentes aos planos (0 2 1) e (1 1 0), quando o material foi calcinado a 400 °C.

Sankaranarayanan *et al.* (2011) incorporam diferentes percentuais de trióxido de molibdênio (8, 12 e 16% em peso) na alumina utilizando o método de impregnação via úmida tendo o molibdato de amônio como precursor. Após a impregnação as amostras foram secas a 393 K durante 12 h e depois calcinadas por 12 horas a diferentes temperaturas (800, 950 e 1100 K). Os autores testaram os catalisadores na reação de transesterificação do óleo de girassol e avaliaram diversos fatores que influenciam na conversão de ésteres, dentre eles o

percentual de  $\text{MoO}_3$  e a temperatura em que o material foi calcinado. Sankaranarayanan *et al.* perceberam que ao aumentar o percentual de molibdênio a conversão aumentou para as amostras calcinadas a 800 K. O aumento da temperatura de calcinação para 950 K também favoreceu o aumento da conversão, mas ao aumentar a temperatura para 1100 K, a conversão decresceu. O catalisador mais ativo foi com 16% de  $\text{MoO}_3$  calcinado a 950 K que obteve uma conversão de 91% com a reação sendo conduzida por 24 horas a 373 K.

Zhang *et al.* (2014) testaram o potencial catalítico do trióxido de molibdênio suportado em sílica  $\text{SiO}_2$  na reação de transesterificação de fenol com oxalato de dimetilo para produção de oxalato de difenilo. Os autores incorporaram um percentual de 10% de trióxido de molibdênio à estrutura da sílica por dois métodos: espalhamento térmico e impregnação via úmida. Após a incorporação do  $\text{MoO}_3$  ambos os materiais foram secos a 120 °C durante 2 horas e calcinados a 550 °C durante 6 horas. Ao avaliar o desempenho catalítico os autores observaram que a conversão de fenol foi de 43,8% para o catalisador produzido por impregnação via úmida e de 56,2% para o catalisador cuja incorporação do  $\text{MoO}_3$  foi por espalhamento térmico.

Pirouzmand, Nikzad-kojanag e Seyed-Rasulzade (2015) sintetizaram o catalisador Ca/MCM-41 através de dois métodos: método pós-síntese (incorporando o cálcio após a síntese da peneira molecular MCM-41, através da troca iônica); e método direto (incorporando o cálcio durante a síntese da MCM-41). O direcionador estrutural dos catalisadores foi removido tanto por extração como por calcinação. Os autores avaliaram o potencial catalítico dos catalisadores na reação de transesterificação do óleo de canola cujas condições operacionais foram: temperatura de 80 °C, tempo de reação de 6 horas, uma rotação de 500 rpm e foram utilizados 0,5 mL do óleo, 9,6 gramas de metanol e 100 mg de catalisador. Os catalisadores preparados por síntese direta (com o direcionador estrutural e que tiveram o direcionador removido por extração) e todos os catalisadores sintetizados por troca iônica (com o direcionador estrutural e os que tiveram o direcionador removido por extração e calcinação) apresentaram elevada atividade catalítica com conversão na faixa de 84 a 95%. O catalisador preparado por síntese direta com a presença do direcionador estrutural foi reutilizado por 5 vezes, e em cada ciclo o catalisador foi lavado com água deionizada quente. As conversões obtidas em cada ciclo foram de 95%, 93%, 93%, 92% e 91%.

Karnjanakom *et al.* (2016) sintetizaram o catalisador a  $\text{SO}_3\text{H}$ -MCM-41 utilizando o TEOS, CTABr, TMAOH,  $\text{H}_2\text{O}$  e o 3-mercaptopropil (metil) dimetoxisilano (MPMDS) como fonte de sílica. Os autores testaram o catalisador na reação de transesterificação do óleo *Hevea brasiliensis* utilizando a otimização estatística de quatro parâmetros: carga do

catalisador (2 e 6%), o tempo de reação (1 e 2h), temperatura de reação (120 e 160 °C), e a composição molar de 3-mercaptopropil (metil) dimetoxisilano (MPMDS) (0,1 e 0,3). As condições ideais obtidas a partir do planejamento experimental para o maior rendimento de ésteres (96,6%) foram: carga de 5,06wt% em peso do catalisador; tempo de reação de 120 min; temperatura de reação de 153 °C; e a composição molar de 3-mercaptopropil (metil) dimetoxisilano (MPMDS) de 0,266. O catalisador utilizado nas condições ideais foi reutilizado quatro vezes. Em cada ciclo, o catalisador utilizado foi lavado com metanol e n-hexano e depois seco a 100 °C. Os rendimentos obtidos usando o catalisador gasto foram 91,7%, 89,0%, 84,9%, e 77,2%.

Dehghani e Haghghi (2017) utilizaram o nanocatalisador de zirconia sono-sulfatada suportada na MCM-41 para obtenção de biodiesel por esterificação de ácido oleico do óleo de soja. A incorporação do sulfato na peneira molecular mesoporosa MCM-41 foi realizada por impregnação via umidade incipiente usando soluções aquosas de ácido sulfúrico, sob irradiação com ultrassom. Os catalisadores foram denominados como SZM (P=x), em que x é o poder de irradiação ultrassônica, e as potências aplicadas foram de 30, 60 e 90W. Os catalisadores foram testados na reação de esterificação a 60° C, com uma razão metanol:óleo de 9:1 e uma concentração de 5% de catalisador. A maior conversão foi obtida para o catalisador irradiado SZM (P=90), que obteve uma conversão de 96,9%. Este catalisador foi utilizado em mais 5 ciclos de reação sem passar por qualquer tipo de tratamento. As conversões em cada ciclo diminuíram, chegando a uma perda de 26% no quinto ciclo.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão descritos os materiais e métodos utilizados na obtenção da peneira molecular MCM-41, do catalisador MoO<sub>3</sub>/MCM-41, e no processo de obtenção do biodiesel através da transesterificação. Estão apresentadas as caracterizações estruturais, texturais e térmicas da peneira molecular MCM-41 e do catalisador MoO<sub>3</sub>/MCM-41, bem como a caracterização química do óleo obtido na reação de transesterificação.

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

#### 3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados para o desenvolvimento deste trabalho foram os seguintes:

- Ácido clorídrico - HCl
- Água deionizada – H<sub>2</sub>O;
- Brometo de cetil-trimetilamônio (CTABr) – C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br;
- Etanol – C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O;
- Éter etílico - (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>
- Heptamolibdato de amônio tetrahidratado - ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O)
- Hidróxido de amônio – NH<sub>4</sub>OH;
- Metanol CH<sub>3</sub>OH;
- Ortossilicato de tetraetila (TEOS) – Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>;
- Óleo de soja;
- Sulfato de magnésio - MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O;
- N-hexano - CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> CH<sub>3</sub> .

#### 3.2 MÉTODOS

### 3.2.1 Síntese da Peneira Molecular MCM-41

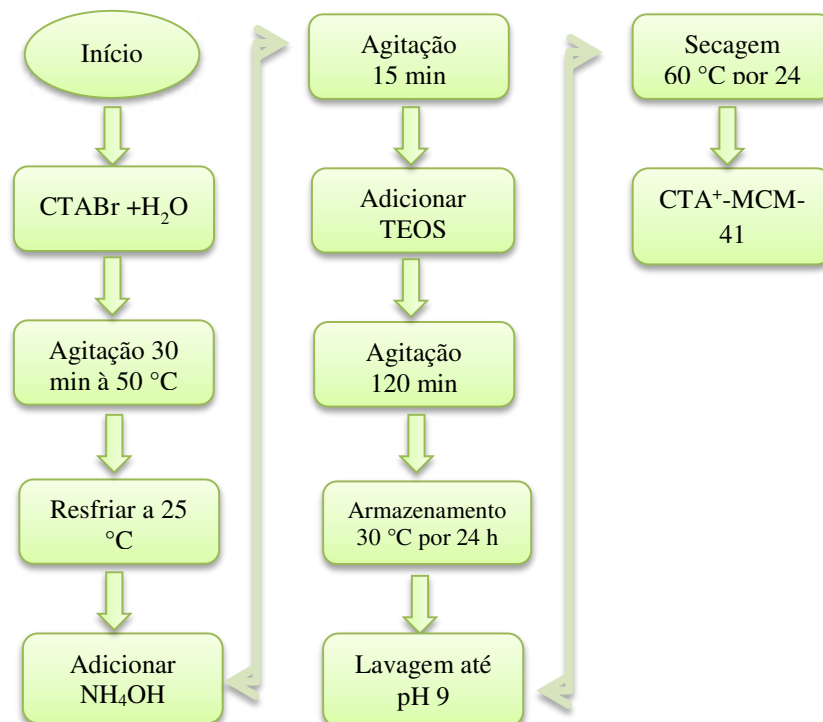
A metodologia utilizada na síntese da peneira molecular MCM-41 foi baseada no trabalho de Cruz (2010). A peneira foi preparada a partir do ortossilicato de tetraetila (TEOS), do brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr), do hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) e da água. A composição molar da mistura obtida foi de:

$$144,0 \text{ H}_2\text{O}: 0,3 \text{ CTABr}: 11 \text{ NH}_3: 1,0 \text{ TEOS}$$

Inicialmente adicionou-se lentamente o direcionador estrutural CTABr em água deionizada à 50 °C sob agitação constante, permanecendo nestas condições por trinta minutos. Em seguida, deixou-se a solução esfriar até a temperatura ambiente e adicionou-se o agente mineralizante  $\text{NH}_4\text{OH}$ , agitando-se a mistura por mais quinze minutos. Posteriormente, foi adicionada a fonte de sílica TEOS, agitando-se a solução por mais duas horas. Após o término do tempo reacional, o gel obtido foi submetido a um tratamento térmico em autoclaves sob pressão autóloga, a 30 °C por 24 horas. O material obtido foi lavado com água deionizada até atingir pH 11 e em seguida foi seco em estufa a 60 °C por 24 horas.

Na Figura 23, está apresentado o fluxograma de sínteses da peneira molecular  $\text{CTA}^+$ -MCM-41.

Figura 23 - Fluxograma de síntese da peneira molecular  $\text{CTA}^+$ -MCM-41.



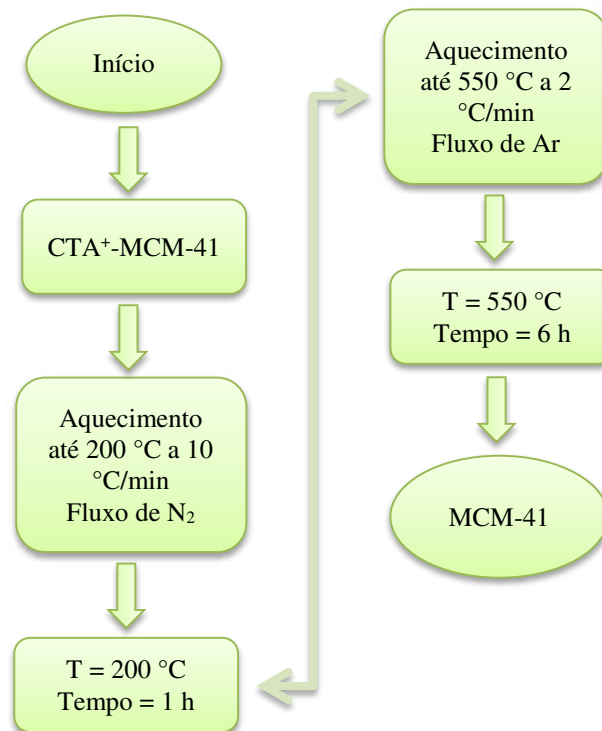
Fonte: A autora

### 3.2.1.2 Ativação por Calcinação da peneira molecular MCM-41

A peneira molecular (CTA<sup>+</sup>-MCM-41) apresenta em sua estrutura o direcionador estrutural, que preenche seu sistema de mesoporos e impede a incorporação de espécies ativas em sua estrutura. Assim, a fim de desobstruir os poros da peneira para posterior incorporação de uma espécie metálica, o direcionador estrutural foi removido através do processo de ativação térmica por calcinação.

O CTA<sup>+</sup>-MCM-41 foi aquecido sob fluxo de nitrogênio da temperatura ambiente até 200 °C, com taxa de aquecimento 10 °C/min permanecendo nestas condições por uma hora. Após este período, o fluxo de nitrogênio foi trocado por ar sintético e a amostra foi aquecida de 200 °C até 550 °C, a uma taxa de aquecimento de 2 °C/min, mantendo-se nestas condições durante seis horas. Após a calcinação, todo direcionador estrutural foi removido da peneira molecular e obteve-se a MCM-41. A Figura 24 apresenta o fluxograma do processo de ativação da peneira molecular MCM-41.

Figura 24 - Fluxograma do processo de ativação por calcinação da peneira molecular MCM-41



Fonte: A autora

### 3.2.2. Síntese do Catalisador MoO<sub>3</sub>/MCM-41

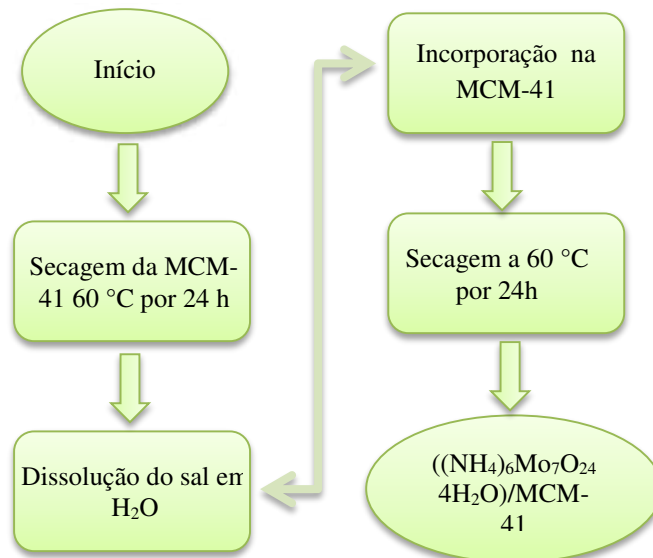
A incorporação do trióxido de molibdênio à peneira molecular MCM-41 foi realizada através do método de impregnação por saturação de volume de poro, com base na literatura de Prieto (2010), utilizando o heptamolibdato de amônio tetra hidratado ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O) como precursor, seguida de uma ativação por calcinação. Os percentuais de metal impregnados na peneira molecular foram: 10%, 20%, 30%, 40% e 45% e os catalisadores foram denominados como: 10MoO<sub>3</sub>/MCM-41, 20MoO<sub>3</sub>/MCM-41, 30MoO<sub>3</sub>/MCM-41, 40MoO<sub>3</sub>/MCM-41 e 45MoO<sub>3</sub>/MCM-41.

