

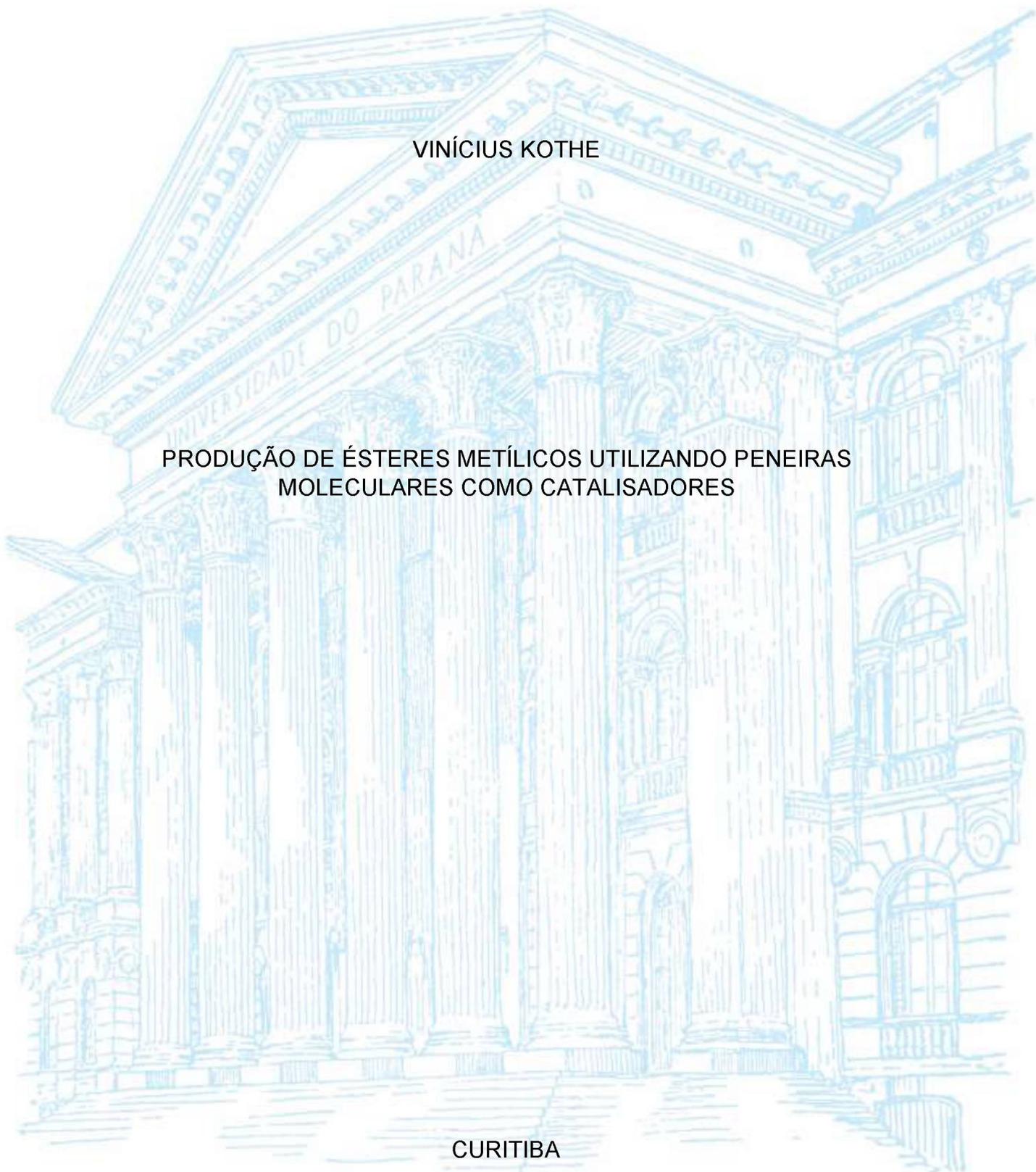
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

VINÍCIUS KOTHE

PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS UTILIZANDO PENEIRAS
MOLECULARES COMO CATALISADORES

CURITIBA

2014



VINÍCIUS KOTHE

PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS UTILIZANDO PENEIRAS
MOLECULARES COMO CATALISADORES

Dissertação de mestrado apresentada ao curso de Pós-Graduação em Bioenergia, Universidade Federal do Paraná como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre em Bioenergia.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos

Co-orientador: Prof. Dr. Helton José Alves

CURITIBA

2014

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

K87p

Kothe, Vinícius

Produção de ésteres metílicos utilizando peneiras moleculares como catalisadores [recurso eletrônico] / Vinícius Kothe. – Curitiba, 2014.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, 2014.

Orientador: Luiz Pereira Ramos – Coorientador: Helton José Alves.

1. Ésteres. 2. Biodiesel. 3. Transesterificação. 4. Peneiras moleculares. 5. Catálise heterogênea. I. Universidade Federal do Paraná. II. Ramos, Luiz Pereira. III. Alves, Helton José. IV. Título.

CDD: 665.37

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



Universidade Federal do Paraná
Setor de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em
BIOENERGIA



PARECER

Defesa n°. 009

A banca examinadora, instituída pelo colegiado do Programa de Pós-Graduação em BIOENERGIA, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, após arguir o mestrando **Vinicius Kothe** em relação ao seu trabalho de dissertação intitulado **"Produção de ésteres metílicos utilizando peneiras moleculares como catalisadores"**, é de parecer favorável à **APROVAÇÃO** do acadêmico, habilitando-o ao título de *Mestre* em BIOENERGIA, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Prof. Dr. Leandro Martins
Instituto de química/UNESP
Primeiro examinador

Prof. Dr. Bill Jorge Costa
Instituto de Tecnologia do Paraná - TECPAR
Segundo examinador

Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos
Universidade Federal do Paraná
Orientador e presidente da banca examinadora

Curitiba, 29 de agosto de 2014.

Profa. Dra. Graciela Ines Bolzon de Muniz
Coordenadora do Curso de Pós-Graduação em BIOENERGIA

*Dedico,
Aos meus pais, Hilário e Rosane
À minha irmã, Mirian.*

AGRADECIMENTOS

Inicialmente agradeço a Deus, por ter me proporcionado a oportunidade de realizar este sonho e pela oportunidade de crescimento pessoal e profissional.

Aos meus pais, Hilário e Rosane que sempre se esforçaram para me proporcionar os melhores ensinamentos possíveis, nunca medindo esforços para isso. Nem a distância de casa atrapalhou para que eu alcançasse esses objetivos.

A minha irmã, Mirian, que assim como eu, estava longe da casa dos pais e sabe como a distância as vezes tenta atrapalhar nossos planos. Mas estamos aqui, conseguimos.

A minha família que sempre torceu por mim, que me aguentou contando sobre como é a vida longe do interior, quão “divertidas” foram as viagens para casa. Em especial para a nona Domênica e o nono Oreste que sempre foram minhas companhias para as conversas durante os poucos tempos de folga.

Ao professor Dr. Luiz Pereira Ramos pela oportunidade de aprendizado, pela orientação e pela confiança e pelo apoio depositado durante esses longos meses.

Ao professor Dr. Helton José Alves pelo longo convívio, desde o período de iniciação científica em Palotina até a finalização deste trabalho. Agradeço a confiança e amizade e as inúmeras vezes que paramos para discutir nossos resultados, mesmo que as vezes isso tenha sido feito por e-mail ou telefone. Sem essa força eu não estaria aqui.

Aos meus colegas e amigos de laboratório, Priscila, Débora, Lais, Douglas, Marcos, Bruno, Edilson, Tatyana, Luana, Arion, Mateus pelas diversas vezes que paramos para conversar sobre assuntos corriqueiros e momentos de descontração, pelas vezes que neguei convites para baladas, mas vocês continuaram tentando.

Aos colegas que não fazem mais parte do laboratório, mas muito contribuíram pessoal e profissionalmente, Francis, Fabiano, Ana Paula e Leyanis.

Aos colegas do laboratório LACTA e LabPol, especialmente ao Thiago Alexandre pelas inúmeras vezes que disponibilizou parte do seu tempo para ajudar com análises cromatográficas e dar treinamento para operação dos equipamentos.

Aos professores do campus Palotina, Leda, Maria Cristina, Mabel que sempre foram grandes incentivadores.

Aos professores e aos colegas do programa de Mestrado em Bioenergia pelos conhecimentos passados e pelos momentos de descontração durante nossas aulas nômades.

A CAPES e Fundação Araucária pelo suporte financeiro desde o início do projeto e também a UFPR como instituição de ensino.

Ao CCDM/DEMa da UFSCar pelas diversas análises de caracterização realizadas.

A todos que direta e indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

A transesterificação de óleos vegetais e/ou gorduras animais em meio alcalino homogêneo ainda é o método mais utilizado para a produção de biodiesel no Brasil. No entanto, este processo necessita de matérias-primas com baixa acidez e umidade para evitar reações paralelas indesejadas como a saponificação, que levam à emulsificação e promovem perdas no rendimento da reação. Outra desvantagem é a necessidade de etapas de purificação para a retirada do catalisador e de outros possíveis contaminantes. Materiais lamelares, óxidos, argilas, zeólitas e peneiras moleculares são alguns exemplos de compostos com aplicabilidade em processos catalíticos para reduzir estas limitações, visando a produção de biodiesel. Por estarem no estado sólido, estes materiais permitem uma fácil separação do meio reacional além de apresentarem a possibilidade de reuso em diversos ciclos. Da mesma forma, a atividade catalítica deve permanecer similar em todos os ciclos para viabilizar o uso. Neste trabalho, foram sintetizadas peneiras moleculares da família M41S de acordo com os métodos de Grün e de Cheng. O primeiro possui a característica de fácil obtenção, boa reprodutibilidade na síntese e baixa demanda energética. Já o segundo necessita de tratamento térmico para formação das partículas. Alguns parâmetros propostos nestes métodos de síntese foram modificados visando obter materiais com diferentes estruturas, tais como a razão molar dos reagentes, o tempo e a temperatura do tratamento térmico. Todos os materiais obtidos foram aplicados como catalisadores na reação de transesterificação metílica do óleo de soja em reator de 60 mL com registro de pressão autógena a 70 °C. Os ésteres obtidos foram analisados por ressonância magnética nuclear de hidrogênio e o catalisador sintetizado pelo método de Grün, que forneceu os melhores resultados de conversão, foi aplicado em um planejamento fatorial visando encontrar a melhor condição reacional para transesterificação. Estes experimentos foram analisados por cromatografia de permeação em gel e a máxima conversão foi de 99,2 % quando empregada a razão molar óleo:álcool de 1:12, tempo reacional de 30 min e porcentagem de catalisador de 3,75 % (m/m). Porém, o melhor rendimento foi obtido quando utilizado os níveis superiores das variáveis independentes, resultando em 73,2 % de rendimento. Os testes de reuso demonstraram que o catalisador perde atividade já no segundo ciclo de reuso devido à lixiviação do surfactante para o meio reacional. As análises de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier, fisissorção de nitrogênio e termogravimetria indicaram que os catalisadores possuem características similares às descritas na literatura. Os resultados das análises de nitrogênio pelo método de Kjeldhal confirmaram que o surfactante lixiviado da peneira está presente no éster e que após o primeiro ciclo de uso apenas 23,8 % do nitrogênio inicial restaram no catalisador. No entanto, o catalisador e o surfactante não possuem atividade catalítica quando utilizados separadamente, sugerindo que a interação de ambos é responsável pela atividade como catalisador na reação de transesterificação.

Palavras-chave: biodiesel, transesterificação, MCM-41, peneiras moleculares, catálise heterogênea.

ABSTRACT

The transesterification of vegetable oil and/or animal fats in homogeneous alkaline medium is still the most widely used method for the production of biodiesel in Brazil. However, this process requires raw materials with low acidity and moisture to prevent undesirable side reactions such as saponification, which lead to emulsification and promote losses in the yield of the reaction. Another disadvantage is the need for purification steps to remove the catalyst and other possible contaminants. Lamellar materials, oxides, clays, zeolites and molecular sieves, are examples of compounds with applicability in catalytic processes to reduce these limitations, aiming the production of biodiesel. Because of their solid state, these materials allow easy separation of the reaction medium in addition to having the possibility of reuse in several cycles. Likewise, the catalytic activity should remain similar in all cycles to facilitate the use. In this work, the molecular sieves of the M41S family were synthesized according to two different methods: Grün method and Grün method. The first one has the characteristic of easily obtainable and reproducibility of materials and demands low energy. The second requires heat treatment for the formation of particles. To obtain materials with different structures some synthesis parameters were modified such as the molar ratio of reactants, time and temperature of heat treatment. All materials were applied as catalysts in the reaction of methyl transesterification of soybean oil in 60 mL reactor with a record of 70 °C at autogenous pressure. The results esters were analyzed by NMR and the catalyst synthesized by the method of Grün that promoted the highest conversion was applied in a factorial design in order to find the best reaction conditions for transesterification. These experiments were analyzed by gel permeation chromatography and maximum conversion was 99.2% when the molar ratio used was oil/alcohol 1:12, reaction time 30 min and catalyst percentage of 3.75% (w/w). However, the best yield was obtained when using higher levels of independent variables, resulting in a yield of 73.2%. The reuse tests shown that the catalyst loses activity in the second cycle due to leaching of the surfactant to the reaction medium. The XRD, SEM, FTIR, nitrogen sorption and thermogravimetry showed that the catalysts have similar characteristics to those described in the literature. The results of the analysis of nitrogen by the Kjeldahl method confirmed that the leached surfactant from the sieve is present in the ester and after the first cycle of use only 23.8% of the initial nitrogen remaining in the catalyst. Thus, the catalyst and the surfactant does not have catalytic activity when used separately, suggesting that the interaction of both is responsible for the activity as a catalyst in the transesterification reaction.

Keywords: biodiesel, transesterification, MCM-41, molecular sieves, heterogeneous catalysis.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL NO BRASIL EM JULHO DE 2014.....	18
FIGURA 2. ESQUEMA GERAL DE UMA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO (R CONTÉM EM MÉDIA 18 A 22 CARBONOS).....	20
FIGURA 3. MECANISMO DE TRANSESTERIFICAÇÃO BÁSICA DE ÓLEOS VEGETAIS.....	22
FIGURA 4. MECANISMO DE REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS EM MEIO ÁCIDO.....	23
FIGURA 5. ESQUEMA REPRESENTATIVO DOS MATERIAIS M41S. EM (A) MCM-41, EM (B) MCM-48 E EM (C) MCM-50.....	29
FIGURA 6. MECANISMOS PROPOSTOS POR BECK ET AL. (1992) PARA A FORMAÇÃO DA MCM-41.	30
FIGURA 7. ESQUEMA DA PENEIRA MOLECULAR MCM-41 COM OS POROS OCLUÍDOS COM O SURFACTANTE CTA ⁺	31
FIGURA 8. ESQUEMA DO PROCESSO DE SÍNTESE DA MCM-41 DE ACORDO COM O MÉTODO DESCRITO POR GRÜN ET AL. (1999).	35
FIGURA 9. ESQUEMA DO PROCESSO DE SÍNTESE DA MCM-41 DE ACORDO COM O MÉTODO DESCRITO POR CHENG ET AL. (1997)....	37
FIGURA 10. REATOR UTILIZADO NOS TESTES REACIONAIS PARA A SÍNTESE DOS ÉSTERES (BIODIESEL).....	40
FIGURA 11. CROMATOGRAMA DOS PADRÕES DE ACILGLICERÓIS UTILIZADOS PARA A ANÁLISE QUALITATIVA DOS ÉSTERES.....	43
FIGURA 12. MICROGRAFIAS DA SI-MCM-41 SINTETIZADAS DE ACORDO COM A METODOLOGIA DESCRITA POR GRÜN (SÍNTESE 2).	46
FIGURA 13. MICROGRAFIAS DA PENEIRA MOLECULAR OBTIDA (SÍNTESE 4) APÓS MODIFICAÇÕES NA SÍNTESE DE ACORDO COM A METODOLOGIA GRÜN.....	47
FIGURA 14. ESPECTRO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DO CATALISADOR IN NATURA.....	48
FIGURA 15. CURVAS DE TERMOGRAVIMETRIA DO CATALISADOR MCM-41.	48

FIGURA 16. DIFRATOGRAMA TÍPICO DA MCM-41 COM SEUS PICOS CARACTERÍSTICOS.....	49
FIGURA 17. DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA PENEIRA MOLECULAR MCM-41.....	50
FIGURA 18. COMPARAÇÃO ENTRE O GRAU DE ORGANIZAÇÃO DA MCM-41. EM (A) A PENEIRA ORGANIZADA E EM (B) A PENEIRA DESORGANIZADA.....	50
FIGURA 19. CURVAS DE FISISSORÇÃO DE NITROGÊNIO DA PENEIRA MOLECULAR MCM-41.....	51
FIGURA 20. MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS DE CATALISADOR OBTIDAS PELO MÉTODO DE CHENG. AUMENTOS DE 5.000X E 50.000X.	52
FIGURA 21. ESPECTRO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DO CATALISADOR SINTETIZADO PELO MÉTODO DE CHENG.	53
FIGURA 22. TERMOGRAMA DO CATALISADOR MCM-41 SINTETIZADO DE ACORDO COM O MÉTODO DESCRITO POR CHENG.	53
FIGURA 23. MICROGRAFIA DA AMOSTRA DE CATALISADOR SINTETIZADO PELO MÉTODO GRÜN APÓS CALCINAÇÃO.....	54
FIGURA 24. CURVAS DE FISISSORÇÃO DE NITROGÊNIO DA PENEIRA MOLECULAR SI-MCM-41 CALCINADA.....	55
FIGURA 25. ESPECTRO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DO CATALISADOR CALCINADO.	55
FIGURA 26. ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO COM DESTAQUE PARA O ÉSTER METÍLICO EM 3,9 PPM.	56
FIGURA 27. CROMATOGRAMA DE UMA AMOSTRA (EXP. A4) DESTACANDO OS PICOS DOS ACILGLICERÓIS E DO ÉSTER METÍLICO FORMADO.	60
FIGURA 28. SUPERFICIE DE RESPOSTA RELATIVA A CONVERSAO DOS ÉSTERES METÍLICOS.....	62
FIGURA 29. SUPERFÍCIES DE RESPOSTA RELATIVAS AO RENDIMENTO DOS ÉSTERES METÍLICOS.....	63

FIGURA 30. EFEITOS E INTERAÇÕES DO TEMPO, RAZÃO MOLAR E PERCENTUAL DE CATALISADOR SOBRE A CONVERSÃO (A) E RENDIMENTO (B) EM ÉSTERES METÍLICOS.....	64
FIGURA 31. GRÁFICO DE VALORES EXPERIMENTAIS VERSUS VALORES ESTIMADOS PELOS MODELOS PROPOSTOS PARA CONVERSÃO (A), E PARA RENDIMENTO (B) EM ÉSTERES METÍLICOS.....	66
FIGURA 32. TAXAS DE CONVERSÃO OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE APÓS O REUSO DO CATALISADOR.....	67
FIGURA 33. ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DO METANOL RECUPERADO.	68
FIGURA 34. ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO CATALISADOR APÓS O REUSO POR TRÊS CICLOS.	69
FIGURA 35. MICROSCOPIA DO CATALISADOR APÓS TRÊS CICLOS DE USO NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	70

