

Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



**REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO O
CATALISADOR CTA^+ -MCM-41 PARA A PRODUÇÃO DO BIODIESEL**

ALYSON SILVESTRE SANTIAGO

Campina Grande
2014

ALYSON SILVESTRE SANTIAGO

**REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO
OCATALISADOR CTA⁺-MCM-41 PARA A PRODUÇÃO DO BIODIESEL**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Desenvolvimento de Processos Químicos.

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

Campina Grande

2014

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S235r

Santiago, Alyson Silvestre.

Reação de transesterificação do óleo de soja utilizando o catalisador CTA⁺-MCM-41 para a produção do biodiesel / Alyson Silvestre Santiago.– Campina Grande, 2017.

57 f. il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.

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

Referências.

1. Biodiesel. 2. Transesterificação. 3. CTA⁺-MCM-41. I. Sousa, Bianca Viana de. II. Título.

CDU 662.756.3(043)



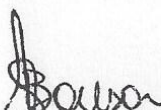
UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PARECER FINAL DO JULGAMENTO DA DISSERTAÇÃO
DO ALUNO ALYSON SILVESTRE SANTIAGO**

TÍTULO: Reação de Transesterificação do Óleo de Soja Utilizando os Catalisadores CTA^+ -MCM-41 e MgO-CTA^+ MCM-41 para a Produção do Biodiesel


COMISSÃO EXAMINADORA

CONCEITO


Prof.^a Bianca Viana de Souza (Doutora)

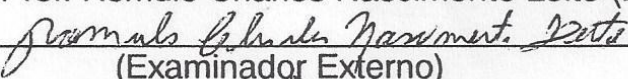
(Orientadora)

APROVADO


Prof. Antonio Tavernard Pereira Neto (Doutor)

(Examinador Externo)

APROVADO

Prof. Romulo Charles Nascimento Leite (Doutor)

(Examinador Externo)

APROVADO



Maricé Pereira da Silva
Secretária FPGEQ
Mat. SIAPE 03364291

Campina Grande, 18 de dezembro 2014

“A persistência é o caminho do êxito”
(Charles Chaplin).

DEDICATÓRIA

À minha família, que amo tanto.

AGRADECIMENTOS

Ao senhor Deus, pela graça concedida de concluir esta Pós-graduação, pois sempre me deu força, equilíbrio e sabedoria.

À minha mãe, Rivaneide Silvestre Arruda de Araújo, que compreendeu os momentos nos quais estive ausente e nunca mediu forças quando mais precisei do seu auxílio.

Aos meus avós, José Gonzaga da Silva e Doralice, pelos exemplos de vida, carinho e incentivo.

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Bianca Viana, pelo grande incentivo, dedicação, oportunidade e paciência.

À banca examinadora, Antônio Tavernard Pereira e Rômulo Charles Nascimento Leite, pela valiosa avaliação.

Ao meu Padrasto, Geovane de Araújo de Andrade, pelo apoio, incentivo e compreendeu os momentos nos quais estive ausente e nunca mediu forças quando mais precisei do seu auxílio.

Aos meus irmãos, Anderson Silvestre e Lorena Silvestre, por todo amor, carinho e compreensão dos momentos ausentes.

A Fabiana Moraes e ao seu esposo Edmilson Moraes, pelas palavras de incentivo e admiração.

Ao meu amigo Dr. Neirivaldo Cavalcante, pelas palavras de incentivo e admiração.

À minha esposa, Daniela Rodrigues, por ter sido uma companheira de todos os momentos. Minha gratidão!

Aos colegas, André Miranda, Carlos Eduardo Pereira, Claudia Dourado, Deivid Figueiroa, Valdete Campos Silva, Wanessa Karla Gomes e Germano Elias Gomes, por terem compartilhado seus conhecimentos e sempre estarem à disposição para ajudar.

A todos os professores e colegas de Universidade Federal de Campina Grande, que compartilharam com amor os seus conhecimentos durante esta jornada.

RESUMO

REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO O CATALISADOR CTA⁺-MCM-41 PARA A PRODUÇÃO DO BIODIESEL

A produção de biocombustíveis no Brasil tem atingido patamares elevados, levando o país a ganhar destaque em nível mundial, no que se refere à produção e desenvolvimento de energias renováveis, incluindo definitivamente os biocombustíveis na matriz energética do país. Este trabalho tem como objetivo avaliar a peneira molecular CTA⁺-MCM-41 na reação de transesterificação do óleo de soja através da rota metálica, utilizando catálise heterogênea para produzir o biodiesel, além de avaliar a dispersão do óxido de magnésio na superfície deste catalisador. A peneira molecular CTA⁺-MCM-41 é obtida por um processo térmico a 60 °C por 24h utilizando o brometo de cetiltrimetilamônio, o hidróxido de tetrametilamônio, etanol e água deionizada. Para a síntese do gel que deu origem à peneira molecular, foi utilizada a seguinte composição molar: 1TEOS:0,3 CTABr:11NH₃:144H₂O:40E₇OH. O biodiesel foi obtido a partir da reação de transesterificação do óleo de soja por rota metálica, cujas condições de operação seguiram um planejamento experimental 2² com três repetições no ponto central, onde os fatores estudados foram os efeitos das variáveis temperatura e tempo de reação. Para a caracterização dos materiais obtidos, utilizou-se uma combinação de técnicas de Difração de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura. Através do DRX pode-se observar a presença dos picos característicos da peneira molecular antes e após os processos de impregnação do metal e sua respectiva calcinação, que comprovaram o não ordenamento do material a longas distâncias no eixo dos canais mesoporos analisados. Na reação de transesterificação sem a presença do catalisador, obteve-se conversões máximas de 84,1%, tendo sua performance melhorada na presença do CTA⁺-MCM-41 chegando a conversões próximas a 100%. Diante dos resultados obtidos concluiu-se que os catalisadores sintetizados têm grande potencial na produção de biodiesel.

Palavras-chave: Biodiesel; transesterificação; CTA⁺-MCM-41.

ABSTRACT

REACTION OF SOYBEAN OIL TRANSESTERIFICATION USING THE CTA⁺ - MCM-41 CATALYST FOR THE PRODUCTION OF BIODIESEL

The production of biofuels in Brazil aims to increase the productivity and development of renewable energy, including biofuels in the country's energy matrix. This work aims to evaluate the molecular sieve CTA⁺-MCM-41 in the transesterification reaction of soybean oil through the methyl route by using heterogeneous catalysis to produce biodiesel and also to evaluate the dispersion of magnesium oxide on the surface of this catalyst. The molecular sieve CTA⁺-MCM-41 is obtained by a thermal process at 60 °C for 24 hours, using cetyltrimethylammonium bromide, tetramethylammonium hydroxide, ethanol and deionized water. For synthesizing the gel which results in the molecular sieve, the following molar composition was used: 1TEOS:0.3CTABr:11NH₃:144H₂O:40E_TOH. Biodiesel has been obtained by the transesterification reaction of soybean oil through the methyl route, whose operating conditions followed a 2² experimental design with three replicates in the center point, where the investigated factors were the effects of temperature and reaction time variables. For characterization of the obtained materials, a combination of X-Ray Diffraction and Scanning Electron Microscopy techniques was used. Through the XRD, it is possible to observe the presence of the characteristic peaks of the molecular sieve before and after the processes of impregnation of the metal and its respective calcination, which prove the non-ordering of the material at long distances in the axis of the analyzed mesoporous channels. At the absence of the catalyst, the conversions were up to 84.1%, with a performance increasing at the presence of the CTA⁺-MCM-41, reaching values close to 100%. Based on the results obtained it was concluded that the synthesized catalysts have a great potential for use in the production of biodiesel.

Keywords: Biodiesel; transesterification; CTA⁺-MCM-41.

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVO GERAL	3
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 EVOLUÇÃO DAS QUESTÕES AMBIENTAIS.....	4
2.2 BIODIESEL	7
2.3 TÉCNICAS DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL.....	8
2.3.1 Reação de transesterificação.....	9
2.3.2 Esterificação.....	11
2.3.3 Craqueamento térmico (pirólise).....	12
2.4 CATÁLISE	12
2.4.1 Catálise homogênea e heterogênea.....	14
2.5 PENEIRAS MOLECULARES.....	15
2.6 PENEIRA MOLECULAR MCM-41	19
2.7 PESQUISAS UTILIZANDO A MCM-41 NA PRODUÇÃO DO BIODIESEL SEM METAIS E COM METAIS.....	22
2.8 INCORPORAÇÃO DO METAL AO SUPORTE	24
2.8.1 Óxidos de magnésio	26
3. METODOLOGIA.....	27
3.1 REAGENTES	27

3.2 SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR CTA ⁺ -MCM-41 SEM O ETANOL	27
3.3 SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR CTA ⁺ -MCM-41 COM O ETANOL.....	Erro!
Indicador não definido.	
3.4 INCORPORAÇÃO DO Mg ²⁺ POR IMPREGNAÇÃO UMIDA.....	29
3.5 PROCESSO DE CALCINAÇÃO	30
3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR.....	31
3.6.1 Difratomia de Raios-X.....	31
3.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	32
3.7 AVALIAÇÃO CATALÍTICA: REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	Erro!
Indicador não definido.	
3.7.1 Planejamento Experimental	32
3.7.2 Reação de Transesterificação	34
3.7.3 Cromatografia Gasosa	35
3.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS – X (DRX).....	38
4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	39
4.3 AVALIAÇÃO CATALÍTICA – REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	40
5. CONCLUSÃO.....	45
6. REFERÊNCIA	46

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Lei de Bragg.....	31
Equação 2 – Coeficiente de determinação.....	36
Equação 3 – Porcentagem máxima de variação.....	37
Equação 4 – Planejamento fatorial.....	37
Equação 5 – Modelo obtido a partir da ANOVA e do gráfico de probabilidade.....	44

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação química de transesterificação.....	9
Figura 2 - Mecanismo de reação catalisada por base.....	10
Figura 3 - Produção do biodiesel através da esterificação.....	12
Figura 4 - Neutralização de carga negativa na estrutura da zeolita por carga decompensação.....	17
Figura 5 - Família M41S.....	18
Figura 6 - mecanismos de formação da família M41S.....	19
Figura 7 - Mecanismo de formação da MCM-41: (1) Cristal líquido inicial e (2) anion de silicato inicial.....	20
Figura 8 -Representação estrutural do catalisador Mg-Al-MCM-41.....	21
Figura 9 - Interações entre o dióxido de carbono e óxido de magnésio.....	26
Figura 10 - Fluxograma das etapas da síntese a peneira molecular CTA ⁺ -MCM-41.....	28
Figura 11 - Processo de impregnação por via úmida dos metais de magnésio na MCM-41.....	29
Figura 12 - Fluxograma do processo de calcinação em duas etapas.....	30
Figura 13 - Reator para produção de biodiesel.....	34
Figura 14 –Difração de raios X da CTA ⁺ -MCM-41.....	38
Figura 15 – Micrografia eletrônica de varredura da peneira molecular MCM-41.....	39
Figura 16 - Micrografia eletrônica de varredura do catalisador MgO-CTA ⁺ -MCM-41.....	40
Figura 17 - Conversão do óleo de soja em biodiesel utilizando o catalisador CTA ⁺ MCM-41.....	41
Figura 18 - Gráfico de Pareto para a Conversão.....	Erro! Indicador não definido.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação das peneiras moleculares quanto aos seus poros.....	16
Tabela 2 - Matriz: Sinais e fatores do experimento	33
Tabela 3 - Condições de operação da reação de transesterificação metílica.....	34
Tabela 4 - Análise de variância (ANOVA) para 2 fatores	36
Tabela 5 - Resultados de parâmetros cristalográficos	38
Tabela 6 - Resultados de conversão da reação de transesterificação na ausência e na presença de catalisador.....	40
Tabela 7 - Análise de variância (ANOVA) para Conversão.....	42

LISTA DE SIGLAS

- ASTM - American Society for Testing and Materials
- DRX - Difração de Raios-X
- IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry
- LCT - Mecanismo Direcionamento via Cristal Líquido
- MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

1. INTRODUÇÃO

A oferta de combustíveis fósseis é limitada enquanto que a procura de energia continua crescente e o enorme consumo de petróleo nas últimas décadas para a obtenção de subprodutos como: polímeros, combustíveis e piche para asfalto vêm ocasionando a diminuição das reservas, já que o petróleo é proveniente de uma fonte não renovável, poluidora que é capaz de liberar vários gases poluentes ao meio ambiente. Como o diesel provem do petróleo, sua substituição por um combustível mais limpo e renovável, como o biodiesel se justifica (IVANA *et al.*, 2012).

Atualmente, grande parte da geração de energia é produzida de fontes petroquímicas, carvão e gás natural. As exceções estão nas usinas hidroelétricas e usinas nucleares. O diesel é responsável pelo transporte de vários bens industriais, agrícolas, observando-se que o crescimento econômico é sempre acompanhado por um aumento proporcional do consumo deste combustível, devido a uma maior demanda no envio de cargas pelas rodovias brasileiras (SRIVASTAVA, 2000).

O biodiesel provém de óleos vegetais (fontes renováveis), que apresentam menores níveis de emissão do gás dióxido de carbono (CO₂). Nos últimos dez anos este gás foi considerado um dos principais gases do efeito estufa, representando seu excesso na atmosfera como uma grande ameaça para as futuras gerações contribuindo para o aquecimento global e causando alterações climáticas (VOLKHARD, 2008; PALASH *et al.*, 2013).

A produção de biodiesel em um país o tornará autossuficiente em abastecimento de combustíveis para os motores a diesel já existentes, não havendo necessidade de alteração nos mesmos, pois o biodiesel tem características químicas e físicas bem próximas do diesel (CÉSAR, 2010).

Do ponto de vista ambiental, é um combustível biodegradável, pois se degrada cerca de quatro vezes mais rápido do que diesel. Essa degradação é bastante influenciada pela grande presença de oxigênio no material (DEMIRBAS, 2007).

No Brasil, para produzir o biodiesel, o álcool mais utilizado é o metanol por seu valor no mercado ser mais baixo que outras fontes, mas este álcool é proveniente de fontes de origem fóssil (fonte não renovável). Vale ressaltar que o país, é pioneiro e domina a tecnologia de produção do álcool etanol, proveniente de

uma fonte renovável que poderá ser utilizada. Atualmente o maior desafio para a utilização do etanol é a dificuldade de separação do éster formado do álcool, devido a uma maior facilidade deste se misturar, quando comparado com a utilização do metanol. Desta forma o país está investindo em pesquisa para melhor desenvolvimento destas tecnologias (SILVA FILHO, 2010).

O método mais utilizado para produzir o biodiesel é a transesterificação conhecida também como alcoólise que provoca a diminuição da viscosidade do óleo vegetal ocasionando um bom desempenho em motores movidos a diesel, este combustível torna-se semelhante ao diesel e este processo é extremamente simples (RAMADHAS e MURALECDHARAN, 2004; FUKUDA *et al.*, 2007).

Na transesterificação ocorre a reação de um óleo ou gordura com um álcool para formar ésteres e glicerol, consistindo em três reações consecutivas e reversíveis, partindo da transformação de triglicerídeos em diglicerídeos e monoglicerídeos (FANGRUI, 1999; BALAT, 2011).

A utilização de óleos comestíveis na produção de biodiesel tem causado grande preocupação, por se observar a disputa entre culturas alimentares versus os combustíveis, pela disputa de áreas agricultáveis que podem diminuir a oferta de solos de boa qualidade para o uso na agricultura. Já os óleos não comestíveis eliminam a competição entre os alimentos e combustíveis, seus vegetais podem ser cultivados em áreas áridas, tendo alto potencial para restaurar áreas degradadas (ATABANI *et al.*, 2013).

Na produção industrial do biodiesel, utilizam-se catalisadores líquidos, principalmente por serem mais reativos que catalisadores sólidos, mas devido a desvantagem observada na separação das substâncias formadas, ocorre que, muitas pesquisas estão sendo desenvolvidas para que seja viável a utilização de catalisadores que sejam sólidos, visto que para estes, a separação dessas substâncias formadas é facilitada (ZABETI *et al.*, 2009).

Nos catalisadores sólidos o material é constituído de substâncias ativas, como exemplo, o óxido de molibdênio e o óxido de bismuto. Nos catalisadores impregnados tem-se a fase ativa dispersada em um suporte de elevada porosidade e resistência mecânica. Podendo ser ativo ou inativo como exemplo, a platina sobre a alumina clorada na reação de reforma de nafta (PONCELET *et al.*, 1983).

O suporte catalítico é responsável pela sustentação da fase ativa, base estrutural de alta área superficial específica e os efeitos químicos do suporte no

catalisador influenciamno tempo de vida do catalisador, seletividade e sensibilidade ao envenenamento (LIU *et al.*, 2008).

De acordo com a definição feita pela IUPAC, os materiais porosos são divididos em três classes, microporosos (tamanho do poro e menor que 20 Å), mesoporosos (tamanho de poros entre 20 e 500 Å) e macroporos (tamanho de poros são maiores que 500 Å) (SING *et al.*, 1985; IUPAC, 1972).