Inicialmente o suporte foi seco em estufa a 60 °C por 24 horas. Em seguida, a massa do sal precursor do molibdênio a ser incorporada na peneira foi dissolvida em um volume de 1 ml de água deionizada para cada grama da peneira, e então adicionou-se ao suporte até atingir o ponto de umidade incipiente. Posteriormente, o material foi seco em estufa a 60 °C por 24 horas.

Quando o ponto de umidade incipiente foi atingido antes da completa incorporação do precursor, o material foi seco a 60 °C por 30 minutos, e então se adicionou o restante do precursor.

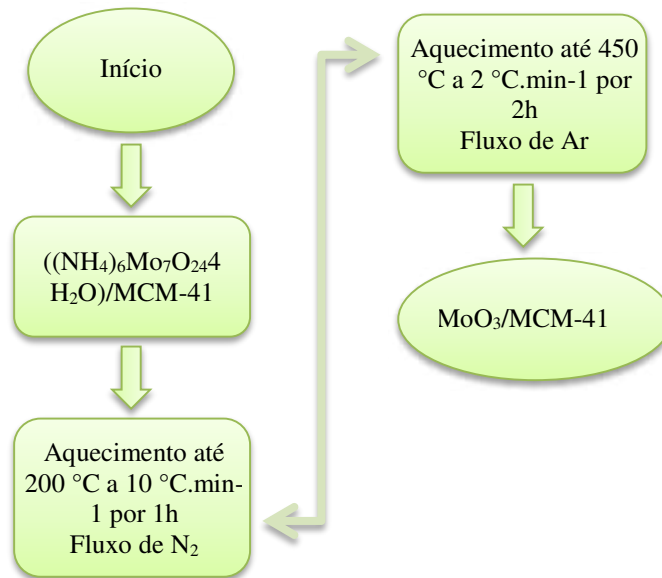
A Figura 25 ilustra o fluxograma do processo de incorporação por saturação de volume de poro do precursor à peneira molecular MCM-41.

Figura 25 - Fluxograma de incorporação do precursor a peneira molecular MCM-41 por saturação de volume de poro.



Após a secagem do material, este passou por um processo de ativação térmica por calcinação, a fim de decompor o sal, eliminar a amônia e obter o trióxido de molibdênio. Na primeira etapa da ativação, o material foi aquecido da temperatura ambiente até 200 °C sob fluxo de nitrogênio, com uma vazão de 100 mL.g.min<sup>-1</sup>, a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, mantendo-se nestas condições por 1 hora. Após este período, o fluxo de nitrogênio foi substituído por ar sintético e a amostra foi aquecida da temperatura de 200 °C até 450 °C a uma taxa de aquecimento de 2 °C.min<sup>-1</sup>, permanecendo nestas condições por 2 horas. Na Figura 26 esta apresentado o fluxograma de ativação do trióxido de molibdênio.

Figura 26 - Fluxograma do processo de ativação do trióxido de molibdênio MoO<sub>3</sub>.



Fonte: A autora

### 3.2.3 Teste Catalítico: reação de transesterificação

Os catalisadores do tipo MoO<sub>3</sub>/MCM-41 foram testados na reação de transesterificação metálica do óleo de soja. As reações foram realizadas em um reator de bancada da Parr Instruments Inc. – Modelo 4842 (Figura 27) do tipo batelada, de alta pressão operando nas condições apresentadas na Tabela 2.



Figura 27 - Reator PAAR



Fonte: A autora

Tabela 2 - Condições operacionais da reação de transesterificação

Variáveis	Condições Operacionais
Óleo/álcool (molar)	1:20
Catalisador (m/m)	3%
Rotação (rpm)	500
Pressão (psi)	Autógena
Temperatura (°C)	150
Tempo (h)	4

Fonte: A autora

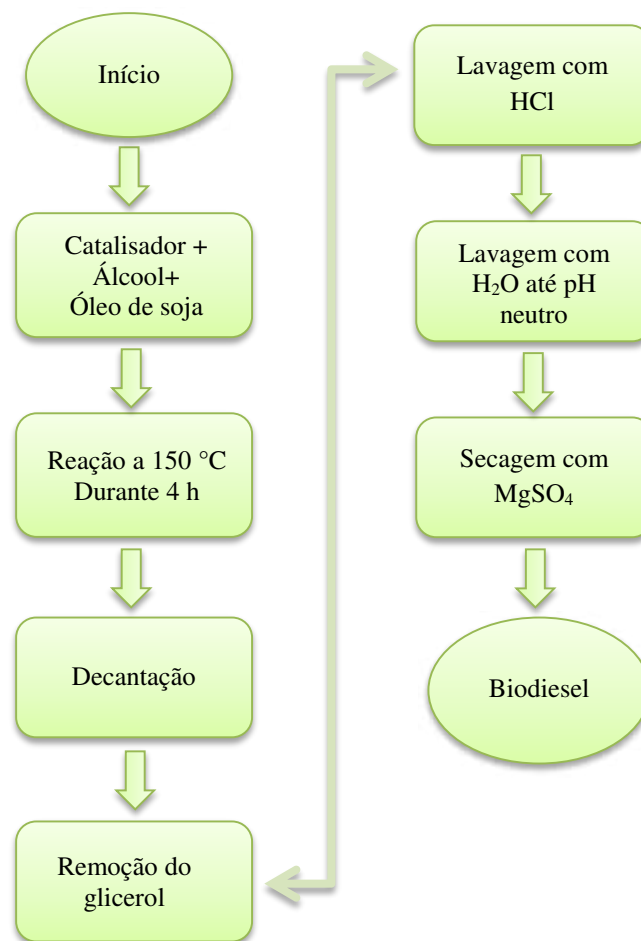
O catalisador, o metanol e o óleo de soja foram inseridos no reator e este foi devidamente fechado e ajustado nas configurações de operação. Após o término do tempo reacional, a mistura foi colocada em um funil de decantação para que houvesse a separação das fases, sendo a mais leve composta do óleo e a mais pesada formada por glicerol, sobras de catalisador e sabões. A fase mais pesada foi removida, restando apenas o óleo que foi lavado inicialmente com ácido clorídrico (2 vezes) e em seguida com água deionizada até pH neutro.

Após a lavagem, o óleo resultante da reação de transesterificação foi seco com sulfato de magnésio ( $MgSO_4$ ) e em seguida foi centrifugado para separar o sulfato de magnésio. O rendimento da reação de transesterificação foi calculado através da Equação 5, que relaciona a quantidade de óleo utilizada inicialmente na reação e a massa de ésteres do óleo resultante.

$$\text{Rendimento} = \frac{m_{\text{éster}}}{m_{\text{óleo}}} \times 100 \quad (5)$$

A Figura 28 ilustra o fluxograma do processo de obtenção do biodiesel através da reação de transesterificação metálica do óleo de soja.

Figura 28- Fluxograma do processo de obtenção do biodiesel através da reação de transesterificação



Fonte: A autora

### 3.2.3.1 Contribuição homogênea do catalisador

Para avaliar a contribuição homogênea do catalisador, foi realizado o teste de lixiviação do molibdênio nas mesmas condições da reação de transesterificação. Porém após duas horas de reação, o catalisador foi removido e uma alíquota do óleo foi retirada para

quantificação do teor de ésteres. Em seguida, a reação foi conduzida por mais duas horas e o óleo obtido foi então separado da glicerina e lavado.

#### *3.2.3.2 Regeneração dos catalisadores e reutilização*

Após cada reação de transesterificação, os catalisadores foram recuperados e secos em estufa a uma temperatura de 60 °C. Em seguida, os catalisadores foram lavados por 3 horas com n-hexano utilizando um extrator do tipo soxhlet e posteriormente secos em estufas a 60 °C por 12 horas. Os catalisadores após serem lavados foram reutilizados na reação de transesterificação metílica do óleo de soja. O processo de lavagem e reutilização foi realizado por mais 2 ciclos.

### **3.2.4 Caracterizações**

#### *3.2.4.1. Difractometria de Raios X (DRX)*

A difratometria de raios X dos materiais foram realizadas em um difratômetro da marca Shimadzu XRD-6000, utilizando a radiação Cu-K $\alpha$ , tamanho de passo de 0,020, tempo de contagem por passo de 1.000s e  $2\theta$  de 1,5° a 10° para a peneira molecular MCM-41 e de 1,5° a 80° para o catalisador MoO<sub>3</sub>/MCM-41.

#### *3.2.4.2. Adsorção Física de Nitrogênio – Método de BET*

As análises de adsorção física foram realizadas em um equipamento ASAP 2420 (Accelerated Surface Area and Porosimetry System) da Micrometrics a -196 °C numa faixa de pressão relativa ( $P/P_0$ ) variando de 0,01 a 1,0.

#### *3.2.4.3 Análise Termogravimétrica*

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento Shimadzu de medidas simultâneas de termogravimetria e análise térmica diferencial DTG60/60H. Foram pesadas aproximadamente 10 mg da amostra e esta foi aquecida, em um cadinho de alumina, da temperatura ambiente até 1000 °C a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min sob fluxo de ar sintético.

#### 3.2.4.4. Densidade

A densidade foi determinada utilizando um equipamento Density Meter DMA 4100M que calcula automaticamente valores de densidade para o relatório usando o as tabelas API. O densímetro digital é constituído de um tubo de amostra oscilante em forma de U e um sistema para excitação eletrônica, frequência contínua e visor.

#### 3.2.4.5. Viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática foi determinada pelo equipamento Density Master DMA 4100M acoplado. As viscosidades foram obtidas em um microviscosímetro automático de esfera em queda, com precisão igual a  $1 \times 10^{-4}$  mPa.s. A faixa de medição abrange viscosidades cinemáticas de 0,3 a 2000 mPa.s. A viscosidade cinemática é função da constante do viscosímetro e do tempo de escoamento, em segundos. As Equações 6, 7 e 8 descrevem como estão interligadas a viscosidade cinemática, o tempo de escoamento, a constante do viscosímetro e suas correções.

$$v = f(k_1, t) \quad (6)$$

$$v = k_1 x \left( t - \left[ \frac{0,00166\sqrt{V^3}}{K_2 \cdot L \cdot \sqrt{K_2 d}} x \frac{1}{t^2} \right] \right) \quad (7)$$

$$K_1 = K_2 [1 + \alpha \cdot (T_0 - T_1)] x \left[ \frac{\cos \varphi_1}{\cos \varphi_2} \right] x \left[ \frac{g_1}{g_2} \right] x \left[ 1 + \frac{2}{g_1 h} x \left( \frac{1}{r_u} - \frac{1}{r_l} \right) x \left( \frac{\sigma_1}{\sigma_2} - \frac{\rho_1}{\rho_2} \right) \right] \quad (8)$$

Em que:

v é a viscosidade cinemática ( $\text{mm}^2/\text{s}$ );

t é o tempo médio de escoamento (s);

$K_1$  é a constante corrigida do viscosímetro calibrado ( $\text{mm}^2/\text{s}^2$ );

$K_2$  é a constante do viscosímetro calibrado ( $\text{mm}^2/\text{s}^2$ );

V é o volume do líquido escoado ( $\text{mm}^3$ );

L é o comprimento do capilar (mm);

d é o diâmetro do capilar (mm);  $g_1$  é a aceleração da gravidade no local da medição ( $\text{m}/\text{s}^2$ );

$g_2$  é a aceleração da gravidade no local de calibração ( $\text{m}/\text{s}^2$ );

$h$  é a altura hidrostática da pressão;  
 $r_u$  é o raio interno da parte superior do tubo (m);  
 $r_i$  é o raio interno da parte inferior do tubo (m);  
 $\sigma_1$  é a tensão superficial do óleo medido (N/m);  
 $\sigma_2$  é a tensão superficial do óleo usado para calibração (N/m);  
 $\rho_1$  é a massa específica do óleo medido (kg/m<sup>3</sup>);  
 $\rho_2$  é a massa específica do óleo usado para calibração (kg/m<sup>3</sup>);  
 $\varphi_1$  é o ângulo da verticalidade na medição (próximo de zero);  
 $\varphi_2$  é o ângulo da verticalidade na calibração (próximo de zero);  
 $T$  é a temperatura de medição (°C);  
 $T_0$  é a temperatura de referência do Viscosímetro (°C);  
 $\alpha$  é o coef. volumétrico de expansão térmica do vidro (1/°C).

#### 3.2.4.6. Índice de Acidez

O índice de acidez é definido como o número de mg de hidróxido de potássio que é necessário para neutralizar um grama da amostra, seja de óleos brutos, refinados ou gorduras animais.

Para determinação do teor de acidez, inicialmente pesou-se em um erlenmeyer 2 gramas do óleo obtido a partir da reação de transesterificação e adicionou-se 25 mL de uma solução de éter etílico e álcool etílico (2:1). Agitou-se a mistura e adicionaram-se quatro gotas do indicador fenolftaleína. Em seguida, titulou-se a amostra com hidróxido de potássio 0,1 M, previamente padronizado com uma solução de biftalato de potássio até a mudança de coloração. A partir do volume de KOH gasto na titulação calculou-se o índice de acidez pela Equação 9.

$$I.A = \frac{(A - B) * 56,1 * C_{KOH}}{M_{amostra}}$$

(9)

Em que:

A: é o volume de solução de KOH consumido para titular a amostra;

B: é volume de solução de KOH consumido para a titulação do branco;

$C_{\text{KOH}}$ : concentração da solução de KOH utilizada para titular as amostras;

$M_{\text{amostra}}$ : é a massa da amostra.

### 3.2.4.7. Teor de Ésteres

A determinação do teor de ésteres foi realizada por meio de cromatografia gasosa, utilizando um cromatógrafo gasoso Shimadzu modelo CG 2010 Plus, equipado com injetor split/splitless, detector por ionização em chama (FID), autoinjeter AOC-20i e coluna capilar 100% dimetil-polisiloxano RTX-WAX 30m x 0,32mm x 0,25 $\mu$ m (Restek Corporation). As condições de operação da análise foram: FID em 250 °C, temperatura inicial da coluna em 210 °C e final de 250 °C, velocidade linear do H<sub>2</sub> em 50 cm/s e injeção em modo split na razão de 1:50.