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. COMBINAÇÕES UTILIZADAS PARA A SÍNTESE DOS CATALISADORES MODIFICADOS DE ACORDO COM O MÉTODO GRÜN.	35
TABELA 2. COMBINAÇÕES UTILIZADAS PARA A SÍNTESE DOS CATALISADORES MODIFICADOS, DE ACORDO COM A METODOLOGIA DESCRITA POR CHENG.	37
TABELA 3. DELINEAMENTO DAS REAÇÕES REALIZADAS.	42
TABELA 4. CONDIÇÕES DE SÍNTESE DE CADA CATALISADOR E % DE CONVERSÃO APÓS O TESTE CATALÍTICO (MÉTODO GRÜN).	57
TABELA 5. CONDIÇÕES DE SÍNTESE DE CADA CATALISADOR E % DE CONVERSÃO APÓS O TESTE CATALÍTICO (MÉTODO CHENG).	58
TABELA 6. CONDIÇÕES REACIONAIS UTILIZADAS NO PLANEJAMENTO FATORIAL E AS TAXAS DE CONVERSÃO E RENDIMENTO OBTIDOS.	59
TABELA 7. PARÂMETROS MATEMÁTICOS ENCONTRADOS POR REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA.	60
TABELA 8. VALORES DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA OS RESULTADOS DE CONVERSÃO E RENDIMENTO EM ÉSTERES METÁLICOS.	61
TABELA 9. RESULTADOS DE CONVERSÃO EM ÉSTERES OBTIDAS DEPOIS DO REUSO DO CATALISADOR E DO METANOL RECUPERADO.	68

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 SÍNTESE DOS ÉSTERES	20
2.2 PROCESSO CATALÍTICO.....	21
2.2.1 Catálise Homogênea	21
2.2.2 Catálise Enzimática	23
2.2.3 Catálise Heterogênea	24
2.2.4 A MCM-41 em Catálise Básica	31
3 OBJETIVO.....	33
3.1 OBJETIVOS GERAIS	33
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	33
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
4.1 MATÉRIAS-PRIMAS	34
4.2 SÍNTESE DA Si-MCM-41.....	34
4.2.1 Síntese dos Catalisadores de Acordo Com a Metodologia Descrita por Grün.....	34
4.2.2 Modificação na síntese do catalisador pelo Método de Grün	35
4.3 Síntese dos catalisadores de acordo com a Metodologia descrita por Cheng	36
4.3.1 Modificação na síntese do catalisador – Método Cheng.....	36
4.4 CALCINAÇÃO DO CATALISADOR	38
4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	38
4.5.1 Difractometria de raios X (DRX):	38
4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):	39
4.5.3 Curvas de termogravimetria e termogravimetria derivada (TG/DTG):	39

4.5.4 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR):	39
4.5.5 Fisissorção de nitrogênio:	40
4.6 TESTE CATALÍTICO UTILIZANDO OS SÓLIDOS SINTETIZADOS	40
4.7 ANÁLISE DOS ÉSTERES	41
4.8 PLANEJAMENTO FATORIAL.....	41
4.9 ANÁLISE DOS ÉSTERES DO PLANEJAMENTO FATORIAL.....	42
4.10 CÁLCULO DE RENDIMENTO DOS ÉSTERES.....	43
4.11 TESTE DE REUSO DO CATALISADOR	44
4.12 ANÁLISE DE NITROGÊNIO PELO MÉTODO DE KJELDAHL	44
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR	46
5.1.1 Catalisadores obtidos pelo Método Grün.....	46
5.1.2 Método Cheng	51
5.1.3 Catalisador calcinado.....	54
5.2 ANÁLISE DOS ÉSTERES	56
5.2.1 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio	56
5.2.2. Análise dos dados obtidos por cromatografia de permeação em gel	58
5.3 TESTE DE REUSO DO CATALISADOR	66
5.3.1 Análise de Nitrogenio pelo Método Kjeldahl	70
6 CONCLUSÃO.....	72
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

1 INTRODUÇÃO

Tradicionalmente, os recursos mais utilizados para fins energéticos são o carvão, o gás natural e o petróleo, sendo que esse último é a principal fonte de combustíveis líquidos, na forma de querosene, diesel e gasolina. Calcula-se que, diariamente, cerca de 330 milhões de litros de petróleo sejam consumidos ao redor do planeta, de tal forma que para cada dois litros consumidos apenas um é descoberto, estando em sua maioria no fundo dos mares, oceanos ou mantos de gelo (ROCHA *et al.*, 2013). Assim, o aumento da demanda mundial por combustíveis líquidos, o aquecimento global e a segurança energética são os principais norteadores do interesse pela produção de combustíveis alternativos (ROCHA *et al.*, 2013; DABDOUB *et al.*, 2009). Atualmente, os combustíveis derivados da biomassa se destacam por serem renováveis e por contribuírem para a redução da poluição atmosférica. Os biocombustíveis de maior destaque atualmente são os derivados de materiais lignocelulósicos como o etanol e o bio-óleo ou de fontes produtoras de lipídeos como o biodiesel (DABDOUB *et al.*, 2009; SCHUCHARDT *et al.*, 2001). Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o biodiesel pode ser definido como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido através da transesterificação de óleos e gorduras de origem animal ou vegetal ou da esterificação de ácidos graxos cujas propriedades devem se enquadrar nas normas específicas de qualidade (ANP, 2014b).

O biodiesel oferece uma série de vantagens de cunho ambiental sobre os combustíveis oriundos de petróleo. Tratado como um combustível ecológico, contém pouco ou nenhum conteúdo de enxofre, é renovável, possui propriedades lubrificantes, baixo risco de explosão, adapta-se a motores ciclo diesel sem que haja necessidade de ajustes e possui poder calorífico similar ao diesel de petróleo, além de contribuir para a geração de empregos no setor primário, pactuando com projetos de desenvolvimento social (DEMIRBAS, 2003, GERIS *et al.*, 2007, CANAKCI e GERPEN, 2001).

O processo predominante para a produção de biodiesel é a transesterificação alcalina. No entanto, esta tecnologia requer o uso de matérias-primas de alta qualidade e elevada pureza. Por exemplo, matérias-primas de alta

acidez levam a reações de saponificação que causam o consumo parcial dos reagentes e à conseqüente diminuição das taxas de conversão. O processo mais comum de transesterificação é a metanólise na presença de catalisador alcalino homogêneo, gerando ésteres e glicerina. A razão principal para a escolha deste processo homogêneo é que a cinética reacional é mais rápida que a catálise ácida e que processos baseados em catalisadores heterogêneos, além de ser mais viável economicamente (HELWANI *et al.*, 2009; WANG e YANG, 2007, ZHANG *et al.*, 2010).

A catálise heterogênea apresenta-se como uma alternativa capaz de melhorar a síntese de biodiesel, minimizando custos adicionais do processo que estão associados à purificação dos ésteres para a remoção do catalisador, etapa esta essencial na rota catalítica homogênea (SCHUMACHER *et al.*, 1996).

Uma grande variedade de catalisadores sólidos tem sido testada recentemente em processos heterogêneos. Dentre eles incluem-se as zeólitas, hidrotalcitas, aluminossilicatos, peneiras moleculares, carboxilatos lamelares, óxidos de metais de transição e óxidos de metais alcalino-terrosos, dentre outros (HELWANI *et al.*, 2009). As peneiras moleculares são amplamente utilizadas em catálise devido a suas características físicas e químicas. Por exemplo, os sólidos mesoporosos tal como sintetizados do tipo Si-MCM-41 têm sido amplamente utilizados em processos catalíticos e possuem características que viabilizam o seu uso como catalisador na produção de ésteres graxos (biodiesel) (KRESGE *et al.*, 2004; GRÜN *et al.*, 1999, LIMA *et al.*, 2014, FABIANO *et al.*, 2010, DEMIRBAS, 2003, GERIS, *et al.*, 2007).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No ano de 2013, a produção brasileira de biodiesel foi de aproximadamente 2,9 milhões de metros cúbicos. Atualmente existem 60 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP no Brasil, perfazendo uma capacidade total autorizada de aproximadamente 21,2 mil m³ dia⁻¹. Além disso, há uma nova planta autorizada para construção e quatro plantas autorizadas para ampliação, possibilitando um aumento de cerca de 1,3 mil m³ dia⁻¹, ou seja, um acréscimo de 6% na capacidade atual (ANP, 2014a; BERGMAN *et al.*, 2013).

Para aumentar a viabilidade da produção de biodiesel e valorizar as culturas energéticas locais, o Brasil investe na utilização de matérias-primas alternativas que em alguns casos estão disponíveis apenas em regiões específicas do país. Dentre elas, inclui-se o óleo de palma, de babaçu, de girassol, de algodão, de canola, de mamona e de amendoim. Além destas espécies, outras menos cultivadas tem sido consideradas para a produção de ésteres como, por exemplo, tucumã, inajá, buriti e licuri (BERGMAN *et al.*, 2013; CASTANHEIRA *et al.*, 2014; BORUGADDA e GOUD, 2012).

Apesar disto, o óleo de soja é a principal matéria-prima para produção de biodiesel no Brasil. Nos últimos anos, a participação desta oleaginosa na produção do combustível foi de cerca de 80%, seguida por gordura bovina e óleo de algodão, conforme o gráfico divulgado no boletim mensal da ANP (ANP, 2014a; CASTANHEIRA *et al.*, 2012).

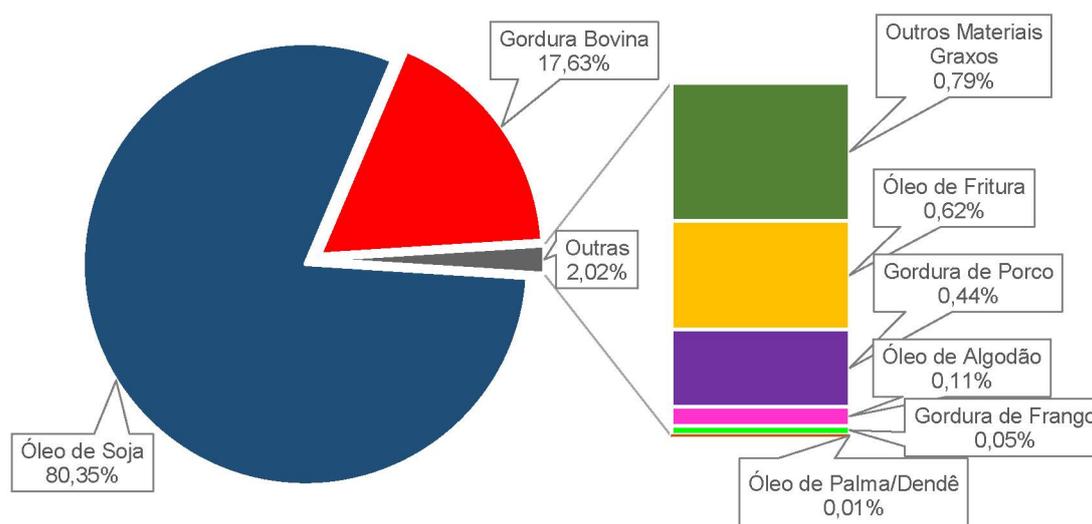
O Brasil é um grande produtor de soja e também um grande consumidor de biodiesel porque políticas governamentais estão conduzindo a um aumento no consumo deste biocombustível (BERGMAN *et al.*, 2013). A produção e comercialização do biodiesel deve atender as especificações descritas na Resolução ANP nº 45/2014, que regulamenta e controla a qualidade do combustível produzido. Por sua vez, os Estados Unidos possuem sua própria norma de qualidade, desenvolvida pela American Society for Testing and Materials (ASTM) e denominada norma ASTM D6751. Já a Europa segue a norma EN 14214 do European Committee for Standardization (ANP, 2014b; ASTM, 2014; EN, 2014).

Em 13/01/2005 foi sancionada a Lei Nº 11.097 que trata da introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Inicialmente, foi proposta a adição

de 2 % de biodiesel ao diesel (B2) de petróleo, com previsão de aumento para 5 % (B5) em 2013 (ANP, 2014c; BRASIL, 2012). A Resolução CNPE Nº 2 de 13/03/2008, publicada no DOU em 14/03/2008, estabeleceu a adição de 3 % de biodiesel ao diesel (B3) a partir de julho de 2008, adiantando as expectativas de misturas propostas inicialmente pelo Governo. A mistura B5 utilizada atualmente foi oficialmente estabelecida pela Resolução ANP Nº 4 de 02/02/2010, reduzindo em três anos a previsão que havia sido publicada na Lei 11.097 (ANP, 2012). De acordo com a Presidência da República, a partir de 1º julho de 2014 a mistura de biodiesel no diesel deverá ser de 6 % e em novembro de 2014 passará a 7 %. Essas alterações impactarão na redução da importação anual de 1,2 bilhões de litros de diesel (CARVALHO, 2014).

A soja é uma aleuro-oleaginosa (possui capacidade de armazenar proteínas e lipídeos) cultivada em quase toda a extensão do território brasileiro. As regiões centro-oeste e sul do Brasil são responsáveis pela maior produção do grão, representando juntas aproximadamente 85% da produção nacional (BERGMAN *et al.*, 2013).

FIGURA 1. MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL NO BRASIL EM JULHO DE 2014.



FONTE: ANP, 2014a.

A composição dos ácidos graxos presentes no óleo de soja varia de acordo com as condições de cultivo, com as diferentes cultivares da planta e o

local onde o vegetal é cultivado. Em média, o óleo de soja possui cerca de 50-55% de ácido linoléico (C18:2), 20-25% de ácido oléico (C18:1), 10-15% de ácido palmítico (C16:0), 5-8% de ácido linolênico (C18:3) e outros componentes em menores quantidades (RAMOS *et al.*, 2009; FERREIRA *et al.*, 2014, FONSECA e GUTIERREZ, 1974; ZAMBIAZI *et al.*, 2007).

A vantagem de se utilizar matérias-primas que possuam em sua composição química cadeias carbônicas relativamente grandes é que quanto maior a massa molar, maior o número de cetano. O número de cetano é um excelente indicador de qualidade do diesel. Ele mede a capacidade de o combustível entrar em autocombustão quando injetado no motor. O número de cetano também se eleva quando aumenta a massa molar do álcool utilizado na transesterificação (KLOPFENSTEIN, 1985).

Vários tipos de álcoois podem ser utilizados na produção de ésteres e dentre estes destacam-se o metanol e o etanol como os mais utilizados industrialmente. No mundo, a rota metílica é a mais utilizada devido à alta reatividade do metanol, que exige condições reacionais mais brandas como menor tempo e temperatura quando comparada a outros álcoois. No entanto, o metanol é normalmente oriundo de fontes fósseis (por exemplo, do metano) e apresenta elevada toxicidade (BERGMAN *et al.*, 2013). Por outro lado, o etanol é renovável, possui baixa toxicidade e é socioeconomicamente vantajoso. Porém, sua reatividade é menor quando comparado ao metanol, elevando custos de produção e requerendo maiores investimentos de capital (SILVA, 2013, DOMINGOS *et al.*, 2008).

Na reação de alcoólise (transesterificação), um mol de triacilglicerol reage com três mols de álcool. No entanto, um excesso de álcool é usado para deslocar o equilíbrio estequiométrico e evitar a reação reversa, elevando a taxa de conversão em ésteres. Ao final da transesterificação, produz-se os ésteres graxos e glicerina (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

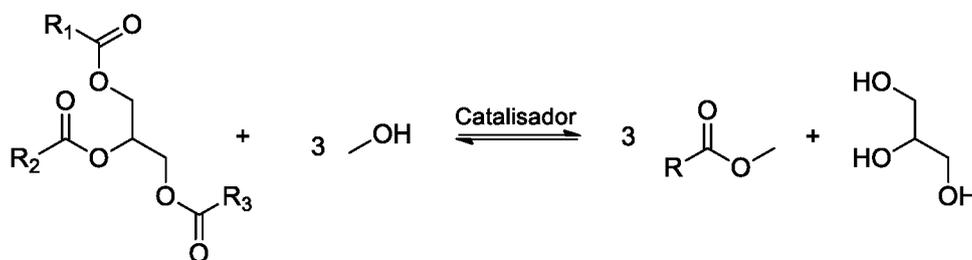
Uma das limitações quanto ao uso do etanol refere-se à dificuldade de purificação do produto, o que está relacionado a dificuldades no processo de separação de fases, pois o etanol atua como cossolvente na mistura éster/glicerina. Usualmente, adiciona-se um solvente polar para facilitar o processo como, por exemplo, água ou até mesmo a própria glicerina. Outro

percalço no uso do etanol é a formação de misturas azeotrópicas com a água, resultando em uma maior complexidade para a desidratação do éster (DOMINGOS *et al.*, 2008; KUCEK *et al.*, 2007).

2.1 SÍNTESE DOS ÉSTERES

A transesterificação (Figura 2) envolve a participação de 1 mol do triéster (neste caso o triacilglicerol) e 3 mols de monoálcool para formar 3 mols monoésteres e 1 mol de glicerina (ZABETI *et al.*, 2009).

FIGURA 2. ESQUEMA GERAL DE UMA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO (R CONTÉM EM MÉDIA 18 A 22 CARBONOS).



FONTE: ZABETI *et al.*, 2009.

O etanol e metanol são os álcoois reagentes mais utilizados, particularmente o segundo, devido ao seu baixo preço, disponibilidade e reatividade. O processo reacional envolve uma sequência de três reações consecutivas e reversíveis, onde di e monoacilgliceróis são formados como intermediários (ZABETI *et al.*, 2009; MACARIO *et al.*, 2010; SCHUCHARDT *et al.*, 1998). As taxas de conversão podem ser aumentadas quando a temperatura da reação empregada for próxima à de ebulição do álcool. Outro fator que exerce influência na produção de ésteres é a razão molar do álcool em relação ao óleo, sendo que se esta for alta, resulta em maiores conversões e menores tempos reacionais. Entretanto, a reação é desfavorecida na presença de água, principalmente quando catalisadores alcalinos são utilizados devido a formação de subprodutos (DOMINGOS *et al.*, 2008; KUCEK *et al.*, 2007; FREEDMAN *et al.*, 1986).

2.2 PROCESSO CATALÍTICO

A natureza do processo catalítico utilizado durante a (trans)esterificação é fundamental na conversão dos triacilgliceróis em ésteres. As rotas catalíticas que podem ser utilizadas são homogêneas, heterogêneas ou enzimáticas. Convencionalmente, catalisadores homogêneos são mais utilizados, como por exemplo os alcóxidos metálicos de sódio e potássio ou até mesmo seus hidróxidos correspondentes, que na presença do álcool formam alcóxidos de sódio ou potássio (MACARIO *et al.*, 2010; ATADASHI *et al.*, 2013; SERIO *et al.*, 2006).

A reação em meio alcalino homogêneo apresenta vantagens como alta velocidade cinética e necessita de condições brandas de temperatura, porém, em paralelo, pode ocorrer a reação de saponificação, que produz emulsões e reduz a eficiência da reação de transesterificação. Para evitar a redução das taxas de conversão e diminuição do rendimento devido à saponificação, é recomendável a utilização de óleo e álcool com umidade reduzida, ou até mesmo isento de umidade, além de conter quantidades mínimas de ácidos graxos livres (AGL's) (menos de 0,1% em massa) (MACARIO *et al.*, 2010). Por outro lado, a catálise homogênea ácida permite também a formação de ésteres e como subproduto a glicerina. No entanto, este tipo de reação é extremamente sensível à presença de água, afetando as taxas de conversão a 0,1%. As concentrações de água no meio reacional devem ser mantidas no patamar máximo de 0,5% para que se alcance conversões de 90% em éster. Além disso, os ácidos utilizados nesse tipo de reação são corrosivos (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl) e possuem taxa de reação muito lenta (MACARIO *et al.*, 2010; KNOTHE, 2000).