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi avaliar a peneira molecular CTA⁺-MCM-41 na reação de transesterificação do óleo de soja através da rota metílica, como também a dispersão do óxido de magnésio para ser aplicado na reação de transesterificação.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a estrutura e morfologia da peneira molecular mesoporosa CTA⁺-MCM-41;
- Avaliar a dispersão do óxido de magnésio para ser aplicado na reação de transesterificação;
- Avaliar o potencial catalítico da peneira molecular CTA⁺-MCM-41 na reação de transesterificação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 EVOLUÇÃO DAS QUESTÕES AMBIENTAIS

A questão ambiental tem ganhado grande destaque na sociedade nas últimas três décadas, iniciando-se primeiramente nos países desenvolvidos, devido a uma necessidade de uma gestão voltada para as empresas (JAMES *et al.*, 2007).

Como também a grande demanda por petróleo tem elevado constantemente o preço da gasolina, diesel e por serem materiais obtidos de fontes não renováveis, existe um limite na sua exploração. Ocorreu assim, um grande interesse na busca de novas fontes de energia, principalmente vindas das fontes renováveis e aonde os biocombustíveis entraram como uma ótima alternativa (MEHER *et al.*, 2006 e AGARWAL, 2007).

Os biocombustíveis são derivados de biomassa renovável, que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores à combustão ou em outro tipo de geração de energia. Os dois principais biocombustíveis líquidos usados no Brasil são o etanol extraído de cana-de-açúcar e o biodiesel, que é produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais e adicionado ao diesel de petróleo em proporções variáveis (NOGUEIRA e CAPAZ, 2013).

Na década de setenta as políticas eram dirigidas a mitigação das consequências dos problemas ambientais, com uma abordagem tecnocrática onde, não havia um questionamento das ações realizadas pelas empresas, dizia-se que se tomou tal metodologia e não existia nenhum aprofundamento da questão (D'AVIGON, 2010).

Foi em Roma que se realizou a primeira conferência das Nações Unidas para o Meio Ambiente, sendo liderados por empresários da região, por meio da publicação intitulada "Limites do crescimento", de 1972, contemplou em termos trágicos o futuro mundial, caso a sociedade mantivesse os padrões de produção e consumo no ritmo da época (MEADOWS *et al.*, 1972).

Com o aumento significativo de indústrias poluidoras do ar e da água e com contaminações acidentais da população (por exemplo, o acidente de Seveso, em 1976 na Itália é que o mundo começou a se preocupar com os efeitos danosos da poluição) (JUNIOR, 1998).

Nas últimas décadas, as preocupações ambientais estão em torno da diminuição do uso das matérias primas, eliminação de perdas nos processos industriais, procura de um desenvolvimento sustentável, evitar o aquecimento global por atividades humanas e que o desenvolvimento dos países subdesenvolvidos seja auxiliado pelos países desenvolvidos, com transferência de tecnologia e recursos financeiros para que não haja tanta destruição da natureza (JUNIOR, 1998; SANCHES, 2000; JABBOUR e SANTOS, 2006; ONU, 2012).

O aumento do aquecimento global tem ganhado cada vez mais atenção, preocupações e inquietações nas últimas décadas. Ainda que um conjunto representativo de cientistas de todo o mundo tenha se pronunciado publicamente afirmando que as temperaturas médias do planeta aumentaram cerca de 1,5 °C nos dois últimos séculos, e que ocorrerá uma intensificação da ordem aproximada de 2 a 6 °C no século XXI, outros cientistas, apontam para a ocorrência de um fenômeno contrário a este consenso das mudanças climáticas globais. Assumindo-se que a intensificação do efeito-estufa é um fato consolidado, admite-se a concepção de que nenhum local do planeta está isento das suas repercussões, pois os fenômenos ligados à natureza são compreendidos na hora atual pelo processo da globalização (MENDONÇA *et al.*, 2004).

A falta de políticas de sensibilização, conscientização para diminuir o consumo exagerado de matérias primas não renováveis, como o petróleo, torna-se preocupante, pois acarreta numa maior poluição do meio ambiente (CAVALHEIRO, 2008). Santos (2008) afirmou que os problemas ambientais estão divididos em cinco grupos: globais; continentais; regionais; nacionais e locais.

Os problemas globais afetam todos os continentes do planeta, o efeito estufa é um dos problemas, que ocorre devido à liberação acelerada de uma quantidade enorme de poluentes, como: metano, óxido nitroso, clorofluorcarbonos (CFCs), gerados por atividades humanas. Além desses gases, a utilização de combustíveis diesel em motores de veículos, implica na liberação de enxofre, dióxido de carbono e materiais particulados, que também contribuem para o efeito estufa (PINHO, 2008).

A má utilização das fontes de energias pelo homem, como as termelétricas que liberam enxofre, óxido de nitrogênio e dióxido de nitrogênio, estes gases vão resultar em chuvas ácidas que são precipitadas nas regiões de origem e principalmente em regiões vizinhas. Um cientista norueguês descobriu o fenômeno

da chuva ácida em 1881 na costa oeste da Noruega a qual ele chamou de precipitação suja (BAINES, 1993).

Nos problemas ambientais locais, existem os resíduos sólidos, que na deposição a céu aberto em lixões, ou até mesmo a deposição em aterros controlados e sanitários não constitui a solução mais adequada para a problemática da destinação desses resíduos (SANTOS, 2008).

Na Europa, as questões ambientais é a terceira prioridade da população (após emprego e saúde). Cerca de 60% dos consumidores (principalmente na Alemanha) estão dispostos a pagar até 10% a mais por produtos ambientalmente corretos. Atualmente os produtos que são menos prejudiciais ao meio ambiente já representam o quinto maior faturamento de negócio no mundo, devendo subir até a terceira posição no início do novo milênio (JUNIOR, 1998).

A preocupação com as questões ambientais culminou na redução substancial das emissões de gases poluentes na Europa nas últimas décadas, proporcionando uma melhora na qualidade do ar na região. No entanto, as altas concentrações de poluentes atmosféricos persistem e a preocupação com este problema também, já que a poluição atmosférica é prejudicial à saúde humana e cerca de 90% dos cidadãos europeus encontram-se expostos a concentrações superiores aos níveis toleráveis em diversas áreas urbanas, sobretudo na Europa Central e Oriental publicada no relatório: Qualidade do ar de 2013 pela Agência Europeia de Ambiente (EEA).

Sabe-se que a combustão de combustíveis fósseis leva a emissão de vários poluentes que são classificados como regulamentados e não regulamentados. Os poluentes regulamentados, são definidos seus limites de emissão em legislações ambientais (Usepa, Euro e Bharat Norms), eles são NO_x , CO, HC, material particulado, já os não regulamentados são incluídos o formaldeído, xileno, benzeno, tolueno, aldeídos, SO_2 , CO_2 e metano (AGARWAL, 2007).

Com a utilização excessiva de combustíveis fósseis, ocorreu a diminuição acentuada das reservas subterrâneas de carbono, aumentando os níveis de CO_2 de 280 ppm antes da industrialização para 350 ppm após a industrialização e esses níveis continuam aumentando, em função do uso desses combustíveis não renováveis levando ao efeito estufa, as chuvas ácidas, poluição e mudanças no clima em todo o mundo, levando ao aumento do consumo desses combustíveis de origem fóssil, que tem um efeito prejudicial sobre a saúde humana (STERN, 2006).

Atualmente, o crescente interesse mundial pela produção e emprego de biodiesel como substituto do diesel de petróleo parece indicar um caminho, sem retorno, em direção a uma substituição progressiva do petróleo como combustível. A busca por tecnologias que maximizem a conversão dos óleos vegetais em biodiesel, através de rotas limpas, tem sido objetivo de estudos em todo o mundo (TRIANA, 2011).

Com relação ao aproveitamento da energia da biomassa, o Brasil possui grande extensão de terras agricultáveis, abundância de água doce em seu território, elevada incidência da radiação solar sobre sua superfície e grande disponibilidade de mão de obra rural. O programa do álcool brasileiro (Proálcool), instituído em 1975 pelo governo militar, foi um exemplo bem-sucedido, em grande escala, de substituição da gasolina por etanol obtido a partir da cana-de-açúcar (TRIANA, 2011; STATTMAN *et al.*, 2013).

Cerca de 60% de energia produzida no Brasil provém de fontes renováveis como: eólica, hidroelétrica, nuclear, álcool e biodiesel. No resto do mundo, 86% da energia vêm de fontes energéticas não renováveis. O Brasil alcançou uma posição almejada por muitos países que buscam fontes renováveis de energia, como alternativas estratégicas ao petróleo (BERTELLI, 2009).

2.2 BIODIESEL

O biodiesel é um combustível sintético produzido a partir de óleos vegetais, óleos residuais, gorduras animais, algas ou fungos. A forma mais usual de produção desse combustível é por meio da reação de transesterificação, esterificação e pirólise (RAMOS *et al.*, 2011).

Os óleos vegetais utilizados são comestíveis ou não e observa-se uma tendência no uso de óleos não comestíveis, devido ao seu baixo valor e por este não competir com os óleos comestíveis que são utilizados na alimentação. Porém deve-se saber que as transformações de óleo não comestível em biodiesel têm que estar de acordo com os limites permitidos pela ASTM (American Society for Testing and Materials) e EN 14214 (European Standard) sendo especificações do biodiesel. Alguns exemplos de óleos não comestíveis são provenientes de: Pinhão manso, mamona, babaçu. Outra fonte promissora de matéria prima seria os óleos de

cozinha já usados aonde seus preços reduzidos são bem convidativos (DEMIRBAS, 2007; ATABANI *et al.*, 2013).

Inúmeros estudos para utilização do óleo de soja já foram realizados, aonde alguns dos principais fatores verificados são: a agitação mecânica, a quantidade de álcool, temperatura, catalisadores e por último as porcentagens de rendimentos. Segundo Stavarache *et al* (2005), com a utilização de uma agitação mecânica com uma temperatura acima de 70 °C, uma relação de álcool de 6:1, os resultados mostram que já foram alcançados rendimentos de 87%, utilizando o processamento mais utilizado, que é a transesterificação do óleo de soja.

Comparações realizadas entre o biodiesel e o diesel, verifica-se que o biodiesel também tem significativas vantagens ambientais. Estudos da *National Biodiesel Board* (NBB) demonstraram que a queima de biodiesel pode emitir em média 48% menos de monóxido de carbono; 47% menos de material particulado e 67% menos hidrocarbonetos. Esses percentuais variam de acordo com a quantidade de biodiesel adicionado ao diesel de petróleo (BRAGA & BRAGA, 2012).

Em 2010, o Brasil tornou-se o segundo maior produtor de biodiesel com uma produção de 2,4 milhões de m³, permanecendo atrás da Alemanha, o maior produtor de biodiesel mundial para 2010, com uma produção de 2,8 milhões de m³. No ano de 2011, apesar do Brasil ter aumentado a sua produção de biodiesel para 2,6 milhões de m³, acabou sendo superado pelos Estados Unidos, com 3,7 milhões de m³ e pela Argentina que produziu 2,7 milhões de m³ de biodiesel e a Alemanha manteve uma produção de 2,8 milhões de m³ (BERGMANN *et al.*, 2013).

2.3 TÉCNICAS DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Há uma necessidade para diminuir a viscosidade do óleo vegetal, para ser utilizado na produzir biodiesel, pois pesquisas mostram, que o uso direto do óleo vegetal, nos motores dos veículos causam sérios problemas e assim, existem diversos tipos de métodos, que são estudados para evitar esta alta viscosidade, tais como: O biodiesel pode ser produzido através da transesterificação, esterificação e craqueamento térmico (pirólise) (BALAT, 2011).

2.3.1 Reação de transesterificação

A reação de transesterificação baseia-se numa sequência de duas reações reversíveis. Na primeira é formado um diglicerídeo, a partir do triglicerídeo. Na segunda, a partir deste forma-se um monoglicerídeo e mais a glicerina. A relação estequiométrica entre o álcool e o óleo é 3:1. Um excesso de álcool é usualmente utilizado para que a reação ocorra sempre no sentido da produção dos produtos (MARCHETTI *et al*, 2007).

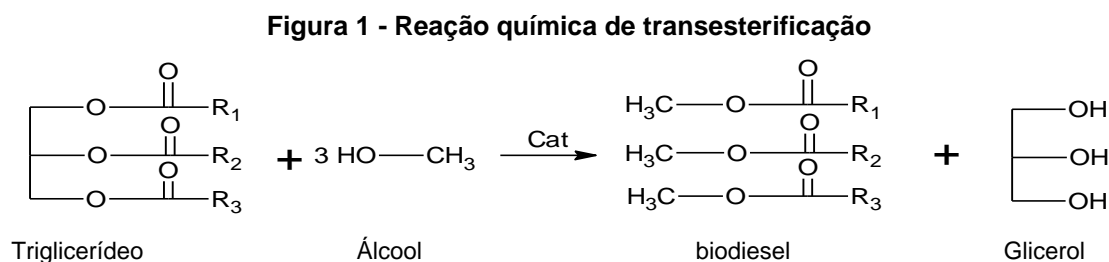
A reação de transesterificação é a reação que possibilita a separação da glicerina dos óleos vegetais. As moléculas de óleos vegetais em questão são formadas por três ésteres ligados a uma molécula de glicerina. Nesse processo a glicerina é removida do óleo vegetal por decantação, deixando o óleo mais fino e reduzindo a sua viscosidade (GERIS *et al.*, 2007).

O destino da glicerina que se obtida durante o processo de produção do biodiesel é um dos maiores entraves na produção de biocombustíveis. A glicerina pode ser aplicada na produção de cosméticos, produtos alimentares e farmacêuticos, mas não tem sido possível aproveitar todo o excedente existente (VICENTE *et al*, 2007).

As variáveis mais relevantes neste processo são a temperatura de reação, a razão álcool/óleo, a quantidade de catalisador, a velocidade de agitação, o óleo da matéria-prima utilizada e por fim o catalisador (MARCHETTI *et al.*, 2007).

Na reação de transesterificação, óleos com baixo teor de ácidos graxos livres e elevada quantidade de triglicerídeos favorecem reações homogêneas catalisadas por materiais básicos. (ENDALEW *et al*, 2011).

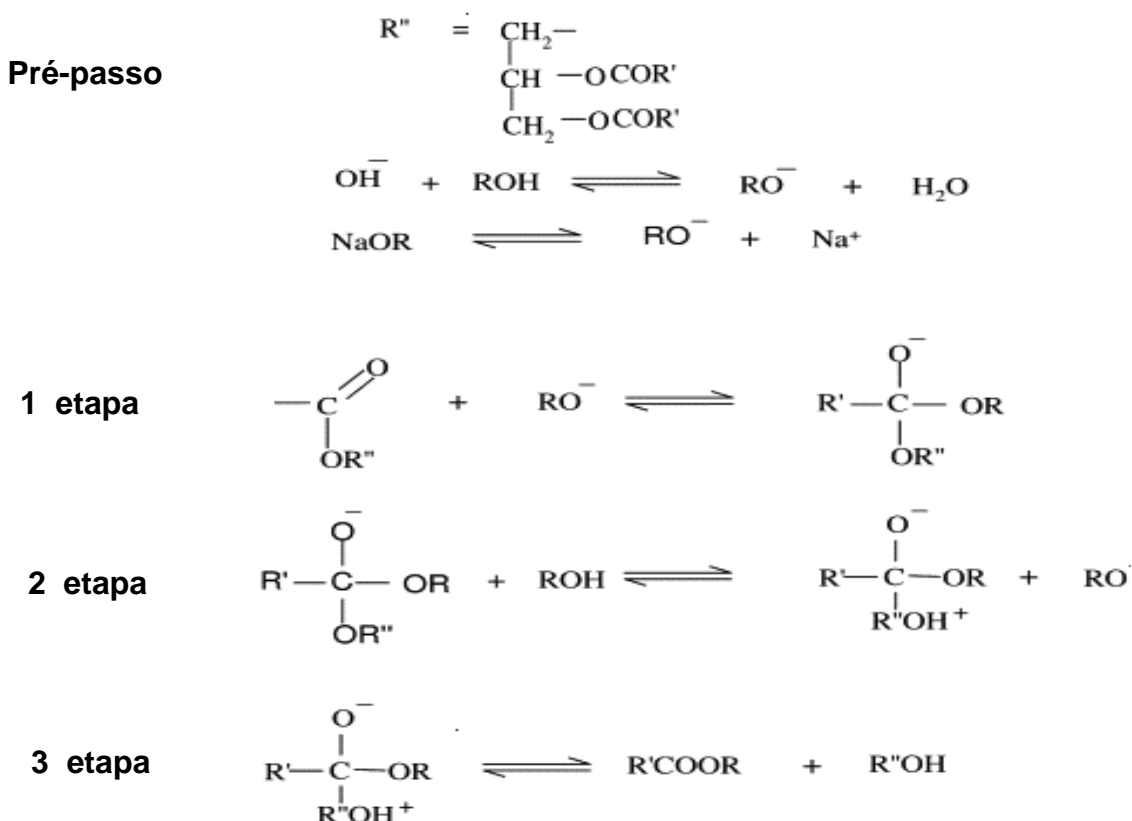
A Figura 1 apresenta a reação geral de transesterificação onde uma molécula de triglicerídeo reage com três moléculas de álcool para produzir uma molécula de glicerol mais três moléculas de ésteres metílicos (biodiesel).