Para a identificação dos picos de ésteres foi utilizado um mix de padrão dos ésteres. A comparação foi feita pelos tempos de retenção dos ésteres do biodiesel e dos tempos de retenção do mix de padrões do C14, C17 e C24. A análise qualitativa e quantitativa dos ésteres de ácidos graxos foi realizada utilizando o método por comparação ao padrão interno (heptadecanoato de metila 1 mg.mL<sup>-1</sup> em hexano), e a área normatizada pelo programa GC Solution Postrum, sendo os resultados expressos em percentagem. O percentual de ésteres metílicos foi determinado pela Equação 10.

$$\% \text{Ésteres} = \frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100 \quad (10)$$

Em que:

$\sum A$  é a soma das áreas dos picos;

$A_{ei}$  é a área do heptadecanoato de etila;

$C_{ei}$  é a concentração em mg/ml de heptadecanoato de metila;

$V_{ei}$  é o volume em ml de heptadecanoato de metila;

$m$  é a massa em mg da amostra.

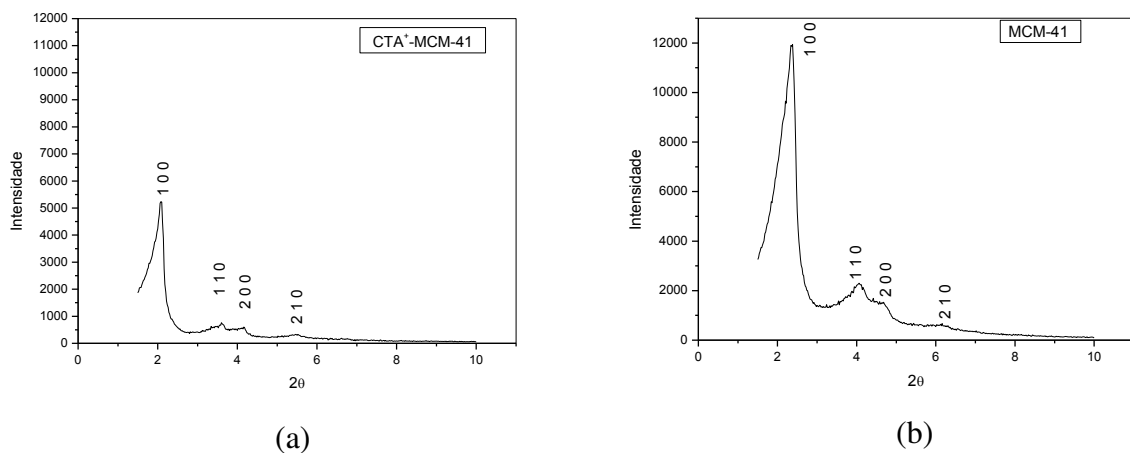
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DA PENEIRA MOLECULAR MCM-41

#### 4.1.1. Difractometria de raios X

Através da difratometria de raios X foi avaliada a característica estrutural da peneira molecular MCM-41. Na Figura 29 estão apresentados os difratogramas de raios X da MCM-41 sintetizada com a presença do direcionador estrutural CTA<sup>+</sup> e após sua remoção por ativação por calcinação.

Figura 29 - Difratomogramas de raios X da peneira molecular sintetizada (a) CTA<sup>+</sup>-MCM-41 e após calcinação (b) MCM-41



Fonte: A autora

A partir dos difratogramas apresentados pode-se perceber a presença dos picos característicos da MCM-41 o que confirma a sua obtenção. A peneira CTA<sup>+</sup>-MCM-41 apresentou quatro picos de reflexão, o pico principal de maior intensidade em 2θ igual a 2,09°, referente ao plano (1 0 0), e outros três picos de menor intensidade, mas com maior grau entre 2θ igual 3 e 6° referentes aos planos (1 1 0) (2 0 0) e (2 1 0).

O plano (1 0 0) refere-se a uma estrutura de simetria hexagonal P6mm aos tubos de sílica organizados na forma hexagonal com planos do tipo (h k 0). E a presença dos picos relativos aos planos (1 1 0) e (2 0 0) indica que o material está bem organizado e com um arranjo bem definido de mesoporos.

A estrutura hexagonal da peneira molecular foi mantida após o processo de remoção do direcionador estrutural por calcinação, uma vez que o material continuou a apresentar os quatro picos de reflexão característicos da MCM-41. Isto também comprova a estabilidade térmica da peneira ao ser submetida a um tratamento térmico. O pico referente ao plano (1 0 0) apareceu em  $2\theta$  igual a  $2,36^\circ$  e os picos referentes aos planos (1 1 0) (2 0 0) e (2 1 0) aparecerem entre  $2\theta$  igual a 4 e  $7^\circ$ . Com a calcinação percebe-se que houve um aumento na intensidade dos picos, um deslocamento para ângulos ligeiramente maiores e o alargamento do pico, que pode estar relacionado com um menor tamanho de mesoporo, devido ao rearranjo dos grupos silanois ou às paredes dos poros que estão mais espessas (GAYDHANKAR, *et al.* 2007).

A remoção do surfactante, que é um agente do suporte estrutural da peneira, causa um desequilíbrio na tensão superficial da parede interna do poro, que leva o sistema a contrair-se fisicamente. Logo, há uma reorganização dos íons  $\text{Si-O}^-$  e a condensação do grupo silanol ( $\text{Si-OH}$ ). Assim, há um aumento no ordenamento do sistema poroso, aumentando a intensidade dos picos, e uma contração do parâmetro de rede hexagonal, deslocando o ângulo dos picos para valores maiores (SOUSA, 2009).

Na Tabela 3 estão apresentados os valores da distância interplanar e do parâmetro de rede hexagonal das peneiras  $\text{CTA}^+\text{-MCM-41}$  e  $\text{MCM-41}$ , obtidos a partir dos difratogramas apresentados na Figura 29.

Tabela 3 - Resultados dos parâmetros cristalográficos da MCM-41 sintetizada e calcinada

Parâmetros	$\text{CTA}^+\text{-MCM-41}$	MCM-41
$2\theta$	2,09	2,36
$d_{100}$ (Å)	42,27	37,43
$a_H$ (Å)	48,81	43,22

Fonte: A autora

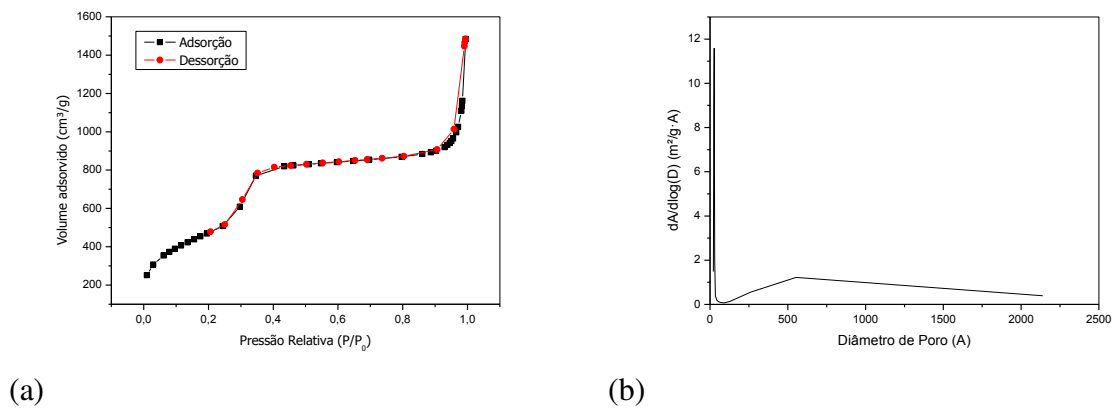
A peneira molecular sintetizada,  $\text{CTA}^+\text{-MCM-41}$ , apresentou maiores valores de distância interplanar e parâmetro do arranjo hexagonal, uma vez que o direcionador estrutural está presente em seus poros e causa uma expansão do arranjo mesoporoso. Já a MCM-41 calcinada apresentou menores valores para os parâmetros cristalográficos, e isso provavelmente deve-se à contração dos mesoporos, que faz reduzir as distâncias interplanares e conseqüentemente o parâmetro do arranjo hexagonal (FABIANO, 2010).



#### 4.1.2. Adsorção Física de $N_2$

A Figura 30 mostra a isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio e a distribuição do tamanho de poro da peneira molecular MCM-41.

Figura 30 - (a) Isotherma de adsorção de  $N_2$  da MCM-41 (b) Distribuição do diâmetro de poro da MCM-41



A isoterma da peneira molecular MCM-41 é uma isoterma do tipo IV de acordo com a classificação da IUPAC. A isoterma indicou um aumento linear do volume adsorvido a baixas pressões relativas ( $P/P_0 < 0,2$ ) devido à adsorção da monocamada na superfície dos microporos, seguida por um aumento acentuado na adsorção a uma pressão relativa de  $0,3 < P/P_0$  devido à adsorção nos mesoporos. À medida que a pressão relativa aumenta, a isoterma apresenta uma inflexão acentuada, característica da condensação capilar dentro dos mesoporos uniformes. Em altas pressões relativas  $0,9 < P/P_0$  há a adsorção nas multicamadas na superfície externa das partículas (ZHOU *et al.*, 2015).

A isoterma apresentou um loop de histerese do tipo H1 que é associado a poros cilíndricos e com alto grau de uniformidade de tamanho de poro (AHMED *et al.*, 2017). Tanto a isoterma do tipo IV como o loop de histerese de tipo H1 são característicos da peneira molecular mesoporosa MCM-41 (SING *et al.*, 1985; ROUQUEROL *et al.*, 1999). A MCM-41 apresentou uma distribuição de tamanho de poro bimodal, com o primeiro pico na faixa de mesoporos e o segundo pico na faixa dos macroporos.

As propriedades texturais da paneira molecular MCM-41, área de BET, área superficial, volume total de poros, de microporos e mesoporos e o diâmetro médio estão resumidas na Tabela 4.

Tabela 4-Propriedades texturais da MCM-41

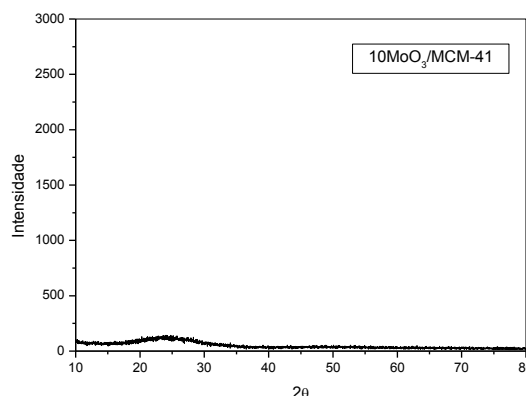
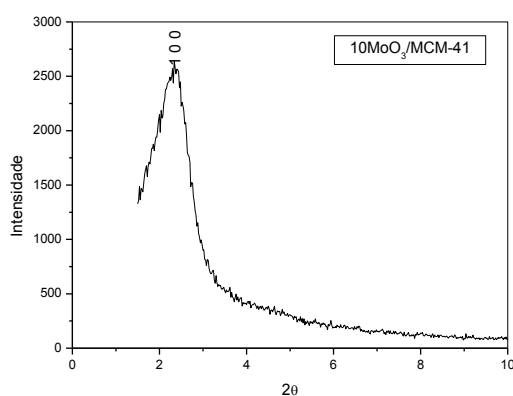
Material	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volume de microporos (cm <sup>3</sup> /g)	Volume de mesoporos (cm <sup>3</sup> /g)	Volume total de poros (cm <sup>3</sup> /g)	Diâmetro médio de poro (Å)
MCM-41	1729,95	1642,20	0,061172	2,177493	2,238665	51,76

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES DO TIPO MoO<sub>3</sub>/MCM-41

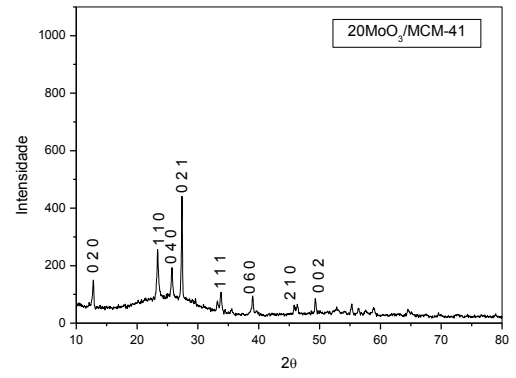
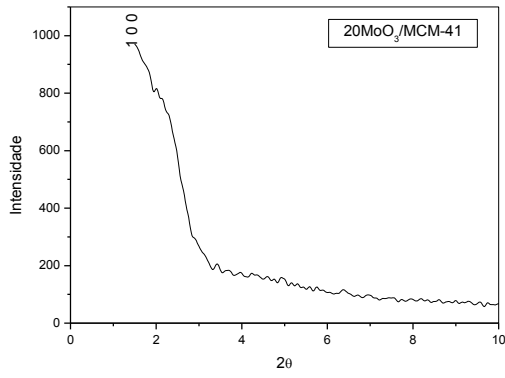
### 4.2.1 Difratometria de raios X

A Figura 31 apresenta os difratogramas de raios X dos catalisadores: 10MoO<sub>3</sub>/MCM-41, 20MoO<sub>3</sub>/MCM-41, 30MoO<sub>3</sub>/MCM-41, 40MoO<sub>3</sub>/MCM-41 e 45MoO<sub>3</sub>/MCM-41.