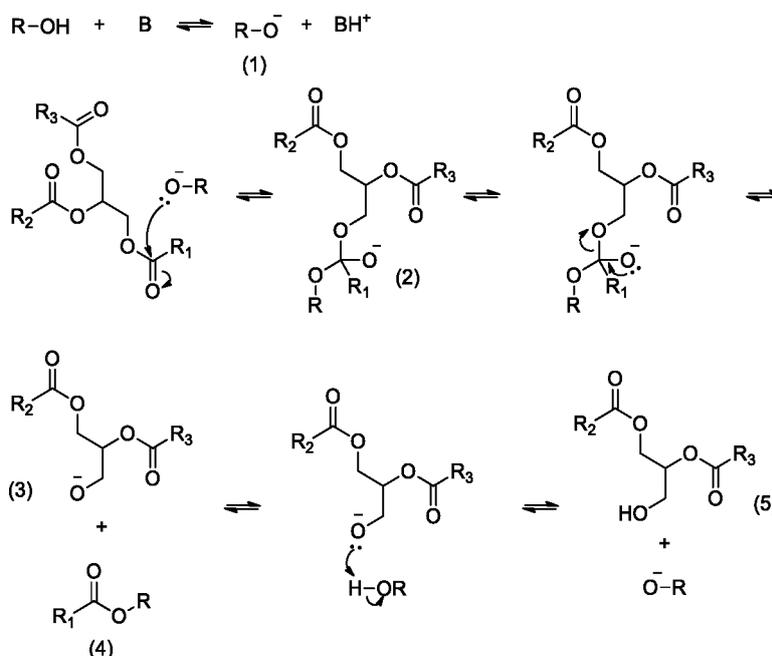
2.2.1 Catálise Homogênea

Esta rota é a principal forma de obtenção de biodiesel no Brasil. São utilizados alcóxidos metálicos como catalisadores, sendo que eles podem ser adicionados diretamente no meio de reação ou produzidos *in situ*, mediante a dissolução de hidróxido de sódio ou de potássio no álcool utilizado como agente transesterificante. Preferencialmente, sugere-se a adição dos alcóxidos diretamente, uma vez que a reação dos íons do hidróxido com o álcool gera o

alcóxido e água, e esta pode promover a reação de hidrólise dos ésteres e diminuir o rendimento (RAMOS *et al.*, 2011).

O mecanismo reacional envolve três etapas. O primeiro passo é o ataque do alcóxido no carbono da carbonila do triacilglicerol, formando um intermediário tetraédrico. No segundo passo, o tetraedro intermediário reage com o álcool para regenerar o íon alcóxido. O último passo envolve o rearranjo do intermediário tetraédrico para formar o éster e um diacilglicerol. Com a repetição deste processo, tem-se ao final três moléculas de éster e uma molécula de glicerol, conforme a Figura 3 (RAMOS *et al.*, 2011; ISSARIYAKUL e DALAI, 2014, HELWANI *et al.*, 2009).

Figura 3. MECANISMO DE TRANSESTERIFICAÇÃO BÁSICA DE ÓLEOS VEGETAIS.

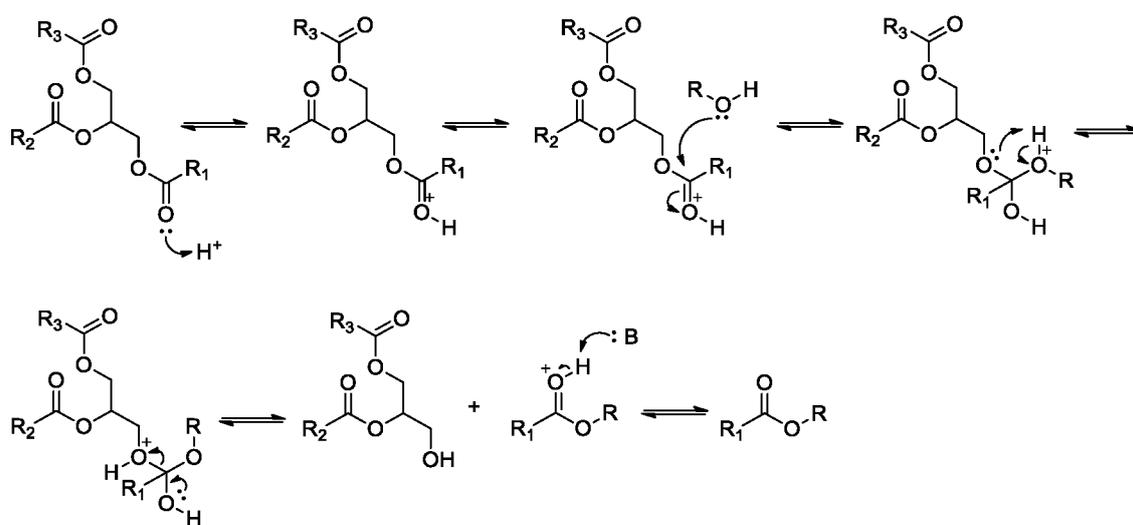


FONTE: SCHUCHARDT, et al., 1998.

Quando conduzida em meio homogêneo ácido, esta reação possibilita o uso de matérias-primas com uma maior quantidade de ácidos graxos livres, uma vez que estes ácidos podem ser esterificados no mesmo processo. Em contrapartida, as reações são realizadas com razões em mol álcool:óleo elevadas de até 30:1 e requerem maior tempo reacional. Neste processo, o grupo carbonila do triacilglicerol é protonado originando um carbocátion, que posteriormente sofre um ataque nucleofílico do álcool e forma um intermediário

tetraédrico. Após a transferência do próton, tem-se a formação de um diacilglicerol e uma molécula de éster. Este procedimento é repetido por mais duas vezes e assim, como no caso da transesterificação, forma-se três moléculas de ésteres e um mol de glicerol, conforme a Figura 4. (SILVA, 2013; SCHUCARDT *et al.*, 1998).

FIGURA 4. MECANISMO DE REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS EM MEIO ÁCIDO.



FONTE: SILVA, 2013.

2.2.2 Catálise Enzimática

O método enzimático de produção de ésteres (biodiesel) é uma alternativa para os problemas recorrentes à catálise homogênea, uma vez que permite uma fácil recuperação do biodiesel. As lipases são versáteis e possuem vantagens em relação a outras rotas, tais como a possibilidade de catálise simultânea de esterificação e transesterificação (HAMMA e KONDO, 2013).

Outra vantagem do processo enzimático é a utilização de temperaturas relativamente baixas e pressão atmosférica. Em contrapartida, durante estudos, notou-se que as lipases possuem baixa tolerância ao metanol. Razões molares acima de $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol causam a inativação irreversível da enzima. Porém, a utilização de menos de 1 mol de metanol em relação ao óleo leva a conversões de até 96% (HAMMA e KONDO, 2013). Em alguns casos e

dependendo da lipase utilizada (*Candida antarctica*), a possibilidade de reuso pode chegar a cinquenta ciclos (HAMMA e KONDO, 2013; KOH *et al.*, 1997).

Um fator que pode ser responsável pela inviabilidade deste processo é o alto custo da enzima. A enzima comercial produzida para uso industrial custa aproximadamente mil dólares por quilo, que é extremamente alto quando comparado aos catalisadores alcalinos, que podem custar menos de um dólar por quilo (CHRISTOPHER *et al.*, 2014).

Os custos inerentes à produção das enzimas são passíveis de redução, o que poderia tornar o processo mais viável economicamente. Para tanto, buscase o melhoramento ou aperfeiçoamento de enzimas, a produção de enzimas tolerantes a metanol e a otimização dos parâmetros de produção, além de outras medidas (CHRISTOPHER *et al.*, 2014, HAMMA e KONDO, 2013).

2.2.3 Catálise Heterogênea

Os processos catalíticos heterogêneos devem apresentar vantagens de cunho econômico e ambiental quando relacionados aos processos catalíticos homogêneos tradicionais. Isso inclui a redução do número de etapas de purificação, a facilidade de recuperação da glicerina e do catalisador, a redução da geração de coprodutos e a possibilidade de reuso do catalisador por vários ciclos (SILVA, 2013; SERIO *et al.*, 2006; 2008).

Em muitos casos, os catalisadores sólidos utilizados no processo heterogêneo são preparados por impregnação de compostos ativos na superfície ou no poro de um material suporte (LEE e SAKA, 2010). Uma desvantagem do uso destes catalisadores é a formação de três fases, compostas por óleo, álcool e catalisador, que é responsável pela limitação da difusão dos reagentes e acarreta a redução das taxas de conversão. No entanto, essa dificuldade de transferência de massas pode ser corrigida acrescentando um co-solvente no meio reacional, como tetrahidrofurano (THF), dimetil sulfóxido (DMSO), hexano e etanol, melhorando assim a miscibilidade do óleo com o metanol. O uso de catalisadores suportados que promovem o aumento da área superficial e dos poros que permitem a ancoragem de espécies ativas, podendo assim reagir com as moléculas dos triacilgliceróis, também é uma alternativa para aumentar os fenômenos de transferência de massa do sistema (SEMWAL *et al.*, 2011).

Serio e colaboradores (2006) utilizaram hidrotalcita calcinada (AlMg) e óxido de Magnésio (MgO) como catalisador para a reação de transesterificação utilizando óleo de soja e metanol como reagentes. A reação foi realizada em pequenos reatores de aço inoxidável contendo o álcool, a matéria-prima oleaginosa e diferentes quantidades do catalisador. Os reatores foram mantidos sob agitação contínua e foram aquecidos a 50 °C em fornos ventilados durante 14 min. Posteriormente, a temperatura foi elevada a uma taxa de 20 °C min⁻¹ até 100 e 180 °C. Em outros testes reacionais, a temperatura final foi de 200 °C, com temperatura inicial de 50 °C por 2 min. e posterior taxa de aquecimento de 15 °C min⁻¹. Os resultados de conversão indicam que as hidrotalcitas calcinadas apresentam melhores valores de conversão em éster, chegando a aproximadamente 80% em 180 min. de reação e temperatura de 100 °C, enquanto diferentes catalisadores a base de MgO converteram no máximo 35% do óleo em éster no mesmo tempo. Isso ocorre devido a estrutura do catalisador, que possui sítios ativos básicos muito fortes. No caso das hidrotalcitas, a presença de poros grandes favorece a reação, tornando os sítios ativos mais acessíveis às moléculas de triacilglicerol. Em situações onde temperaturas elevadas são utilizadas, a conversão pode estar associada à atuação de sítios básicos fortes, levando a conversões superiores a 95% em éster (SERIO *et al.*, 2006).

A catálise com óxido de tungstênio suportado em zircônio dopado em sílica também foi testada na reação de síntese de ésteres. A metanólise do óleo de girassol foi conduzida a 200 °C em reator Parr de 100 mL e agitação constante de 600 rpm. O catalisador foi ativado a 700 °C por 2 h antes da utilização na reação. A razão em mol metanol/óleo foi de 12:1 e o tempo reacional foi de 7 h. Os valores máximos de conversão obtidos foram de 97,6% na situação em que o catalisador possuía 15% de óxido de tungstênio suportado na superfície do sólido. O catalisador foi testado para avaliar a estabilidade e mostrou-se ativo durante 3 ciclos reacionais. Este desempenho catalítico na transesterificação se deve à presença de sítios ativos ácidos e fortes. Também é correto afirmar, de acordo com os autores, que a acidez por área aumenta de acordo com a carga de tungstênio depositada (JIMÉNEZ-LÓPEZ *et al.*, 2011).

Zeólitas USY modificadas com bário e estrôncio foram aplicadas na etanolise do óleo de soja. As zeólitas USY foram impregnadas com nitrato de bário e/ou cloreto de estrôncio, em uma quantidade necessária para formar catalisadores com 15% de BaO e SrO em massa. Posteriormente, o sólido foi calcinado a 550 °C por 8 h. O teste catalítico foi conduzido em reator de aço inox com temperatura e agitação controladas. As razões em mol óleo:álcool:catalisador foram de 1:30:0,1 respectivamente. A temperatura foi mantida em 200 °C por 24 h com agitação de 1000 rpm. As reações de transesterificação proporcionaram maior atividade para o catalisador contendo bário em relação ao estrôncio. Essa diferença foi devida à menor interação entre as espécies de bário e os sítios de Brønsted da zeólita calcinada de partida, possibilitando que uma maior quantidade de sítios ácidos permaneça ativa para a reação, ou à geração de uma quantidade superior de sítios básicos na zeólita contendo bário do que nas amostras contendo estrôncio. As conversões em ésteres margeiam 100% no primeiro ciclo de uso da Ba/USY, mantendo-se estável durante três ciclos. No caso da Sr/USY, o percentual de conversão atinge no máximo 71% (GHESTI *et al.*, 2012).

Outra classe de sólidos que foram testados como catalisadores heterogêneos são materiais compostos por titanato de sódio. Os cátions dos metais alcalinos que estão localizados nos espaços interlamelares podem ser substituídos por prótons realizando-se uma lavagem com solução aquosa ácida. Marciniuk *et al.* (2014) sintetizaram o catalisador e aplicaram na transesterificação de acetato de etila com metanol. Condições brandas foram utilizadas nos testes catalíticos: razão em mol éster:álcool de 1:6, tempo de reação de 30 min, temperatura de 50 °C e quantidade de catalisador equivalente a 4% do total da massa líquida. Catalisadores calcinados e não calcinados foram utilizados. A caracterização dos ésteres mostrou que o catalisador *in natura*, ou seja, sem ser submetido ao processo de calcinação, apresentou maior atividade catalítica (cerca de 30% de conversão), enquanto os materiais calcinados perderam atividade conforme a temperatura de calcinação foi aumentada. Isso ocorre devido a uma redução dos sítios ativos responsáveis pela reação ou pela inclusão destes sítios no espaço interlamelar, tornando-os inacessíveis. O catalisador não calcinado foi então aplicado em testes de reuso em que se

mostrou estável por três ciclos, apresentando cerca de 15% de redução a partir do quarto ciclo e um decréscimo gradual a partir de então (MARCINIUK *et al.*, 2014).

O desempenho de peneiras moleculares MCM-41 incorporadas com cálcio foi testado na transesterificação da oleína de palma com metanol. A reação foi realizada em reator Parr de 1 L a 200 °C com razão molar óleo:metanol de 1:25 e massa de catalisador correspondendo a 1% em relação a massa do óleo. O sólido sem a presença de cálcio possui baixa atividade catalítica, com apenas 7% de conversão em ésteres metílicos. No entanto, após a impregnação com cálcio, a taxa de conversão atingiu patamares de até 90% após 3 h de reação. A reciclabilidade do catalisador foi testada por mais um ciclo e obteve-se conversão de 87% em ésteres metílicos, porém, após 4 h de reação. A pequena redução da taxa de conversão foi relacionada ao resíduo de matéria orgânica no catalisador (TANTIRUNGROTECHAI *et al.*, 2011).

Os sólidos mesoporosos descobertos por volta dos anos 90 possuem atividade catalítica comprovada. As Si-MCM-41 são peneiras moleculares termicamente estáveis e com elevada área superficial. Usualmente, o direcionador orgânico (cátion CTA⁺) é removido por calcinação e um metal é incorporado em sua estrutura. Fabiano *et al.* (2010) citam em seu trabalho a atividade do catalisador sem a remoção do surfactante, sugerindo que os sítios ativos básicos são gerados pela interação dos ânions silóxi ($\equiv\text{SiO}^-$) com os cátions CTA⁺. Para testar a atividade destes materiais mesoporosos, foram sintetizados diferentes catalisadores com modificações estruturais, além de um zirconato de cério (ZrOCs). As reações foram realizadas a 79 °C (temperatura de ebulição do etanol) por 5 h utilizando-se óleo de canola e etanol. A razão molar óleo:álcool foi de 1:18 e a massa de catalisador foi de 2,5%. Foram obtidas conversões de 96% e seletividades em éster de 91% com uma espécie catalítica contendo o surfactante ocluído nos mesoporos. Apesar da baixa área superficial devido à presença do surfactante, observa-se uma basicidade peculiar devida à interação do ânion silóxi com o cátion CTA⁺.

2.2.3.1 Peneiras Moleculares

O termo “peneira molecular” foi criado por McBain em 1932 e se refere a sólidos porosos capazes de adsorver moléculas seletivamente (LUNA e SCHUCHARDT, 2001). Esta seletividade pode então ser usada para adequar uma reação catalítica e prever com antecedência a formação dos produtos. Três tipos de seletividade são comumente descritas: i) seletividade de reagente: dos diferentes substratos que compõem o meio reacional, apenas os reagentes que conseguem penetrar no sistema poroso são transformados; ii) seletividade de produtos: dos diferentes produtos formados, apenas os que conseguem sair do sistema poroso são obtidos; e iii) seletividade do estado de transição: o espaço no interior dos poros permite que apenas alguns tipos de conformação do estado de transição sejam formados, gerando, somente os produtos oriundos desse estado de transição (LUNA e SCHUCHARDT, 2001; FABIANO, 2010).

De acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), os materiais podem ser classificados de acordo com o tamanho dos poros (diâmetro dos poros – D_p) (SING, *et al.*, 1985):

- Sólidos microporosos: diâmetro de poros inferior a 2 nm;
- Sólidos mesoporosos: diâmetro de poros entre 2 nm e 50 nm;
- Sólidos macroporosos: diâmetro de poros superior a 50 nm.

As zeólitas representam uma classe de peneiras moleculares amplamente utilizada em catálise. São sólidos microporosos, compostos por átomos de alumínio e silício (aluminossilicatos) utilizados principalmente como adsorventes para purificação de gases e como trocadores iônicos em detergentes. Porém estes materiais também são utilizados como catalisadores no refino de petróleo, na petroquímica e na síntese de produtos orgânicos cujas moléculas possuem diâmetro cinético inferior a 1 nm (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

Assim como as zeólitas, as peneiras moleculares são amplamente utilizadas em processos catalíticos. Peneiras moleculares mesoporosas têm sido vastamente utilizadas como suporte ou diretamente como catalisador, pois atendem os requisitos necessários para estas aplicações (área superficial, sítios ativos, etc.). No final da década de 90, uma nova classe de peneiras foi

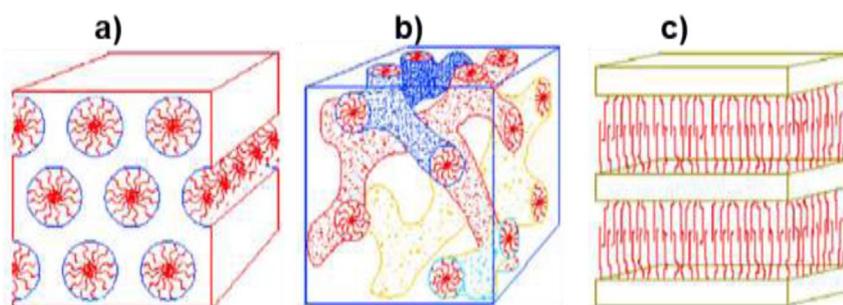
descoberta por pesquisadores da Mobil Research and Development Corporation (New Jersey, EUA) (41). Trata-se da família M41S, composta pelas peneiras MCM-41, MCM-48 e MCM-50, sendo a primeira a mais notavelmente estudada (KRESGE *et al.*, 2004, LIMA *et al.*, 2014, FABIANO *et al.*, 2010).

A MCM-41 possui mesoporos arranjados de forma hexagonal e organizados unidirecionalmente. A MCM-48 possui mesoporos cubicamente organizados com canais interconectados e sistema de poros tridimensional. Já a MCM-50 possui um arranjo mesoporoso lamelar, constituído por dupla camada de surfactante alternada por camadas de sílica, com sistema de poros bidimensional. A Figura 5 mostra um esquema representativo do arranjo mesoporoso dos sólidos da família M41S. Observa-se em 5(a) a MCM-41, em 5(b) a peneira molecular MCM-48 e em 5(c) a MCM-50.

A MCM-41 e a MCM-48 possuem mesoporos com diâmetros entre 1,5 e 10 nm, com a possibilidade de modificação dependendo do tamanho da cadeia carbônica do agente direcionador de estrutura, adicionando-se agentes expansores ou variando-se o tempo e a temperatura de tratamento hidrotérmico (GRÜN *et al.*, 1999; BECK *et al.*, 1992). Devido ao arranjo lamelar, a MCM-50 não forma um composto mesoporoso, uma vez que a estrutura colapsa após a calcinação (FABIANO, 2010).