Fonte: ACD/Labs –chemsketch, 2013.

O mecanismo de transesterificação catalisada por base é descrito na Figura 2. A primeira etapa envolve o ataque do íon alcóxido ao carbono da carbonila da molécula de triglicerídeo, o que resulta na formação de um intermediário tetraédrico. A reação deste intermediário com um álcool produz o íon alcóxido na segunda etapa. Na última etapa do rearranjo do intermediário tetraédrico dá origem a um éster e um diglicérideo (MEHE *et al.*, 2006).

Figura 2 - Mecanismo de reação catalisada por base



Em que:

R' = Cadeia de carbono do ácido graxo

R = Grupo alquil do álcool

FONTE: (MEHER *et al.*, 2006).

Segundo Meher *et al* (2006), as reações de transesterificação podem ser afetadas por muitos fatores, dependendo das condições reacionais utilizadas e eles são:

- A quantidade de ácido graxo livre deverá ser verificada, pois a escolha do estado físico do catalisador, seja sólido ou líquido, proporcionará uma reação homogênea ou heterogênea. Na catálise homogênea básica, o nível deve ser inferior

a 3%, para evitar a formação de sabão e facilitar a separação da glicerina do biodiesel no fim do processo.

- Tipos de catalisadores. Os catalisadores podem ser ácidos, alcalinos e enzimáticos, onde cada qual tem suas vantagens na produção de biodiesel, aonde um óleo rico em ácidos graxos livres não poderá ser catalisado por catalisadores básicos, mas poderá ser catalisado por ácido;
- Razão molar de álcool/óleo contribui para o controle da reação de transesterificação. O aumento da quantidade de álcool com relação ao óleo fará o deslocamento da reação se dirigir para os produtos, mas existe um limite neste aumento da quantidade de álcool que está em torno do dobro da razão molar 3:1;
- O tipo de álcool influencia na separação dos produtos. Na catálise homogênea, a utilização do metanol facilita a separação da glicerina do éster metílico (biodiesel), pela simples decantação, aonde a glicerina que é mais densa que o éster metílico ficará armazenada no interior desta solução heterogênea e o biodiesel na parte superior;
- O tempo de reação e a temperatura são fatores determinantes na conversão dos reagentes em produtos, aonde no início da síntese, a velocidade reacional observada é mínima nos minutos iniciais e alcança valores bem maiores após esses minutos iniciais. A temperatura influencia de tal forma que o aumento dela irá favorecer a formação de determinado produto ou não.

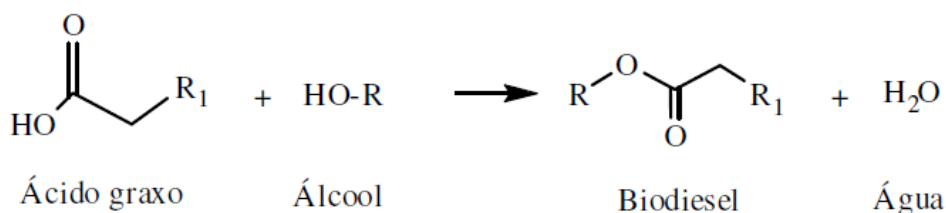
2.3.2 Esterificação

O processo de obtenção do biodiesel consiste na reação de um ácido graxo com um mono álcool para formar ésteres (SOLOMONS e FRYHLE, 2002).

Na esterificação a alta quantidade dos ácidos graxos não desfavorece a formação do éster (biodiesel), podendo-se utilizar: óleos brutos, óleos usados em frituras e ainda de origem animal como o sebo e a banha (Borges e Diaz, 2012; XU *et al.*, 2008).

Na Figura 3, é mostrada a reação geral de esterificação aonde um ácido graxo reage com um álcool para produzir água mais biodiesel.

Figura 3 - Produção do biodiesel através da esterificação



Fonte: ACD/Labs –chemsketch, 2013.

Os catalisadores mais indicados para o uso da reação de esterificação são os catalisadores homogêneos ácidos, pela sua boa atividade, mas um grande desafio para o seu uso industrial é o seu efeito de corrosão nas máquinas, grande quantidade de águas residuais e pela dificuldade de separação dos produtos formados (LIU *et al.*, 2014).

2.3.3 Craqueamento térmico (pirólise)

O craqueamento térmico existe, na presença de calor ou quando o calor é auxiliado por um catalisador. Este aquecimento pode acontecer na presença ou na ausência de oxigênio (WYLEN e SONNTAG, 1976). O produto formado por esses dois meios, apresentam diferenças significativas na composição química, devido ao mecanismo complexo (PRADO e ANTONIOSI, 2009).

Os materiais usados no craqueamento térmico são os óleos vegetais e gorduras animais. O processamento é dividido em duas etapas: a primeira etapa é, caracterizada pela formação de ácidos, devido a decomposição dos triglicerídeos, ocasionando a quebra da ligação C-O, no interior dessa molécula; na segunda etapa, os ácidos produzidos na primeira etapa são decompostos em hidrocarbonetos, estes são semelhantes aos hidrocarbonetos provenientes do petróleo (PRADO e ANTONIOSI, 2009).

2.4 CATÁLISE

As reações químicas utilizam geralmente catalisadores que por definição de Ostwald (1895): “um catalisador acelera uma reação química sem afetar a posição de equilíbrio”. O catalisador direciona e acelera reações termodinamicamente possíveis (CLARK e RHODES, 2000). Assim, o efeito do catalisador é puramente

cinético, acelerando a reação ao proporcionar caminhos reacionais com energias de ativação menores sem afetar a energia livre de Gibbs (ΔG°) (FIGUEIREDO e RAMÔA, 1989).

Catalise é um processo cíclico, aonde o catalisador combina-se com os reagentes para formar os intermediários catalíticos que na maioria dos casos são bem reativos e por isso, difíceis de serem detectados. Ocorre normalmente a regeneração do catalisador, ficando disponível para reiniciar o ciclo catalítico. Poderíamos assim, supor que a duração do catalisador seria infinita, mas na prática não se observa este fato, pois devido às reações químicas competitivas, o catalisador sofre alterações e sua atividade torna-se inferior a inicial ou nula (desativação do catalisador), sendo necessária a regeneração ou substituição (HAGEN, 2006). Embora que a vida do catalisador ativo é sempre maior que a duração do ciclo reacional (FIGUEIREDO e RAMÔA, 1989).

Os catalisadores têm a capacidade seletiva que podem ser usadas para obter produtos desejados a partir da sua modificação e esta característica é importantíssima para a catálise, ajudando a desenhar e modificar catalisadores para obter reações químicas seletivas (HAGEN, 2006).

Nas indústrias as reações químicas devem ser rápidas e limpas e tal objetivo é alcançado com o uso de um catalisador. Assim o catalisador pode ser considerado como uma das variáveis como: temperatura, pressão, composição e tempo de contato que permitem controlar a velocidade e direção de uma reação química (FIGUEIREDO e RAMÔA, 1989).

A catálise é fundamental na produção de biodiesel visto que a adição de um catalisador melhora as condições reacionais, reduzindo o tempo para obtenção de determinados produtos devido ao aumento da velocidade de reação química (SINGH *et al.*, 2014).

Os catalisadores utilizados podem ser ácidos, básicos e/ou enzimáticos. Catalisadores ácidos comumente utilizados são ácido sulfúrico e o ácido clorídrico. A transesterificação realizada com catalisadores ácidos é extremamente mais lenta do que a realizada com catalisadores básicos, chegando a 4000 vezes para mesma quantidade de catalisador, mas é indicada nos casos em que há grande quantidade de umidade e de ácidos graxos livres no óleo (FUKUDA *et al.*, 2007).

2.4.1 Catálise homogênea e heterogênea

Os catalisadores podem ser organizados de acordo com vários critérios: estrutura, composição, área de aplicação ou estado de agregação (HAGEN, 2006).

Pelo estado de agregação, os catalisadores podem ser divididos em dois grupos: catalisadores homogêneos e heterogêneos (BHADURY e MUKESH, 2000).

Define-se catálise homogênea quando o catalisador está na mesma fase dos reagentes e quando o catalisador está em fase diferente dos reagentes, seja sólida, líquida ou gasosa, a mesma é chamada de heterogênea (GIANNETO, 1989).

A grande maioria dos processos catalíticos homogêneos ocorre em fase líquida e opera a temperaturas inferiores a 150 °C e a pressões menores que 20 atm (CLARK e RHODES, 2000).

Os catalisadores homogêneos podem ter um caráter ácido ou básico. No uso de catalisadores homogêneos ácidos, a produção de biodiesel tem a vantagem de conseguir elevados rendimentos, independente do conteúdo de ácidos graxos livres não necessitando de um pré-tratamento, utilizados na reação de esterificação (CHEN *et al.*, 1993). Já nos catalisadores básicos a vantagem está na alta conversão obtida em tempo mínimo, é amplamente disponível e econômico (CHOUHAN *et al.*, 2011). Sendo a maioria das sínteses industriais realizada por reatores de tanque agitados ou contínuos com temperaturas que variam de 60 a 200 °C e utilizam-se os catalisadores hidróxidos alcalinos ou alcóxidos metálicos (DARNOKO, 2000; OTERA, 1993). No entanto, a utilização de catalisadores básicos homogêneos requer a neutralização, contaminando assim o meio ambiente pelas altas quantidades de solventes e energia na difícil separação da mistura reacional (DOSSIN *et al.*, 2006).

Embora a catálise homogênea tenha inúmeras vantagens a sua utilização preocupa por suas desvantagens como a não recuperação efetiva dos catalisadores, sendo complicada e dispendiosa (SINGH *et al.*, 2014). Além da necessidade de realizar lavagens sucessivas para a eliminação de subprodutos da reação como: glicerina e sabão (SUAREZ e MENEGHETTI, 2007).

Os catalisadores homogêneos e heterogêneos desempenham um papel importantíssimo na indústria química, embora que 85% dos estudos dos processos catalíticos estejam baseados em catalisadores heterogêneos (Bhadury e Mukesh, 2000). Pela maior estabilidade térmica, facilidade com que os produtos podem ser

separados do catalisador heterogêneo, por simples decantação ou filtração. A principal desvantagem dos catalisadores homogêneos em relação aos heterogêneos está na não recuperação do catalisador por parte dos catalisadores homogêneos. Esta situação é agravada quando se utilizam metais dispendiosos, como exemplo a platina (HAGEN, 2006).

Assim, há uma tendência nas pesquisas utilizar catalisadores heterogêneos, pois estes diminuem etapas de purificação do biodiesel, tornando a produção menos dispendiosa, como também, o catalisador pode ser reutilizado e a separação do biodiesel da glicerina é muito mais fácil e, por último, existe pouca água residual. Por essas razões, hoje em dia os catalisadores heterogêneos estão sendo desenvolvidos para produzir biodiesel (BORGES e DÍAZ, 2012).

O emprego da catálise heterogênea será interessante, para se minimizar os problemas, ocorridos na catálise homogênea básica, principalmente pela alta quantidade de ácidos graxos presentes nos óleos vegetais. Porém, este tipo de catálise não é utilizado efetivamente, pois a taxa de reação é lenta, razão molar elevada de álcool em relação ao óleo, a separação do catalisador torna-se difícil (LAM e LEE, 2010).

Os catalisadores básicos heterogêneos poderiam resolver os problemas encontrados na catálise homogênea ácida ou básica, por serem facilmente separados da mistura reacional por filtração simples, são facilmente regenerados e ter um caráter menos corrosivo, levando a operações mais seguras, mais baratas e mais amigas do meio ambiente (DOSSIN *et al.*, 2006). Por outro lado, a lixiviação de catalisadores heterogêneos básicos no meio reacional, poderia exigir etapas adicionais na produção do biodiesel (ALBUQUERQUE *et al.*, 2008).

2.5 PENEIRAS MOLECULARES

Por quase dois séculos de pesquisa científica, surge o termo peneira molecular em 1932, atribuído pelo pesquisador McBain, quando encontrou a chabazita, um mineral com propriedades de adsorção seletiva de moléculas com diâmetros moleculares de 5 Å chamadas de peneiras moleculares (ZHAO *et al.*, 1996).

A estrutura das peneiras moleculares é formada por tetraedros TO_4 (T= Si, Al, P) e o T representa o átomo central e estes arranjos tridimensionais das unidades

básicas, resultam nas estruturas contendo canais de dimensões moleculares que caracterizam as peneiras moleculares e podem ser obtidas com várias composições. A estrutura espacial é constituída por unidades secundárias de construção (USC) (MASCARENHAS *et al.*, 2001).

A família das peneiras moleculares abriga aluminofosfatos, metaloaluminofosfatos, silicoaluminofosfatos, germanatos, estanatos, metalossilicatos, aluminogermanatos (MASCARENHAS *et al.*, 2001).

As peneiras moleculares são classificadas pelos os tamanhos do poro, sendo microporosas (< 2 nm), mesoporosas (2 a 50 nm) e macroporosas (> 50 nm) (BECK *et al.*, 1992).

A Tabela 1 classifica as peneiras moleculares pelo tamanho dos seus poros.

Tabela 1 - Classificação das peneiras moleculares quanto aos seus poros.

Tamanho do poro da peneira	Tipo de peneira molecular	Tamanho do poro (nm)
Pequeno	Microporosa	< 2nm
Médio	Mesoporosa	2 – 50nm
Grande	Macroporosa	> 50nm

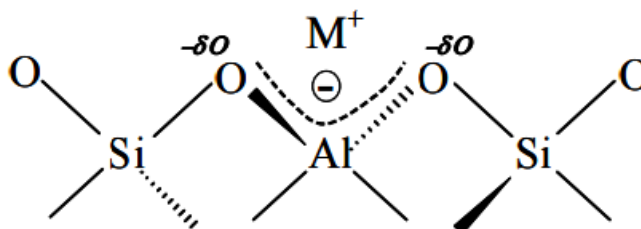
Fonte: (BECK *et al.*, 1992).

Os materiais microporosos são constituídos de alumínio e silicatos. Possuem uma estrutura cristalina, formado pela combinação tridimensional de tetraedros TO_4 (T= Si ou Al), unidos entre si através de átomos de oxigênio comuns e chamados de Zeólitas (LUNA e SCHUCHARDT, 2001). Sendo o alumínio trivalente, os tetraedros AlO_4^- gera cargas negativas na estrutura das quais são neutralizadas por cátions de compensação. Estes cátions, juntamente com as moléculas de água, outros adsorbatos e sais, estão localizados nos canais e cavidades. As zeólitas apresentem uma elevada área superficial e se diferenciem de outros sólidos porosos por impedir o acesso, ao seu interior, de moléculas maiores que a dimensão de seus poros. (NAGY *et al.*, 1998).

A figura 4 mostra uma carga negativa excedente em torno das ligações dos átomos oxigênio, alumínio e oxigênio (O-Al-O) pelo fato do Alumínio ser trivalente e compartilhar quatro elétrons provenientes de átomos de oxigênio. As cargas

negativas geradas são compensadas por cátions de compensação (M^+) a qual forma a estrutura das Zeolitas (NAGY *et al.*, 1998).

Figura 4 - Neutralização de carga negativa na estrutura da Zeolita por carga de compensação.



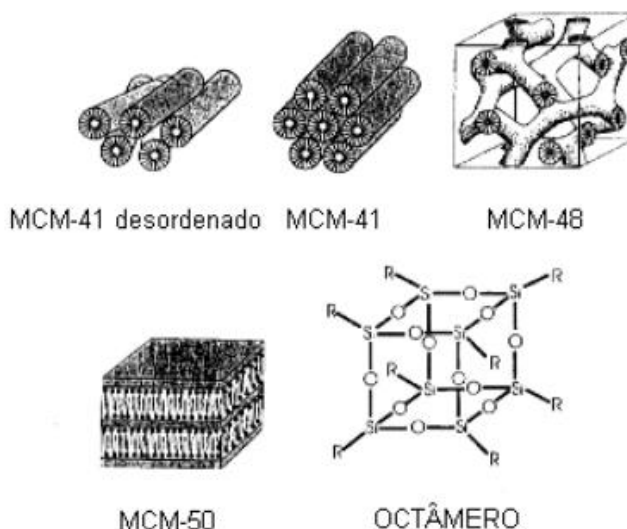
Fonte: (NAGY *et al.*, 1998).

As peneiras moleculares mesoporosas apresentam propriedades físicas de elevada área superficial e com diâmetros de poros grandes, que permitem serem utilizados como adsorventes e suporte de catalisadores heterogêneos (CASCI, 1994). A primeira síntese de materiais mesoporosos, ordenados, foi feita no ano 1992. Estes novos materiais foram denominados peneiras moleculares mesoporosas da família M41S, com poros cilíndricos de estreita distribuição na faixa de 15 a 120 Å e é composto por três membros: MCM-41 (Mobil composition of Matter), MCM-48 e MCM-50 (BECK *et al.*, 1992). As pesquisas direcionaram-se para: caracterização, mecanismo de formação, síntese de novos materiais partindo da peneira molecular MCM-41, controle da morfologia (YANG *et al.*, 1999).