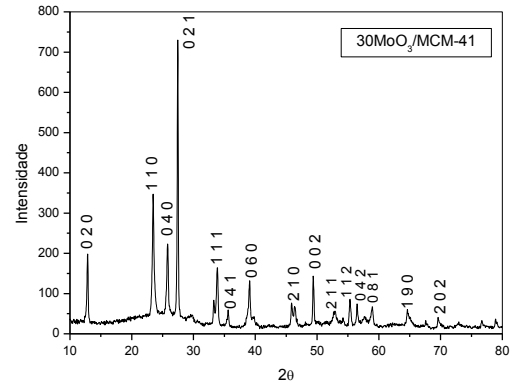
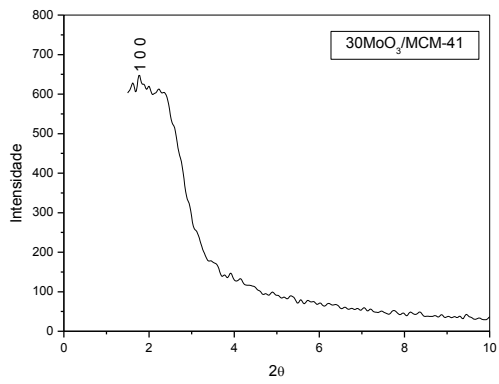
Figura 31 - Difratomogramas de raios X dos catalisadores: (a) 10MoO<sub>3</sub>/MCM-41, (b) 20MoO<sub>3</sub>/MCM-41, (c) 30MoO<sub>3</sub>/MCM-41, (d) 40MoO<sub>3</sub>/MCM-41 e (e) 45MoO<sub>3</sub>/MCM-41



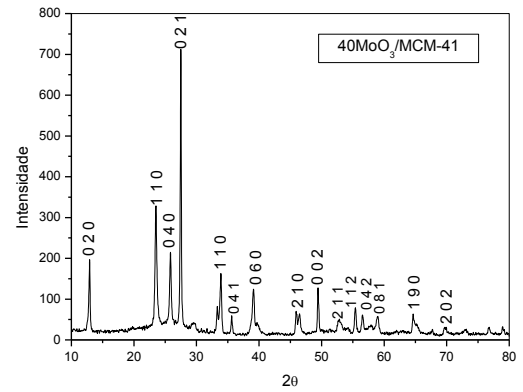
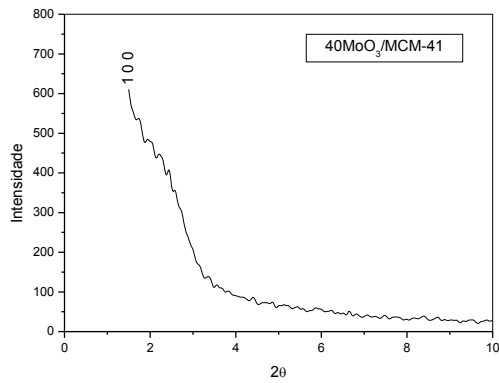
a)



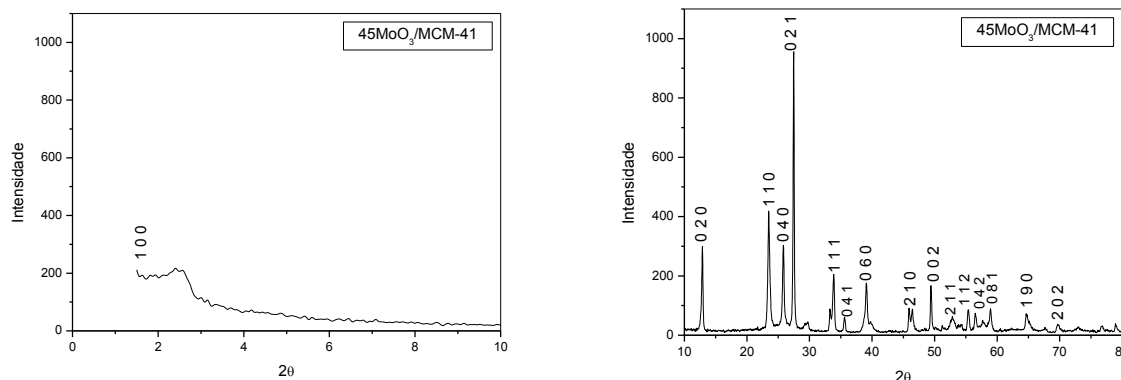
b)



c)



d)



e)

Fonte: A autora

A análise dos resultados dos difratogramas apresentados na Figura 30 mostra que o processo de incorporação do molibdênio na peneira molecular MCM-41, afetou a sua estrutura, uma vez que não foi possível detectar os picos referentes aos planos (1 1 0) (2 0 0) e (2 1 0) e o pico cujo plano de reflexão é o (1 0 0) apresentou uma baixa intensidade, com uma redução em relação a peneira de 77,82%, 91,87%, 94,58% e 94,89% para os catalisadores com 10%, 20%, 30% e 40% do trióxido de molibdênio incorporado a estrutura da MCM-41, respectivamente. Para o catalisador de 45% de MoO<sub>3</sub> o pico característico da MCM-41 referente ao plano (1 0 0) não foi detectado.

Shao *et al.* (2012) incorporaram o trióxido de molibdênio em diferentes percentuais na MCM-41 por dispersão física e impregnação via úmida. Os difratogramas dos catalisadores com MoO<sub>3</sub> incorporado por dispersão física apresentaram uma redução na intensidade do pico, cujo plano de reflexão é o (1 0 0) e os planos (1 1 0) e (2 0 0) e (2 1 0) desapareceram quando foi incorporado um percentual maior que 16,67% de molibdênio.

O catalisador com 10% de trióxido de molibdênio não apresentou nenhum pico de difração detectável do MoO<sub>3</sub>, apresentou apenas um halo amorfo, que pode ser atribuído à elevada dispersão do molibdênio no interior dos poros da peneira molecular (BAIL, 2013).

No entanto, os catalisadores com 20, 30, 40 e 45% de MoO<sub>3</sub> apresentaram os picos característicos do trióxido de molibdênio na fase ortorrômbica. Com o auxílio das cartas cristalográficas da biblioteca do JCPDS (*International Center for Diffraction Data*) por meio da carta de N°00-005-0508 foi possível identificar 15 picos referentes ao MoO<sub>3</sub>. A Tabela 5 apresenta os picos e seus referentes planos, do trióxido de molibdênio presente em cada catalisador.

Tabela 5 - Picos e planos dos catalisadores 10MoO<sub>3</sub>/MCM-41, 20MoO<sub>3</sub>/MCM-41, 30MoO<sub>3</sub>/MCM-41, 40MoO<sub>3</sub>/MCM-41 e 45MoO<sub>3</sub>/MCM-41.

20MoO <sub>3</sub> /MCM-41	30MoO <sub>3</sub> /MCM-41	40MoO <sub>3</sub> /MCM-41	45MoO <sub>3</sub> /MCM-41	
				2θ
				(h k l)
12,81	12,75	12,9	12,9	0 2 0
23,32	23,51	23,51	23,51	1 1 0
25,66	25,79	25,79	25,70	0 4 0
27,28	27,42	27,59	27,59	0 2 1
33,59	33,78	33,78	33,78	1 1 1
-	35,57	35,57	35,75	0 4 1
38,96	38,76	38,92	39,00	0 6 0
46,22	46,34	46,34	46,30	2 1 0
49,24	49,45	49,45	49,57	0 0 2
-	52,70	52,77	52,83	2 1 1
-	55,31	55,48	55,48	1 1 2
-	56,62	56,77	56,77	0 4 2
-	58,9	58,9	58,80	0 8 1
-	64,93	64,93	65	1 9 0
-	69,82	69,66	69,82	2 0 2

Fonte: A autora

Estão apresentados na Tabela 6, os valores da distância interplanar, do parâmetro de rede hexagonal e o tamanho do cristalito de todos os catalisadores, obtidos a partir dos difratogramas apresentados na Figura 31.

Tabela 6 - Resultados dos parâmetros cristalográficos dos catalisadores.

Catalisadores	2θ	d <sub>100</sub> (Å)	a <sub>H</sub> (Å)	Tamanho do cristalito (nm)
10MoO <sub>3</sub> /MCM-41	2,29	38,58	44,55	1,3
20MoO <sub>3</sub> /MCM-41	1,83	48,27	55,74	24,11
30MoO <sub>3</sub> /MCM-41	1,81	48,81	56,74	64,22
40MoO <sub>3</sub> /MCM-41	1,6	55,21	63,75	68,49
45MoO <sub>3</sub> /MCM-41	-	-	-	45,54

Fonte: A autora

De acordo com a Tabela 6, verificou-se o aumento das distâncias interplanares e do parâmetro de rede de todos os catalisadores, quando comparados com o suporte MCM-41. Segundo Selvaraj e Lee (2005) o aumento dos parâmetros d<sub>100</sub> e a<sub>0</sub> observados com o aumento

do percentual de metal, sugerem que o metal está incorporado na estrutura e relacionado com o comprimento da ligação do Mo-O- ( $\approx 1,94\text{\AA}$ ) com a superfície do suporte, serem maiores que a ligação Si-O- ( $\approx 1,62\text{\AA}$ ). No entanto, isto não pode ser considerado uma regra, uma vez que a MCM-41 possui uma estrutura amorfa onde tanto o comprimento da ligação como o ângulo pode mudar.

A alta resolução dos picos característicos do trióxido de molibdênio indica a formação de grandes cristais, dessa forma os elevados valores dos tamanhos de cristalito para os materiais com maiores percentuais de molibdênio corroboram com os difratogramas apresentados na Figura 30.

O tamanho do cristalito dos catalisadores aumentou à medida que um maior percentual de  $\text{MoO}_3$  foi incorporada na MCM-41, no entanto, o catalisador com 45% de trióxido de molibdênio apresentou uma redução no tamanho do seu cristalito, isto pode ser atribuído a quantidade do óxido de molibdênio, que causou uma saturação da estrutura e possivelmente dificultou também o processo de decomposição do sal precursor. Outro fator que pode ser considerado é que este material em seu processo de síntese atingiu o ponto de umidade incipiente antes da completa incorporação do molibdato de amônio, fazendo-se necessário uma etapa de secagem, para então incorporar o restante do precursor. Esta etapa pode ter ocasionado o arraste do precursor no processo de evaporação da água.

### 4.3. TESTE CATALÍTICO: REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

#### 4.3.1 Caracterização do óleo

Os catalisadores do tipo  $X\text{-MoO}_3/\text{MCM-41}$  foram testados na reação de transesterificação metílica do óleo de soja, à  $150^\circ\text{C}$ , durante 4h, com uma razão óleo:álcool de 1:20 e com uma porcentagem mássica de catalisador de 3%. Os óleos obtidos foram caracterizados através das análises de cromatografia gasosa, densidade, viscosidade e índice de acidez, a fim de verificar se os mesmos se encontravam dentro das especificações da resolução da ANP N° 51 de 25/11/2015 para o biodiesel puro (B100). Estão apresentados na Tabela 7 os dados de conversão em ésteres, que é o principal parâmetro para avaliação da atividade catalítica e o rendimento da reação.

Tabela 7 - Conversão em ésteres e rendimento dos óleos obtido na reação de transesterificação usando os catalisadores: MCM-41, 10MoO<sub>3</sub>/MCM-41, 20MoO<sub>3</sub>/MCM-41, 30MoO<sub>3</sub>/MCM-41, 40MoO<sub>3</sub>/MCM-41 e 45MoO<sub>3</sub>/MCM-41

<b>Catalisador</b>	<b>Conversão em Ésteres (%)</b>	<b>Rendimento</b>
10MoO <sub>3</sub> /MCM-41	100	80,0
20MoO <sub>3</sub> /MCM-41	100	82,0
30MoO <sub>3</sub> /MCM-41	96,5	82,5
40MoO <sub>3</sub> /MCM-41	95,6	80,5
45MoO <sub>3</sub> /MCM-41	94,7	75,8

Fonte: A autora

O teor de éster mínimo que o óleo deve apresentar para ser caracterizado como biodiesel (B100) é de 96,5%. De acordo com os dados apresentados na Tabela 7, os catalisadores com 10, 20 e 30% de trióxido de molibdênio conseguiram uma conversão dos triglicerídeos presentes no óleo de soja em ésteres de 100%, 100% e 96,5% respectivamente, atendendo ao limite mínimo proposto pela ANP. Os catalisadores com 40 e 45% de molibdênio apresentaram uma leve redução na conversão, o que pode ser atribuído à formação de um aglomerado de partículas, devido ao elevado percentual de molibdênio na estrutura, que impede a difusão das moléculas de triglicerídeos nos poros da MCM-41.

Em reações de craqueamento que englobam moléculas grandes, como triglicerídeos, a acessibilidade dessas moléculas aos poros do catalisador apresenta uma forte influência sobre o desempenho catalítico global da reação, podendo ocorrer limitações estereoquímicas e de difusão (BOTAS *et al.*, 2014).

Bail *et al.* (2013) realizou um estudo da esterificação de ácido oleico com etanol utilizando como catalisador sílica com molibdênio. Inicialmente os catalisadores testados continham 0,46%, 0,72% e 1,84% de molibdênio e a conversão mostrou-se diretamente proporcional ao aumento do teor do metal, sendo encontrados os valores de 67,2%, 74,3% e 95,6 respectivamente. No entanto, segundo os autores, no caso de catalisadores sólidos obtidos por dispersão de uma fase ativa numa matriz inerte, é necessário verificar o grau de comprometimento do sistema catalítico a partir do fenômeno da resistência a transferência de massa na superfície do catalisador sólido. Para isso os autores realizaram um teste proposto por Madon e Boudart, preparando novos catalisadores com diferentes concentrações (46,3, 24,0 e 6,12  $\mu\text{mol Mo / g}$  de catalisador) de espécies ativas, mas contendo o mesmo grau de dispersão na superfície da matriz. De acordo com o método, a inclinação da reta do gráfico da frequência de turnover (TOF) versus quantidade de sítios ativos disponíveis para a reação, pode ser associada ao grau da resistência à transferência de massa a qual os catalisadores

sólidos estão sujeitos. Se a inclinação é igual a 1, não há resistência à transferência de massa e, presumivelmente, quanto maior a quantidade de Mo presente na matriz maior será a conversão. Se a inclinação é próxima de 0,5, o sistema apresenta resistência à transferência de massa dentro das partículas, mas o impacto dessa resistência não é tão forte, e aumentando as concentrações de Mo no catalisador há uma maior atividade. Mas, se a inclinação é igual à zero existe resistência à transferência de massa entre as fases em ambiente externo às partículas. Os resultados da esterificação de ácido oleico com etanol na presença dos novos catalisadores exibiram uma clara correlação com a concentração de Mo na matriz de sílica, em que os valores de TOF aumentaram com o aumento da concentração de Mo na matriz, entretanto, este aumento não foi linear. A inclinação da curva foi de 0,49, indicando que o  $\text{MoO}_3$  depositado na superfície da matriz provavelmente impediu o acesso dos substratos aos locais ativos do Mo localizados no interior dos poros.

Silva (2011) incorporou 1, 3 e 5 % de  $\text{MoO}_3$  na peneira molecular MCM-41 e testou na reação de transesterificação etílica do óleo de algodão à 160 °C, por duas horas, com uma razão de óleo/álcool de 1:9 e utilizando 2 % de catalisador. A maior conversão em ésteres obtida foi de 53% ao utilizar o catalisador com 5 % de molibdênio. Silva (2007) também incorporou molibdênio à estrutura da MCM-41 e avaliou na reação de transesterificação metílica do óleo de soja, utilizando 40 g do óleo, 12g do álcool e 1,6g do catalisador à 200 °C por 1h. O catalisador com 5 % de molibdênio apresentou uma conversão em ésteres de 30,70 %. Através desses resultados, comprova-se a necessidade do aumento do teor de trióxido de molibdênio na peneira molecular para obter melhores resultados de conversão.