A MCM-41 possui como propriedades físicas área superficial de até 1500 m² g⁻¹, volume de poros de cerca de 1,3 mL g⁻¹ e alta estabilidade térmica, o que a torna adequada para diversas aplicações em catálise. Além disto, as propriedades catalíticas podem ser ajustadas incorporando diferentes metais como titânio e alumínio, por exemplo (GRÜN *et al.*, 1999).

FIGURA 5. ESQUEMA REPRESENTATIVO DOS MATERIAIS M41S. EM (A) MCM-41, EM (B) MCM-48 E EM (C) MCM-50.

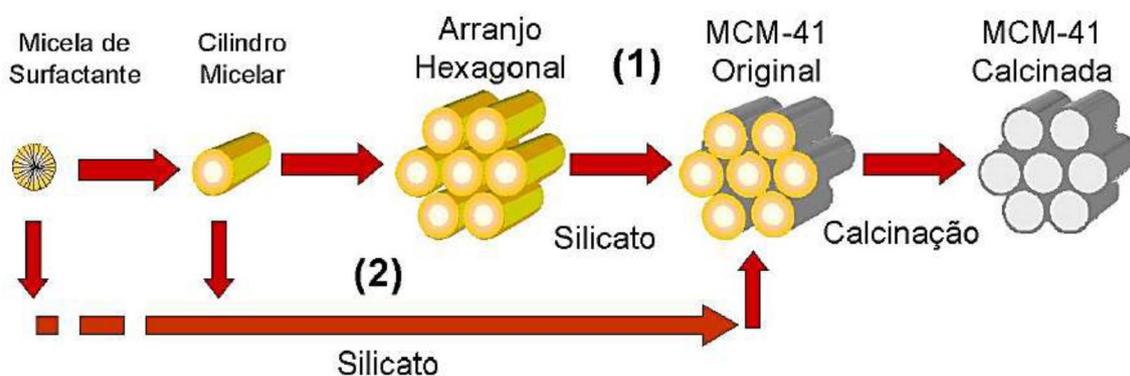


FONTE: FABIANO *et al.*, 2010.

A síntese das peneiras moleculares acontece em meio aquoso e envolve quatro reagentes: água, fonte de silício, direcionador de estrutura e agente mineralizante. O surfactante tem a função de direcionar a formação da estrutura dos mesoporos. Usualmente, a cadeia do surfactante ($C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$) possui entre 6 e 20 carbonos. A adição do agente mineralizante (fonte de OH^-) está relacionada à solubilização da sílica e ao comportamento das espécies em solução, sendo proveniente de bases orgânicas ou inorgânicas. A fonte de silício tem função de servir como unidades de construção das paredes do material mesoporoso. Várias fontes de silício são comumente utilizadas: sílica pirolisada (Aerosil), ortosilicato de tetraetila (TEOS), silicato de sódio, sílica coloidal, entre outras (GRÜN *et al.*, 1999; CHENG *et al.*, 1997; FABIANO *et al.*, 2010).

Beck *et al.* (1992) propuseram dois mecanismos para a formação da peneira molecular MCM-41, conforme é ilustrado na Figura 6. No primeiro deles (mecanismo de cristal líquido), assume-se que inicialmente é formado o molde hexagonal de cristal líquido pela organização das micelas do direcionador de estrutura. Após a adição da fonte de sílica, ela organiza-se ao redor do molde de cristal líquido e, ao final, a calcinação elimina o direcionador orgânico, restando apenas os cilindros vazios organizados hexagonalmente. Outro mecanismo proposto considera que as espécies de silicato promovem a formação da fase de cristal líquido e iniciam a formação da estrutura por um mecanismo cooperativo (BECK *et al.*, 1992; KRESGE e ROTH, 2013).

FIGURA 6. MECANISMOS PROPOSTOS POR BECK *et al.* (1992) PARA A FORMAÇÃO DA MCM-41.



FONTE: FABIANO, 2010.

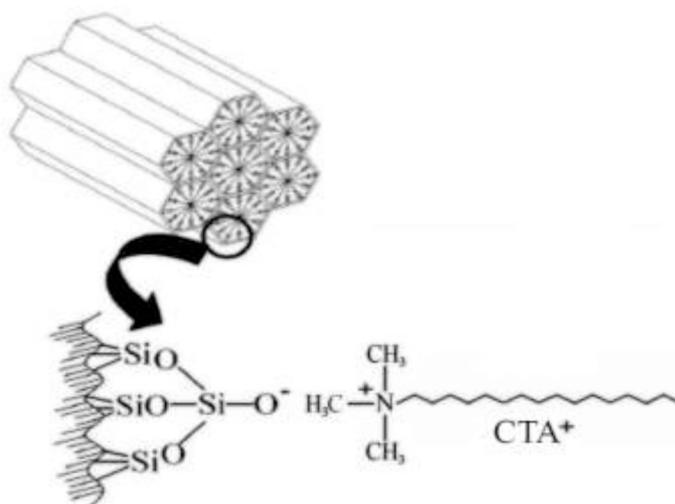
A estrutura hexagonal da MCM-41 pode ser reordenada para cúbica e para lamelar apenas realizando-se variações na razão molar (RM) entre o surfactante e a fonte de silício. RM surfactante/silício menores que 1 formam a MCM-41; RM surfactante/silício entre 1 e 2 formam a MCM-48; e a MCM-50 é formada quando a RM surfactante/silício for maior que 2 (BECK *et al.*, 1992).

2.2.4 A MCM-41 em Catálise Básica

Fabiano (2010) relatou que uma das formas de se gerar atividade catalítica em peneiras moleculares se dá pela funcionalização de compostos orgânicos contendo aminas terminais na superfície do sólido. Porém, a funcionalização ocorre após a calcinação do material, cujo por objetivo é gerar os grupos silanóis que atuarão como pontos de ancoragem.

Kubota *et al.* (2004) descobriram que a MCM-41 e demais materiais porosos que tem o direcionador de estrutura ocluído nos poros apresentam propriedades básicas devido ao ânion presente (Figura 7). Pode-se observar que os mesoporos contém o surfactante no seu interior, fato que impede a entrada dos reagentes. Portanto, a reação ocorre apenas na boca dos poros (KUBOTA *et al.* 2004).

FIGURA 7. ESQUEMA DA PENEIRA MOLECULAR MCM-41 COM OS POROS OCLUÍDOS COM O SURFACTANTE CTA⁺.



FONTE: MARTINS e CARDOSO, 2006

Martins *et al.* (2006) testaram a MCM-41 tal qual sintetizada na condensação de Knoevenagel (reação modelo para testar a basicidade dos materiais), que consiste na reação entre um composto carbonílico e outro contendo o grupo metileno ativado, resultando na formação constante de uma cetona com uma ligação dupla carbono-carbono (MARTINS *et al.*, 2006; CUNHA e SANTANA, 2012). Segundo os autores, observou-se uma alta conversão (acima de 80%) até mesmo em temperaturas baixas (cerca de 10 °C).

Outro trabalho realizado por Martins e Cardoso (2007) descreve a influência do tamanho da cadeia do direcionador na atividade catalítica do material. Os resultados apresentados indicam que quanto maior a cadeia do cátion CTA⁺, maior a atividade catalítica. Segundo os autores, o aumento da atividade está relacionado com o aumento do grau de organização do material, ou seja, materiais mais organizados são mais ativos, uma vez que a superfície do material está mais alinhada, mantendo distribuição de poros uniforme (MARTINS e CARDOSO, 2007).

A atividade catalítica das peneiras [CTA]Si-MCM-41, [CTA]Si-MCM-48 e [CTA]Si-MCM-50 contendo o surfactante no interior dos mesoporos foi avaliada para a transesterificação de óleo de canola com metanol e etanol. As reações foram realizadas por 5 h em reator Parr com volume útil de 50 mL, equipado com agitação mecânica de 500 rpm e revestido com camisa de aquecimento a 79 °C (temperatura de ebulição do etanol). A razão molar óleo:álcool foi de 1:18 e a concentração do catalisador foi de 2,5% em relação à massa do óleo. O melhor resultado foi observado com a [CTA]Si-MCM-48, obtendo-se conversão de 96% e seletividade de 91% em ésteres etílicos. A [CTA]Si-MCM-41 apresentou menor conversão, uma vez que este material apresenta menor basicidade em relação aos demais. No entanto, nos testes utilizando metanol como agente transesterificante, reduziu-se a quantidade de catalisador de 2,5% para 0,33%, uma vez que o metanol é mais reativo. Desta forma, a conversão em ésteres metílicos foi de 79% com seletividade em ésteres de 97%. Assim, estes catalisadores híbridos da família M41S demonstram grande potencial para aplicação em catálise heterogênea onde emprega-se sítios catalíticos básicos (FABIANO, 2010).

3 OBJETIVO

3.1 OBJETIVOS GERAIS

Produzir catalisadores heterogêneos da família M41S com propriedades básicas que apresentem elevada atividade catalítica na transesterificação metílica do óleo de soja.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar peneiras moleculares da família M41S de acordo com os métodos descritos por Cheng (CHENG *et al.*, 1997) e Grün (GRÜN *et al.*, 1999);
- Modificar as condições reacionais de síntese dos catalisadores visando obter diferentes estruturas mesoporosas;
- Avaliar o percentual de conversão de triacilgliceróis (óleo de soja) em ésteres metílicos empregando os catalisadores sintetizados em condições específicas;
- Encontrar as melhores condições para a síntese dos ésteres metílicos;
- Avaliar a estabilidade do catalisador no reuso.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATÉRIAS-PRIMAS

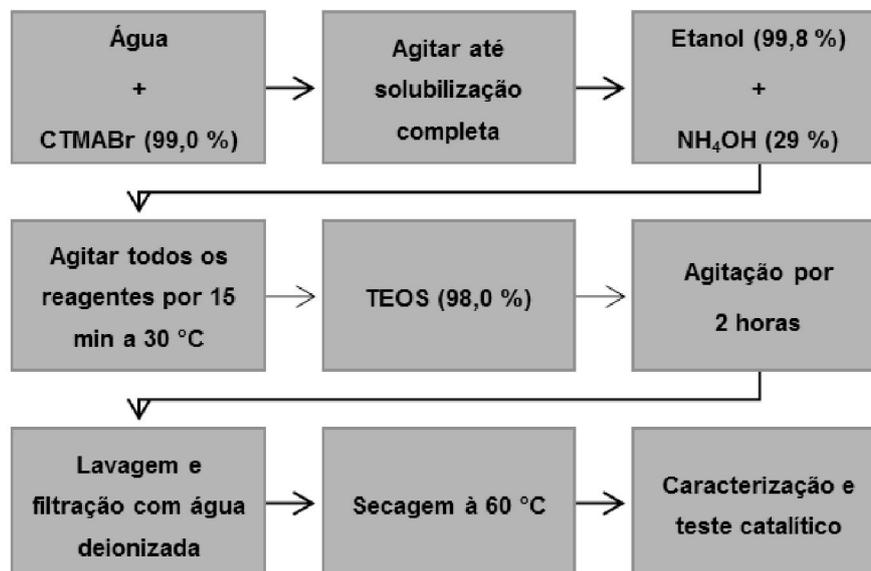
Utilizou-se óleo de soja comercial refinado da marca Leve, metanol absoluto PA (FMAIA – min. 99,8%) e amostras do catalisador Si-MCM-41 sintetizados no próprio laboratório.

4.2 SÍNTESE DA Si-MCM-41

4.2.1 Síntese dos Catalisadores de Acordo Com a Metodologia Descrita por Grün

A síntese das peneiras moleculares Si-MCM-41 ocorreu de acordo com o método descrito por Grün *et al.* (1999). Este método proporciona excelente reprodutibilidade, ocorre à temperatura ambiente e é realizado em menor tempo em relação a outros métodos descritos na literatura (CHENG *et al.*, 1997). O meio reacional é composto por brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTMABr – 99 % Sigma – Saint Louis, EUA) que atua como agente direcionador de estrutura, hidróxido de amônio (NH₄OH – 29 % FMAIA – Brasil) como agente mineralizante, tetraetilortossilicato (TEOS – 98 % Acros Organics – Geel, Bélgica) como fonte de sílica, etanol absoluto como cossolvente do TEOS e água ultrapura. Inicialmente o CTMABr foi dissolvido em água até a mistura tornar-se transparente e uma solução de álcool etílico/NH₄OH foi adicionada mantendo-se agitação constante por 15 minutos a 30 °C. Posteriormente, o TEOS foi adicionado ao meio reacional, permanecendo por 2 h sob agitação. Na sequência, a mistura racional de síntese foi filtrada, lavada com 200 mL de água destilada e seca em estufa a 60 °C por 24 h. O material resultante possui a razão molar 1TEOS:0,3CTMABr:11NH₃:144H₂O:58EtOH.

FIGURA 8. ESQUEMA DO PROCESSO DE SÍNTESE DA MCM-41 DE ACORDO COM O MÉTODO DESCRITO POR GRÜN *et al.* (1999).



FONTE: O AUTOR, 2014.

4.2.2 Modificação na síntese do catalisador pelo Método de Grün

Buscando a formação de materiais com uma diferente organização estrutural, as condições de síntese foram alteradas (Tabela 1). A razão molar entre o surfactante e a sílica foi variada entre 0,30 e 0,55 mol de CTMABr para cada mol de sílica. Além disso, a razão molar entre etanol e água foi variada entre 0,40 e 0,52.

TABELA 1. COMBINAÇÕES UTILIZADAS PARA A SÍNTESE DOS CATALISADORES MODIFICADOS DE ACORDO COM O MÉTODO GRÜN.

Catalisador	Razão Molar Surf./Si	Razão Molar Etanol/Água
Síntese 1	0,55	0,40
Síntese 2	0,30	0,40
Síntese 3	0,55	0,53
Síntese 4	0,55	0,52

FONTE: O AUTOR, 2014.

A justificativa para essas alterações foram a maior disponibilidade de direcionador de estrutura no meio reacional e o aumento da solubilidade do TEOS, uma vez que o etanol atua como cossolvente deste reagente.

4.3 Síntese dos catalisadores de acordo com a Metodologia descrita por Cheng

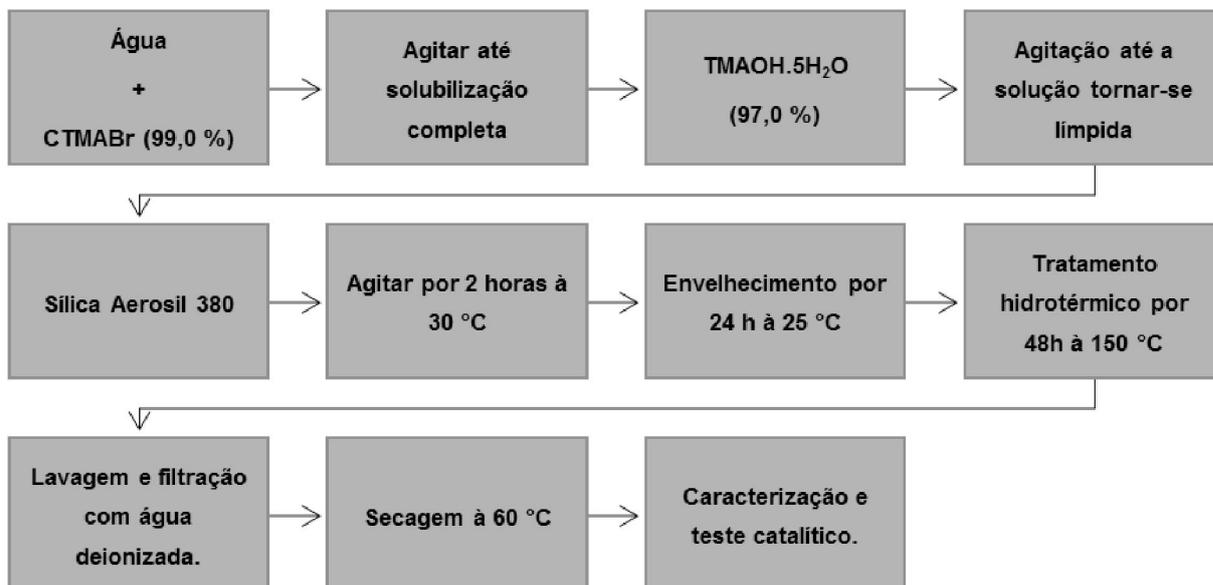
Outro método para a síntese da peneira molecular foi proposto por Cheng *et al.* (1997). Diferente do que proposto por Grün, este método necessita de um tratamento hidrotérmico para a solubilização da sílica e formação dos cristais. A fonte de sílica utilizada foi Aerosil 380 (EVONIK – Wesseling, Alemanha). A mistura reacional é composta pelo direcionador de estrutura (CTMABr – 99 % Sigma – Saint Louis, EUA), hidróxido de tetrametilamônio penta-hidratado (TMAOH.5H₂O – 97 % Acros Organics – Geel, Bélgica) como agente mineralizante e água ultrapura.

O CTMABr foi dissolvido em água juntamente com o TMAOH.5H₂O a 30 °C até a solução tornar-se límpida. Na sequência, a sílica foi adicionada e o meio reacional foi mantido sob agitação por 2 h, resultando no gel de composição molar 1SiO₂:0,19TMAOH:0,27CTMABr:40H₂O. O gel resultante foi envelhecido por 24 h na temperatura ambiente e em seguida tratado em uma autoclave de aço inox revestida de teflon por 48 h a 150 °C. O material obtido foi filtrado, lavado com 200 mL de água e seco em estufa a 60 °C por 24 h.

4.3.1 Modificação na síntese do catalisador – Método Cheng

Da mesma forma que foi apresentado no método Grün, a síntese dos catalisadores foi modificada visando a obtenção de diferentes organizações estruturais (Tabela 2). Neste caso, variou-se o tempo de envelhecimento em autoclave entre 1 e 5 dias, a temperatura de envelhecimento entre 100 a 150 °C e razão molar surfactante/sílica entre 0,25 e 0,40.

FIGURA 9. ESQUEMA DO PROCESSO DE SÍNTESE DA MCM-41 DE ACORDO COM O MÉTODO DESCRITO POR CHENG *et al.* (1997).



FONTE: O AUTOR, 2014.

TABELA 2. COMBINAÇÕES UTILIZADAS PARA A SÍNTESE DOS CATALISADORES MODIFICADOS, DE ACÓRDO COM A METODOLOGIA DESCRITA POR CHENG.

Amostra	Temp. (°C)	Surf/SiO ₂ (RM)	Tratamento hidrotérmico (dias)
Síntese 1	100 °C	0,25	5
Síntese 2	150 °C	0,25	1
Síntese 3	100 °C	0,25	1
Síntese 4	150 °C	0,25	5
Síntese 5	100 °C	0,40	5
Síntese 6	100 °C	0,40	1
Síntese 7	150 °C	0,40	5
Síntese 8	150 °C	0,40	1

FONTE: O AUTOR, 2014.

O tempo e a temperatura de tratamento hidrotérmico estão relacionados com a organização estrutural. Quanto maior o tempo de residência na autoclave, maior a organização dos mesoporos. A temperatura, por sua vez, se for muito

elevada, pode causar a danificação da estrutura. A razão molar entre o surfactante e a sílica foi alterada de tal maneira aumentar a disponibilidade de surfactante no meio reacional, podendo elevar o número de mesoporos e conseqüentemente o número de sítios cataliticamente ativos.

4.4 CALCINAÇÃO DO CATALISADOR

Uma amostra do catalisador sintetizado pelo método Grün (Síntese 4) foi calcinada, visando observar o comportamento da estrutura mesoporosa na ausência do surfactante. Cerca de 1 g da amostra foi depositada em cadinho de porcelana e levado para mufla com taxa de aquecimento de 3 °C por minuto até 520 °C, permanecendo por 4 h nesta temperatura.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores sintetizados, antes e após tratamento térmico por calcinação, foram analisados por difratometria de raios X e por fisissorção de nitrogênio para verificar área superficial, volume de poros e raio de poros, bem como por espectroscopia na região do infravermelho para comprovar remoção do surfactante, por microscopia eletrônica de varredura para determinar a morfologia e o tamanho médio das partículas e por análise termogravimétrica para determinar a estabilidade térmica do material.