As peneiras moleculares mesoporosas possuem paredes amorfas e é importante ressaltar que esses materiais não são completamente desorganizados, pois existe uma organização hexagonal entre os tubos, que define o MCM-41 e uma organização cúbica entre os poros, que define o MCM-48 e lamelar para o MCM-50 (MASCARENHAS *et al.*, 2001).

O MCM-41 constitui-se de uma fase ordenada com matriz hexagonal formada por canais uniformes e unidimensionais. Já o MCM-48 tem uma fase cúbica composta por um sistema de poros tridimensionais e o MCM-50 consiste em uma fase lamelar estabilizada de alto fator de empacotamento. Existe também o MCM-41 desordenados com sistema de poros específicos e bem definidos para cada nanotubo, contudo ausência de regularidade em termos de padrão hexagonal e o octâmero cúbico que constitui uma fase de espécies de sílica com caráter instável (Auvray *et al.*, 1989).

Figura 5 – Família M41S.

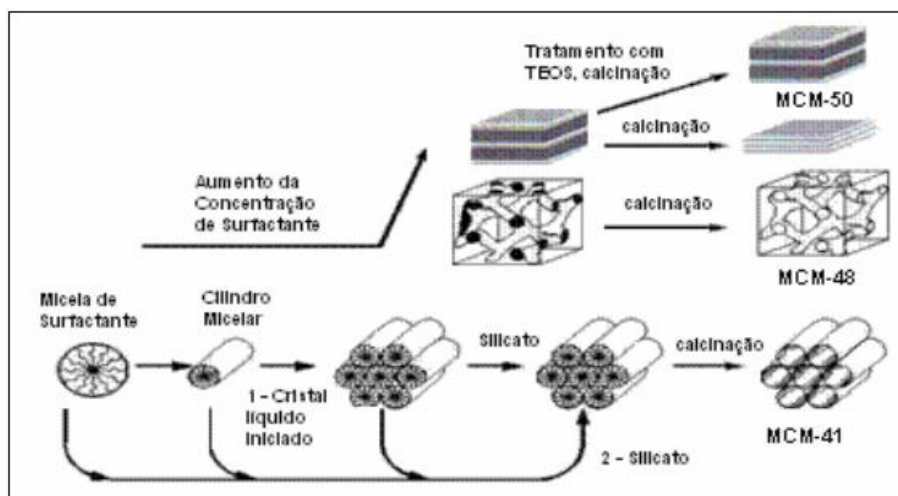


Fonte: (AUVRAY et al., 1989).

Esses materiais são preparados através do processo sol – gel, utilizando-se geralmente direcionadores estruturais catiônicos quaternários de amônio, a exemplo do brometo de cetiltrimetilamonio (CTABr), como direcionador na síntese do material altamente organizado. Os direcionadores são moléculas volumosas compostas de partes polares (hidrofílicas) e não polares (hidrofóbicas). Quando adicionados em água formam micelas e, em torno delas, ocorre a condensação do precursor inorgânico para a formação da estrutura mesoporosa. O direcionador, responsável pela formação dos poros do catalisador, é removido após calcinação. Nesse sistema, a organização molecular é dirigida por interações eletrostáticas entre os direcionadores carregados positivamente e as espécies de silicato carregadas negativamente em solução (VARTULI *et al.*, 2013; HOFFMANN *et al.*, 2006).

As formações das peneiras moleculares mesoporosas obedecem aos mecanismos mostrados na figura 6 que pelo aumento da concentração do surfactante ou direcionador estrutural no meio reacional ocasiona uma transformação do arranjo mesoporoso, sendo assim uma estrutura hexagonal (MCM-41) transforma-se em uma estrutura cúbica (MCM-48) ou lamelar (MCM-50) e, se nesta última for realizado tratamento com o tetraetilortossilicato (TEOS) seguido por calcinação, obtêm-se uma estrutura lamelar estável. Fonte: (ROTH e VARTULI, 2005).

Figura 6 – mecanismos de formação da família M41S.



Fonte: (ROTH e VARTULI, 2005).

A descoberta da família M41S foi inesperada nos resultados obtidos através de novas abordagens de síntese e paralelamente os esforços de várias empresas petrolíferas, a ExxonMobil teve um esforço de síntese de materiais para identificar novos materiais porosos que poderiam converter seletivamente moléculas de petróleo volumosas de elevado peso molecular em combustíveis e lubrificantes (KRESGE *et al.*, 2004). A formação desses materiais depende de altas temperaturas e pressões, o que acelera os processos de cristalização e aumenta ainda mais o acúmulo de água que estabiliza os canais e cavidades desses minerais, pois na sua ausência, a pressão destruiria a rede porosa em formação (BARRER, 1982).

2.6 PENEIRA MOLECULAR MCM-41

Um dos representantes mais importantes da família da M41S é a MCM-41, com um diâmetro de poro que varia de 1,5-10 nm, possuindo estabilidade térmica, área superficial acima de $700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e é caracterizada por um arranjo hexagonal. Por permitir a acessibilidade de moléculas grandes aos sítios ativos no interior dos poros, sendo estas características, motivadoras para a sua utilização na catalise, servindo como suporte para catalisadores heterogêneos (RANI *et al.*, 2005).

A peneira molecular MCM-41 pode ser sintetizada de várias formas, mas um fator comum em todas as sínteses é a presença de um agente direcionador e de uma fonte de silício. Utiliza-se um agente mineralizante (solução de hidróxido de sódio ou amônio) para dissolver a fonte de silício, formando os íons silicato. Por

conta da presença das microemulsões micelares do direcionador, os ânions se difundem pelas superfícies micelares, devido a atrações eletrostáticas, formando a superfície da MCM-41 (CHEN *et al.*, 1993).

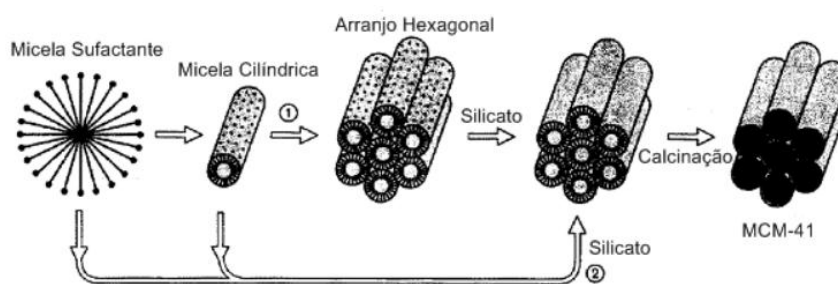
Ficar sem utilizar a calcinação no final da síntese de MCM-41, não ocorrerá à eliminação do direcionador de estrutura (cetiltrimetilamônio) e a estrutura formada será a $\text{CTA}^+\text{MCM-41}$. Estudos mostram que a não retirada do direcionador, torna o catalisador muito básico, por conta, da formação dos ânions silóxi associados aos cátions CTA^+ ($\equiv\text{SiO}^-\text{CTA}^+$) favorecendo assim a velocidade de reação química (MARTINS, 2008).

O direcionador é o agente que vai orientar toda a estrutura durante a síntese, pois a mesma é criada ao seu redor. Podem-se utilizar varios tipos de direcionadores, sendo o mais comum a utilização dos íons quaternários da amônia com cadeias alquilas pequenas, que durante a síntese se transforma em longos tubos com forma de bastão (BECK *et al.*, 1992).

Um novo mecanismo de síntese é o direcionamento com cristais líquidos – LCT (líquid cristal templating). Neste mecanismo, a peneira molecular é definida pela organização das moléculas do direcionador no interior dos cristais líquidos, que servem como direcionadores para a formação da MCM-41. A primeira etapa está na formação de uma estrutura micelar na forma de um bastão, onde em seguida ocorre a formação da estrutura hexagonal dos bastões, na segunda etapa, tem-se a incorporação de um material inorgânico (sílica, sílica-alumina) ao redor das estruturas tubulares (ZHAO *et al.*, 1996).

A Figura 7, apresenta uma ilustração dos dois caminhos possíveis para a formação da peneira molecular MCM-41.

Figura 7 - Mecanismo de formação da MCM-41: (1) Cristal líquido inicial e (2) anion de silicato inicial.



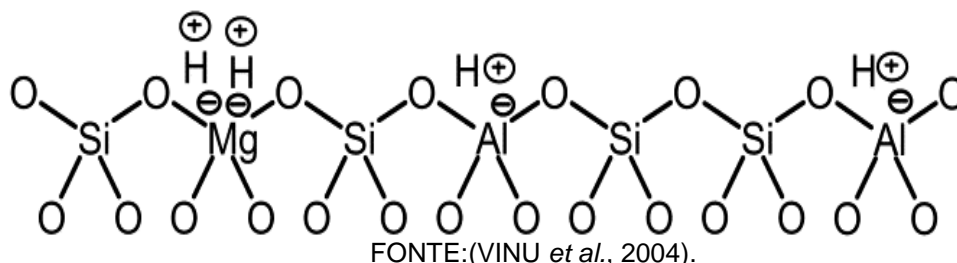
Fonte : (BECK *et al.*, 1992).

Um dos pontos mais importantes na utilização do mecanismo LCT é a capacidade de ajustar o tamanho do poro entre 2 – 10nm. Isso ocorre com a mudança do comprimento de cadeia do direcionador. Pelo fato das estruturas dos cristais líquidos formados nas soluções do direcionador serem sensíveis a algumas características da solução, existe a possibilidade de que a adição do silicato resulte na ordenação das subseqüentes micelas do direcionador. (BECK *et al.*, 1996).

Os materiais siliciosos puros têm estruturas eletricamente neutras e, conseqüentemente, nenhuma acidez, o que limita o uso dos materiais acima na catálise. Muitos esforços têm sido dedicados à introdução de átomos de metal trivalente nas paredes siliciosos de MCM-41. A incorporação de átomos trivalente (Al, Fe ou Ga) para as paredes da MCM-41 cria sítios ácidos. Fazendo a substituição parcial dos átomos trivalentes (M^{+3}) ou tetravalentes (M^{+4}) por cátions bivalentes (M^{+2}) envolverá carga mais negativa sobre o metal que atrairá por consequência mais cátions H^+ (VINU *et al.*, 2004).

A Figura 8 apresenta a forma que os metais são incorporados na estrutura da peneira molecular MCM-41.

Figura 8 - Representação estrutural do catalisador Mg-Al-MCM-41



No centro da estrutura referente à figura 8, temos os átomos de alumínio e magnésio que estão ligados a quatro átomos de oxigênio e com o resultado destas ligações o magnésio com duas cargas negativas e o alumínio com uma. Com isso, observa-se fora da estrutura à aproximação de íons H^+ destes metais devido ao excesso de cargas negativas que proporcionam troca iônica entre os metais Mg e Al com o H^+ (VINU *et al.*, 2004).

No trabalho de VINU *et al* (2004), incorporou-se os metais de magnésio e alumínio na peneira molecular MCM-41, investigou-se a reação de isopropilação de m-cresol com álcool isopropílico por meio destes catalisadores. Observou-se que o incremento do teor de magnésio bivalente na peneira molecular MgAl-MCM-41 aumentou a espessura da parede da mesma, como também promoveu o

aparecimento de sítios catalíticos de natureza ácida de Bronsted, o que favoreceu uma maior conversão e seletividade nos produtos esperados em comparação com o catalisador Al-MCM-41.

2.7 PESQUISAS UTILIZANDO A MCM-41 NA PRODUÇÃO DO BIODIESEL SEM METAIS E COM METAIS

Na produção de biodiesel através da peneira molecular mesoporosa MCM-41 sem a incorporação de metais não é possível catalisar as reações de esterificação ou transesterificação. Assim, utilizar a peneira molecular MCM-41 como suporte catalítico é uma vantagem significativa em relação aos sólidos porosos convencionais, devido a sua elevada área superficial, poros grandes e alta estabilidade térmica (TAGUCHI e SCHÜTH, 2005).

Com condições reacionais brandas e razão molar óleo/álcool de 1: 6, 5% de catalisador, temperatura de 100 °C por 2 h. O emprego da peneira molecular MCM-41 para transesterificação de óleo de fritura por via etílica, mostrou-se um rendimento baixo de aproximadamente 2,3%, a MCM-41 pura mostra-se praticamente inerte (NASCIMENTO, 2014).

Na produção de biodiesel por esterificação de ácido palmítico com metanol, etanol e isopropanol, utilizou-se a peneira molecular mesoporosa AlMCM-41 com razões Si/Al de 8, 16 e 32, tendo temperatura de 130 °C, agitação de 500 rpm, razão molar de álcool/óleo = 60 e 0,6% de catalisador por 2 h. A razão Si/Al = 8 obteve maiores conversões na produção do biodiesel e conversão de 79%, 67% e 59% para metanol, etanol e isopropanol, respectivamente. Os dados experimentais mostram um bom ajuste a cinética de reação de primeira ordem. No entanto, estudos adicionais do efeito combinado de outras variáveis que certamente influenciam o processo serão necessários para confirmar não apenas a ordem da reação, mas também outros parâmetros cinéticos relevantes para a reação, tais como taxa de reação, constante de taxa e energia de ativação. Os dados obtidos também apresentam Al-MCM-41 como uma alternativa para remoção de ácidos graxos livres de óleos de baixa qualidade (CARMO *et al.*, 2009).

No trabalho de Fabiano (2010), o catalisador [CTA]Si-MCM-41 apresentou uma alta atividade catalítica para produzir biodiesel na transesterificação do óleo de canola com razão etanol/óleo = 18, uma conversão de 69% com massa do

catalisador 2,5% e tempo de reação de 5 h. Porém, devido à lixiviação dos cátions CTA^+ o material perde lentamente sua atividade, mesmo conservando a organização mesoporosa.

Já na impregnação de nióbio na peneira molecular MCM-41 para produzir biodiesel por transesterificação do óleo de girassol com metanol, os rendimentos atingem um valor de 95%, utilizando 7,5% de MCM-41 e impregnada com 8% de Nb_2O_5 , a 200 °C, após 4 h de reação e a razão molar metanol/óleo = 12. O potencial deste catalisador no tratamento de óleos de baixo grau foi demonstrado pelo aumento da acidez do óleo de girassol por adição de ácido oleico (1,1% em peso) e água (0,2% em peso) à mistura reacional, uma vez que o rendimento de biodiesel é mantido perto de 80%. Além disso, a reutilização do catalisador foi demonstrada durante cinco corridas catalíticas empregando um óleo de baixo grau, sem lixiviação da fase ativa (SANCHO *et al.*, 2011).

A Zircônia sulfatada estável pode ser preparada por impregnação do sulfato de zircônio sobre a peneira molecular mesoporosa MCM-41 por calcinação a 750 °C. A decomposição térmica deste sal, leva a formação de zircônia monoclinica/tetragonal com íons ácidos de sulfato fortemente retidos nos canais do catalisador. Na produção de biodiesel por transesterificação do óleo de girassol catalisado por sulfato de zircônio suportado sobre a peneira molecular mesoporosa MCM-41, nota-se uma alta estabilidade deste catalisador por não encontrar-se a lixiviação de enxofre ou zircônio na etanolise de óleo de girassol a 200 °C, O catalisador Zr30-MCM-41 mostrou uma alta atividade, uma vez que apenas 14,6% em peso de catalisador, é atingido em rendimento de 91,5% e mantém uma elevada percentagem de atividade após três ciclos de reação. Por outro lado, este catalisador é capaz de produzir por esterificação ou transesterificação de óleos usados, mesmo com alta acidez e temperaturas baixas como 200 °C e na presença de 5% de água (MORALES, 2011).

Óxidos e hidróxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos têm sido bastante utilizados como catalisadores básicos em reações orgânicas. ALBUQUERQUE *et al* (2008), incorporou o óxido de cálcio na peneira molecular MCM-41 e na SBA-15 para a transesterificação de butirato de etilo com metanol e diferentes parâmetros foram otimizados. Amostras contendo 14% em massa de CaO suportados na peneira molecular SBA-15 teve uma maior atividade. Os resultados da transesterificação de butirato de etilo foram confirmados na transesterificação de óleo vegetal de girassol

com uma conversão de 95% após 5 horas de reação. Assim, a incorporação na estrutura da SBA-15 proporcionou uma maior atividade catalítica e estabilidade, efeito atribuído a uma maior dispersão do CaO na SBA-15 comparado ao CaO na MCM-41.

2.8 INCORPORAÇÃO DO METAL AO SUPORTE

Os catalíticos fizeram a junção de dois materiais, para tornar os catalisadores, mais ativos, seletivos e estáveis. Um material é o suporte, e o outro é o sítio ativo, que deve estar ocupando uma enorme área superficial, em muitos casos o suporte não é ativo, mas poderá mesmo assim ter uma leve atividade. Para que haja a junção do sítio ativo e suporte, que são peneiras moleculares, é necessário que o suporte seja exposto a certa quantidade de solução, geralmente um sal, sendo envelhecido por um período curto, seco e calcinado (LEKHAL *et al.*, 2001).