A Tabela 8 expõe os resultados referentes às caracterizações dos óleos por meio das análises de densidade, viscosidade e índice de acidez.

Tabela 8 - Resultados de viscosidade, densidade e índice de acidez dos óleos obtidos na reação de transesterificação usando os catalisadores 10 $\text{MoO}_3$ /MCM-41, 20 $\text{MoO}_3$ /MCM-41, 30 $\text{MoO}_3$ /MCM-41, 40 $\text{MoO}_3$ /MCM-41 e 45 $\text{MoO}_3$ /MCM-41.

Catalisador	Viscosidade à 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	Densidade à 20°C (Kg/m <sup>3</sup> )	Índice de Acidez (mg KOH/g)
10 $\text{MoO}_3$ /MCM-41	3,973	881,8	0,715
20 $\text{MoO}_3$ /MCM-41	3,753	881,3	0,717
30 $\text{MoO}_3$ /MCM-41	3,961	882,2	0,716
40 $\text{MoO}_3$ /MCM-41	3,981	882,4	0,718
45 $\text{MoO}_3$ /MCM-41	3,945	882,6	0,719

Fonte: A autora



A viscosidade é um dos principais fatores pelo qual se faz necessário a reação de transesterificação dos óleos vegetais. A viscosidade do óleo de soja é de 29,11 mm<sup>2</sup>/s, que está muito acima do estabelecido pela ANP que é de 3 à 6 mm<sup>2</sup>/s. Viscosidades muito altas causam problemas na bomba de injeção que não consegue fornecer combustível suficiente para encher a câmara de bombeamento. Combustíveis com alta viscosidade tendem a formar gotículas maiores na injeção, o que pode gerar uma combustão incompleta e a formação de fuligem e o aumento de emissões (RAO, 2011).

As viscosidades de todos os óleos obtidos ficaram dentro dos valores estabelecidos pela norma da ANP, e em relação ao óleo de soja houve uma redução de 86,35%, 87,10%, 86,39%, 86,32% e 86,44% para os catalisadores 10MoO<sub>3</sub>/MCM-41, 20MoO<sub>3</sub>/MCM-41, 30MoO<sub>3</sub>/MCM-41, 40MoO<sub>3</sub>/MCM-41 e 45MoO<sub>3</sub>/MCM-41, respectivamente.

A viscosidade do biodiesel está relacionada com a sua estrutura química, com as interações intermoleculares. A viscosidade aumenta com o comprimento da cadeia (número de átomos de carbono) e com o aumento do grau de saturação. Isto também é válido para o tipo de álcool que é utilizado, uma vez que a viscosidade dos ésteres etílicos é ligeiramente superior à dos ésteres metílicos. Fatores como configuração de ligação dupla também influenciam a viscosidade (configuração de dupla ligação cis proporciona uma viscosidade menor que a ligação trans), enquanto a posição de dupla ligação afeta menos a viscosidade (KNOTHE, 2005).

A densidade assim como a viscosidade é um parâmetro de fundamental importância para o sistema de injeção do motor. Com o aumento da densidade, o diâmetro das gotas do combustível irá aumentar. A inércia das gotas grandes é maior, por isso a penetração dessas gotas na câmara de combustão será bastante elevada, prejudicando a atomização. Além disso, combustíveis com altas densidades causam um aumento nas emissões de material particulado e NO<sub>x</sub> nos motores diesel (CANAKCI e SANLI, 2008).

Os óleos produzidos também apresentaram valores de densidade dentro das especificações da ANP, que é de 850 a 900 Kg/m<sup>3</sup>. Esses valores de densidade são um indicativo da ausência de álcool e de substâncias adulterantes, uma vez que tais fatores podem elevar a densidade do óleo.

No que se refere ao índice de acidez, os óleos produzidos apresentaram valores acima do limite máximo permitido pela ANP que é de 0,5 mg KOH/g. O índice de acidez é um indicativo do estado de conservação do combustível. E, além disso, tem ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor.

Todos os óleos apresentaram índice de acidez na faixa de 0,71 mg KOH/g, pode-se atribuir esse valores elevados a lixiviação do molibdênio para o óleo, uma vez que o mesmo apresenta características ácidas.

Sankaranarayanan *et al.* (2011), ao estudarem a transesterificação do óleo de girassol com o trióxido de molibdênio suportado em alumina, observaram que ao recuperar os catalisadores após cada ciclo de utilização a quantidade presente de molibdênio diminuía principalmente nos primeiros ciclos. Um catalisador inicialmente com 16% de molibdênio após o primeiro ciclo apresentou 14,9% e após o segundo ciclo 14,6%.

### 4.3.2 Contribuição homogênea do catalisador

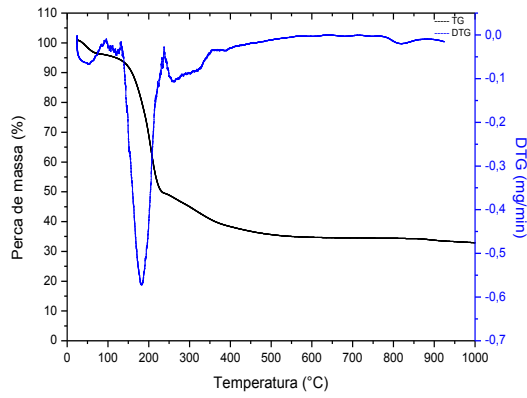
A fim de avaliar a contribuição do trióxido de molibdênio, que é fase ativa do catalisador, para que a reação ocorresse na fase homogênea devido a sua lixiviação para o meio reacional, foi realizado um teste que consiste em remover o catalisador após duas horas de reação, deixando apenas o óleo e o álcool reagindo até completar o tempo reacional de 4 horas.

O catalisador utilizado para este teste foi de 10% de trióxido de molibdênio incorporado à peneira molecular MCM-41. O óleo obtido com duas horas de reação apresentou uma conversão em ésteres de 92,2%. Após a remoção do catalisador e o término do tempo reacional a conversão em ésteres do óleo final obtido foi de 93,5%, havendo um aumento de apenas 1,4%. Logo, pode-se afirmar que havendo lixiviação do trióxido de molibdênio para o meio, esta não está contribuindo para que ocorra reação em fase homogênea, uma vez que o aumento do percentual de ésteres não foi significativo.

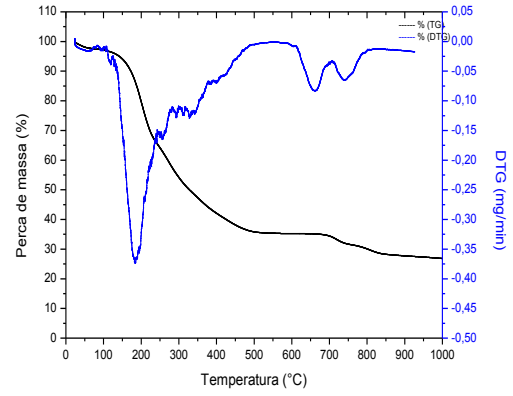
## 4.4 REGENERAÇÃO DOS CATALISADORES

A desativação de um catalisador significa a perda da sua atividade ou seletividade a algum produto. No caso dos catalisadores utilizados na reação de transesterificação, essa desativação ocorre devido ao acúmulo de glicerina, de óleo e de impurezas nos poros do catalisador, tornando-os inacessíveis, ou devido a lixiviação do metal que compõe o catalisador. A Figura 32 apresenta as curvas de TG e DTG dos catalisadores com 10% MoO<sub>3</sub>/MCM-41, 20% MoO<sub>3</sub>/MCM-41, 30% MoO<sub>3</sub>/MCM-41, 40% MoO<sub>3</sub>/MCM-41 e 45% MoO<sub>3</sub>/MCM-41 após sua utilização na reação de transesterificação metílica do óleo de soja a 150 °C durante 4h.

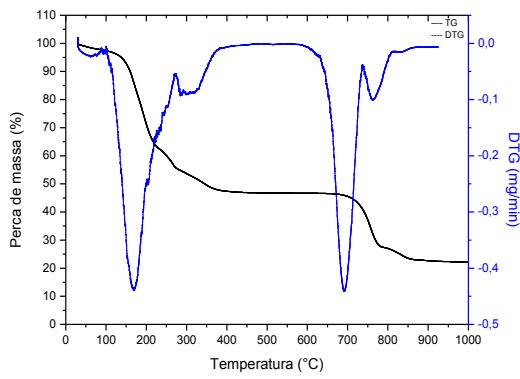
Figura 32-Curva de TG e DTG dos catalisadores a) 10MoO<sub>3</sub>/MCM-41, b) 20MoO<sub>3</sub>/MCM-41, c) 30MoO<sub>3</sub>/MCM-41, d) 40MoO<sub>3</sub>/MCM-41 e e) 45MoO<sub>3</sub>/MCM-41



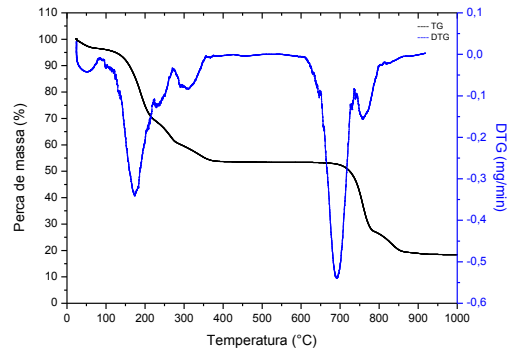
a)



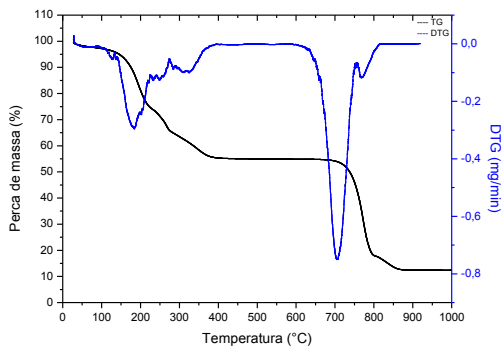
b)



c)



d)



e)

Observa-se nos termogramas um comportamento similar de decomposição térmica para os materiais, apresentando três eventos de perda de massa. O primeiro evento ocorre da temperatura ambiente até no máximo 140 °C, essa perda de massa refere-se à volatilização do metanol e evaporação da água. O segundo evento que ocorre da temperatura de no mínimo 98°C até no máximo 496 °C está relacionado com a degradação da glicerina acumulada nos poros do material. A decomposição da glicerina comercial ocorre praticamente na faixa de temperatura de 140 à 200 °C, no entanto a glicerina oriunda da produção do biodiesel apresenta elevada quantidade de ácidos graxos insaturados, que se decompõem em torno de 380 °C, o que aumenta a faixa de temperatura de decomposição da glicerina proveniente da produção do biodiesel (NASCIMENTO, 2014).

Ìtavo *et al.* (2017) avaliaram o processo de decomposição térmica da glicerina bruta, oriunda da produção de biodiesel, e da glicerina purificada. Os autores constataram que para a glicerina purificada sua decomposição ocorre quase completamente na temperatura de 250°C atingindo a combustão máxima em 290 °C. Já a glicerina bruta, atinge combustão máxima em 587,9 °C.

De acordo com Dou *et al.* (2009) a degradação térmica de impurezas presentes na glicerina oriunda da produção de biodiesel ocorre numa faixa de temperatura de 272,70 a 353,43 °C o que aumenta a temperatura de decomposição da glicerina bruta em relação a purificada.

O evento de degradação que ocorre na faixa de temperatura que varia entre 614 °C e 1000°C é referente à volatilização do óxido molibdênio. Tan *et al.* (2002) realizaram a análise termogravimétrica do heptamolíbdató de amônio e constataram que o óxido formado era estável até a temperatura de 796°C, perdendo massa drasticamente a partir desta temperatura. Oliveira (2013) também realizou a análise termogravimétrica do molíbdató de amônio e constatou que o trióxido de molibdênio é termicamente estável até próximo de 800 °C, acima desta temperatura é observada uma acentuada perda de massa, como consequência da volatilização do óxido.

A Tabela 9 apresenta os eventos que ocorrem em cada catalisador, respectivas faixas de temperatura em que acontecem, bem como o percentual de perda de massa.

Tabela 9- Faixa de temperatura e respectivas perdas de massa dos catalisadores com 10MoO<sub>3</sub>/MCM-41, 20MoO<sub>3</sub>/MCM-41, 30MoO<sub>3</sub>/MCM-41, 40MoO<sub>3</sub>/MCM-41 e 45MoO<sub>3</sub>/MCM-41

Catalisador	Evento	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)
10MoO <sub>3</sub> /MCM-41	I	23-140	6,65
	II	140-391	55,10
	III	772-1000	1,49
20MoO <sub>3</sub> /MCM-41	I	25-134	4,19
	II	134-496	59,77
	III	614-810	5,67
30MoO <sub>3</sub> /MCM-41	I	29-100	2,59
	II	100-397	49,88
	III	630-877	23,66
40MoO <sub>3</sub> /MCM-41	I	25-98	3,83
	II	98-371	42,12
	III	611-919	34,81
45MoO <sub>3</sub> /MCM-41	I	30-109	2,21
	II	109-395	41,39
	III	632-868	41,96

Fonte: A autora

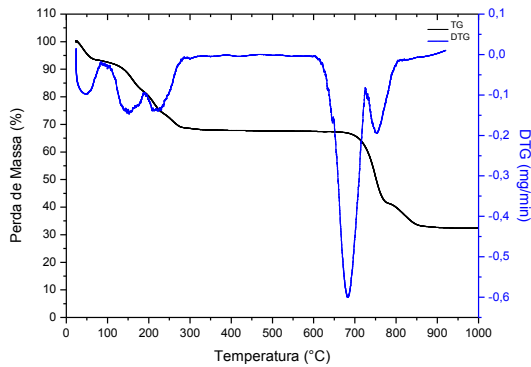
É possível perceber que os maiores percentuais de perda de massa da glicerina são para os materiais com 10 e 20% de molibdênio, que foram os catalisadores que alcançaram uma conversão completa dos triglicerídeos em ésteres e conseqüentemente de glicerina já que esta é um co-produto da reação de transesterificação. Para os catalisadores de 30, 40 e 45% de MoO<sub>3</sub>, o teor de ésteres dos óleos produzidos por eles diminuiu com o aumento do teor de molibdênio, logo a produção de glicerina é menor, corroborando com os resultados do percentual de decomposição da glicerina que também está diminuindo com o aumento do teor de molibdênio na estrutura da MCM-41.