4.5.1 Difratometria de raios X (DRX):

Esta técnica é adequada para identificar fases, determinar o grau de organização da estrutura e determinar o parâmetro hexagonal dos materiais sintetizados. Foi utilizado um Difratômetro Rigaku Geingerflex (Texas, EUA) (radiação de Cu K α 45 kV-25 mA) com varredura de $1,5^\circ < 2\theta < 40^\circ$ e com velocidade de 1° min^{-1} . Para a obtenção dos difratogramas foi utilizado o método do pó, onde uma pequena quantidade de amostra é colocada sobre um porta-amostra, seguido de compactação e deslizamento da placa superior para uniformização do procedimento.

4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada com o intuito de determinar a morfologia e o tamanho médio das partículas. Para tanto, utilizou-se cerca de 10 mg de amostra que foram dispersas em metanol e, em seguida, submetidas a um tratamento de ultrassom durante 5 min para provocar a dispersão das partículas. Na sequência, utilizou-se um conta-gotas e depositou-se uma gota sobre um porta-amostra de alumínio previamente polido. Após a evaporação do metanol e a completa secagem da amostra, o porta-amostra foi recoberto por uma fina camada de ouro para propiciar a condutividade elétrica na superfície. As imagens foram obtidas em um equipamento FEI – Quanta 400 (Hillsboro, EUA) com aumentos entre 5.000x e 50.000x.

4.5.3 Curvas de termogravimetria e termogravimetria derivada (TG/DTG):

As amostras foram analisadas em um equipamento TA Instruments Q-500 (New Castle, EUA) com programação de temperatura, variando-a da ambiente até 800 °C com fluxo de nitrogênio de 40,0 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Aproximadamente 10 mg de amostra foram pesados e levados para análise, a fim de verificar o perfil de decomposição dos componentes e conseqüentemente a sua estabilidade.

4.5.4 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR):

Os espectros na região do infravermelho foram registrados entre 4000 e 400 cm⁻¹ em um espectrofotômetro Bomem MB Series e FTIR Spectrometer Varian 660-IR (Palo Alto, EUA) a partir de pastilhas contendo 1 % de amostra em relação à massa de KBr. Os espectros obtidos devem evidenciar bandas das espécies correspondentes aos sítios ativos dispersos na estrutura dos catalisadores, além de indicar a presença do direcionador na estrutura do material.

4.5.5 Fisissorção de nitrogênio:

A adsorção/dessorção de nitrogênio foi realizada com a finalidade de calcular a área superficial, o tamanho médio dos poros e o volume dos mesoporos. As isotermas de adsorção/dessorção foram registradas na temperatura do nitrogênio líquido utilizando o equipamento Nova 2200e (Quantachrome Instruments) (Boynton Beach, EUA). Antes da análise, de peneiras moleculares (não calcinada e calcinada) foram tratadas sob vácuo a 120 °C por 2 h para remoção da água fisissorvida. Adicionalmente, a técnica permitiu identificar o tipo de estrutura porosa predominante nos catalisadores obtidos (microporosa, mesoporosa ou macroporosa).

4.6 TESTE CATALÍTICO UTILIZANDO OS SÓLIDOS SINTETIZADOS

Todas as amostras dos catalisadores sintetizados foram aplicadas em testes reacionais para a produção de ésteres metílicos. Foi utilizado um reator de aço inox com 60 mL de volume interno, submerso em banho de óleo e com agitação magnética. A reação foi conduzida a 70 °C, com tempo de residência no reator de 60 min, razão molar óleo:álcool de 1:12, 5% de catalisador em relação a massa do óleo e com registro de pressão autógena (Figura 10).

Após o término da reação, o reator foi retirado do banho e aguardou-se até que chegasse à temperatura ambiente. As fases foram centrifugadas para a separação do sólido, que foi recuperado, lavado com solução de etanol e hexano na proporção 1:1 até a total remoção do material orgânico do meio e colocado para secar em estufa a 60 °C por 24 h.

FIGURA 10. REATOR UTILIZADO NOS TESTES REACIONAIS PARA A SÍNTESE DOS ÉSTERES (BIODIESEL).



FONTE: O AUTOR, 2014.

As fases orgânicas (éster e glicerina) foram separadas por centrifugação, o solvente em excesso foi retirado em evaporador rotativo e a porção éster formada foi analisada por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (H^1 RMN) e cromatografia de permeação em gel (CPG) para posterior cálculo de conversão e rendimento.

4.7 ANÁLISE DOS ÉSTERES

Preliminarmente, os ésteres obtidos foram analisados por ressonância magnética nuclear (H^1 RMN – Bruker Avance III, 9.4T, 400 MHz) (Billerica, EUA) utilizando clorofórmio deuterado como solvente. Baseado na análise quantitativa dos ésteres, a porcentagem de conversão do óleo de soja foi determinada de acordo com a Equação 1, descrita por Knothe (2000):

$$C_{ME} = 100x \frac{5 x I_{ME}}{5 x I_{ME} + 9 x I_{TAG}} \quad \text{Equação 1}$$

onde C_{ME} corresponde à conversão de metil ésteres, I_{ME} é a integral da área do pico do éster metílico e I_{TAG} é a integral da área dos picos dos triacilglicerídeos presentes na amostra.

4.8 PLANEJAMENTO FATORIAL

Após a análise por H^1 RMN da conversão em éster obtida em cada caso (Tabelas 1 e 2), selecionou-se uma amostra de catalisador que proporcionasse melhores resultados e que apresentasse potencial para otimização das condições reacionais para a síntese dos ésteres. Desta forma, aplicou-se um planejamento fatorial com três variáveis (tempo de reação, razão molar óleo:álcool e concentração de catalisador em relação a massa do óleo) em dois níveis (superior e inferior), com quadruplicata do ponto central (Tabela 3). Para o catalisador, o nível mínimo foi de 2,5 % e o máximo foi de 5,0%. Já para o tempo, o nível mínimo foi de 30 min e o máximo de 60 min. Por fim, a razão molar

mínima foi de 1:6 e a máxima foi de 1:12. A avaliação dos efeitos foi realizada no software Statistica versão 10.

4.9 ANÁLISE DOS ÉSTERES DO PLANEJAMENTO FATORIAL

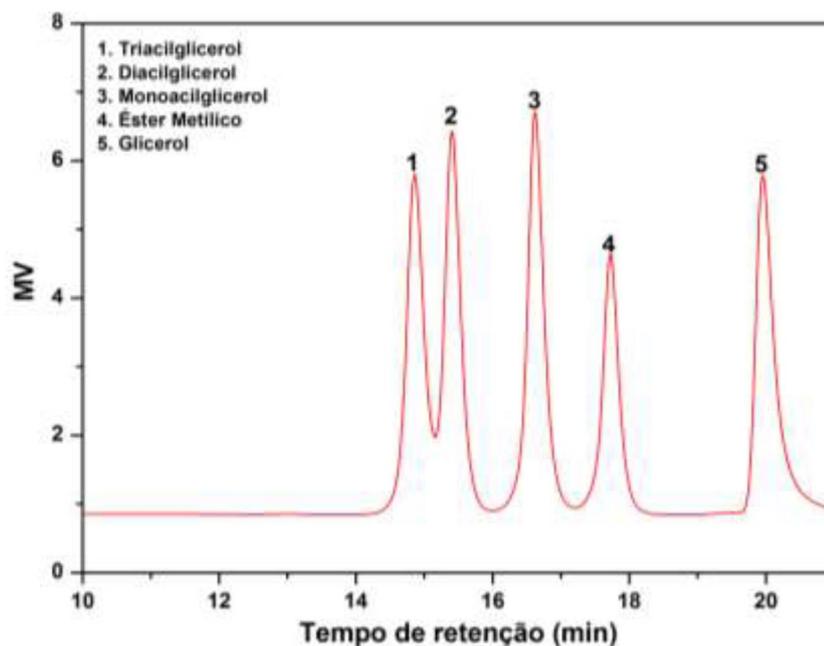
A cromatografia de permeação em gel foi utilizada na quantificação dos acilgliceróis e dos ésteres obtidos nos processos de transesterificação oriundos do planejamento fatorial, utilizando como referência a amostra da síntese 4 (Tabela 1). Estas análises de CPG foram realizadas em um aparelho Waters, modelo 1515. Foram utilizadas duas colunas Progel – TSK (1000 e 2000 HXL, 30cm, 7,8 mm) em série, mantidas a 40 °C e eluídas com tetrahidrofurano (THF) a uma vazão de 0,8 mL por minuto. A análise quantitativa foi feita com soluções padrão de monoestearina, diestearina, triestearina, estearato de metila e glicerol com concentração de 5 mg ml⁻¹ diluídos em THF. O cromatograma abaixo (Figura 11) apresenta os picos referentes a cada componente e seu respectivo tempo de retenção.

TABELA 3. DELINEAMENTO DAS REAÇÕES REALIZADAS.

Reação	% de Catalisador	Tempo	Razão Molar
1	1	0	-1
2	-1	1	0
3	-1	-1	-1
4	1	1	1
5	-1	0	1
6	0	0	0
7	0	0	0
8	0	1	-1
9	0	-1	1
10	0	0	0
11	1	-1	0
12	0	0	0

FONTE: O AUTOR, 2014.

FIGURA 11. CROMATOGRAMA DOS PADRÕES DE ACILGLICERÓIS UTILIZADOS PARA A ANÁLISE QUALITATIVA DOS ÉSTERES.



FONTE: O AUTOR, 2014.

4.10 CÁLCULO DE RENDIMENTO DOS ÉSTERES

Os rendimentos dos ésteres obtidos nas reações de transesterificação foram calculados utilizando Equação 2:

$$R_{\text{ÉSTER}}(\%) = \frac{ME \times TE}{MO \times FC} \quad \text{Equação 2}$$

onde ME representa a massa da fração éster após a remoção do solvente, TE corresponde ao teor de ésteres obtido por meio de cromatografia de permeação em gel, MO equivale à massa de óleo empregada na reação e FC é o fator de correção mássico que representa o rendimento máximo de ésteres (ou rendimento teórico) a partir de MO que, para o óleo de soja, corresponde a 1,0045 (ou seja, 100,00 g de óleo de soja produzem 100,45 g de ésteres metílicos) (SILVA, 2009).

4.11 TESTE DE REUSO DO CATALISADOR

O teste de reuso do catalisador foi realizado com uma amostra de sólido das reações de ponto central nas mesmas condições do teste catalítico (3,75% de catalisador em relação a massa do óleo, 45 min e razão molar óleo:álcool de 1:9) e tinha como princípio avaliar a estabilidade do catalisador para possivelmente reutilizá-lo em vários ciclos. Após a reação, o sólido foi lavado com uma solução de etanol:hexano (1:1) por três vezes e seco em estufa a 60 °C por 24 h. Posteriormente, o catalisador foi utilizado em novo ciclo, perfazendo três ciclos consecutivos de reação.

Para comprovar se o surfactante foi lixiviado para o meio reacional, simulou-se uma reação de transesterificação a 70 °C com 5% de catalisador e razão molar de 1:12 de óleo:álcool, no entanto, na ausência de óleo. A mistura metanol/catalisador foi mantida sob agitação por 60 min. Ao final, o metanol foi separado do catalisador por filtração a vácuo seguido de centrifugação. Este processo foi repetido três vezes. O álcool recuperado foi analisado por espectroscopia na região do infravermelho para verificar a presença ou ausência do cátion CTA⁺. Outro ensaio foi conduzido por meio de lavagem exaustiva por 10 h em Soxhlet, onde o metanol foi igualmente recuperado e analisado por espectrometria no infravermelho.

Adicionalmente, para verificar se houve perda real de atividade catalítica, o metanol recuperado e o catalisador seco foram empregados separadamente em reações de transesterificação. No caso do sólido recuperado, o meio foi composto pelo catalisador, metanol e óleo (com 5% de catalisador e razão molar de 1:12). Quando o metanol recuperado foi utilizado, o catalisador não foi acrescentado no meio, visando identificar se o surfactante lixiviado possuía atividade. Neste caso, o meio foi composto por metanol recuperado e óleo na proporção de 1:12. A reação foi conduzida a 70 °C durante 60 minutos.

4.12 ANÁLISE DE NITROGÊNIO PELO MÉTODO DE KJELDAHL

Este método é o mais difundido para a determinação de nitrogênio e compostos nitrogenados (YASUHARA e NIKOHARA, 2001). Esse método baseia-se na transformação do nitrogênio da amostra em sulfato de amônio por

meio de digestão dos aminoácidos da cadeia polipeptídica com ácido sulfúrico. O nitrogênio presente na solução ácida resultante, na forma de amônia, é determinado por destilação seguida de titulação.

O método consiste em digerir de 0,5 a 0,8 g de amostra em um tubo de ensaio com 2,5 g de uma mistura catalítica (K_2SO_4 e $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 10:1 m/m) e 7 mL de H_2SO_4 . A mistura é aquecida lentamente em bloco digestor, mantendo a temperatura em 50 °C por 1 h. Em seguida, a temperatura é elevada gradativamente até atingir 350-400 °C. Após o líquido se tornar límpido e transparente, de tonalidade azul-esverdeada, a amostra é retirada do aquecimento e deixa-se esfriar, para então adicionar 10 mL de água e NaOH 50% (m/v).

O tubo é adaptado a um destilador, sendo procedida a destilação. O destilado (amônia) foi recolhido em um Erlenmeyer contendo 20 mL de H_3BO_3 a 4% (m/v) e 4-5 gotas de um indicador misto (0,13 g de vermelho de metila e 0,06 g de verde de bromocresol) em 200 mL de álcool etílico 70% (v/v). O ponto final da destilação foi testado com papel indicador até a resposta negativa à alcalinidade. Em seguida, a solução foi titulada com ácido sulfúrico 0,05 mol/L até o ponto de equivalência.

O teor de nitrogênio foi calculado pela Equação 3 abaixo:

$$\% \text{ Nitrogênio Total} = \frac{V \cdot F \cdot 2 \cdot f \cdot 0,014}{P} * 100 \quad \text{Equação 3}$$

onde V é o volume da solução titulante de 0,05 mol L⁻¹ de H_2SO_4 , M.f é a molaridade da solução multiplicada pelo fator de correção de H_2SO_4 e P é a massa de amostra em gramas.

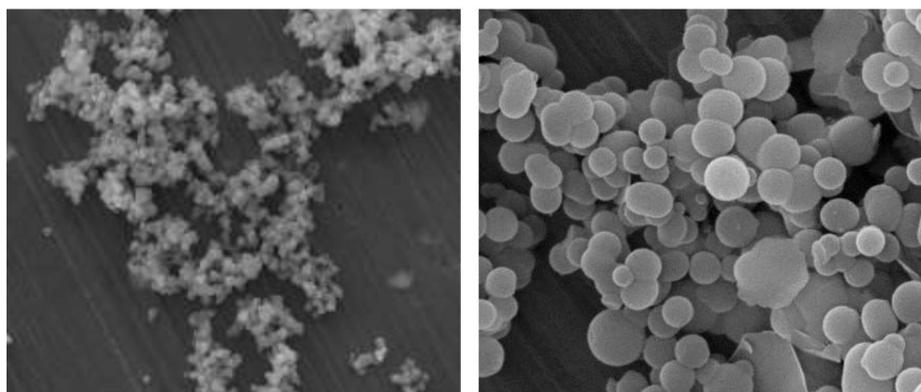
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

5.1.1 Catalisadores obtidos pelo Método Grün

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em diferentes aumentos (Figura 12), mostram partículas esféricas com distribuição homogênea e diâmetro médio inferior a 1 μm (entre 150 e 800 nm), típicas da Si-MCM-41 (GRÜN *et al.*, 1999; MARTINS e CARDOSO, 2007).

FIGURA 12. MICROGRAFIAS DA SI-MCM-41 SINTETIZADAS DE ACORDO COM A METODOLOGIA DESCRITA POR GRÜN (SÍNTESE 2).

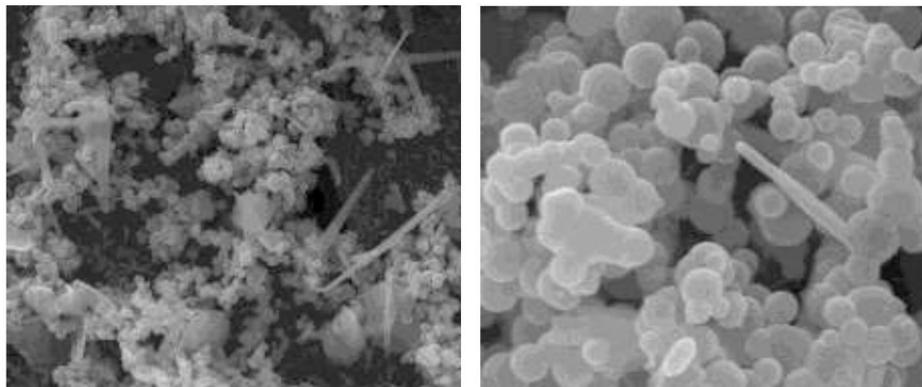


FONTE: O AUTOR, 2014.

Na Figura 13 observa-se partículas filamentosas no formato de agulhas, que se formaram devido um rearranjo micelar atípico, possivelmente causado pela maior concentração de surfactante no meio reacional.

O excesso de surfactante provocou a formação de micelas esféricas e de partículas alongadas, atípicas na Si-MCM-41. Com a adição da fonte de sílica do meio reacional, esta interagiu com o cátion CTA^+ destes filamentos da mesma forma que houve a interação com as micelas esféricas, levando à formação da parede de silício.

FIGURA 13. MICROGRAFIAS DA PENEIRA MOLECULAR OBTIDA (SÍNTESE 4) APÓS MODIFICAÇÕES NA SÍNTESE DE ACORDO COM A METODOLOGIA GRÜN.



FONTE: O AUTOR, 2014.

Os espectros obtidos por espectroscopia na região do infravermelho (Figura 14) apresentam bandas características das vibrações fundamentais da MCM-41 na região de $400\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ (KOH *et al.*, 1997). As bandas referentes ao estiramento assimétrico de Si-O-Si encontram-se localizadas em 1060 e 1215 cm^{-1} e a presença de uma banda na região de 800 cm^{-1} está associada ao estiramento simétrico da ligação Si-O-Si na rede. Observa-se ainda uma banda de baixa intensidade em 960 cm^{-1} , referente à presença dos grupos silanóis. Quando se incorpora metais na estrutura da MCM-41, essa banda torna-se ainda mais intensa.

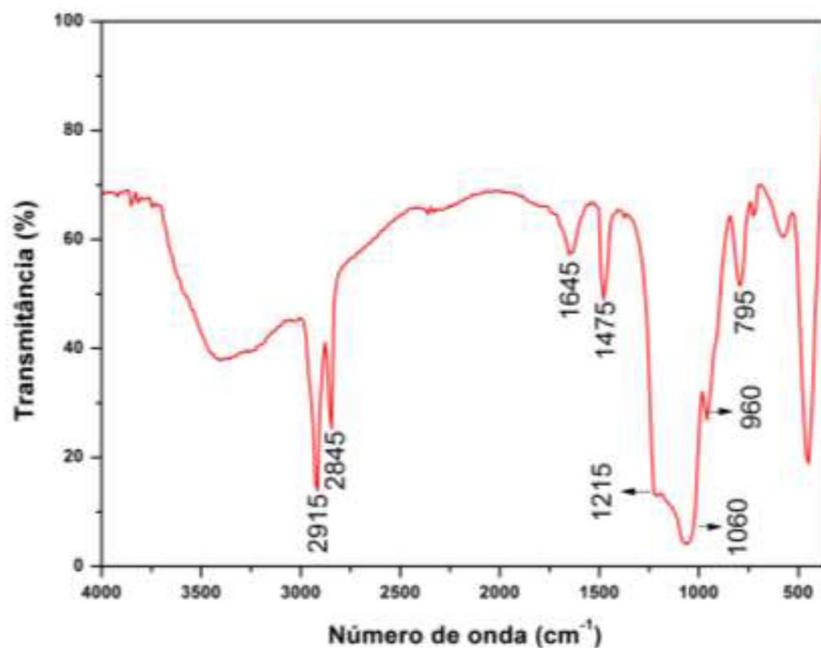
A presença do surfactante pode ser confirmada pelas bandas em 2845 e 2915 cm^{-1} referentes ao estiramento das ligações CH dos grupamentos CH_2 e CH_3 , e dobramento de grupos CH_2 na região de 1475 cm^{-1} .