A impregnação de um metal em um catalisador ou suporte catalítico, é fundamental na catálise heterogênea, aonde os sais de metais ou complexos são dissolvidos numa solução aquosa tendo contato com um suporte poroso, tal como alumina (Al_2O_3) ou sílica (SiO_2) (LEKHAL *et al.*, 2004).

No processo de impregnação tradicional, soluções metálicas são pulverizadas utilizando um bico de líquido ao longo de um misturador rotativo granular. Durante este tempo de processamento típico de 30-60 minutos, o líquido pulverizado é absorvido e os íons metálicos são adsorvidos a partir da solução sobre o suporte de elevada área superficial. Subsequentemente, o suporte de catalisador é sujeito a uma secagem e de tratamento adicional, a fim de transformar o metal a partir do seu estado precursor na sua forma ativa (LIU *et al.*, 2008).

A Impregnação está dividida em dois tipos distintos: úmidas e secas. A impregnação úmida consiste na utilização de um suporte catalítico sólido, imerso em um meio líquido, o que resulta em um sistema de duas fases. No entanto, durante a impregnação a seco, um volume de líquido menor ou igual ao volume de poros do suporte do catalisador é pulverizada sobre o suporte do catalisador. Como resultado, todo o processo continua a ser um sistema granular. Impregnação seca também é comumente referida como impregnação de preenchimento dos poros. Já no processo de impregnação a seco, este ocorre em grandes misturadores destinados a misturar o leito granular durante e depois da pulverização. À medida que o líquido

penetra no pó seco, as partículas absorvem o líquido, o metal é adsorvido, e o teor de líquido das partículas aumenta até que uma saturação relativa é atingida com base no volume de poros do suporte de catalisador que fica em torno de 20 a 50% (LIU *et al.*, 2008).

Ao contrário do que é desejado, na impregnação a seco, o teor de líquido pode aumentar para além do volume de poros em áreas localizadas, muitas vezes resultando em ponte líquida e aumento das forças coesivas entre as partículas de suporte úmido, ocasionando uma má distribuição de partículas sobre o suporte (ALEXANDER e MUZZIO, 2003). Embora a impregnação a seco, seja uma técnica importante na síntese do catalisador desejado, o processo é raramente estudado em escala macroscópica. (BARTHE *et al.*, 2007).

Existem vários problemas que afetam a utilização da impregnação a seco, tais como: (LIU *et al.*, 2008).

- 1) A mistura e o fluxo são afetados, quando as partículas contêm certa quantidade de umidade, ou estão saturadas com líquido, a extensão e a distribuição das zonas mortas ou supersaturação localizada para uma configuração dada;
- 2) O efeito dos parâmetros do processo, tais como, níveis de enchimento e taxa de pulverização;
- 3) A distribuição de metal impregnado no suporte.

Xue *et al* (2008) observaram que o desempenho do catalisador heterogêneo depende das características do metal, do tipo de impregnação e qual secagem foi realizada. A ligação química feita por impregnação e a secagem devem ser consideradas, pois elas melhoram consideravelmente a eficiência do catalisador heterogêneo.

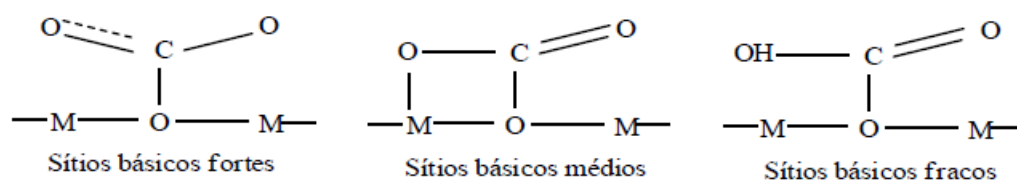
A incorporação de íons metálicos de Mg^{2+} presentes como MgO, aumenta a quantidade de sítios básicos. Isto resulta numa rede deformada com uma distribuição de carga eletrônica desbalanceada, o que faz com que o catalisador seja de caráter mais básico (LÓPEZ *et al.*, 1999).

2.8.1 Óxidos de magnésio

Óxidos de magnésio são largamente utilizados em diversos campos de aplicação tecnológica, como nas indústrias químicas e farmacêuticas, na agricultura e na pecuária. São utilizados tanto na forma pura quanto misturada a outros óxidos e como precursores de inúmeros materiais cerâmicos. O óxido de magnésio é único em sua basicidade, sendo a ligação entre o magnésio e o oxigênio coordenada octaédricamente. O sólido possui um forte caráter iônico, bem representado como $Mg^{2+}O^{2-}$. Os íons O^{2-} e os grupos OH^- (derivado do $Mg(OH)_2$) presentes na superfície do MgO possuem ao menos três diferentes tipos de sítios básicos. A força dos sítios básicos de MgO nanocristalinos pelo uso da dessorção termoprograma de dióxido de carbono, sendo eles: sítios fracos, médios e fortes. A molécula de dióxido de carbono pode adsorver em três diferentes caminhos dependendo da força básica dos sítios presentes na superfície do MgO (VERZIU *et al.*, 2008).

A Figura 9, mostra que o dióxido de carbono pode ser adsorvido de três formas diferentes, dependendo da basicidade do oxido de magnésio.

Figura 9 - Interações entre o dióxido de carbono e óxido de magnésio



Fonte: (VERZIU *et al.*, 2008).

3. METODOLOGIA

Esta pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Catálise e Caracterização de biocombustíveis (LACCBIO) pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química - UA EQ, localizado na Universidade Federal de Campina Grande e os procedimentos utilizados para a síntese e para a caracterização das peneiras moleculares mesoporosas $\text{CTA}^+\text{-MCM-41}$ e $\text{MgO-CTA}^+\text{MCM-41}$. Assim como, avaliação destes catalisadores nas reações de transesterificação do óleo de soja.

3.1 REAGENTES

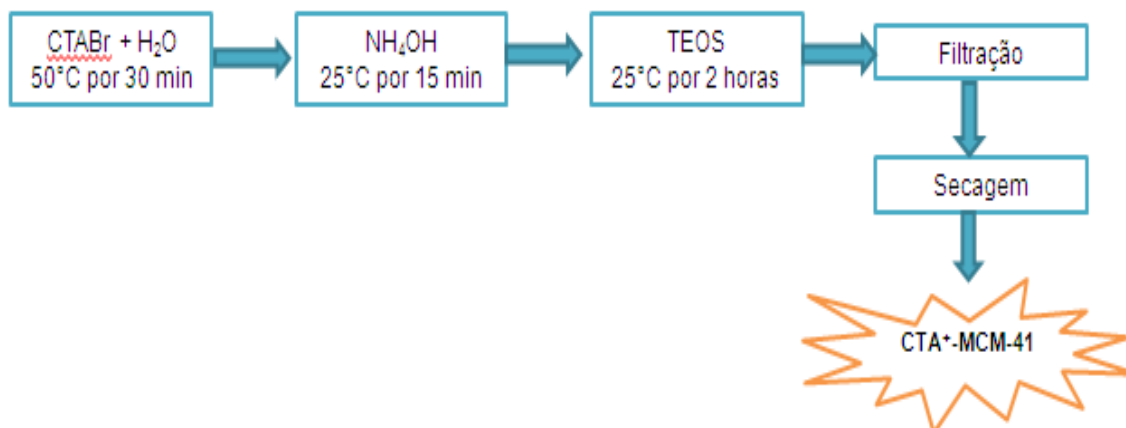
- Brometo de cetil- trilamônio - CTABr – $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$, AMRESCO.
- Metanol – $(\text{C}_1\text{H}_4\text{O})$, VETEC.
- Água deionizada – H_2O .
- Hidróxido de amônia – NH_4OH , MERCK.
- Nitrato de magnésio – $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ALDRICH.
- Sílica Aerosil Fumed, SiO_2 .
- Tetraetilortosilicato – TEOS

3.2 SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR $\text{CTA}^+\text{-MCM-41}$ SEM O ETANOL

Os reagentes necessários para a síntese da MCM-41 foram: Teos, CTABr, (NH_4OH) . O gel de síntese obtido seguiu a seguinte proporção molar: 1TEOS: 0,3 CTABr:11 NH_3 :144 H_2O . A peneira molecular MCM-41 se deu de acordo com as etapas: Na primeira etapa, adicionou-se o CTABr lentamente na água deionizada, sob uma agitação moderada por 30 minutos a 50°C e ao passar esse tempo necessário, deixou-se esfriar até a temperatura ambiente. Em seguida, a solução aquosa de CTABr foi misturada com hidróxido de amônio por 15 minutos. Logo após, adicionou-se o TEOS lentamente e contou-se 2 horas. Na sequência, foi filtrada a amostra com água deionizada e o material foi levado logo após para a estufa sendo seco numa temperatura de 60°C por 24 horas.

A Figura 10 mostra as etapas necessárias para sintetizar a peneira molecular $\text{CTA}^+\text{-MCM-41}$, seguindo as respectivas etapas: preparar soluções utilizando a agitação, tratamento térmico em autoclaves, filtração e secagem.

Figura 10 - Fluxograma das etapas da síntese a peneira molecular CTA⁺-MCM-41



FONTE: Dados da pesquisa.

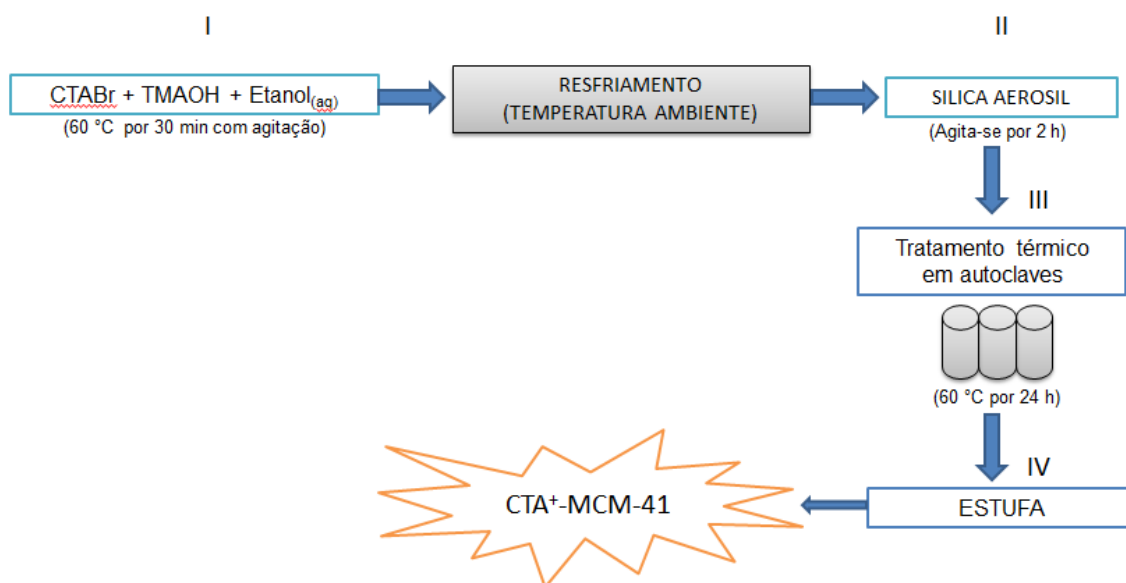
3.3 SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR CTA⁺-MCM-41 COM O ETANOL

Os reagentes necessários para a síntese da MCM-41 foram: Sílica Aerosil, do brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr), do Hidróxido de Tetrametilamônio (TMAOH), da água como solvente e do etanol como co-solvente. O gel de síntese obtido seguiu a seguinte proporção molar:



De acordo com a Figura 11 a peneira molecular MCM-41 se deu de acordo com as etapas: Na etapa I, adicionou-se o CTABr, o TMAOH e o etanol a água deionizada a 60°C sob agitação por 30 minutos. Deixou-se resfriar até a temperatura ambiente e na etapa II adicionou-se Sílica Aerosil na síntese, agitando-se por 2 h. Em seguida verificou-se o pH da mistura. Na terceira etapa, a amostra foi levada a um tratamento térmico em autoclaves com pressão autógena de 60°C por 24 horas. Após o tratamento térmico, as amostras foram lavadas com água deionizada até atingir um pH 11 e por fim seguiram para a estufa a 60°C por 15 h.

Figura 11 - Fluxograma das etapas da síntese a peneira molecular com etanol CTA⁺-MCM-41



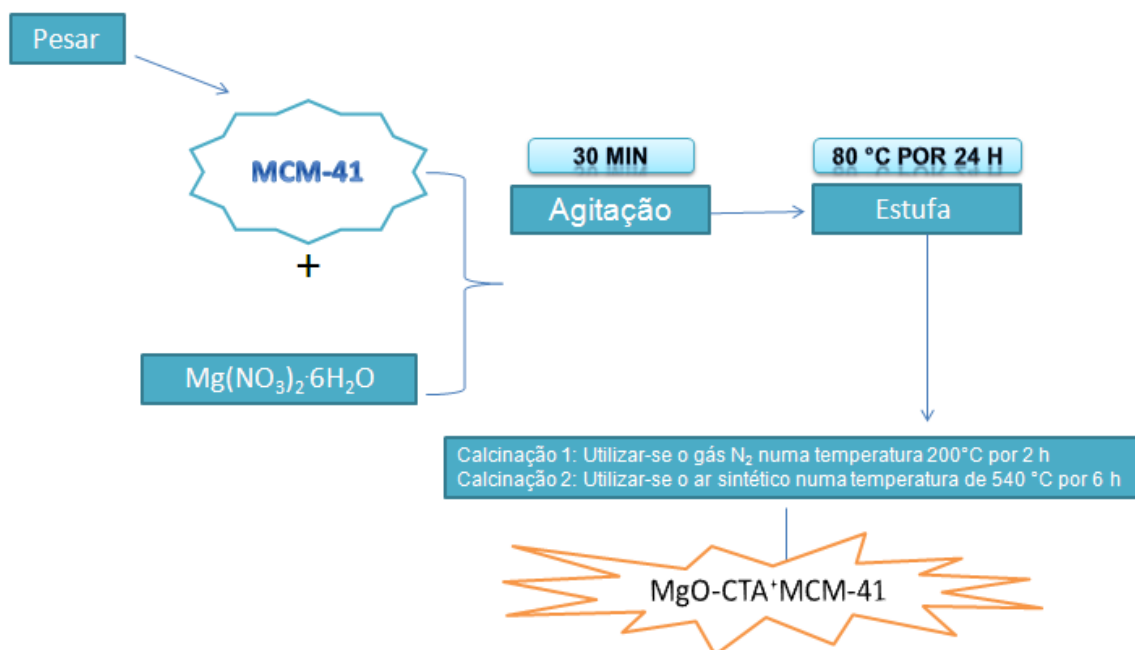
FONTE: Dados da pesquisa.

3.4 INCORPORAÇÃO DO Mg²⁺ POR IMPREGNAÇÃO UMIDA

Inicialmente, preparou-se a solução do precursor de magnésio com uma concentração de 0,1 M. Retirando-se uma alíquota desta solução de 89,8 mL para formar 10% MgO-CTA⁺MCM-41 e 142,6 mL para obter 15% MgO-CTA⁺MCM-41 e misturou a cada solução 2 gramas da peneira molecular MCM-41, enviando-se estas misturas ao equipamento rotaevaporador numa temperatura de 80°C por 24 horas para a formação da estrutura do catalisador e em seguida o material foi colocado na estufa numa temperatura de 80°C por 24 horas para que houvesse a secagem das amostras.

A Figura 11 mostra as etapas necessárias para a impregnação via úmida dos metais de magnésio na peneira molecular CTA⁺-MCM-41.

Figura 11 - Processo de impregnação por via úmida dos metais de magnésio na MCM-41



Fonte: Dados da pesquisa.