E analisando à decomposição do molibdênio, percebe-se que o percentual de perda, conforme o esperado, aumentou com o aumento do percentual de trióxido de molibdênio incorporado na peneira molecular MCM-41.

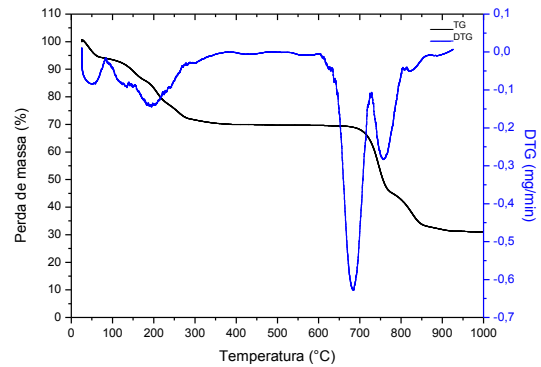
Para remover a glicerina presente nos catalisadores e reutilizá-los na reação de transesterificação os catalisadores passaram por um processo de lavagem com um solvente, o n-hexano. Inicialmente, realizou-se um estudo do tempo de lavagem para o catalisador com 30% de trióxido de molibdênio suportado na MCM-41. Foram realizadas cinco lavagens com diferentes tempos (1, 2, 3, 4 e 5 horas) para determinar o melhor tempo de lavagem com base

na remoção do percentual de glicerina. A Figura 33 apresenta os termogramas do catalisador  $30\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$  lavado nos diferentes tempos.

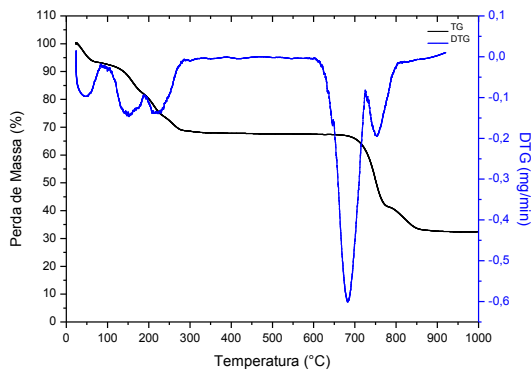
Figura 33-Curva de TG e DTG do catalisador  $30\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$  com a) 1h de lavagem, b) 2h de lavagem, c) 3h de lavagem, d) 4h de lavagem e e) 5h de lavagem.



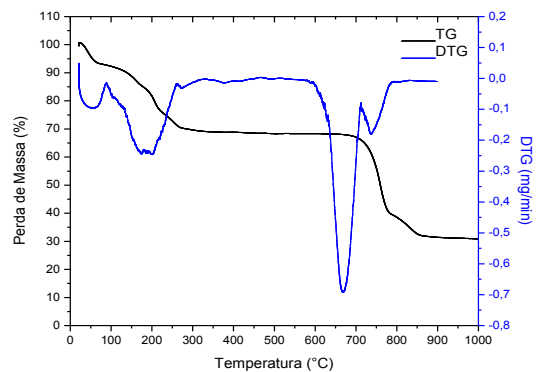
a) 1h de lavagem



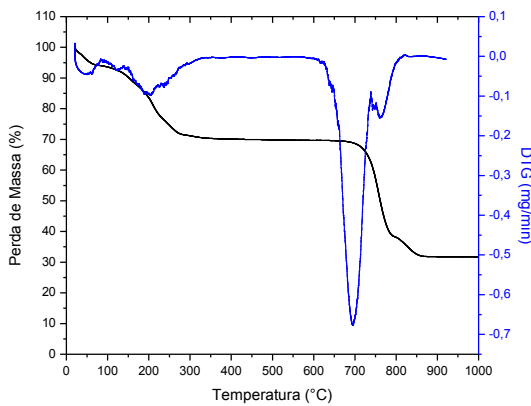
b) 2h de lavagem



c) 3h de lavagem



d) 4h de lavagem



e) 5h de lavagem

Através da análise dos termogramas apresentados na Figura 33, é possível perceber que os catalisadores após os diferentes tempos de lavagem apresentaram o mesmo perfil de comportamento do termograma do catalisador 30%MoO<sub>3</sub>/MCM-41 antes do processo de lavagem. As curvas de TG apresentam três eventos de perda de massa. O primeiro evento referente à evaporação da água e do n-hexano, o segundo evento que está relacionado à decomposição da glicerina e o terceiro que se refere à volatilização do óxido de molibdênio.

A Tabela 10 apresenta o percentual de perda de massa e a temperatura em que ela ocorre para cada tempo de lavagem.

Tabela 10-Faixa de temperatura e respectivas perdas de massa do catalisador com 30MoO<sub>3</sub>/MCM-41 lavado em diferentes intervalos de tempo.

Tempo (h)	Evento	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)
1	I	27-80	6,97
	II	80-299	24,73
	III	657-868	34,33
2	I	25-85	5,71
	II	85-340	25,5
	III	659-927	38,27
3	I	19-79	5,71
	II	79-329	22,85
	III	662-884	38,31
4	I	26-76	7,5
	II	76-310	23,88
	III	661-866	36,3
5	I	18-74	5,66
	II	108-279	21,65
	III	688-862	37,4

Fonte: A autora

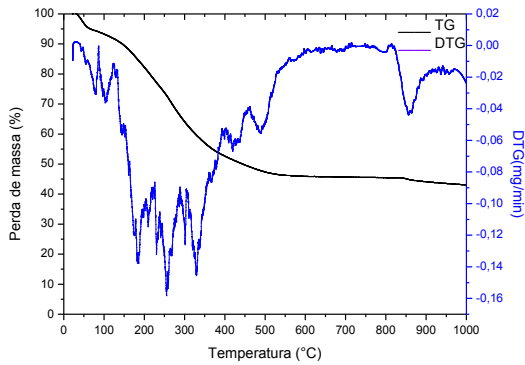
Com base na Tabela 10 pode-se afirmar que o catalisador que apresentou menor percentual de glicerina em sua estrutura foi o que passou por um tempo de lavagem de 5 horas (21,65%). O catalisador lavado por 3 horas apresentou 22,85% de glicerina, apenas 5,54% a mais que o catalisador lavado por 5 horas. Com relação ao trióxido de molibdênio, o catalisador que apresentou maior percentual deste óxido foi o de 3 horas de lavagem (37,4%).

Dessa forma, analisando o percentual de remoção de glicerina em relação ao tempo, constatou-se que o acréscimo do tempo de lavagem, de 3h para 5h, não apresentou um

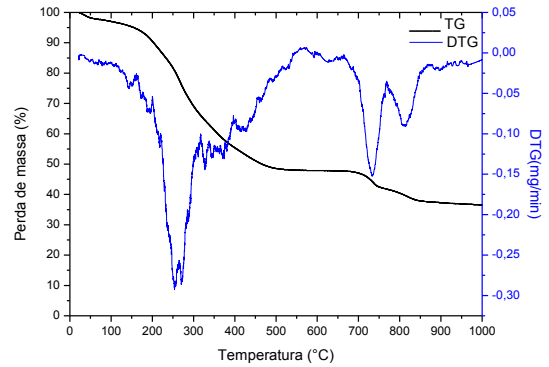
aumento significativo no percentual de remoção da glicerina, além de diminuir o percentual do trióxido de molibdênio, provavelmente devido a sua lixiviação ao ser exposto a um maior tempo de lavagem. Logo, o tempo estabelecido para a regeneração dos catalisadores foi de 3 horas de lavagem.

A Figura 34 apresenta as curvas de termogravimetria para os catalisadores 10% MoO<sub>3</sub>/MCM-41, 20% MoO<sub>3</sub>/MCM-41, 40% MoO<sub>3</sub>/MCM-41 e 45% MoO<sub>3</sub>/MCM-41 lavados por 3 horas com o n-hexano e a Tabela 11 apresenta o percentual de perda de massa e a temperatura em que ela ocorre para os catalisadores.

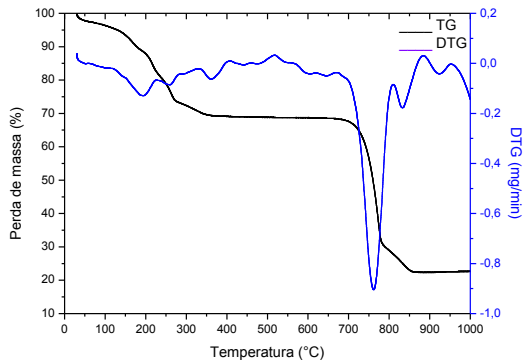
Figura 34 - Curva de TG e DTG dos catalisadores a) 10MoO<sub>3</sub>/MCM-41, b) 20MoO<sub>3</sub>/MCM-41, c) 40MoO<sub>3</sub>/MCM-41 e d) 45MoO<sub>3</sub>/MCM-41



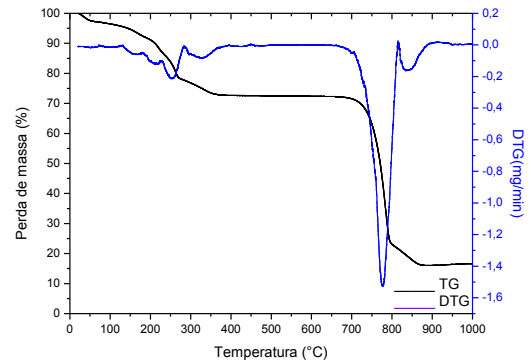
a)



b)



c)



d)



Tabela 11– Faixa de temperatura e respectivas perdas de massa dos catalisadores com 10MoO<sub>3</sub>/MCM-41, 20MoO<sub>3</sub>/MCM-41, 40MoO<sub>3</sub>/MCM-41 e 45MoO<sub>3</sub>/MCM-41

Catalisador	Evento	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)
10% MoO <sub>3</sub> /MCM-41	I	21-64	4,86
	II	64-526	48,81
	III	835-997	2,32
20% MoO <sub>3</sub> /MCM-41	I	24-90	2,60
	II	90-500	48,78
	III	676-907	10,42
40% MoO <sub>3</sub> /MCM-41	I	30-82	3,06
	II	82-363	27,45
	III	670-874	45,85
45% MoO <sub>3</sub> /MCM-41	I	22-68	2,91
	II	68-372	24,31
	III	674-887	56,13

Fonte: A autora

As curvas de termogravimetria dos catalisadores regenerados através do processo de lavagem com o n-hexano continuaram a apresentar o mesmo comportamento das curvas dos catalisadores antes da regeneração, com três eventos de perda de massa, referentes a água e n-hexano, glicerina e decomposição do trióxido de molibdênio.

O principal motivo da regeneração é a remoção da glicerina, que pode obstruir os poros dos catalisadores tornando inacessíveis os sítios ativos. Após a lavagem com n-hexano por três horas houve uma redução no percentual de glicerina de 11,42%, 18,38%, 34,83% e de 41,26% para os catalisadores de 10% MoO<sub>3</sub>/MCM-41, 20% MoO<sub>3</sub>/MCM-41, 40% MoO<sub>3</sub>/MCM-41 e 45% MoO<sub>3</sub>/MCM-41, respectivamente.

Os catalisadores com 10 e 20% de MoO<sub>3</sub> foram os que apresentaram menores percentuais de redução da glicerina, fato que pode ser atribuído ao tempo de lavagem ter sido insuficiente para estes catalisadores, uma vez que eles apresentaram os maiores percentuais de glicerina após sua utilização (55,10% e 59,77% respectivamente). Para todos os catalisadores, o processo de lavagem não foi capaz de remover toda a glicerina presente. Isso pode ser atribuído à limitação do solvente, tornando necessária a utilização conjunta de outros solventes ou de outros processos, como a calcinação, para que ocorra a completa remoção da glicerina da estrutura do catalisador.

#### 4.4.1 Reutilização dos catalisadores

Os catalisadores utilizados na reação de transesterificação foram reutilizados por mais dois ciclos nas condições originais em que foram testados. Em cada ciclo os catalisadores foram regenerados através do processo de lavagem com n-hexano para remoção da glicerina. Na Tabela 12 estão expostos os resultados de conversão em ésteres e rendimento para os óleos obtidos em cada ciclo de reuso dos catalisadores.

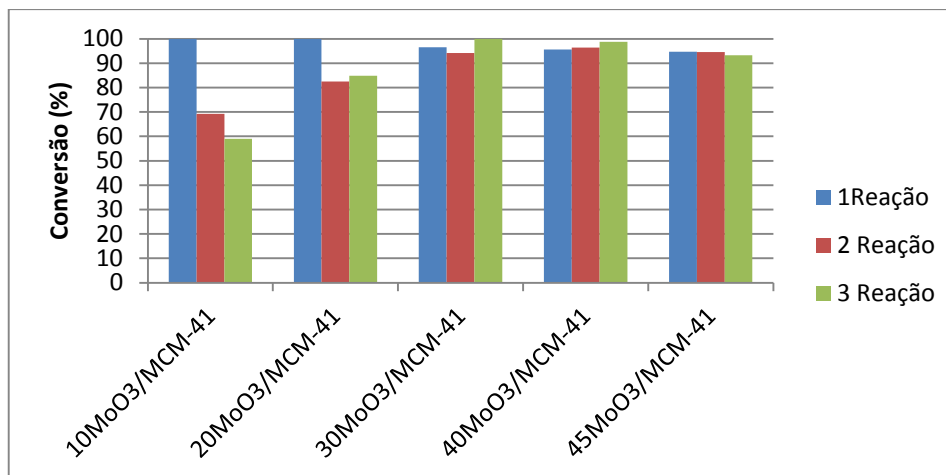
Tabela 12 - Conversão em ésteres e rendimento dos óleos obtidos na reação de transesterificação a partir do reuso dos catalisadores com 10MoO<sub>3</sub>/MCM-41, 20MoO<sub>3</sub>/MCM-41, 30MoO<sub>3</sub>/MCM-41, 40MoO<sub>3</sub>/MCM-41 e 45MoO<sub>3</sub>/MCM-41

Catalisador	Reuso	Conversão em Ésteres (%)	Rendimento
10MoO <sub>3</sub> /MCM-41	1°	69,3	57,618
	2°	59,0	36,92
20MoO <sub>3</sub> /MCM-41	1°	82,5	68,59
	2°	84,8	54,25
30MoO <sub>3</sub> /MCM-41	1°	94,2	78,32
	2°	100	63,65
40MoO <sub>3</sub> /MCM-41	1°	96,4	83,53
	2°	98,8	64,43
45MoO <sub>3</sub> /MCM-41	1°	94,6	73,60
	2°	93,2	78,14

Fonte: A autora

A partir da análise dos dados apresentados na Tabela 12, percebe-se que os catalisadores com 10 e 20% de molibdênio embora convertam em 100% os triglicerídeos em éster no seu primeiro uso, ao serem regenerados e reciclados apresentaram uma diminuição da conversão de ésteres de até 41% e 17%, respectivamente. A Figura 35 apresenta um gráfico com os resultados da conversão em ésteres da primeira reação e dos ciclos de reutilização de todos os catalisadores.