A Figura 15 apresenta as curvas de perda de massa das amostras da Si-MCM-41 em função da temperatura. Nota-se a presença de três picos: a) pico 1, associado à água fisicamente adsorvida; b) pico 2, em aproximadamente $260\text{ }^\circ\text{C}$, relacionado à decomposição do surfactante CTA^+ ; c) pico 3, registrado acima de $500\text{ }^\circ\text{C}$ e associado à desidratação dos grupos silanóis (SiOH) (FABIANO, 2010; BECK *et al.*, 1992).

No difratograma de raios X (Figura 16), típico deste tipo de peneira molecular (GRÜN *et al.*, 1999), observa-se picos em regiões de baixo ângulo (abaixo de 10 graus 2θ), sendo um pico de maior intensidade em torno de $1,8\text{-}2,0$ graus e outros dois picos na região de $3,0\text{-}5,0$ graus. Um quarto pico pode

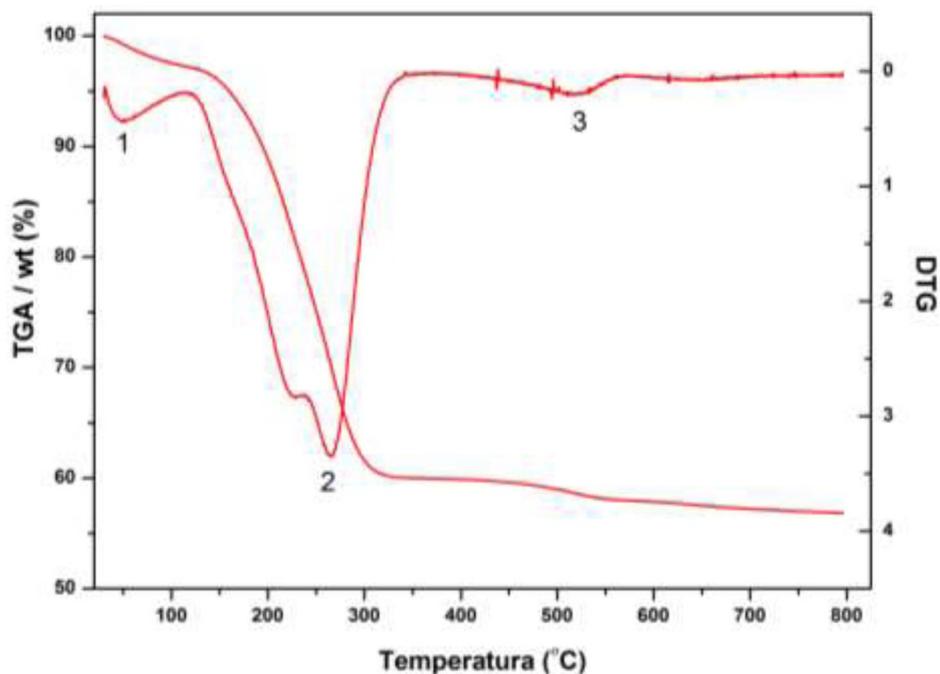
ser observado acima de próximo de $6,0$ graus 2θ e está relacionado à maior organização do arranjo hexagonal.

FIGURA 14. ESPECTRO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DO CATALISADOR IN NATURA.



FONTE: O AUTOR, 2014.

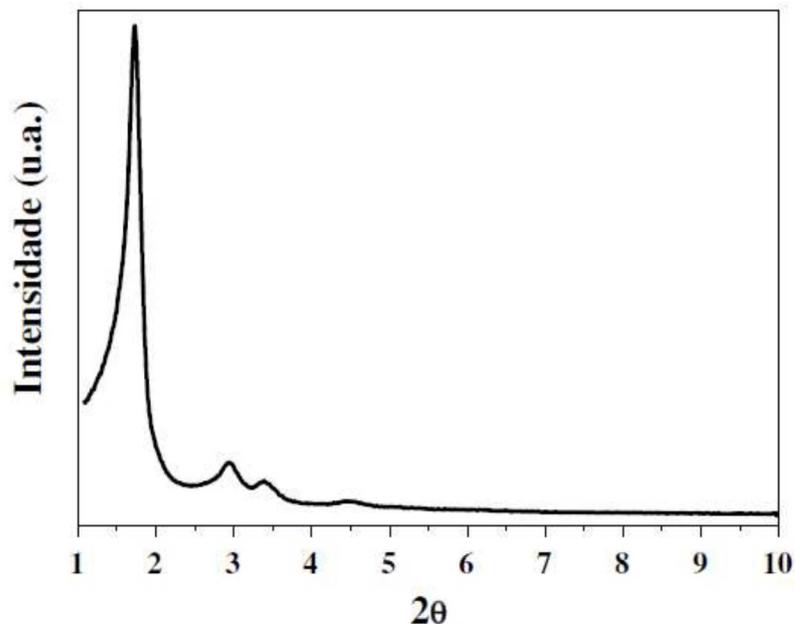
FIGURA 15. CURVAS DE TERMOGRAVIMETRIA DO CATALISADOR MCM-41.



FONTE: O AUTOR, 2014.

A peneira molecular [CTA]-Si-MCM-41 não possui uma estrutura cristalina. Os átomos que constituem a parede inorgânica não apresentam uma distribuição regular no espaço (KRESGE e ROTH, 2013; GRÜN *et al.*, 1999).

FIGURA 16. DIFRATOGRAMA TÍPICO DA MCM-41 COM SEUS PICOS CARACTERÍSTICOS.

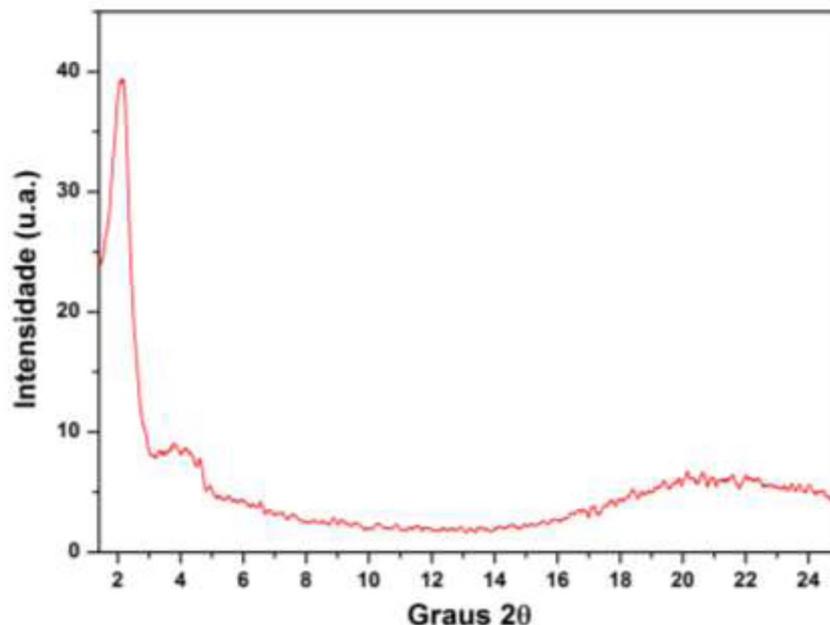


FONTE: FABIANO *et al.*, 2010

Na avaliação do difratograma da amostra analisada por DRX (Figura 16), é possível observar a existência de picos em ângulos 2θ entre 1,5 e 8,0 graus, que são característicos das peneiras moleculares Si-MCM-41. Materiais que possuem a estrutura MCM-41 normalmente apresentam picos de difração em baixo ângulo (GRÜN *et al.*, 1999; MARTINS e CARDOSO, 2007), sendo estes associados à formação da fase hexagonal de mesoporos ordenados. Os picos correspondentes aos planos 100, 110 e 200 são indexados entre $1,5^\circ < 2\theta < 5^\circ$ (Figura 17).

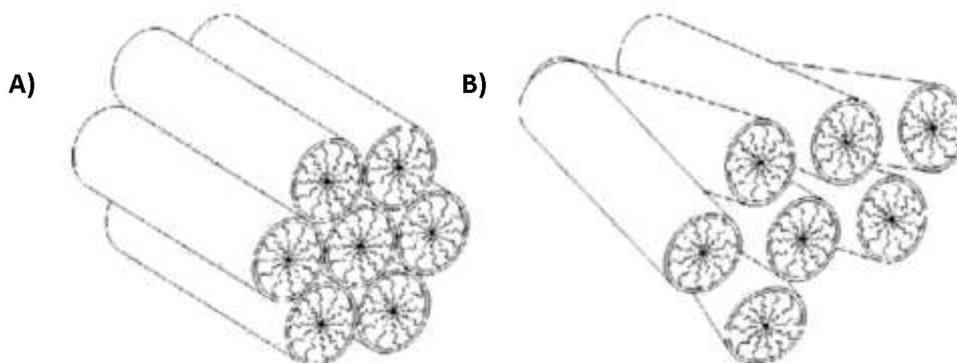
A possível presença de um quarto pico em ângulos 2θ maiores que 5 graus 2θ pertence ao arranjo hexagonal dos mesoporos e está relacionado com a maior organização do material (GRÜN *et al.*, 1999). A ausência deste pico satisfaz a ideia de que o material não possui elevado grau de organização. Na Figura 18, pode-se observar a diferença entre um material com grau de organização elevado (A) e um parcialmente desorganizado (B).

FIGURA 17. DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA PENEIRA MOLECULAR MCM-41.



FONTE: O AUTOR, 2014.

FIGURA 18. COMPARAÇÃO ENTRE O GRAU DE ORGANIZAÇÃO DA MCM-41. EM (A) A PENEIRA ORGANIZADA E EM (B) A PENEIRA DESORGANIZADA.

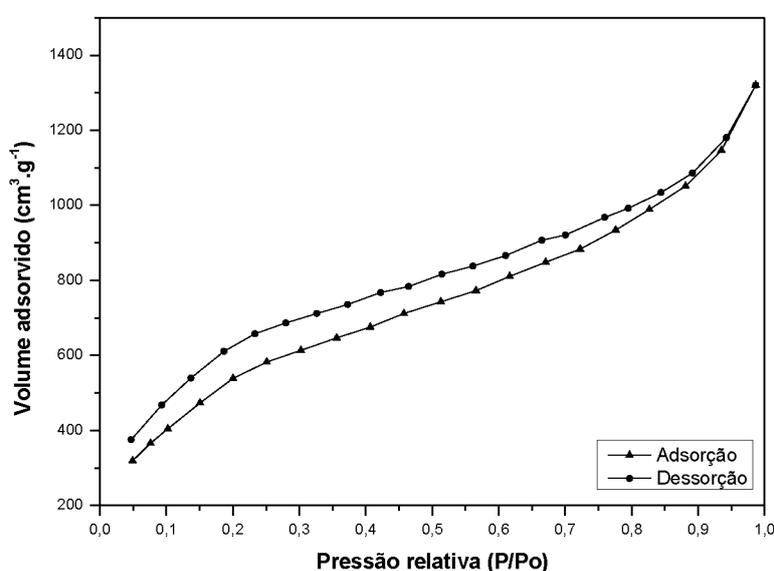


FONTE: FABIANO, 2010.

Em linhas gerais, os resultados das isotermas de adsorção de nitrogênio (área superficial BET, raio médio dos mesoporos e volume de poros) condizem com dados publicados por outros autores (GRÜN *et al.*, 1999; FABIANO *et al.*, 2010; KRESGE e ROTH, 2013). De acordo com as isotermas de adsorção e dessorção (isotermas do tipo IV) obtidas por fisissorção de nitrogênio, pode-se afirmar que o material possui características de um sólido mesoporoso, segundo a classificação proposta pela IUPAC (SING *et al.*, 1985).

As isotermas do tipo IV (Figura 19) são características pelo seu ciclo de histerese, que está associada à condensação capilar ocorrida nos mesoporos, limitando a adsorção do gás. A quantidade adsorvida aumenta gradualmente conforme o aumento da pressão relativa devido à adsorção multicamada. A área superficial encontrada no material foi de $24,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, com volume de poros de $2,7 \times 10^{-2} \text{ mL g}^{-1}$ e o raio médio de poros foi de $2,3 \text{ nm}$.

FIGURA 19. CURVAS DE FISISSORÇÃO DE NITROGÊNIO DA PENEIRA MOLECULAR MCM-41.



FONTE: O AUTOR, 2014.

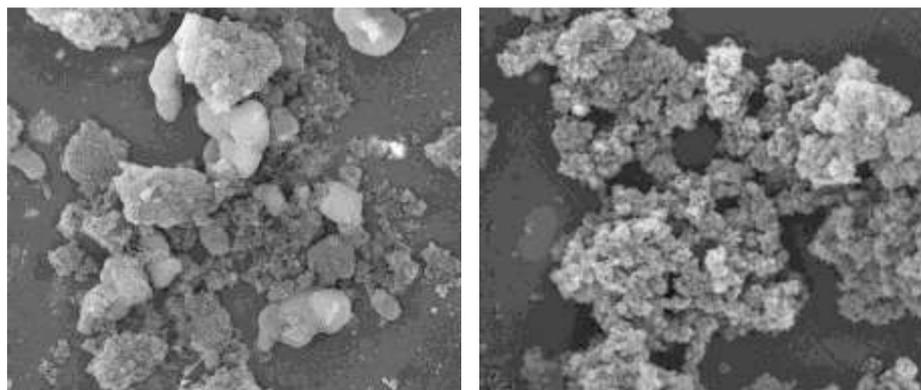
A baixa área superficial encontrada, quando comparada aos dados da literatura (GRÜN *et al.*, 1999; MARTINS *et al.*, 2006; MARTINS e CARDOSO, 2007), deve-se à presença do direcionador de estrutura ocluído no interior dos poros. É possível promover o aumento da área superficial com a calcinação do sólido, porém, a estrutura sofre modificações, reduzindo as distâncias interplanares e promovendo a diminuição do diâmetro do poro.

5.1.2 Método Cheng

As micrografias obtidas em MEV das peneiras moleculares sintetizadas de acordo com Cheng (CHENG *et al.*, 1997) mostram partículas com distribuição morfológica irregular e tamanhos variados. A obtenção do material com

partículas irregulares pode estar associada à fonte de sílica utilizada (pirolisada), sendo esta difícil de solubilizar. Desta forma, a solubilização da sílica é procedida pela formação rápida de um grande número de núcleos que levam à produção de aglomerados de partículas pequenas (Figura 20).

FIGURA 20. MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS DE CATALISADOR OBTIDAS PELO MÉTODO DE CHENG. AUMENTOS DE 5.000X E 50.000X.

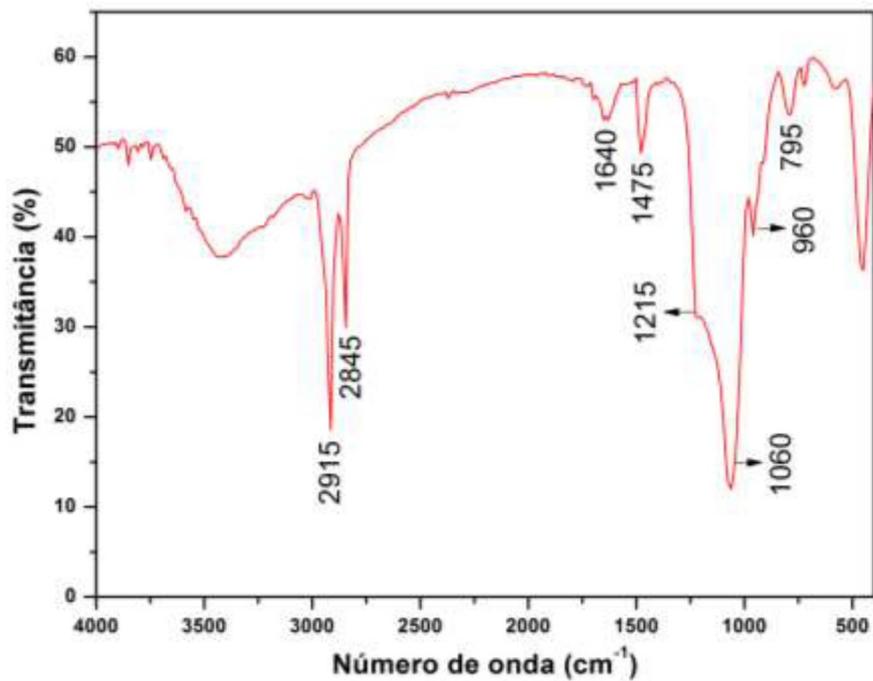


FONTE: O AUTOR, 2014.

Assim como para o Método de Grün, os espectros obtidos por espectroscopia na região do infravermelho (Figura 21) também apresentam bandas: na região de 1250 a 1000 cm^{-1} , referentes ao estiramento assimétrico de Si-O-Si; na região de 800 cm^{-1} , relacionada ao estiramento simétrico da ligação Si-O-Si; de baixa intensidade em 960 cm^{-1} , referente à presença dos grupos silanóis; em 2845 e 22915 cm^{-1} , referentes ao estiramento das ligações CH dos grupamentos CH_2 e CH_3 ; e de dobramentos de grupos CH_2 na região de 1475 cm^{-1} (KOH *et al.*, 1997).

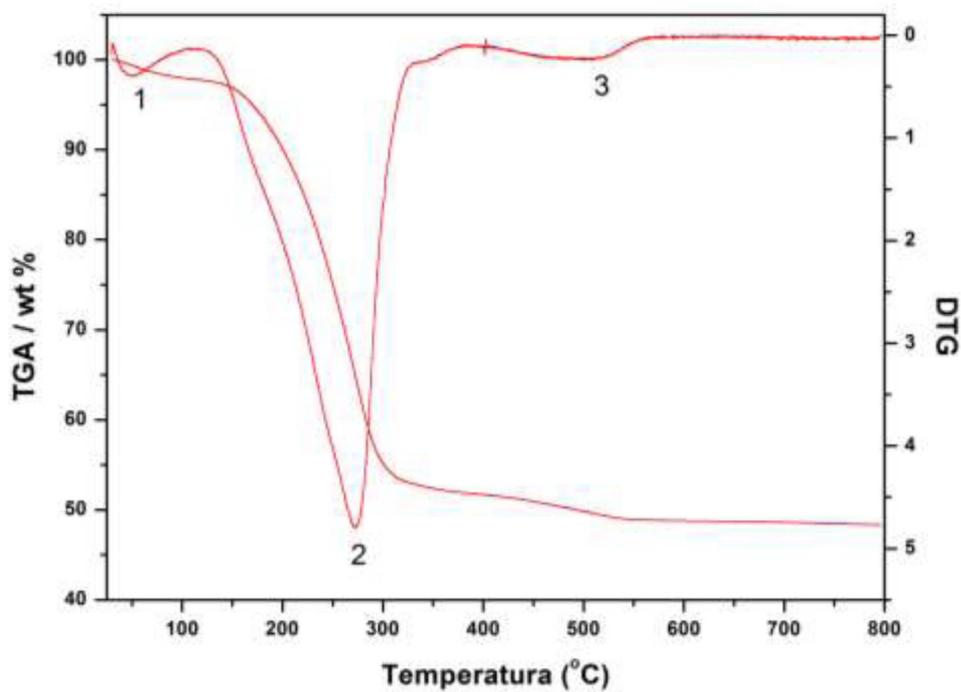
Na Figura 22 observam-se as curvas de perda de massa das amostras da Si-MCM-41 em função da temperatura. Observa-se a presença de três picos que estão relacionados com a perda de água fisicamente adsorvida (pico 1), decomposição do surfactante CTA^+ (pico 2) e desidratação dos grupos silanóis (SiOH) (pico 3) (MARTINS e CARDOSO, 2007; BECK *et al.*, 1992; FABIANO, 2010).