3.5 PROCESSO DE CALCINAÇÃO

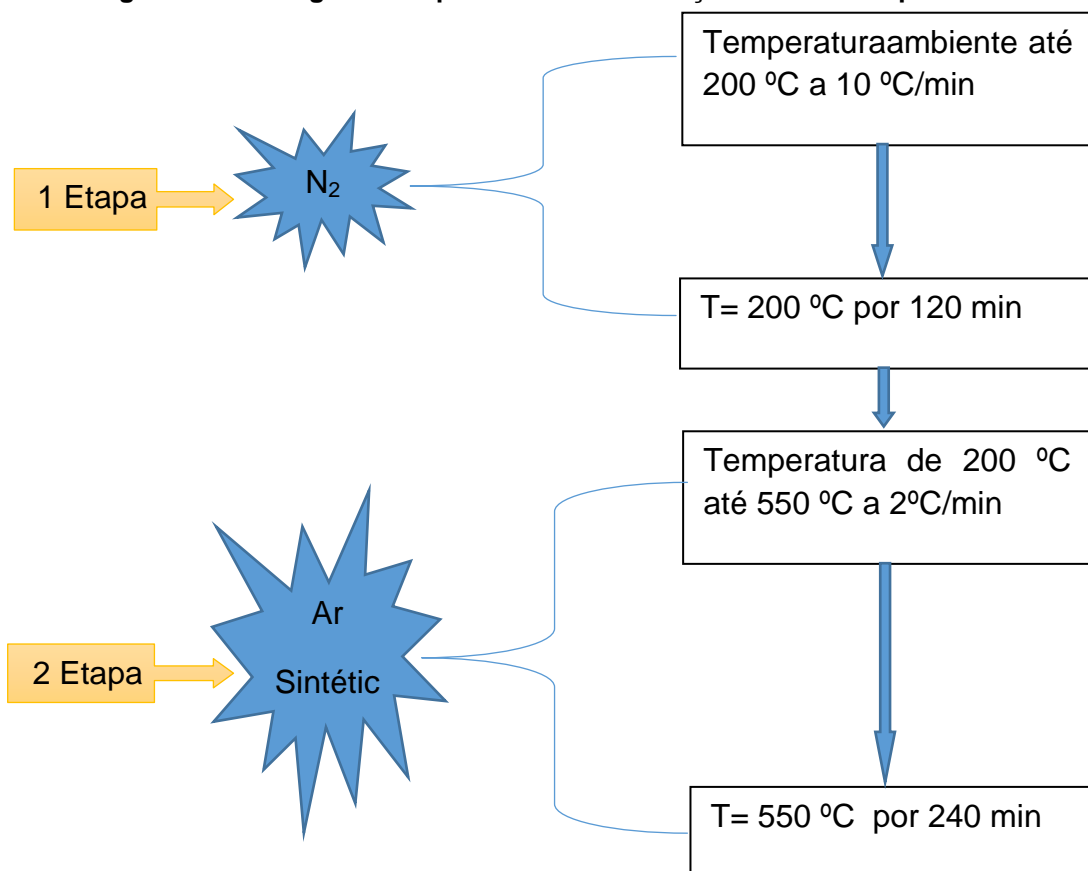
Após a impregnação feita por via úmida, as amostras foram secas em estufa a 80 °C por 24 horas. Em seguida, as amostras, foram calcinadas com o objetivo de decompor os íons nitrato convertendo o sal magnésio em seu respectivo óxido.

Cada amostra foi calcinada utilizando um reator de vidro pirex, em um forno vertical seguindo uma ordem dos catalisadores recém-impregnados, com os precursores magnésio. O processo de calcinação envolveu duas etapas.

A primeira etapa consistiu no aquecimento da amostra até a temperatura de 200 °C por 2 horas com um fluxo permanente de gás nitrogênio com uma vazão de 100mL/g_{cat} min e com rampa de aquecimento de 10 °C/min.

A segunda etapa foi realizada através do aquecimento da amostra até a temperatura de 550 °C por 4 horas com um fluxo permanente de gás nitrogênio com uma vazão de 100mL/g_{cat} min e com rampa de aquecimento de 2 °C/min.

Figura 12 - Fluxograma do processo de calcinação em duas etapas



FONTE: Dados da pesquisa.

3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

3.6.1 Difratometria de Raios-X

O material foi analisado em um aparelho da marca Shimadzu XRD-6000 com Cu K α , um tamanho de passo de 0,020, 2 θ e tempo de contagem por passo de 1.000 s ao longo de um intervalo de 5° a 45°. Os valores dos espaçamentos interplanares (dhkl) puderam ser obtidos utilizando a Lei de Bragg descrita na Equação 1:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot (h \ k \ l) \ \text{sen} \Theta \quad (1)$$

Em que:

Comprimento de onda (λ) = 1,5418 Å;

dhkl: distância entre o índice de planos (hkl);

hkl: índice de Miller;

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada devido à grande distância interplanar, típica de materiais mesoporosos. Esta técnica é adequada para identificar as fases, determinar o parâmetro de arranjo hexagonal e quantificar o grau de organização dos materiais sintetizados. O método DRX é descrito pela relação entre a radiação utilizada com um comprimento de onda λ e o material composto de átomos com distribuição própria, cujos cristais planos com distância d formam uma rede de difração produzindo interferências máximas de ordem n para os ângulos de Bragg θ , que satisfazem Lei de Bragg: $n \lambda = 2 d (hkl) \sin\theta$. Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais pertencente à Unidade Acadêmica de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, localizado em Campina Grande/PB.

3.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é capaz de produzir imagens tridimensionais da superfície de uma amostra o que possibilita avaliar a microestrutura do material. A peneira molecular CTA⁺-MCM-41 foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura da Shimadzu SSX-55. Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais pertencente à Unidade Acadêmica de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, localizado em Campina Grande/PB.

3.7 AVALIAÇÃO DO CATALISADOR NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

3.7.1 Planejamento Experimental

Ao aplicar o planejamento experimental aliado ao conhecimento científico disponível, fornece ao pesquisador uma compreensão do processo que segundo Domenech (2002) o uso desta técnica proporciona os benefícios:

- Permite aos pesquisadores entender quais variáveis influenciam na qualidade dos produtos;

- Ajuda no estudo simultâneo de diversas variáveis e separa seus efeitos;
- Facilita aos pesquisadores acharem as respostas que procuram.
- Permite avaliar a relação entre variáveis e respostas, de forma a conhecer o efeito que as variações nas variáveis de controle têm na resposta;
- Maximiza a relação custo/benefício dos ensaios, pois produz a máxima quantidade de informação por ensaio;
- Representa o processo estudado através de expressões matemáticas;

O pesquisador Montgomery (2004) recomenda a utilização das seguintes etapas durante a realização de um planejamento experimental:

- Reconhecimento e relato do problema: desenvolver todas as ideias e objetivos específicos do experimento;
- Escolha dos fatores e dos níveis: escolher os fatores que devem variar e os níveis (valores) específicos;
- Seleção da variável resposta: certificar-se de que determinada variável realmente fornece informação importante sobre o processo;
- Escolha do planejamento experimental: envolve considerar o tamanho da amostra, a sequência de execução dos ensaios e a necessidade de aleatorização, estabelecendo causa e efeito;
- Realização do experimento: nesta etapa, o monitoramento e o controle do processo são de imensa importância;
- Análise dos dados: No uso de métodos estatísticos para ter conclusões objetivas que garantam a confiabilidade dos resultados;
- Conclusões e recomendações: o experimento deve acarretar soluções práticas para os resultados e o uso de métodos gráficos permite análise efetuada e futuras repetições do procedimento empregado, se for necessário.

Nesta pesquisa utilizou-se um planejamento experimental fatorial 2^k , sendo K o número de fatores e 2 o número de níveis com adição de 3 repetições no ponto central (PtCt). Tendo os fatores A (temperatura da reação) e B (tempo de reação). No fator A usou-se os níveis 100 e 200 °C codificados para baixo (-) e alto (+),

correspondentes e para o fator B foram usados níveis de 2 e 4 h, codificados nos níveis baixo (-) e alto, correspondente. Com a média aritmética dos níveis dos fatores acha-se o ponto central. Assim, para o fator temperatura de reação, o ponto central foi de 150 °C e para o fator tempo de reação, o ponto central foi de 3 h e o ponto central foi codificado pelo número zero (0).

A Tabela 2 mostra a entrada de dados e sinais para os efeitos fatoriais e através deste experimento tenta-se observar a existência de efeitos significativos da temperatura e tempo de reação com as interações destes fatores pela análise de variância – ANOVA.

Tabela 2 - Matriz: Sinais e fatores do experimento

Experimento	Fator temperatura de reação Cód.	Fator tempo de reação Cód.	Interação (°C) x (h)	Nível do fator temperatura (°C)	Nível do fator tempo (h)	Variável resposta (VR)
1	-	-	+	100	2	Y ₁
2	+	-	-	200	2	Y ₂
3	-	+	-	100	4	Y ₃
4	+	+	+	200	4	Y ₄
5	0	0	0	150	3	Y ₅
6	0	0	0	150	3	Y ₆
7	0	0	0	150	3	Y ₇

FONTE: Dados da pesquisa.

3.7.2 Reação de Transesterificação

A reação de transesterificação metílica do óleo de soja com a peneira molecular MCM-41 no reator PAAR modelo 4848 (Figura 13) de alta pressão sendo de batelada, operando nas condições apresentadas na Tabela 3.

Figura 13 - Reator para produção de biodiesel

Fonte: Dados da Pesquisa.

Tabela 3 - Condições de operação da reação de transesterificação metílica

Variáveis	Condições
Óleo/Álcool (molar)	1:10
Catalisador (m/m)	4%
Rotação (rpm)	500
Pressão (psi)	Autógena

Fonte: Dados da pesquisa.

A reação para a produção do biodiesel iniciou-se com a adição dos materiais: óleo de soja, metanol e catalisador no reator PAAR modelo 4848. Após o tempo reacional a mistura foi transferida para um funil de decantação e deixada por 2 horas para que houvesse a separação das fases. A fase inferior (glicerina) foi retirada e deixou-se apenas a fase superior que posteriormente foi lavada com água deionizada na temperatura ambiente, obtendo-se o biodiesel. Este material foi levado para a estufa a uma temperatura de 110 °C por 2 h com objetivo de tirar a umidade. Por fim o biodiesel foi encaminhado para análise.

3.7.3 Cromatografia Gasosa

A cromatografia gasosa é uma técnica que consiste na separação dos componentes de uma mistura através de uma fase móvel e uma estacionária. Podendo ser aplicada dois tipos de cromatografia, uma é a gasosa e a outra é a

liquida. Na gasosa a fase móvel é o gás e na líquida é o solvente. O objetivo deste tipo de caracterização é quantificar as substâncias do meio reacional, sabendo-se as quantidades de produtos formados (COLLINS *et al*, 1993).

Nesta análise usou-se a cromatografia gasosa para determinar os percentuais de ésteres metílicos de ácidos graxos nas amostras de biodiesel. Pegou-se uma amostra da solução e a inseriu no injetor do equipamento que a vaporizou e transportada por um gás de arraste através de um tubo, onde ocorre a separação da mistura que posteriormente passa por um detector que gera um sinal elétrico proporcional ao material diluído.

Esta análise foi realizada num cromatógrafo a gás da marca VARIAN, modelo 450-GC no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos – LabSMaC pertencente à Unidade Acadêmica de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, localizado em Campina Grande/PB.

3.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

No estudo da existência dos efeitos significativos entre as respostas médias dos tratamentos, foi realizada a Análise de Variância (*Analysis of Variance* - ANOVA).

Aplicou-se o teste P para comparar as médias que pode dar dois resultados:

- O valor de $P \leq 0,05$, as médias dos fatores ou interação são diferentes, houve efeito do fator ou interação e as variáveis controláveis influenciaram na variável resposta.
- Se o valor de $P > 0,05$, as médias dos fatores ou interação não são diferentes. Assim, não houve efeito do fator ou interação e as variáveis controláveis não influenciaram na variável resposta.

A Tabela 4 mostra a saída do software Minitab para Anova (Análise de Variância).

Tabela 4 - Análise de variância (ANOVA) para 2 fatores

Fontes de Variação	G.L	Soma de Quadrado (SQ)	Quadrado Médio Ajustado (QM)	Valor P
Efeitos principais	2	SQ _{efeitos principais}	QM _{efeitos principais}	-
Interação AB	1	SQ _{interação}	QM _{interação}	-
Curvatura	1	SQ _{curvatura}	QM _{curvatura}	-
Erro residual	2	SQ _{erro residual}	QM _{erro}	-
Total	6	SQ _{total}	-	-
	R ²	R ² max	R	

1: Efeito Significativo ($p \leq 0,05$); 2: Efeito Não Significativo ($p > 0,05$); G.L: Graus de liberdade; R²: Coeficiente de Determinação

FONTE: Dados da pesquisa.

O coeficiente de determinação é calculado usando Equação 2. Ela representa a variação explicável pelo modelo.

$$R^2 = \frac{SQ_{\text{Efeito principal}}}{SQ_{\text{Total}}} \quad (2)$$

O coeficiente de correlação (R) é calculado usando a expressão $R = \sqrt{R^2}$. Representa a relação entre as variáveis. O resultado pode ser:

- R = 0 à Inexistente
- R < 0,5 à Fraca
- R = 0,5 e < 0,75 à Média
- R = 0,75 à Forte
- R = 1 à Perfeita

A porcentagem máxima de variação explicável é calculada usando a Equação 3. Ela representa o máximo de variação que o modelo explica.

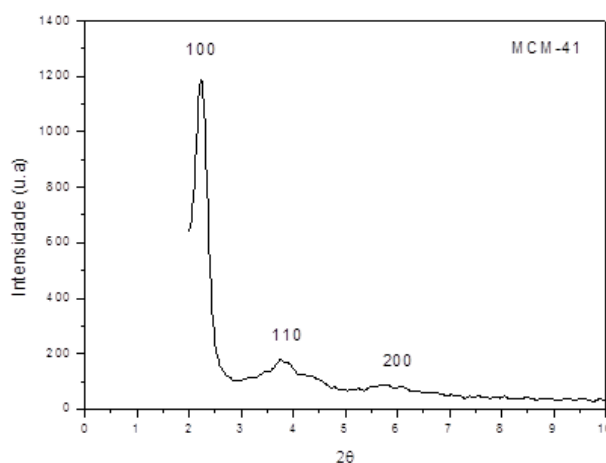
$$R^2 \text{ max} = \frac{SQ_{\text{Total}} - SQ_{\text{Puro_erro}}}{SQ_{\text{Total}}} \quad (3)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS – X (DRX)

A Figura 14 mostra o difratograma de raios X da CTA⁺-MCM-41, a obtenção da peneira molecular MCM-41 se confirma devido à presença de picos característicos. O pico em torno de 2θ corresponde a reflexão do plano (100) que se refere a uma estrutura de simetria hexagonal P6mm com tubos de sílica organizados na forma hexagonal com planos do tipo (h k 0). Uma característica da MCM-41 é a inexistência de picos correspondentes aos planos com índice de Miller $l \neq 0$, o que indica que não há ordenamento a longa distância na direção do eixo dos canais.

Figura 14 - Difratograma de raios x da CTA⁺-MCM-41



Fonte: Dados da pesquisa.

A Tabela 5 apresenta os valores encontrados para a distância interplanar e para o parâmetro de rede hexagonal, a partir do difratograma apresentado.

Tabela 5 - Resultados de parâmetros cristalográficos

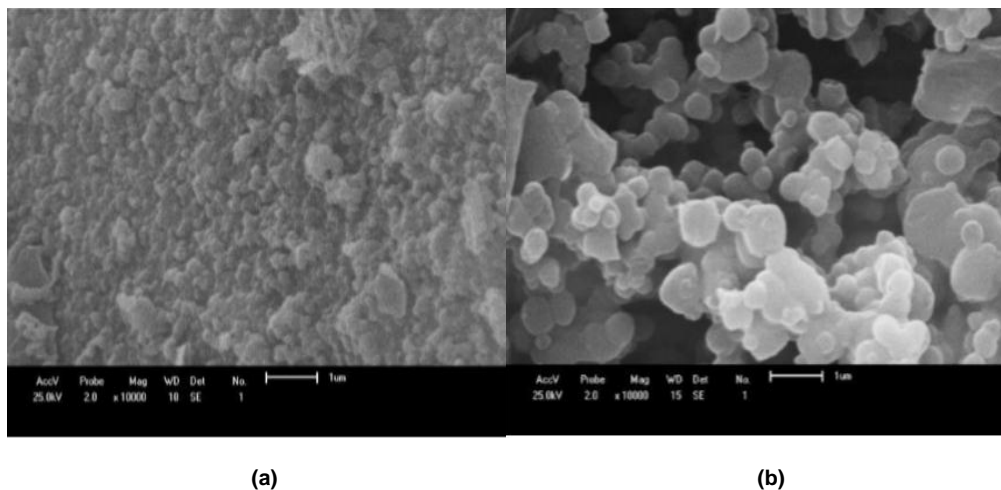
Parâmetros	MCM-41
2θ	2,21
d_{100} (Å)	39,44
a_H (Å)	45,54

Fonte: Dados da pesquisa

4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Na Figura 15 (a,b) estão representas as micrografias eletrônicas de varredura da peneira molecular CTA⁺-MCM-41 sem e com etanol.