Figura 35 - Gráfico da conversão de ésteres da reação e dos ciclos de reutilização dos catalisadores.



Fonte: A autora

A diminuição da atividade catalítica destes catalisadores pode estar relacionada com o bloqueio dos sítios ativos pelo depósito de glicerina, uma vez que o processo de regeneração empregado não conseguiu remover toda a glicerina presente na estrutura do catalisador, bem como a lixiviação do molibdênio para o meio reacional, diminuindo a quantidade de sítios ativos dos catalisadores.

Já os catalisadores com 30, 40 e 45% de trióxido de molibdênio na estrutura da peneira molecular MCM-41 apresentaram uma boa estabilidade. Ao serem reutilizados os catalisadores de 30MoO<sub>3</sub>/MCM-41 e 40MoO<sub>3</sub>/MCM-41 conseguiram alcançar uma conversão de 100% e 98,8, respectivamente, no segundo reuso, atendendo as normas da ANP. E o catalisador de 45MoO<sub>3</sub>/MCM-41 apresentou uma redução da conversão em ésteres de apenas 1,58%.

A boa estabilidade catalítica dos catalisadores de 30, 40 e 45% de MoO<sub>3</sub> pode estar relacionada com o elevado percentual de trióxido de molibdênio nestes catalisadores, que favorece a sua reutilização, uma vez que, embora ocorra perda do óxido por lixiviação, a quantidade ainda presente na estrutura consegue obter elevadas conversões. Além disso, o processo de regeneração para estes catalisadores conseguiu remover uma maior quantidade de glicerina quando comparado com os catalisadores com 10 e 20% de MoO<sub>3</sub>.

A Tabela 13 expõe os resultados referentes às caracterizações dos óleos obtidos com a reutilização dos catalisadores, por meio das análises de densidade, viscosidade e índice de acidez.

Tabela 13 - Resultados de viscosidade, densidade e índice de acidez dos óleos obtidos na reação de transesterificação a partir do reuso dos catalisadores 10MoO<sub>3</sub>/MCM-41, 20MoO<sub>3</sub>/MCM-41, 30MoO<sub>3</sub>/MCM-41, 40MoO<sub>3</sub>/MCM-41 e 45MoO<sub>3</sub>/MCM-41.

Catalisador	Reuso	Viscosidade à 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	Densidade à 20°C (Kg/m <sup>3</sup> )	Índice de Acidez (mg KOH/g)
10MoO <sub>3</sub> /MCM-41	1°	6,6	898,4	0,71
	2°	9,26	904,7	0,71
20MoO <sub>3</sub> /MCM-41	1°	5,09	892,0	0,72
	2°	5,19	890,9	0,72
30MoO <sub>3</sub> /MCM-41	1°	4,06	882,9	0,72
	2°	4,54	886,2	0,72
40MoO <sub>3</sub> /MCM-41	1°	4,03	882,8	0,71
	2°	4,72	887,5	0,71
45MoO <sub>3</sub> /MCM-41	1°	3,99	882,3	0,71
	2°	4,21	883,9	0,72

Fonte: A autora

Todos os óleos obtidos com a reutilização dos catalisadores de 20, 30 40 e 45% de MoO<sub>3</sub> apresentaram a densidade e a viscosidade dentro dos limites permissíveis estabelecidos pela ANP. Já os óleos obtidos com o catalisador de 10MoO<sub>3</sub>/MCM-41, apenas o obtido com o 1° reuso apresentou um parâmetro dentro das normas da ANP, que foi a densidade.

Todos os óleos apresentaram o índice de acidez acima do limite máximo permissível (0,5 mg KOH/g). Estes resultados estão relacionados com a presença de ácidos graxos livres e a lixiviação do metal para o meio, uma vez que o molibdênio tem características ácidas.

## 5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi estudado o potencial catalítico do trióxido de molibdênio suportado na peneira molecular MCM-41, aplicado na reação de transesterificação metílica do óleo de soja, bem como as condições de regeneração deste catalisador e seu reprocessamento. Com base nos resultados obtidos acerca desse estudo pode-se concluir que:

- A partir dos difratogramas de raios X apresentados pode-se confirmar a formação da estrutura hexagonal da peneira molecular MCM-41, uma vez que a estrutura apresentou seus quatro picos característicos;
- Nos difratogramas de raios X dos catalisadores com maior percentual de trióxido de molibdênio (20 a 45%) foi possível identificar os picos referentes ao  $\text{MoO}_3$  ativo;
- Todos os óleos obtidos a partir da reação de transesterificação atenderam as especificações da resolução da ANP N° 51 de 25/11/2015 para as análises de densidade e viscosidade. Já para o índice de acidez, nenhum óleo ficou dentro do limite máximo permissível.
- Os catalisadores com menor percentual de trióxido de molibdênio (10 e 20%) converteram em 100% os triglicerídeos em ésteres.
- O melhor tempo de lavagem com n-hexano para regeneração dos catalisadores foi de 3 horas;
- Os catalisadores com maiores percentuais de trióxido de molibdênio (30, 40 e 45%) apresentaram boa estabilidade catalítica em dois ciclos de reuso.

## 6. REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP n° 45, de 25 de Agosto de 2014. Disponível em: <<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu>> Acesso em: 01/05/17.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP n° 51, de 25 de Novembro de 2015. Disponível em: <<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu>> Acesso em: 01/05/17.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Boletim eletrônico mensal do Biodisel Jan/2017**. Disponível em [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br). Acessado em 31 de Janeiro de 2017.

AHMED, S.; RAMLIB, A.; YUSUP, S.; FAROOQ, M. Adsorption behavior of tetraethylenepentamine-functionalized Si-MCM-41 for CO<sub>2</sub> adsorption. **Chemical Engineering Research and Design**, vol. 122 p. 33–42, 2017.

ANDRADE, J. R. de. Desenvolvimento de dispositivos electrocrômicos. 2015. 109f. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

ARANSIOLA, E. F.; OJUMU, T. V.; OYEKOLA, O. O.; MADZIMBAMUTO, T. F.; IKHU-OMOREGBE, D. I. O. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. **Biomass and Bioenergy**, vol. 61, p. 276 – 297, 2014.

ARAÚJO, J. A. de. Propriedade da sílica CTA-MCM-41 contendo meracrilatos e seu emprego na transesterificação de monoéster. 2013. 167f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

ABNT NBR - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT NBR 14.448: Óleos lubrificantes, produtos de petróleo e biodiesel — Determinação do número de acidez pelo método de titulação potenciométrico. Rio de Janeiro, p. 22, 2013.

AVHAD, M. R.; MARCHETTI, J. M. A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 50, p. 696-718, 2015.

BAIL, A. Utilização de sólidos contendo molibdênio na catálise heterogênea para a obtenção de ésteres metílicos e etílicos a partir da esterificação de ácidos graxos e transesterificação de óleos vegetais. 2012. 128 f. Tese (Doutorado) –Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

BAIL, A.; SANTOS, V. C. DOS; FREITAS, M. R. DE; RAMOS, L. P.; SCHREINER, W. H.; RICCI, G. P.; CIUFFI, K. J.; NAKAGAKI, S. Investigation of a molybdenum-containing silica catalyst synthesized by the sol–gel process in heterogeneous catalytic esterification reactions using methanol and ethanol. **Applied Catalysis B: Environmental**, vols. 130– 131, p. 314– 324, 2013.

BARTHOLOMEW, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis*, v. 212, p. 17, 2001.

BASKAR, G.; AISWARYA, R. Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 57, p. 496–504, 2016.

Benefícios Ambientais da Produção e do Uso do Biodiesel – 1ª Edição. Relatório apresentado a Câmara Setorial da Cadeia Produtiva de Oleaginosas e Biodiesel em outubro de 2013. Brasília, 2013.

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T-W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B. and SCHLENKER, J. L. Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, p. 10834-10840, 1992.

BERNAL, Y. P. Síntese e caracterização do material mesoporoso MCM-41 para o desenvolvimento de capacitores MOS. 2015. 146p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2015.

Biodiesel em foco. Brasília, edição n° 7, ano 7, novembro 2016, 44p.

BOON-ANUWATA, N.; KIATKITTIPONGB, W.; AIOUACHEC, F.; ASSABUMRUNGRATA, S. Process design of continuous biodiesel production by reactive distillation: Comparison between homogeneous and heterogeneous catalysts. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, vol. 92, p.33–44, 2015.

BORGES, M. E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 16, Issue 5, p. 2839–2849, 2012.

BOTAS, J. A.; SERRANO, D. P.; GARCÍA, A.; RAMOS, R. Catalytic conversion of rapeseed oil for the production of raw chemicals, fuels and carbon nanotubes over Ni-modified nanocrystalline and hierarchical ZSM-5. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 145, p. 205-215, 2014.

BRUNAUER, S., DEMING, L. S., DEMING, E., TELLER, E., J. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 62, p. 1723-1732, 1940.

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

CANAKCI, M.; SANLI, H. Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, vol. 35, p. 431-441, 2008.

CAO, P.; YANG, X.; TANG, C.; YANG, J.; YAO, J.; WANG, Y.; WANG, G. Molybdenum Trioxide Catalyst for Transesterification of Dimethyl Carbonate and Phenyl Acetate to Diphenyl Carbonate. **Chinese Journal of Catalysis**, vol. 30, p. 853-855, 2009.

CHE, M.; CLAUSE, O.; MARCILLY, CH. in: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), Handbook of Heterogeneous Catalysis, vol. 1, Wiley/VCH, New York/Weinheim, p. 191, 1997.

CHOI; J. S.; KIM, D. J.; CHANG, S. H.; AHN, W. S. Catalytic applications of MCM-41 with different pore sizes in selected liquid phase reactions. **Applied Catalysis A: General**, vol. 254, p. 225–237, 2003.

CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPUCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, vol. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.

CREPLIVE, M. R. Remoção de vanádio a partir de catalisadores termodinamicamente estáveis. 2008. 104f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

CRUZ, T. F. Efeito das condições de preparação da [CTA+]-MCM-41 na atividade de transesterificação. 2010. 90f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

CURBELO, F. D. da S. Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a Vermiculita expandida e hidrofobizada. 2002. 102f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002.

DEL VAL ALONSO, S. Síntesis y Caracterización Del Tamiz Molecular de Poro Grande VPI-5. Universidad Autónoma de Madrid - Facultad de Ciencias - Departamento de Química Inorgánica, Tesina, Madrid, España, 1995.

DEGHANI, S.; HAGHIGHI, M. Sono-sulfated zirconia nanocatalyst supported on MCM-41 for biodiesel production from sunflower oil: Influence of ultrasound irradiation power on catalytic properties and performance. **Ultrasonics Sonochemistry**, vol 35, p. 142–151, 2017.

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**, vol. 4, m. 6, p. 840-871. 2012.

DI SERIO, M.; COZZOLINO, M.; TESSER, R.; PATRONO, P.; PINZARI, F.; BONELLI, B.; SANTACESARIA, E. Vanadyl phosphate catalysts in biodiesel production. **Applied Catalysis A: General**, vol.320, p. 1-7, 2007.

DOU, B., DUPONT, V., WILLIAMS, P.T., CHEN, H., DING, Y. Thermogravimetric kinetics of crude glycerol. **Bioresour. Technol**, vol. 100, 2613–2620, 2009

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

EPA -ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions, Draft Technical Report, EPA420-P-02001,(2002).

FABIANO, D. P. Síntese e avaliação de sílica tipo M41S contendo cátions CTA em transesterificação catalítica. 2010, 128f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.



FELIZARDO, P. M. G. Produção de biodiesel a partir de óleos usados de fritura. Relatório de estágio, Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2003.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – taxa de conversão em Ésteres etílicos, caracterização físico química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, n.1, p. 19-23, 2005.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. Catálise heterogênea. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, p. 350, 1989.

FOGLER, H. S. Elementos de engenharia das reações químicas. 4ed. – Rio de Janeiro : LTC, 2009.

FORZATTI, P.; LIETTI, L. Catalyst deactivation. **Catalysis Today**, v. 52, p. 165, 1999.

G. LEOFANTI, M. PADOVAN, G. TOZZOLA, B. VENTURELLI. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, vol 41, p. 207-219, 1998.

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.

GAYDHANKAR, T. R.; SAMUEL, V.; JHA, R. K.; KUMAR, R.; JOSHI P. N. Room temperature synthesis of Si-MCM-41 using polymeric version of ethyl silicate as a source of sílica. **Materials Research Bulletin**, vol. 42, p. 1473–1484, 2007.

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

GRÜN, M; UNGER, K. K.; MATSUMOTO, A.; TSUTSUMI, K. Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials control of porosity and morphology and morphology. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 27, p. 207-216, 1999.

HELWANI, Z.; OTHMAN, M. R.; AZIZ, N.; FERNANDO, W. J. N.; KIM, J. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. **Fuel Processing Technology**, vol. 90, p. 1502–1514, 2009.

JIMÉNEZ-MORALES, I.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; MAIRELES-TORRES, P.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A. Calcined zirconium sulfate supported on MCM-41 silica as acid catalyst for ethanolysis of sunflower oil. *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 103, p. 91-98, 2011.

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry. Manual of Symbols and Terminology, *Pure Appl.chem.Soc., Chem.*, 31, p.578, 1978; S.I.

Ítavo, L. C. V.; Ítavo, C. C. B. F.; Petit, H. V.; Dias, A. M.; Santos, M. da C. dos; Souza, A. D. V. de; Goularte, S. R.; Leal, E. S.; Mello, J. A. T. de; Niwa, M. V. G.; Moraes, G. J. de; Kinetics of thermal decomposition processes and kinetics of degradation in rumen liquor of

glycerin derived from biodiesel production. **Industrial Crops & Products**, vol. 104, p.1–6, 2017.