FIGURA 21. ESPECTRO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DO CATALISADOR SINTETIZADO PELO MÉTODO DE CHENG.



FONTE: O AUTOR, 2014.

FIGURA 22. TERMOGRAMA DO CATALISADOR MCM-41 SINTETIZADO DE ACORDO COM O MÉTODO DESCRITO POR CHENG.

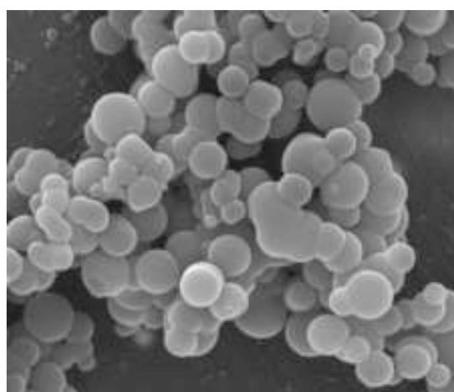


FONTE: O AUTOR, 2014.

5.1.3 Catalisador calcinado

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (Figura 23) revelam uma distribuição homogênea de partículas esféricas. Nota-se que a calcinação não provocou dano visível na estrutura do sólido, uma vez que as características observadas são típicas da Si-MCM-41 (GRÜN *et al.*, 1999; MARTINS e CARDOSO, 2007).

FIGURA 23. MICROGRAFIA DA AMOSTRA DE CATALISADOR SINTETIZADO PELO MÉTODO GRÜN APÓS CALCINAÇÃO.



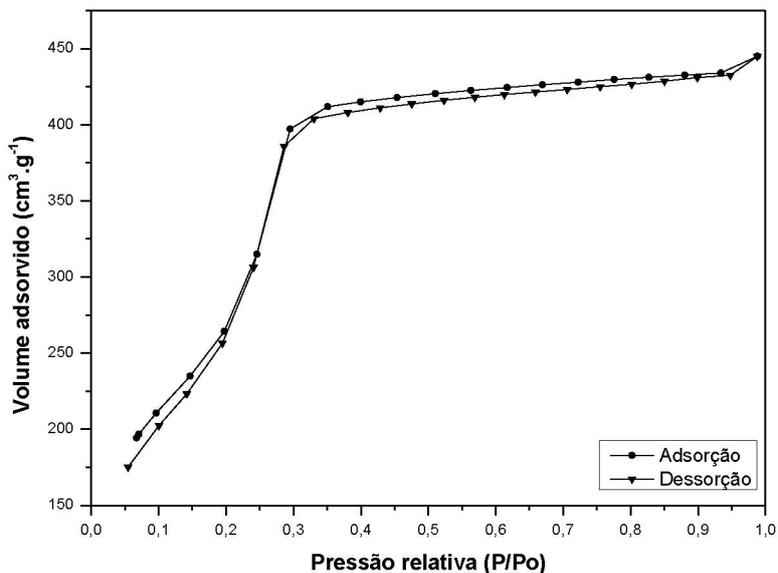
FONTE: O AUTOR, 2014.

A calcinação do catalisador retira o surfactante dos mesoporos e conseqüentemente eleva a área superficial para valores acima de $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Figura 24). O volume de poros também sofre variações, uma vez que a quantidade de nitrogênio absorvida é maior. Além disso, o diâmetro dos poros é alterado devido a ação da temperatura.

No caso da amostra calcinada, a área superficial aumentou consideravelmente, chegando a $1.341,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e o volume de poros chegou a $7,3 \times 10^{-1} \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$. Por sua vez, o raio médio dos poros foi reduzido para $1,1 \text{ nm}$ devido à perda do material orgânico que ali estava ocluído, ocasionando uma contração dos mesoporos e uma redução das distâncias interplanares.

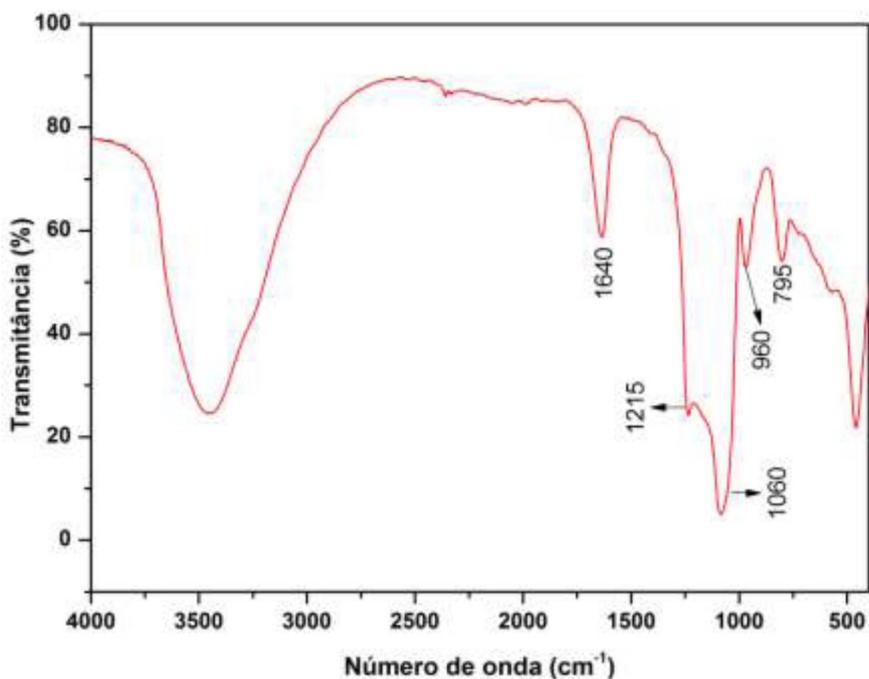
A análise por FTIR do catalisador calcinado (Figura 25) revelou as bandas específicas da rede de silício na região de 1215 e 1060 cm^{-1} , da qual é formada a matriz do catalisador.

FIGURA 24. CURVAS DE FISSORÇÃO DE NITROGÊNIO DA PENEIRA MOLECULAR SI-MCM-41 CALCINADA.



FONTE: O AUTOR, 2014.

Figura 25. ESPECTRO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DO CATALISADOR CALCINADO.



FONTE: O AUTOR, 2014.

Como era esperado, o espectro não contém as bandas referentes ao estiramento das ligações do grupo funcional CH do surfactante, na região de 2915 e 2845 cm^{-1} , nem as bandas referentes ao dobramento dos grupos CH_2 na

região de 1475 cm^{-1} , comprovando que o surfactante foi removido durante a calcinação.

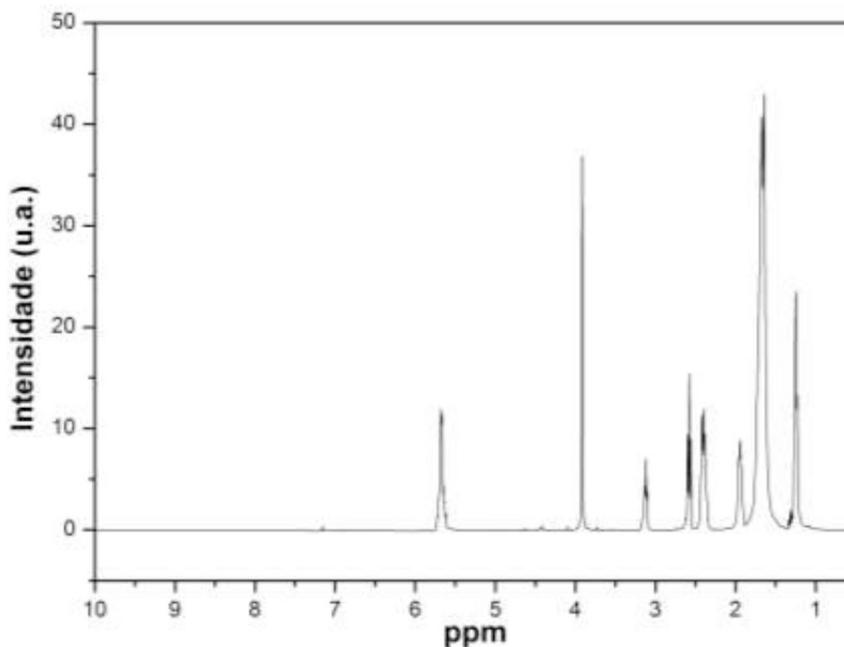
5.2 ANÁLISE DOS ÉSTERES

5.2.1 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

A taxa de conversão dos ésteres metílicos foi determinada pela integração dos picos referentes aos hidrogênios das moléculas dos ésteres e das moléculas dos grupos metilenos α -carbonílicos encontrados em materiais graxos.

A Figura 26 apresenta o espectro de uma amostra proveniente do teste catalítico utilizando o catalisador da síntese 4 (método de Grun), analisada por ressonância magnética nuclear de hidrogênio.

FIGURA 26. ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO COM DESTAQUE PARA O ÉSTER METÍLICO EM 3,9 PPM.



FONTE: O AUTOR, 2014.

Observa-se em aproximadamente 3,9 ppm o pico referente ao éster e a existência de picos de baixa intensidade entre 4,3 e 4,7, que são relacionados aos glicerídeos, indicando que o processo reacional formou monoésteres quase

que em sua totalidade, justificando a escolha do catalisador para aplicação no planejamento fatorial.

As taxas de conversão em ésteres obtidas das reações utilizando os catalisadores modificados de acordo com o método Grün apresentaram-se superiores a 90% (Tabela 4). Já as taxas de conversão obtidas com os catalisadores sintetizados e modificados pelo método Cheng apresentaram conversões variadas (Tabela 5). Essa diferença era esperada devido às diferentes estruturas formadas durante a síntese dos materiais porosos.

TABELA 4. CONDIÇÕES DE SÍNTESE DE CADA CATALISADOR E % DE CONVERSÃO APÓS O TESTE CATALÍTICO (MÉTODO GRÜN).

Amostra	Surf/SiO₂ (RM)	EtOH/H₂O (RM)	% de conversão em éster
Reação 1	0,55	0,40	97,2
Reação 2	0,30	0,40	92,9
Reação 3	0,30	0,52	97,1
Reação 4	0,55	0,52	99,5

FONTE: O AUTOR, 2014.

Os catalisadores obtidos pelo método descrito por Cheng, apesar de apresentarem boas conversões, não foram utilizados em novos testes reacionais. A limitação para o uso destes catalisadores está no tempo de síntese (entre 1 e 5 dias) e na temperatura de tratamento hidrotérmico (entre 100 e 150 °C), fatores estes que podem inviabilizar a síntese devido ao gasto energético envolvido. Além disto, é necessário promover a solubilização da sílica pirolisada para a formação do catalisador. Caso isto não ocorra da forma esperada, a estrutura do sólido pode ser formada incorretamente e assim modificar as características e propriedades catalíticas do material.

Avaliando os custos de síntese do catalisador, o material utilizado na reação 2 (Método de Grün) apresenta-se como o mais viável, uma vez que o consumo de reagentes é menor. Por sua vez, o catalisador utilizado na reação 4 (Método de Grün) possui uma razão molar de reagentes maior do que no método descrito por Grün no meio reacional, levando à possibilidade de síntese um sólido com maior quantidade de sítios ativos, maior área superficial e maior

volume de poros, o que poderia favorecer seu uso em um maior número de ciclos reacionais. Sendo assim, o catalisador empregado na reação 4 (Método de Grün) foi selecionado para ser utilizado nas sínteses do planejamento fatorial.

TABELA 5. CONDIÇÕES DE SÍNTESE DE CADA CATALISADOR E % DE CONVERSÃO APÓS O TESTE CATALÍTICO (MÉTODO CHENG).

Amostra	Temp. (°C)^a	Surf/SiO₂ (RM)	Tempo^b (dias)	% de conversão em éster
Reação 1	100	0,25	5	99,9
Reação 2	150	0,25	1	98,9
Reação 3	100	0,25	1	99,8
Reação 4	150	0,25	5	94,1
Reação 5	100	0,40	5	8,8
Reação 6	100	0,40	1	91,1
Reação 7	150	0,40	5	86,3
Reação 8	150	0,40	1	85,7

^a Temperatura de envelhecimento em autoclave

^b Tempo em dias de envelhecimento

FONTE: O AUTOR, 2014.

5.2.2. Análise dos dados obtidos por cromatografia de permeação em gel

Todos os ésteres obtidos nos testes reacionais do planejamento foram analisados por cromatografia de permeação em gel a fim de verificar a atividade catalítica do catalisador e a concentração em ésteres obtida. A porcentagem em éster obtida foi calculada de acordo com a área do pico dos ésteres do cromatograma. O rendimento também foi calculado levando-se em consideração a massa de éster pesada, o teor de éster de acordo com os dados dos cromatogramas, a massa inicial do material graxo e o fator de correção mássico. Observa-se na Figura 27 o cromatograma de uma amostra analisada por CPG.

A Tabela 6 contém as condições reacionais que foram utilizadas (razão molar, % de catalisador e tempo) em cada reação, além das taxas de conversão e os rendimentos calculados.

TABELA 6. CONDIÇÕES REACIONAIS UTILIZADAS NO PLANEJAMENTO FATORIAL E AS TAXAS DE CONVERSÃO E RENDIMENTO OBTIDOS.

Exp.	% CAT.^a (%)	Tempo (min.)	R.M.^b	% de conversão	% de rendimento
A1	5	45	1:6	59,4	45,6
A2	2,5	60	1:9	68,5	4,5
A3	2,5	30	1:6	5,3	0,2
A4	5	60	1:12	93,8	73,2
A5	2,5	45	1:12	48,0	3,7
A6	3,75	45	1:9	71,4	58,9
A7	3,75	45	1:9	76,1	63,6
A8	3,75	60	1:6	60,0	49,1
A9	3,75	30	1:12	99,2	9,0
A10	3,75	45	1:9	76,9	65,5
A11	5	30	1:9	68,3	55,8
A12	3,75	45	1:9	79,2	66,1

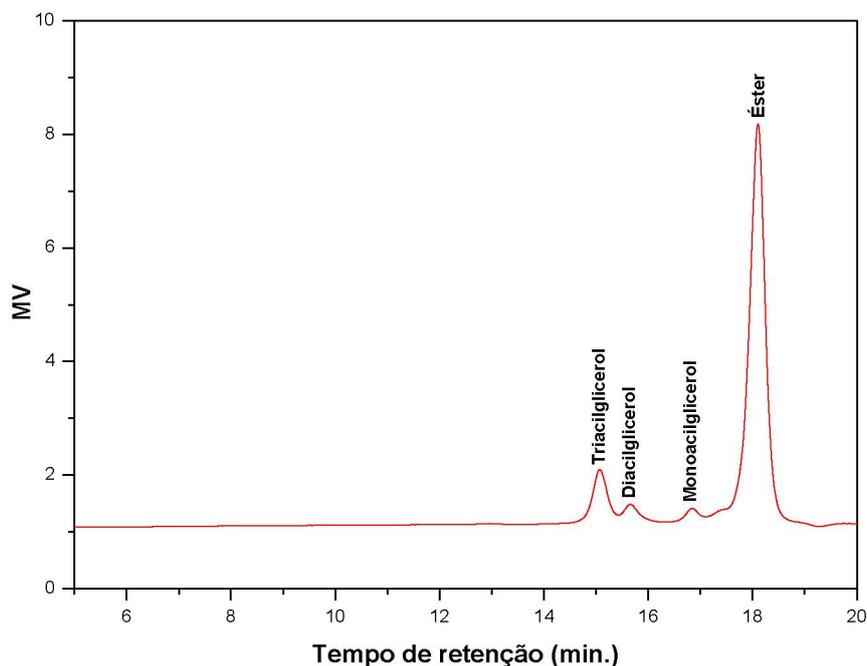
^{a, b} Porcentagem de catalisador em relação a massa do óleo e razão molar óleo:álcool, respectivamente.

FONTE: O AUTOR, 2014.

A análise dos resultados da Tabela 6 revela diferenças significativas entre as taxas de conversão e rendimento. Isto pode ser devido a reação incompleta da molécula de triacilglicerol, formando mono e diacilglicerol em grande quantidade e pouco éster. Desta forma, o reagente inicial foi consumido e o produto de interesse (éster) foi formado parcialmente.

Os dados apresentados na Tabela 6 foram submetidos à regressão linear múltipla para encontrar um modelo matemático capaz de correlacionar os dados experimentais e teóricos utilizando o software Statistica. Para ambas as respostas (percentual de conversão e rendimento), foi aplicado um modelo quadrático com apenas um parâmetro de interação linear entre duas variáveis (catalisador e tempo). Os respectivos parâmetros deste modelo estão apresentados na Tabela 7.

FIGURA 27. CROMATOGRAMA DE UMA AMOSTRA (EXP. A4) DESTACANDO OS PICOS DOS ACILGLICERÓIS E DO ÉSTER METÍLICO FORMADO.



FONTE: O AUTOR, 2014.

TABELA 7. PARÂMETROS MATEMÁTICOS ENCONTRADOS POR REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA.

Parâmetros	% de conversão	% de rendimento
Interação	75,90	63,53
Cat	16,62	27,70
t	8,25	10,30
RM	19,38	-1,50
Cat x t	-8,90	17,69
Cat ²	-21,15	-10,04
t ²	4,75	-5,64
RM ²	-1,05	-28,83

FONTE: O AUTOR, 2014.

Com base nos parâmetros encontrados, observa-se os altos valores quadráticos dos termos Cat² (-21,15) e RM² (-28,83) para as respostas do percentual de conversão e de rendimento, respectivamente. No entanto, para

que maiores conclusões fossem obtidas em relação aos modelos encontrados, os resultados foram submetidos à Análise de Variância (ANOVA) para validação dos modelos. A Tabela 8 apresenta as ANOVAS para as respostas analisadas.