Figura 15 - Micrografia eletrônica de varredura da peneira molecular MCM-41

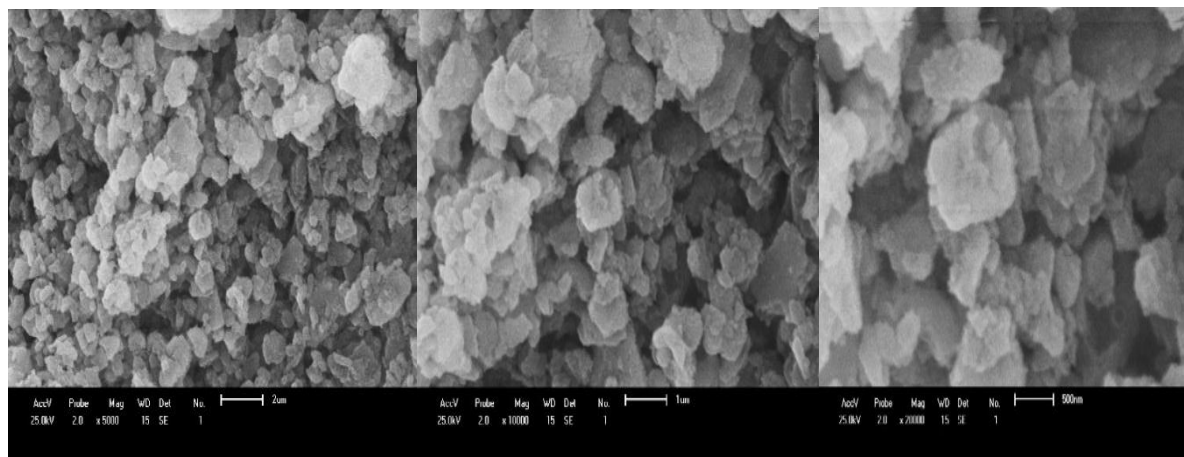


Fonte: Dados da pesquisa.

É possível observar na micrografia da Figura 15a, um aglomerado de partículas sem uma morfologia definida. A obtenção da peneira molecular com estas partículas irregulares pode estar ligada ao tipo de fonte de sílica utilizada. A nucleação heterogênea sobre as partículas é favorecida na solução supersaturada devido à dificuldade de solubilização da sílica que é acompanhada pela formação muito rápida de um grande número de núcleos. Devido à supersaturação do sistema ocorre a produção de aglomerados, não permitindo a organização de partículas com visível aspecto hexagonal (GOMES, 2005). Através da Figura 15b é possível observar que a presença do álcool facilita a formação de partículas arredondadas e bem definidas.

Com a impregnação do óxido de magnésio na peneira molecular CTA⁺-MCM-41, pode-se observar na Figura 16 de partículas arredondadas com pequena variação, caracterizando a peneira molecular MCM-41 e que o processo de incorporação na estrutura da peneira molecular não modificou a morfologia da estrutura.

Figura 16 - Micrografia eletrônica de varredura do catalisador MgO-CTA⁺MCM-41



Fonte: Dados da pesquisa.

4.3 AVALIAÇÃO CATALÍTICA – REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Através da Tabela 6 pode-se visualizar os resultados de conversão da reação de transesterificação do óleo de soja com metanol, utilizando como catalisador a MCM-41, de acordo com o planejamento fatorial como também para a condição sem a presença do mesmo.

Tabela 6 - Resultados das conversões de reações de transesterificação na ausência e na presença de catalisador

Ensaio	T (°C)	Tempo (h)	Conversão (%) – Sem catalisador	Conversão (%) – Com MCM-41
1	100	2	12,83	99,91
2	200	2	84,1	97,56
3	100	4	74,03	99,76
4	200	4	77,69	100
5	150	3	41,48	99,9
6	150	3	41,48	99,71
7	150	3	41,48	100

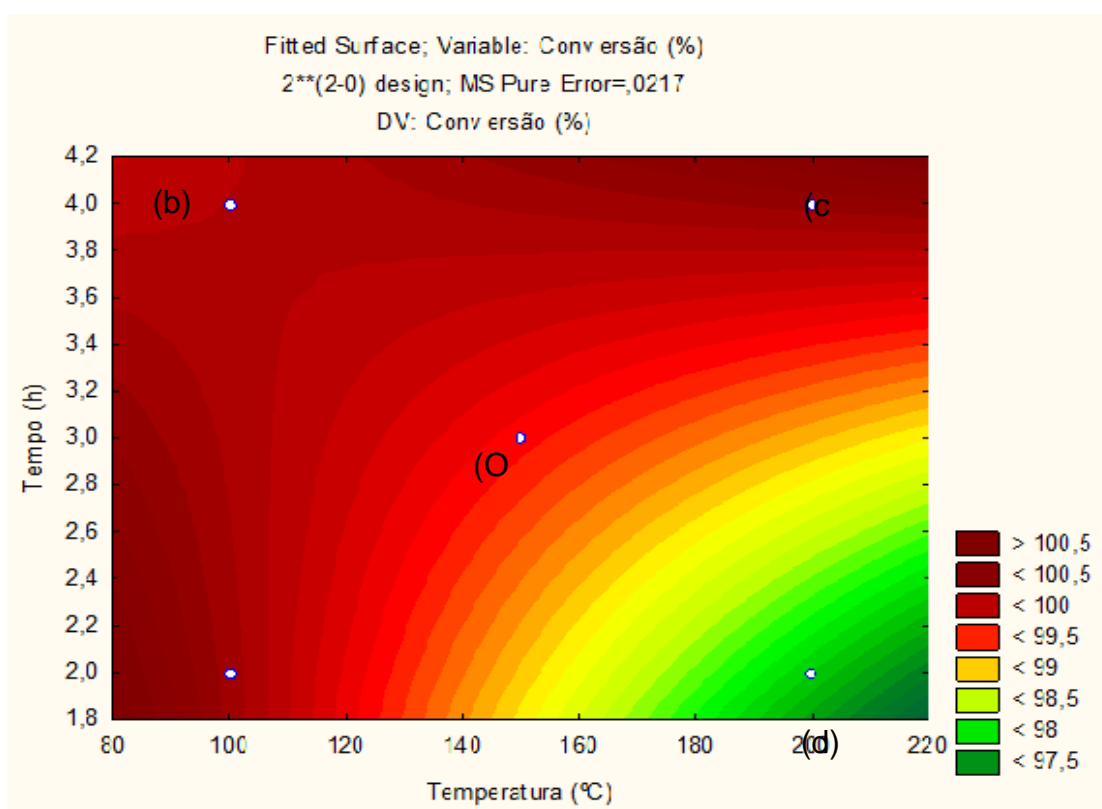
Fonte: Dados da pesquisa.

Observa-se na Tabela 6 que a síntese na ausência de catalisador é influenciada diretamente pela temperatura e com o aumento da temperatura a conversão também aumenta. Um destaque para esses resultados está no ensaio 1,

onde foi utilizado uma temperatura de 100 °C por 2 h, sendo que na ausência de catalisador houve uma conversão de 12,83%, mas com o catalisador ocorre o maior aumento de conversão que foi de 99,91%. Nas reações de 2 h as conversões relacionadas ao aumento de temperatura são maiores que tempos de 3h e 4h quando o aumento na conversão em função da elevação da temperatura, passando de 74,03 para 77,69%. Também é possível observar que para temperaturas de 100 °C o tempo tem grande influência na conversão. Com o aumento do tempo a conversão também aumenta. Já com as reações realizadas com catalisador CTA⁺-MCM-41 as conversões ficam maiores que 97% e em relação às reações realizadas na ausência de catalisador.

A Figura 17 apresenta as conversões do óleo de soja em biodiesel e a mudança de cor (verde, amarela, vermelha clara ou escura) indica a faixa de conversão da reação de transesterificação.

Figura 17 - Conversão do óleo de soja em biodiesel utilizando o catalisador CTA⁺MCM-41



Fonte: SOFTWARE STATISTICA 8.

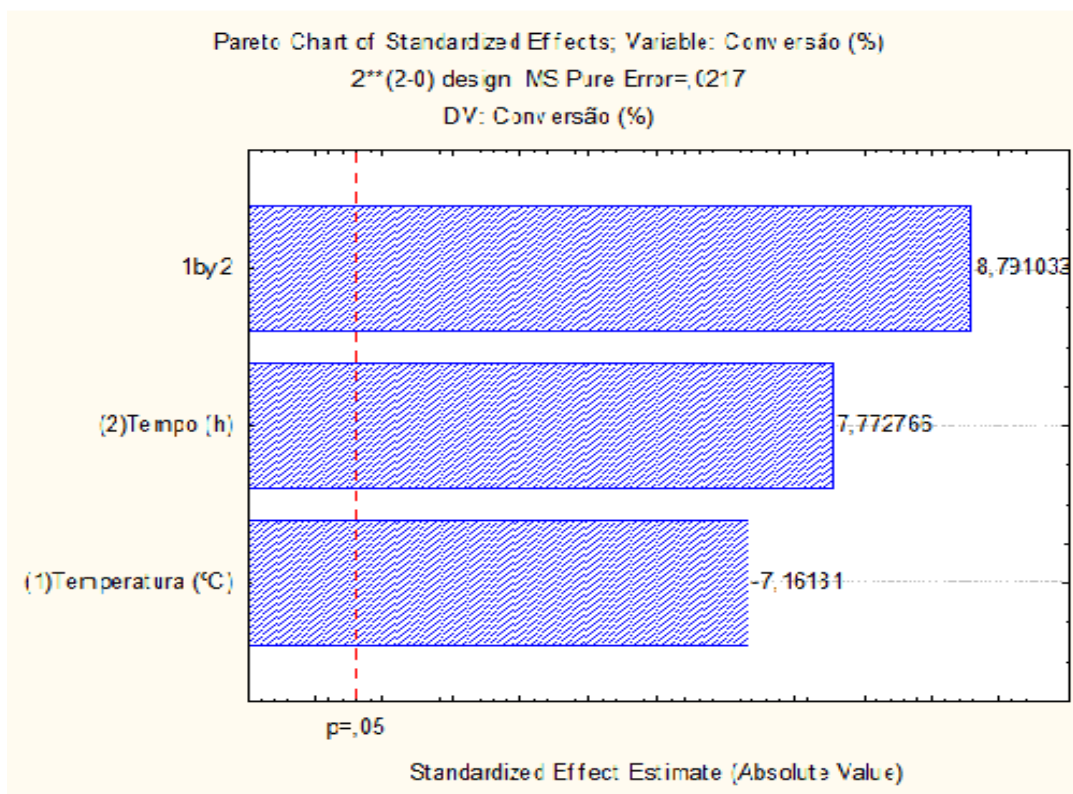
As condições de contorno apresentadas na figura 17 indicaram a interação entre as variáveis: tempo e temperatura, na obtenção de conversões de óleo de soja

para a produção de biodiesel. Verifica-se que na temperatura de 100 °C as conversões ficam próximas de 100% seja no tempo de 2 h (a) ou com 4 h (b). Já fixando o tempo reacional em 4 h a diferença de conversão é mínima para as temperaturas de 100 °C (b) e 200 °C (c), sendo a de 200 °C (c) um pouco maior, porem diminuindo o tempo de reação na temperatura de 200 °C as conversões ficam abaixo de 98%.

Observam-se pontos importantes na Figura 17:

- Na temperatura menor de 100 °C o tempo utilizado na reação não tem grande influencia na conversão, pois os valores são muito próximos;
- Com maior tempo (4 h) e constante com temperaturas de 100 e 200 °C as conversões são altas. Fato não verificado tornando à maior temperatura constante, já que em menor tempo o rendimento diminui;
- Os maiores rendimento são observados quando se usam um maior tempo reacional que é de 4 h com uma maior temperatura que é a de 200 °C, embora que em menores temperatura e tempo (100 °C e 2 h) a conversão seja bem próxima, utilizando assim um menor tempo racional aliado a uma diminuição de gasto energético.
- As Conversões são altas e tal efeito é atribuído a não calcinação do direcionador estrutural (CTA⁺) que interfere nos anions siloxi SiO⁻ conferindo um caráter básico ao catalisador.

Na Figura 18 é mostrado o gráfico de Pareto que é um recurso gráfico que auxilia nas tomadas de decisões industriais que mostrar a significância dos resultados obtidos e a interação das causas e efeitos e para este trabalho foi estudando os efeitos da temperatura, tempo e a relação entre elas.

Figura 18 – Gráfico de Pareto para a conversão

Fonte: SOFTWARE STATISTICA 8.

De acordo com o Diagrama de Pareto, é possível perceber que os fatores tempo e temperatura como também a interação entre eles tem efeito significativo sobre a conversão do óleo de soja em ésteres de cadeia curta.

De acordo com a Tabela 7, pode-se observar a análise de variância realizada para a matriz de planejamento experimental executada.

Tabela 7 - Análise de variância (ANOVA) para Conversão

Fontes de Variação	G.L	(SQ)	(QM _{aj})	p-valor
Efeito Principal	2	2,42	1,21	0,018
A - Fator Temperatura (T)	1	1,11	1,11	0,019
B - Fator tempo(t)	1	1,31	1,31	0,016
AB – Interação	1	1,68	1,68	0,013
Curvatura	1	0,54	0,54	0,038
Residual	2	0,04	0,02	
Puro Erro	2	0,04	0,02	
Total	6	4,67		

R² = 99,07% R²max=97,22% R = 0,995

LEGENDA: G.L: Graus de liberdade; S.Q.: Soma quadrática; Q.M.: Quadrado médio; R²: Coeficiente de Determinação.

Fonte: Dados da pesquisa.

A análise de variância apresentou o valor de P igual a 0,018 que é menor que 0,05. Pode-se afirmar, então, com 95 % de confiança, que as médias são diferentes entre si. O valor de P, para a interação entre os fatores também foi menor que 0,05 (0,013), logo a interação entre os fatores influencia na conversão. Para o teste de curvatura, observa-se que o valor de P é menor que 0,05 (0,038), então há curvatura e o modelo a ser adotado deve ser o quadrático.

Segundo a Tabela 7, o valor do coeficiente de determinação (R²) foi 99,07%. Assim, 99,07% dos dados são explicados pelo modelo. A percentagem máxima explicável (R²max) foi 97,22%. A diferença de (R²max) - (R²) foi de 1,85% que não pode ser explicada pelo modelo.

A partir da ANOVA e do gráfico de probabilidade pode-se obter o modelo que está expresso na Equação 5:

$$\hat{Y}(\%) = 105 - 0,05\text{Temperatura} - 1,37\text{Tempo} + 0,013*\text{Temperatura*Tempo} + 0,562\text{PtCt}^2 \quad (5)$$

5. CONCLUSÃO

Através da difração de raios X, pode-se perceber que a estrutura do CTA⁺-MCM-41 foi obtida pela presença dos picos 100, 110 e 200 nas posições 2θ (2,21; 39,44; 45,54).

Por meio da micrografia eletrônica de varredura (MEV), pode-se observar que a incorporação do MgO foi realizada à estrutura sem causar danos.

A peneira molecular mesoporosa CTA⁺-MCM-41 demonstrou ser um ótimo catalisador na reação de transesterificação, pois as conversões ficaram próximas a 100%. Assim, os catalisadores sintetizados têm grande potencial na produção de biodiesel.

6. REFERÊNCIA

ACD/Labs - Advanced Chemistry Development Inc. Software ChemSketch 12. (Freeware), 2010. Disponível em: <http://www.acdlabs.com/home/>. Acesso em 11/09/2013.

AGARWAL, A.K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. **Progress in Energy and Combustion Science**, V. 33, n. 3, P. 233–271, 2007.

ALBUQUERQUE, M.C.G; URBISTONDO, I.J; GONZÁLEZ, J.S; ROBLES, J.M.M; TOST, R.M; CASTELLÓN. CaO supported on mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions. **Applied Catalysis A: General**, V.334. P. 35–43, 2008.

ALEXANDER, A. F.J. MUZZIO, T. Shinbrot. Segregation patterns in V-blenders. **Chemical Engineering Science**, v. 58, n. 2, p. 487 - 496, 2003.

ALFREDSSON, V; ANDERSON, M. W. Structure of MCM-48 revealed by transmission electron microscopy. **Chemical Materials**. V. 8, n. 5, p. 1141 - 1146, 1996.

ATABANI, A.E; SILITONGA, A.S; ONG, H.C; MAHLIA, T.M.I; MASJUKI, H.H; BADRUDDIN, I.A; FAYAZ, H. Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production. **Renewable and sustainable energy reviews**. V. 18, p. 211 - 245. 2013.

AUVRAY, X.; PEPIPAS, C.; ANTHORE, R.; RICO, I.; LATTES, A. X-ray Study of mesophases of cetyltrimethylammonium bromide in water, formamide and glycerol, *J. Phys. Chem.*, v. 93, p. 7458, 1989

BAINES, J. **Chuva ácida**. 2.^a ed., São Paulo, Ed. Scipione, 1993.

BALAT, M. Potential alternatives to edible oils for biodiesel production – A review of current work. **Energy Conversion and Management**. V. 52, n. 2, P.1479–1492. 2011.

BARRER, R.M. **Hydrothermal Chemistry of Zeolites**. 1.^a ed., Londres: Ed. Academic Press, 1982.

BARTHE, L. S. D; HEMATI, M; PHILIPPOT, K; CHAUDRET, B. Synthesis of supported catalysts by dry impregnation in fluidized bed. **Chemical Engineering Research and Design**, V.85,n.6, p. 767 - 777. 2007.

BECK, J.S; VARTULI, J.C; ROTH, W.J; LEONOWICZ, M.E; KRESGE, C. T; SCHMITT, K.D; CHU, C. T; OLSON, D. H; SHEPPARD, E. W; MCCULLEN, S.

BECK, J.S; VARTULI, W. R. Recent advances in the synthesis, characterization and applications of mesoporous molecular sieves. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, V. 1, n. 1, P. 76 - 87. 1996.