KARNJANAKOM, S.; KONGPARAKUL, S.; CHAIYA, C.; REUBROYCHAROEN, P.; GUAN, G.; SAMART, C. Biodiesel production from Hevea brasiliensis oil using  $\text{SO}_3\text{H}$ -MCM-41 catalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 4, p. 47–55, 2016.

KHALIL, K. M. S. Cerium modified MCM-41 nanocomposite materials via a nonhydrothermal direct method at room temperature. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 315, p. 562-8, 2007.

KIHLBORG, L. Studies on Molybdenum Oxides. **Acta Chemica Scandinavica**, vol. 13, p. 954–962, 1959.

KITANO, T.; OKAZAKI, S.; SHISHIDO, T.; TERAMURA, K.; TANAKA, T. Brønsted acid generation of alumina-supported molybdenum oxide calcined at high temperatures: Characterization by acid-catalyzed reactions and spectroscopic methods. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 371, p. 21–28, 2013.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, vol. 86, p. 1059 – 1070, 2005.

KOH, M. Y., MOHD., GHAZI, T. I. A review of biodiesel production from *Jatropha curcas* L.oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 15, p. 2240–2251, 2011.

KUMAR, N.; MAKI-ARVELA, P.; HAJEK, J.; SALMI, T.; MURZIN, D.YU.; HEIKKILA, T.; LAINE, E.; LAUKKANEN, P.; VAYRYNEN, J. Physico-chemical and catalytic properties of Ru–MCM-41 mesoporous molecular sieve catalyst: influence of Ru modification methods. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 69, p. 173–179, 2004.

LANG, N.; DELICHERE, P.; TUEL, A. Post-synthesis introduction of transition metals in surfactant-containing MCM-41 materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 56, p. 203-217, 2002.

LEE, J.-S.; SAKA, S. Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies. *Bioresource Technology*, vol. 101, p. 7191–7200, 2010.

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

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

LI, Z.; CHENG, B.; SU, K.; GU, Y.; XI, P.; GUO, M. The synthesis of diphenyl carbonate from dimethyl carbonate and phenol over mesoporous  $\text{MoO}_3/\text{SiMCM-41}$ . **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol, 289, p. 100–105, 2008.

LI, Z.; GAO, L.; ZHENG, S. Investigation of the dispersion of  $\text{MoO}_3$  onto the support of mesoporous silica MCM-41. **Applied Catalysis A: General**, vol. 236, p. 163–171, 2002.

- LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Quim. Nova**, vol. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.
- LOPEZ, D. E.; GOODWIN JR, J.G.; BRUCE, D. A.; FURUTA, S. Esterification and transesterification using modified-zirconia catalysts. **Appl. Catalysis A: General** vol, 339, p. 76-83, 2008.
- LORA, E. S.; VENTURINI, O. J.; Biocombustíveis, v.1, Rio de Janeiro: Interciência, 2012.
- LOTERO E, LIU Y, LOPEZ D E, SUWANNAKARN K , BRUCE D A,GOODWIN J G. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol. 44, p. 5353 – 5563, 2005.
- LUO, H.; WEI, M.; WEI, K. A new metastable phase of crystallized  $\text{MoO}_3 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$  nanobelts. **Materials Chemistry and Physics**, vol. 113 p. 85–90, 2009.
- MARCHETTI, J. M. Biodiesel production technologies. 1st ed. New York: **Nova Science Publisher**, Inc.; 2010.
- MARCHETTI, J. M. Influence of economical variables on a supercritical biodiesel production process. **Energy Conversion and Management**, vol. 75, p. 658-663, 2013.
- MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 11, p. 1300-1311, 2007.
- MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. Peneiras moleculares mesoporosas - Selecionando as moléculas por seu tamanho. **Química Nova**. p. 25-34, Maio, 2001.
- MATTEI, L. Programa nacional para produção e uso do biodiesel no Brasil (PNPB): Trajetória, Situação Atual e desafios, Documentos Técnico-Científicos, vol. 41, v. 04, Outubro-Novembro, 2010.
- MELO, R. A. A.; GIOTTO, M. V.; ROCHA, J.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. MCM-41 Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesis and Characterization. **Materials Research**, v. 2, n. 3, p. 173-179, 1999.
- MENEZES, R. S. Biodiesel no Brasil: impulso tecnológico. Lavras: UFLA, v.1, 244p. 2016.
- MIAO, X.; WU, Q. Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil. **Bioresource Technology**, vol. 97, p. 841–846, 2006.
- 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.
- MORAIS, L. A. de. Avaliação da remoção de hidrocarbonetos aromáticos (BTEX) em águas utilizando materiais nanoestruturados do tipo Ti-MCM-41. 2012. 116f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. Análise térmica de materiais. São Paulo: iEditora, 2002. P. 300.

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**, vol. 25, Issue 1, p. 21–31, 2016.

NASCIMENTO, A. P.G.; GHESTI, G. F.; SALES, M. J. A.; LOPES, R. V. V. Tratamento da glicerina obtida da produção de biodiesel. In 21° CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Cuiabá, 2014.

NASCIMENTO, R. F. DO.; LIMA, A. C. A. DE.; VIDAL, C. B. et. al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

OLIVEIRA, N. A. de. Síntese e Caracterização de Catalisadores de Co-Mo e Ni-MO para hidrodesulfurização suportados em sílica mesoporosa ordenada(SBA-15 e FDU-1). 2013. 162f. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

ON, D. T.; DESPLANTIER-GISCARD, D.; DANUMAH, C.; KALIAGUINE, S. Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials. **Applied Catalysis A: General**, vol. 222, p. 299-357, 2001.

PADULA, A. D.; SANTOS, M. S.; FERREIRA, L.; BORENSTEIN, D. The emergence of the biodiesel industry in Brazil: Current figures and future prospects. **Energy Policy**, vol. 44, p. 395-405, 2012.

PARENTE, E. J. S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza: Tecbio, 2003. 66p.

PÉREZ-CISNEROSA, E. S.; MENA-ESPINOA, X.; RODRÍGUEZ-LÓPEZC, V.; SALES-CRUZB, M.; VIVEROS-GARCÍA, T.; LOBO-OEHMICHENA, R. An integrated reactive distillation process for biodiesel production. **Computers & Chemical Engineering**, vol. 91, p. 233–246, 2016.

PESCI, R. B. P. Síntese e caracterização de ligantes bioativos e seus complexos de molibdênio de interesse farmacológico e de índio e gálio como modelos para medicina nuclear. 2015. 170f. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

PIROUZMAND, M.; NIKZAD-KOJANAG, B.; SEYED-RASULZADE, S. K. Surfactant containing Ca/MCM-41 as a highly active, green and reusable catalyst for the transesterification of canola oil. **Catalysis Communications**, vol 69, p. 196–201, 2015.

PNPB - PROGRAMA NACIONAL DE PRODUÇÃO E USO DE BIODIESEL. Inclusão Social e Desenvolvimento Territorial. 2015. Disponível em:<[http://www.mda.gov.br/sitemda/sites/sitemda/files/user\\_arquivos\\_64/Biodiesel\\_Book\\_final\\_Low\\_Completo.pdf](http://www.mda.gov.br/sitemda/sites/sitemda/files/user_arquivos_64/Biodiesel_Book_final_Low_Completo.pdf)>

Acessado em: 01/05/2017

PRIETO, G. G. Requerimientos físico-químicos y estructurales em catalizadores avanzados para la conversión de gas de síntesis. 2010. 459f. Tese (Doutorado em Ciências Químicas) –

Departamento de Química. Instituto de Tecnología Química, Universidad Politécnica de Valencia, Valência, 2010.

RAMAN, N. K.; ANDERSON, M. T.; BRINKER, C. J.; Template-Based Approaches to the Preparation of Amorphous, Nanoporous Silicas. **Chemistry of Materials**, vol. 8, p. 1682-1701, 1996.

RAO, P. V. World Acad. Sci., Eng. Technol. 2011, 5, 629-642

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

REDA, S. Y. CARNEIRO, P. I. B. Óleos e gorduras: aplicações e implicações. Revista Analytica, n. 27, 2007.

ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J., SING, K. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. Academic Press, 1999.

SALAM, K. A.; VELASQUEZ-ORTA, S. B.; HARVEY, A. P. A sustainable integrated in situ transesterification of microalgae for biodiesel production and associated co-product-a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 65, p. 1179–1198, 2016.

SANAEISHOAR, H.; SABBAGHAN, M. FOUAD MOHAVE. Synthesis and characterization of micro-mesoporous MCM-41 using various ionic liquids as co-templates. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 217, p. 219-224, 2015.

SANKARANARAYANANA, T. M.; PANDURANGANA, A.; BANUB, M.; SIVASANKERB, S. Transesterification of sunflower oil over MoO<sub>3</sub> supported on alumina. **Applied Catalysis A: General**, vols. 409– 410, p. 239– 247, 2011.

SANTOS, D. O. Avaliação da versatilidade do MCM-41 funcionalizado. 2012. 145f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão, 2012.

SCHMAL, M. Catálise Heterogênea. Synergia Editora. p. 181-316, 2011.

SCHÜTH, F. Surface Properties and Catalytic Performance of Novel Mesostructured Oxides. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. v. 99, p. 1306-1315, 1995.

SCHWAB, A. W., *et al.* Catalytic conversion of used oil to hydrocarbon fuels in a fractionating pyrolysis reactor. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 65, p. 1781, 1987.

SCHWANKE, A.; SANTOS, A. dos.; SANTOS, A. G.; BIESEKI, L.; SOUSA, L. D.; CAMPOS, P.; PERGHER, S. Materiais Mesoporosos: um caminho acessível. Natal, RN : EDUFRN, p. 181, 206.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K., Separation Process Principles, 3rd Ed. John Wiley Andamp; Sons, New York, 2011.

SELVARAJ, M.; LEE, T. G. A novel route to produce phthalic anhydride by oxidation of o-xylene with air over mesoporous V-Mo-MCM-41 molecular sieves. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 85, p.39-51; 2005.

SHAHA, M.; POUDEL, J.; KWAK, H.; OHD, S. C. Kinetic analysis of transesterification of waste pig fat in supercritical alcohols. **Process Safety and Environmental Protection** v. 98, p. 239–244, 2015.

SHAO, X.; ZHANG, X.; YU, W.; WU, Y.; QINA, Y.; SUN, Z.; SONG, L. Effects of surface acidities of MCM-41 modified with MoO<sub>3</sub> on adsorptive desulfurization of gasoline. **Applied Surface Science**, vol. 263, p. 1–7, 2012.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. **Fuel**, vol. 87, p. 2355–73, 2008.

SHU, Q.; ZHANG, Q.; XU, G.; WANG, J. Preparation of biodiesel using s-MWCNT catalysts and the coupling of reaction and separation. **Food and Bioprocess Technology**, vol. 87, p. 164-170, 2009.

SILVA, A. A. Atividade catalítica em sistemas homogêneos e heterogêneos na produção do biodiesel utilizando a reação de transesterificação a partir do óleo de soja. 2007. 98p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2007.

SILVA, A. S. Avaliação de catalisadores de NiO e MoO<sub>3</sub>, suportados em MCM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão. 2011. 142p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2011.

SILVA, C. F. Influência do tempo e da temperatura de síntese no crescimento direcional do MoO<sub>3</sub>. 2014. 76 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2014.

SILVEIRA, J. V. da. Propriedades vibracionais de nanotubos e nanobastões de Óxido de molibdênio. 2010. 85f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

SING, K. S.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEIROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems: with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**. vol. 57, n.4, p.603-619, 1985.

SOUSA, B.V. Desenvolvimento de catalisadores (Co/MCM-41) destinados a reação de Fischer-Tropsch. 2009. 164f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2009.

SOUSA, C. L. S. Novas possibilidades para determinação do teor de biodiesel em óleo diesel para aplicação em distribuidoras de combustíveis. 76f. 2015. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2015.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. Parâmetros físico-químicos para os processos de produção de biodiesel. Brasília, DF: CNPq 2015.

SUNU, S. S., PRABHU, E., JAYARAMAN, V., GNANASEKAR, K. I., & GNANASEKARAN, T. Electrical conductivity and gas sensing properties of MoO<sub>3</sub>. *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 101, p. 161-174, 2004.

SUWANNAKARN, K.; LOTERO, E.; GOODWIN JR, J.G.; LU, C. Stability of sulfated zirconia and the nature of the catalytically active species in the transesterification of triglycerides. *Catalysis*, vol 255, p. 279-86, 2008.

TÁVORA, F. L. Biodiesel e Proposta de um Novo Marco Regulatório: Obstáculos e Desafios. Textos para Discussão 116. Senado Federal. Brasília. 2012. Disponível em: [http://www.senado.gov.br/senado/conleg/textos\\_discussao/TD116-FernandoLagaresTavora.pdf](http://www.senado.gov.br/senado/conleg/textos_discussao/TD116-FernandoLagaresTavora.pdf). Acesso em: 11 nov. de 2012.

VAN BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M.; JACOBS, P. A.; JANSEN, J. C. Introduction to Zeolite Science and Practice, second ed., Elsevier, vol. 137, 2001.

VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; BECK, J. S.; MCCULLEN, S. B.; KRESGE, C. T. In: H. G. Karge, J. Weitkamp Ed. *Molecular Sieves: Science and Technology*, Springer, New York, 1998.

WOJCIECHOWSKA, M. *et al.* Structure and catalytic activity of double oxide system: Cu–Cr–O supported on MgF<sub>2</sub>. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 141, n. 5, p. 155-170, 1999.

YU, W.; ZHU, J.; QI, L.; SUN, C.; GAO, F.; DONG, L.; CHEN, Y. Surface structure and catalytic properties of MoO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> and CuO/MoO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 364, p. 435–442, 2011.

ZHANG, F.; YU, X.; MA, F.; YANG, X.; HU, J.; DENG, Z.; WANG, G. Transesterification of dimethyl oxalate with phenol over a MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst prepared by thermal spreading. *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 35, p. 1043–1053, 2014.

ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, vol. 279, p. 548-553, 1998.

ZHOU, C.; GAO, Q.; LUO, W.; ZHOU, Q.; WANG, H.; YAN, C.; DUAN, P. Preparation, characterization and adsorption evaluation of spherical mesoporous Al-MCM-41 from coal fly ash. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol 52, p. 147-157, 2015.

ZIOLEK, M.; NOWAK, I.; LAVALLEY, J. C. Acidity study of Nb-containing MCM-41 mesoporous materials. Comparison with that of Al-MCM-41. *Catalysis Letters*, vol. 45, p. 259-265, 1997.