BECK, J.S;VARTULI, J.C; KRESGE, C.T; ROTH, W.J, MCCULLEN, S.B; SCHMITT, K.D; LEONOWICZ, M.E; LUTNER, J.D;SHEPPAR, E. W. Chapter 1 – Designed Synthesis of Mesoporous Molecular Sieve Systems Using Surfactant-Directing Agents. **Advanced Catalysts and Nanostructured Materials**, P. 1–19. 1996.

BERGMANN, J.C; BAINES, J;TUINAMBÁ, D.D;COSTA, O.Y.A; ALMEIDA, J.R.M; BARRETO, C.C; QUIRINO, B.F. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, São Paulo, V. 21, P. 411 - 420, 2013.

BERTELLI, L. G. **O presente e o futuro da produção de biocombustíveis no brasil**. São Paulo: Departamento de infraestrutura (DEINFRA) e meio ambiente (DMA) da FIESP. 2009. 65 slides, color.

BHADURY, S; MUKESH, D. Homogeneous Catalysis: Mechanisms and Industrial Applications; **John Wiley & Sons**: New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, 2000. Chapters 1 and 2.

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

BRAGA, C. F. G. BRAGA, L. V. Desafios da energia no Brasil: panorama regulatório da produção e comercialização do biodiesel. **Caderno EBAPE.BR**, Rio de Janeiro, v. 10, n. 3, p. 1679 – 3951, 2012. Disponível em <<http://www.scielo.br/pdf/cebape/v10n3/16.pdf>>. Acesso em: 20 nov. 2013.

CANAKCI, M; OZSEZEN, A.N; ARCAKLIOGLU, E; ERDIL, A. Prediction of performance and exhaust emissions of a diesel engine fueled with biodiesel produced from waste frying palm oil.**Expert Systems with Applications**, V. 36, n. 5, p. 9268–928, 2009.

CANDEIA, R. A. **Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias**. 2008. 132f. Tese (Doutorado em Química Orgânica) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB. 2008.

CARMO, A.C.Jr; SOUZA, L.K.C; COSTA. C.E.F; LONGO, E ; ZAMIAN. J.R; ROCHA,N.F. Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41. Contents lists available at ScienceDirect. **Fuel**. P. 461 - 468. v. 88 . 2009.

CASCI, J.L. The preparation and potential applications of ultra-large pore molecular sieves: A review. **Studies in Surface Science and Catalysis**. V. 85, P. 329–356. 1994.

CAVALHEIRO, J. S. **Consciência ambiental entre professores e alunos da escola estadual básica Dr. Paulo Devanier Lauda**. 2008. 61f. Trabalho de

conclusão de especialização (Monografia em especialista ambiental) - Centro de Ciências Rurais. Universidade federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2008.

CÉSAR, A.S. Biodiesel production from castor oil in Brazil: A difficult. **Reality Energy Policy**. V. 38, n. 8, p. 4031 – 4039, 2010.

CÉSAR, A.S; OTÁVIO, M. Batalha. Biodiesel production from castor oil in Brazil: A difficult reality. **Energy Policy**. V. 38, n. 8, P. 4031–4039, 2010.

CHEN, C.Y; BURKETT, S.L, HONG-XIN, L; DAVIS, M.E. Studies on mesoporous materials II. Synthesis mechanism of MCM-41. **Microporous Materials**. V. 2, n 1, P. 27–34, 1993.

CHOUHAN, A.P.S; SARMA, A.K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. V. 15, n. 9, p. 4378 - 4399, 2011.

CLARK, J. H.; RHODES, C. N. Clean synthesis using porous inorganic solid catalysts and supported reagents. **RSC Clean Technology Monographs**: Cambridge, 2000. Capítulos 1 e 4.

D' AVIGNON, A; CARLONI, F.A; EMILIO L. L. R; CAROLINA B. S. D. Emission inventory: An urban public policy instrument and benchmark. **Energy Policy**. V. 38, n. 9, P. 4838 – 4847, 2010.

DARNOKO, D. M. Cheryon, Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor, J. Am. Oil. Chem. Soc. 77 (2000) 1263–1267.

DEMIRBAS. A. Importance of biodiesel as transportation fuel. **Energy policy**. V. 35, n. 9, P. 4661 - 4670, 2007.

DOSSIN T.F; REYNIERS M; MARIN G.B. Kinetics of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification, Applied Catal. B: Environ. 62 (2006) 35–45.

ENDALEW, A.K; KIROS, Y; ZANZI, R .Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. **Biomass and Bioenergy**. V. 35, n 9, P. 3787 - 3809, 2011.

FABIANO, D.P. **Síntese e avaliação de sílica tipo M41S contendo cátions cta em transesterificação catalítica**. 2010. 137 folhas. Tese (doutorado em engenharia química) - Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, SP.

FANGRUI, M. A; Milford, A. H. Biodiesel production: a review. **Bioresourtechonology**. V. 70, n. 1, p. 1 - 15, 1999.

FIGUEIREDO, J. L.;RIBEIRO, F.R. Catálise Heterogénea. Fundação **Calouste Gulbenkian**. Lisboa, 1989.

FUKUDA, H; KONDO, A; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience e Bioengenharia**. V. 92, n. 5, P. 405 - 416. 2001.

GERIS, R; SANTOS, N. A. C; AMARAL, B. A; MAIA, I. S; CASTRO, V. D; CARVALHO, J. R. M, Biodiesel de soja - reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**, Salvador – BA, v. 30, N. 5, p. 1369 - 1373, 2007.

GIANNETTO, G.P. **Zeolitas**: características, propiedades y aplicaciones industriales. Caracas: Innovación Tecnológica, 1989/1990.

GOMES, E. L., Síntese de Peneiras Moleculares Contendo Nióbio ou Titânio e Aplicação em Epoxidação Catalítica.2005. Tese de Doutorado apresentada à Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

GRÜN, M; UNGER, K.K; MATSUMOTO, A; TSUTSUMI, K. Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology. **Microporous and Mesoporous Materials**. V. 27, n 2–3, P. 207–216, 1999.

HAGEN, J. *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, 2nd Ed.; **Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA**: Weinheim, 2006. Capítulo 1, pp. 1-13.

IUPAC Classification: SING, K.S.W.*et al.*, *Pure and Appl. Chem.* 57 (1985), 603 – 619.

IUPAC, *Manual of Symbols and Terminology Pure, Appl. Chem.*, **31** (1972), 578.

IVANA, B. B. L; OLIVEIRA, S.S; VLADA, B. V. Biodiesel production from non-edible plant oils. **Renewable and sustainable energy reviews**. V. 16, n. 6, p. 3621 - 3647. 2012.

JABBOUR, C. J. C; SANTOS, F. C. A. Evolução da gestão ambiental na empresa: uma taxonomia integrada à gestão da produção e de recursos humanos. **Gestão & produção**, v.13, n.3, p.435 - 448, 2006.

JAMES O.B; RAMIN, K; JOHN G. Towards a new paradigm in environmental policy development in high-income developing countries: The case of Abu Dhabi, United Arab Emirates. **Progress in Planning**. V. 68, n. 4, P. 201 - 256, 2007.

JUNIOR, E. V. **Sistema Integrado Ao Meio Ambiente**. Ed Aquariana, São Paulo, 1998.

KRESGE, C.T; VARTULI, J. C; ROTH, W. J. The Discovery of ExxonMobil's M41S Family of Mesoporous Molecular Sieves. **Studies in Surface Science and Catalysis**. 148 Terasaki (Editor) 9. 2004.

LAM, H.K; LEE, K.T. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. **Biotechnology Advances**. V. 28, n 4, P. 500–518, 2010.

LEKHAL, A. B.J. GLASSER, KHINAST, J.G. Influence of pH and ionic strength on the metal profile of impregnation catalysts. **Chemical Engineering Science**, v. 59, n. 5, p. 1063 - 1077, 2004.

LEKHAL, A; BENJAMIN, J. G; JOHANNES, G. K. Impact of drying on the catalyst profile in supported impregnation catalysts. **Chemical Engineering Science**. V. 56, n. 15, P. 4473 – 4487, 2001.

LIU, X; KHINAST, J.G; GLASSER, B.J. A parametric investigation of impregnation and drying of supported catalysts. **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 18, p. 4517 - 4530, 2008.

LÓPEZ, T; GOMES, R; LLANOS, M; FIGUEROA, G. E; NAVARRETE, J.; SALINAS, L.E. On the surface basic properties of sulfated Magnesia – Silica Sol – Gel Mixed Oxides. **Materials Letters**, v. 39, p 51 – 57, 1999.

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

MARCHETTI, J.M; MIGUEL, V.U; ERRAZU, A.F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. V. 11, p. 1300 – 1311, 2007.

MARTINS, L. **Aplicação de peneiras moleculares contendo o cátions orgânicos em catalise básica**. 2008. 157f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. SP.

MASCARENHAS, A.J.S; OLIVEIRA, E. C; PASTORE, H. O. Peneiras Moleculares: Selecionando as Moléculas por seu Tamanho. **Química Nova na Escola**, 2001.

MEADOWS, D. L., MEADOWS, D. H., RANDERS, J.; BEHRENS, W. W. **Limites do crescimento**: um relatório para o Projeto do Clube de Roma sobre o dilema da humanidade. São Paulo: Perspectiva, 1972.

MEHER, I.C, VIDYA D.S, NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, V. 10, n. 3, P. 248–268, 2006.

MENDONÇA, M. J. C.; DIAZ, V.; D. C. DANIEL, R. SEROA; Alencar, A; Gomes, J. C; Ortiz, R. A. (2004). The economic cost of the use of fire in the Brazilian Amazon. **Ecological Economics**, P. 49, n. 1, p. 89–105, 2004.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros. 2. ed. São Paulo: LTC, 2003. p. 230-320.

MONTGOMERY, D.C; RUNGER, G.C. **Estatística Aplicada e probabilidade para Engenheiros**.4. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2009.

MORALES, I.J; GONZÁLEZ, J.S; TORRES, P.M, A; LÓPEZ, J. Zirconium doped MCM-41 supported WO_3 solid acid catalysts for the esterification of oleic acid with methanol. **Applied Catalysis: General**.v. 379, n. 1 – 2, p. 61-68. 2010.

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

NAGY, J. B.; BODART, P.; HANNUS, I.; KIRICSI, I.; Synthesis, Characterization and Use of Zeolitic Microporous Materials, **1ª edição, DecaGen**. Hungary, 1998.

NASCIMENTO, J.C. **UTILIZAÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS DO TIPO MCM-41 PARA OBTENÇÃO DE BIODIESEL VIA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE FRITURA**. 2014. 58 folhas. Monografia (graduação de energia) – Universidade de Brasília, Brasília, DF.

NOGUEIRA L.A.H; CAPAZ, R.S. Biofuels in Brazil: Evolution, achievements and perspectives on food security. **Global Food Security**, V. 2, n. 2, P. 117–125, 2013.

NUNES, D. B. **Planejamento e análises de experimentos com misturas**. 1988. Dissertação (Mestrado em engenharia de produção) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS.

ONU. O Futuro que queremos. Conferências das nações unidas. Rio de Janeiro, Brasil. 20 a 22 de junho de 2012.

OTERA, J. Trans-esterification, Chem. Rev. 93 (1993) 1449–1470.

PALASH, S.M; KALAM, M.A; MASJUKI, H.H; MASUM, B.M; Fattah, I.M.R; MOFIJUR, M. Impacts of biodiesel combustion on NOx emissions and their reduction approaches. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, V. 23, P. 473 - 490, 2013.

PINHO, J. T. **Soluções energéticas para a Amazônia**. 294 f.1ª Edição Brasília Ministério de Minas e Energia 2008.

PONCELET, G; GRANGE, P; JACOB, P.A; Preparation of Catalysts III –Scientific Bases for the preparation of heterogeneous Catalysts.**Elsevier Science Publishers**. New York, P. 523 (1983).

PRADO, C.M.R; ANTONIOSI, N.R.F. Production and characterization of the biofuels obtained by thermal cracking and thermal catalytic cracking of vegetable oils.**Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 86, n. 2, p. 338–347. 2009.

RAMADHAS, A. S; MURALEEDHARAN, J.C. Use of vegetable oils as I.C. engine fuels—a review.**Renewable Energy**, v. 29, n. 5, p. 727–742, 2004.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista virtual de química**, v. 3, n. 5, p. 385 – 405, 2011.

SANCHES, C. S. Gestão ambiental proativa. **Revista de Administração de Empresas (RAE)**, v. 40, n. 1, p. 76-87, 2000.

ROTH, W.J e VARTULI, J.C. Synthesis of mesoporous molecular sieves. **Studies in Surface Science and Catalysis**. 157 J. Cejka and H. van Bekkum (Editors) 2005.

SANCHO, C.C; TOST, R.M; ROBLES, J.M.M; GONZÁLEZ, J.S; LÓPEZ, A.J. TORRES, P. M. Niobium-containing MCM-41 silica catalysts for biodiesel production. **Applied Catalysis B: Environmental**, V. 108–109, Pages 161–167, 2011.

SANTOS, M.A.F. **Análise de internalização de propostas de equação ambiental em escolas e ensino médio no município de Acaraú-Ce.** 2008. 112f. Dissertação (Mestrado em Geografia) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte - RN.

SINGH, B. GULDHE, A. RAWAT, I, BUX, F. Towards a sustainable approach for development of biodiesel from plant and microalgae. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, V. 29, P. 216–245, 2014.

SOLOMONS G. e FRYHLE, C. **Química orgânica.**7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

SRIVASTAVA, A; Prasad, R. **Triglycerides-based diesel fuels.** **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, V. 4, n. 2, P. 111 - 133, 2000.

STAVARACHE, C; VINATORU, M; NISHIMURA, R; MAEDA, Y. Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy. **Ultrasonics Sonochemistry**, V. 12, n. 5, P. 367–372, 2005.

STERN, D.I. Reversal of the trend in global anthropogenic sulfur emissions. **Global Environ Change**, V. 16, n. 2, p. 207 – 220, 2006.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. 70º Aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. *Química Nova*, 30:

TAGUCHI, A; SCHÜTH, F. Micropor. Mesopor. Mater. V. 77. P. 1 - 45. (2005).

TRIANA, C. A. R. Energetics of Brazilian ethanol: Comparison between assessment approaches. **Energy Policy**, V. 39, n. 8, P. 4605 - 4613, 2011

VARTULI, J. C.; SCHMITT, K. D.; KRESGE, C. T.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; MCCULLEN, S. B.; HELLRING, S. D.; BECK, J. S.; SCHLENKER, J. L.; WANG, X.; MA, X.; SONG, C.; LOCKE, D. R.; SIEFERT, S.; WINANS, R. E.; MÖLLMER, J.; LANGE, M.; MÖLLER, A.; GLÄSER, R. Molecular basket sorbents polyethylenimine-SBA-15 for CO₂ capture from flue gas: Characterization and sorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 169, p. 103-111, 2013.

VERZIU, M. et al. Sunflower and Rapeseed oil Transesterification to Biodiesel over Different Nanocrystalline MgO Catalysts. **Green Chemistry**, v. 10, p. 373 -381, 2008.

VICENTE, G; MARTÍNEZ, M; ARACIL, J .Optimisation of integrated biodiesel production. Part I. A study of the biodiesel purity and yield. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 9, p. 1724–1733, 2007.

VINU, A; Ariga, K; SARAVANAMURUGAN, S; HARTMANN, M; MURUGESAN, V. Synthesis of highly acidic and well ordered MgAl-MCM-41 and its catalytic performance on the isopropylation of m-cresol. **Microporous and Mesoporous Materials**, V. 76, n. 1–3, P. 91–98, 2004.

VOLKHARD, S; JADIR, N.S. Prospects and risks of the use of castor oil as a fuel. **Biomass and bioenergy**, V. 32, n. 2, p. 95-100, 2008.

WYLEN, G. J. V.; SONNTAG, R. E. **Fundamentos da termodinâmica clássica**. 2. ed. São Paulo. 1976.

XU, L. YANG, X; YU, X; MAYNURKADER, Y.G. Preparation of mesoporous polyoxometalate – tantalum pentoxide composite catalyst for efficient esterification of fatty acid. **Catalysis Communications**, New York, v. 9, n.4, p. 1607 - 1611, 2008.

XUE, L; KHINAST, J. G; GLASSER, B. J. A parametric investigation of impregnation and drying of supported catalysts. **Chemical Engineering Science**, V. 63, n. 18, P. 4517 - 4530, 2008.

YANG, S. M.; YANG, H.; COOMBS, N.; SOKOLOV, L.; KRESGE, C. T.; OZIN, G. A. Morphokinetics growth of mesoporous silica curved shapes. **Advanced materials**, V.11, p.52, 1999.

ZABETI, M; DAUD, W.M.A.W; AROUA, M.K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. **Fuel Processing Technology**, V. 90, n. 6, p. 770 - 777, 2009.

ZHAO, X. S; LU, G. Q; MILLAR, G.J. Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41. **Industria & engineering Chemistry Research**, V. 35, p. 2075 – 2090, 1996.