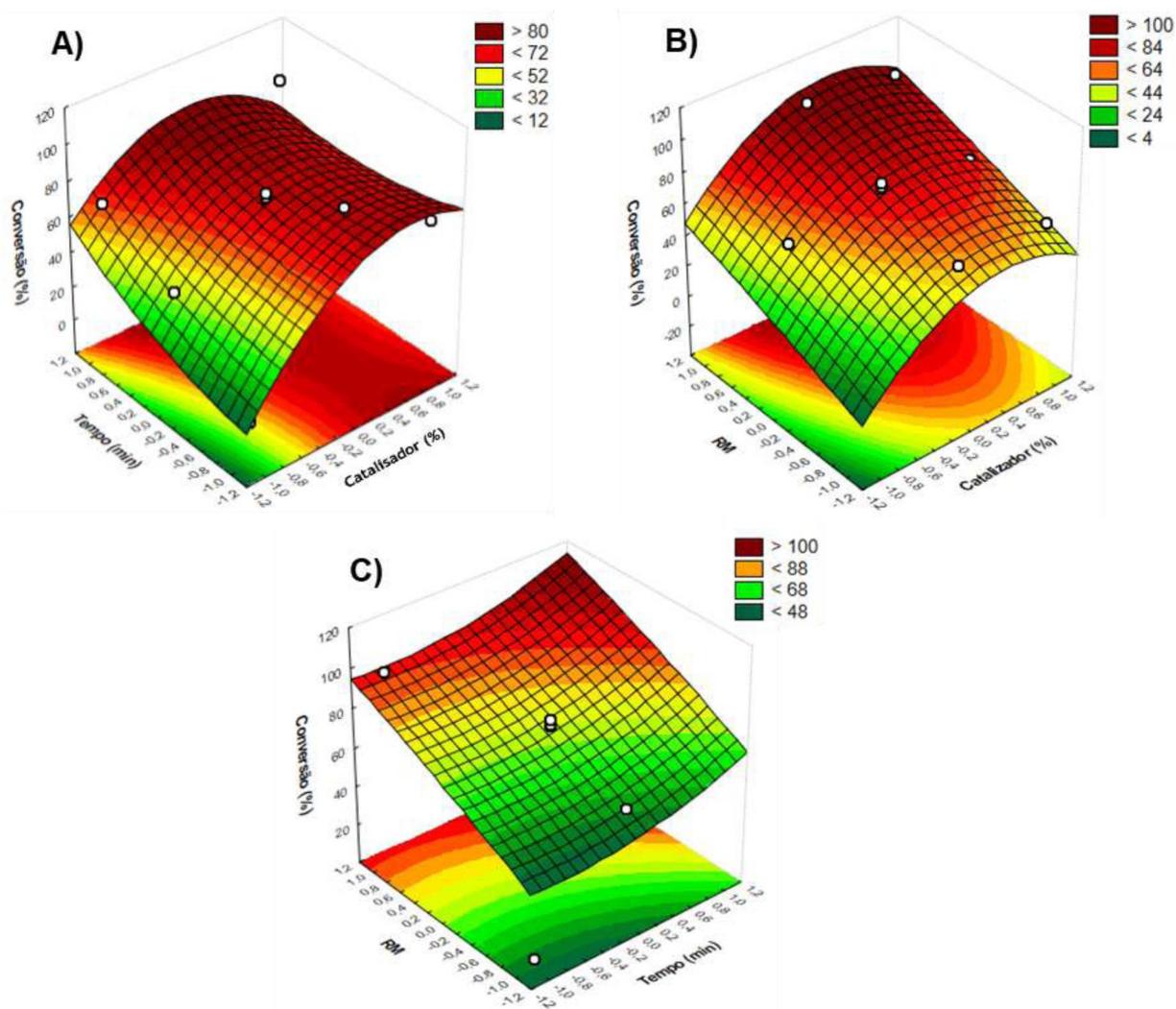
TABELA 8. VALORES DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA OS RESULTADOS DE CONVERSÃO E RENDIMENTO EM ÉSTERES METÍLICOS.

FONTE	SQ	GL	MQ	F	F_{tab}
% de Conversão – R² = 0,9276; % Var = 92,78					
Regressão	5920,00	7	845,72	7,32	6,09
Resíduo	462,29	4	115,57		
Falta de ajuste	1,36	1	1,36	0,0089	10,13
Erro puro	460,93	3	153,64		
Total	6382,30	11			
% de Rendimento – R² = 0,9501; % Var = 95,01					
Regressão	8375,10	7	1196,40	10,87	6,09
Resíduo	440,30	4	110,08		
Falta de ajuste	0,83	1	0,83	0,0057	10,13
Erro puro	439,47	3	146,49		
Total	8815,40	11			

FONTE: O AUTOR, 2014.

Para ambos as respostas, o modelo proposto foi validado pela ANOVA. Neste caso, os maiores valores de F encontrados para as respectivas regressões em relação aos valores de F tabelados ($F_{\text{tab}(0,95;7,4)}$) indicam que os dados experimentais não estão dentro da faixa de erro experimental de acordo com a distribuição de Fischer. Por outro lado, os baixos valores de F encontrados para a relação falta de ajuste e resíduo em relação ao respectivo $F_{\text{Tab}(0,95;1,3)}$ indica que os resíduos entre os dados experimentais e teóricos são majoritariamente devidos ao erro puro (erro experimental) e não à limitação da equação aplicada. Portanto, uma vez validados os modelos, foram geradas as superfícies de respostas que se encontram apresentadas nas Figuras 28 e 29.

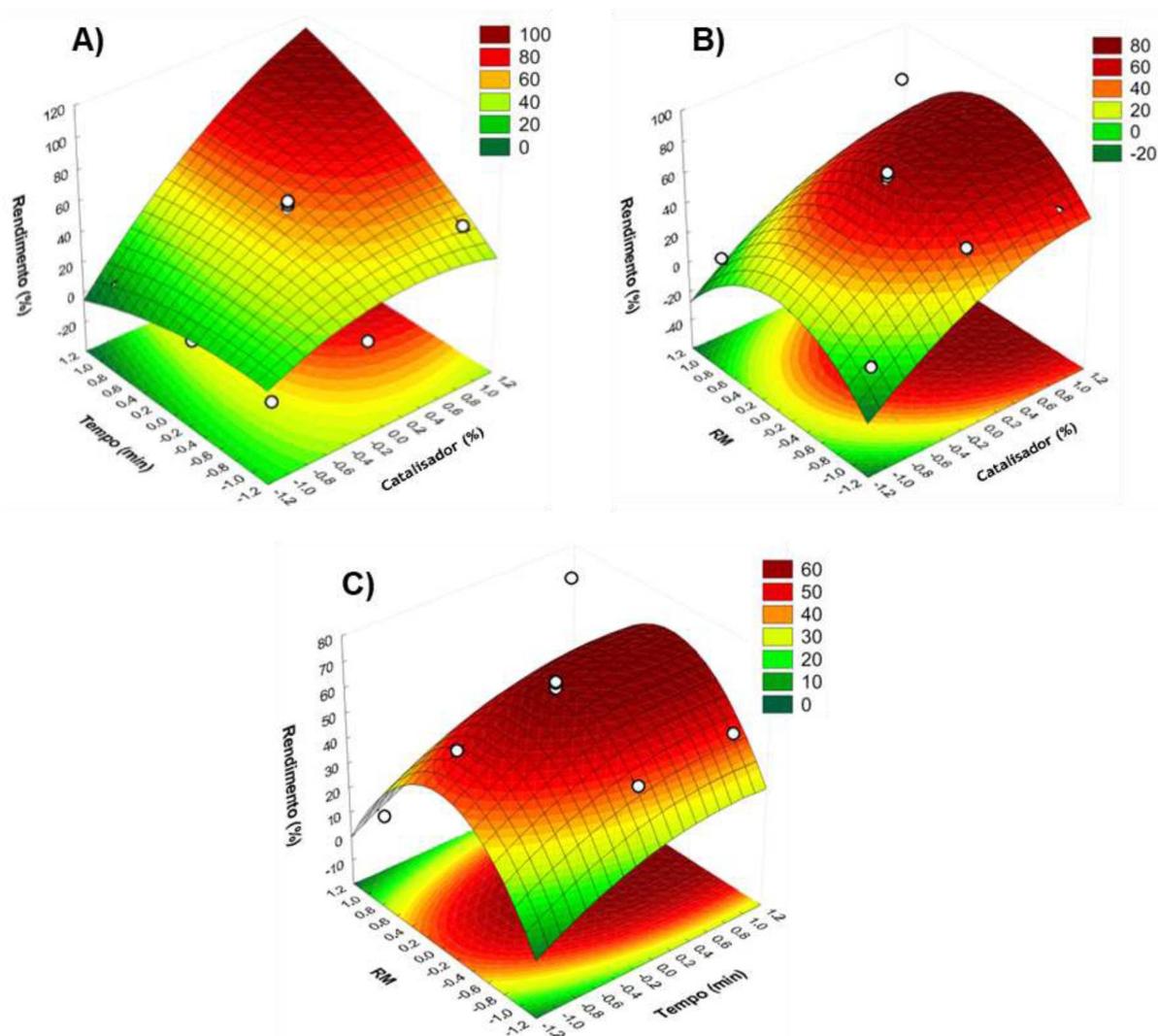
FIGURA 28. SUPERFÍCIE DE RESPOSTA RELATIVA A CONVERSÃO DOS ÉSTERES METÁLICOS.



FONTE: O AUTOR, 2014.

Através destes gráficos, verifica-se que as melhores conversões em ésteres metálicos corroboram os valores encontrados para as reações A4 e A9 (Tabela 6). Para estes experimentos, as condições reacionais foram: razão molar 1:12, tempo reacional de 60 e 30 min. e 5% e 3,75% de catalisador, respectivamente. Nestes casos, os resultados de conversão foram de 93,8 e 99,2% respectivamente. Além disso, é importante mencionar que para a variável catalisador, é possível identificar um comportamento parabólico (Figuras 28A e 28B), indicando que esta variável apresenta um comportamento quadrático no espaço amostral analisado.

FIGURA 29. SUPERFÍCIES DE RESPOSTA RELATIVAS AO RENDIMENTO DOS ÉSTERES METÁLICOS.



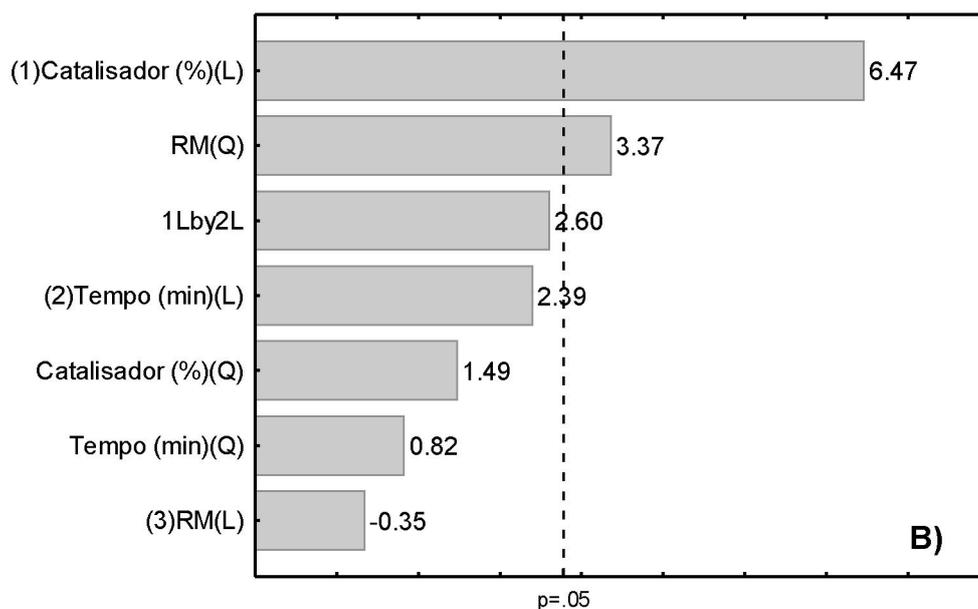
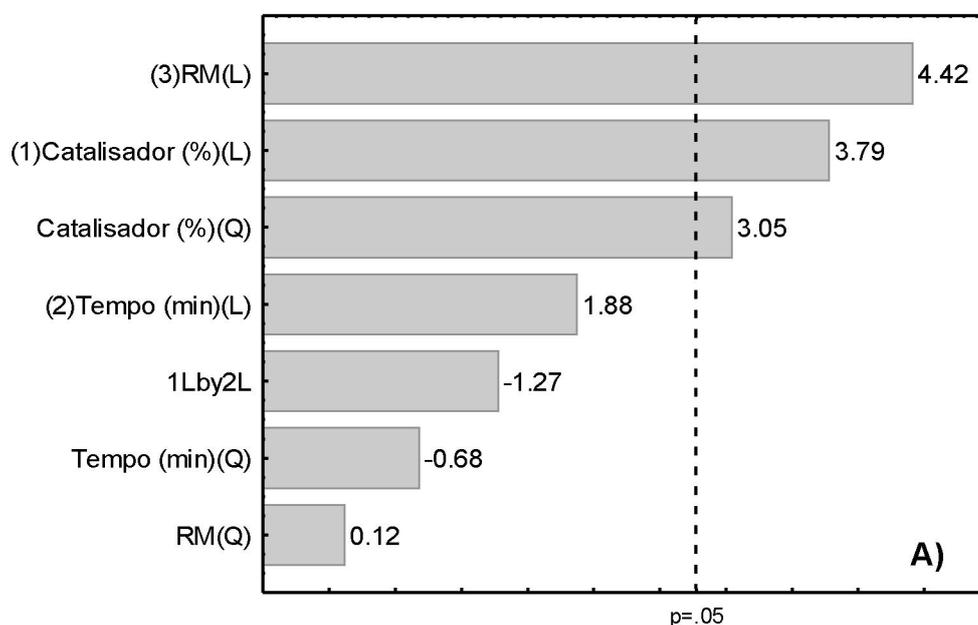
FONTE: O AUTOR, 2014.

De maneira similar, pela análise das superfícies de resposta para o rendimento dos ésteres metílicos, observa-se que o melhor rendimento ocorreu na reação A4 (Tabela 6), em concordância com a melhor taxa de conversão sob as seguintes condições de reação: 5% de catalisador, 60 min de reação e razão molar 1:12 (óleo:álcool). Além disso, assim como a variável catalisador para a conversão em ésteres metílicos, a variável razão molar apresentou um comportamento parabólico em relação aos valores de rendimento (Figuras 29A e 29B).

Apesar de ser possível de verificar que os pontos experimentais apresentados nas Figuras 28 e 29 estão próximos das superfícies previstas pelos

modelos matemáticos, e de que estes modelos já terem sido validados, é difícil identificar quais efeitos foram estatisticamente significativos, ou ainda se as tendências de sinergia entre as duas variáveis plotadas em cada gráfico são realmente significativas. Portanto, os efeitos estatísticos encontrados foram analisados e apresentados na Figura 30 na forma de gráfico de Pareto.

FIGURA 30. EFEITOS E INTERAÇÕES DO TEMPO, RAZÃO MOLAR E PERCENTUAL DE CATALISADOR SOBRE A CONVERSÃO (A) E RENDIMENTO (B) EM ÉSTERES METÁLICOS.



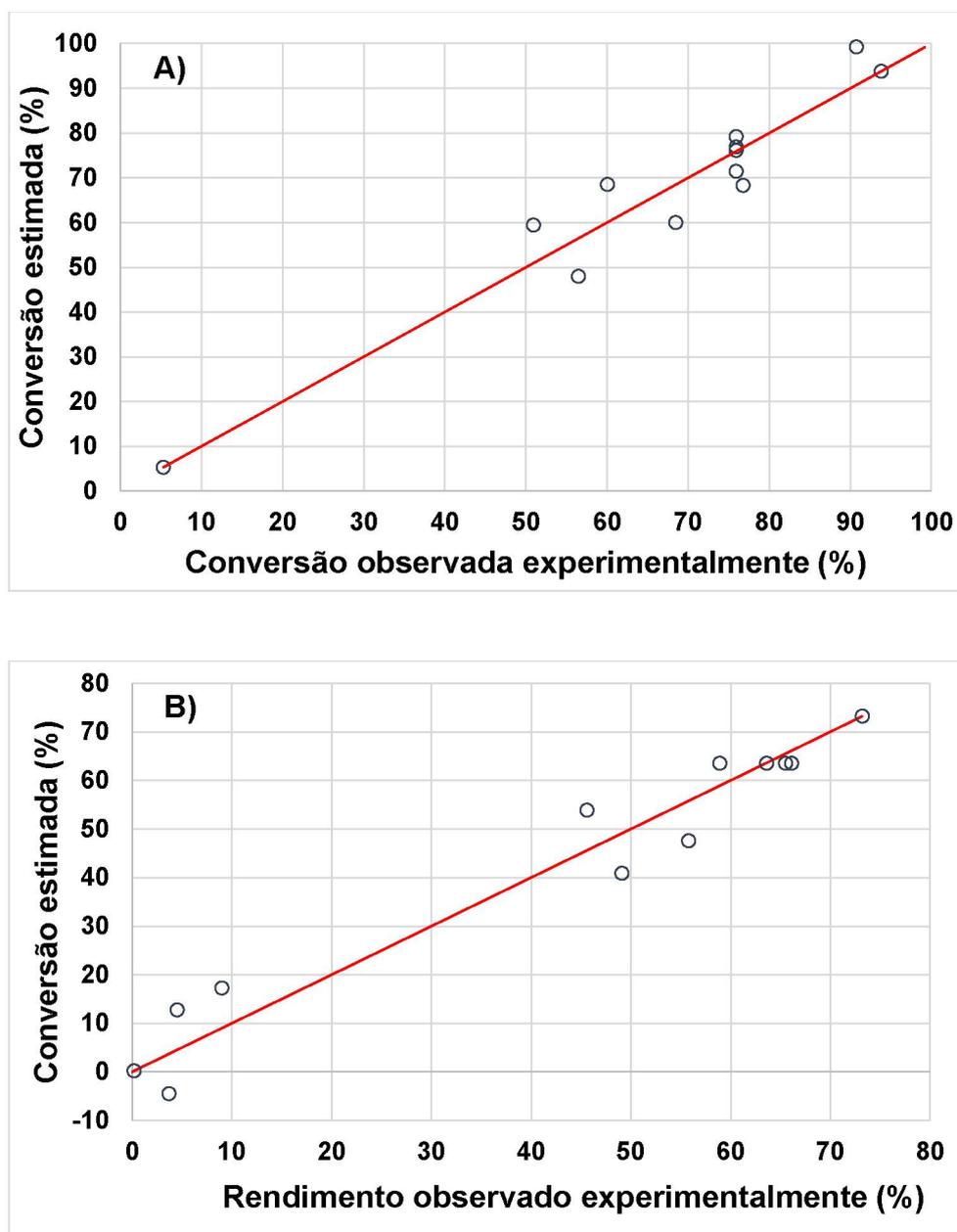
FONTE: O AUTOR, 2014.

Os efeitos da razão molar, porcentagem de catalisador e tempo reacional foram avaliados em dois níveis com intervalo de confiança de 95%. Neste caso, para a conversão, a razão molar exerceu o efeito positivo mais pronunciado sobre a taxa de conversão em ésteres (4,42 p.p.), como pode ser observado no experimento A4 e A9, por exemplo. Outro efeito positivo sobre a taxa de conversão foi o da porcentagem de catalisador (3,79 p.p.), porém, este foi mais modesto que o da razão molar. Quanto aos efeitos secundários, não foram encontrados valores significativos, indicando que não há sinergia entre as variáveis. No entanto, confirmando a curvatura presente nas Figuras 28A e 28B, foi encontrado o efeito quadrático da variável catalisador, de 3.05 p.p.

Esta mesma análise também foi feita para interpretar o efeito das variáveis do processo sobre o rendimento em ésteres (Figura 29B). Novamente, o efeito da razão molar, da porcentagem de catalisador e do tempo de reação foram avaliados em dois níveis com intervalo de confiança de 95%. Neste caso, a porcentagem de catalisador exerceu o efeito positivo mais pronunciado sobre a taxa de rendimento em ésteres (6,47 p.p.), como pode ser observado no experimento A10 e A12, por exemplo. De maneira similar aos resultados encontrados para a conversão, para o rendimento não foram encontrados efeitos de interação estatisticamente significativos, indicando que não há sinergia também para esta resposta. Além disso, a importância das curvaturas encontradas nas Figuras 29A e 29B próximas aos eixos da variável razão molar foi confirmada pela presença de efeito significativo quadrático para esta variável (3.37 p.p.).

Portanto, com base na análise dos gráficos da figura 30, é possível identificar que sem sinergia neste espaço amostral, a variável catalisador e a variável razão molar apresentam comportamento quadrático para a conversão e para o rendimento em ésteres etílicos, respectivamente. Como etapa final desta análise, a Figura 31 foi elaborada para demonstrar que os valores experimentais, em termos de conversão e rendimento em ésteres, respectivamente.

FIGURA 31. GRÁFICO DE VALORES EXPERIMENTAIS VERSUS VALORES ESTIMADOS PELOS MODELOS PROPOSTOS PARA CONVERSÃO (A), E PARA RENDIMENTO (B) EM ÉSTERES METÍLICOS.



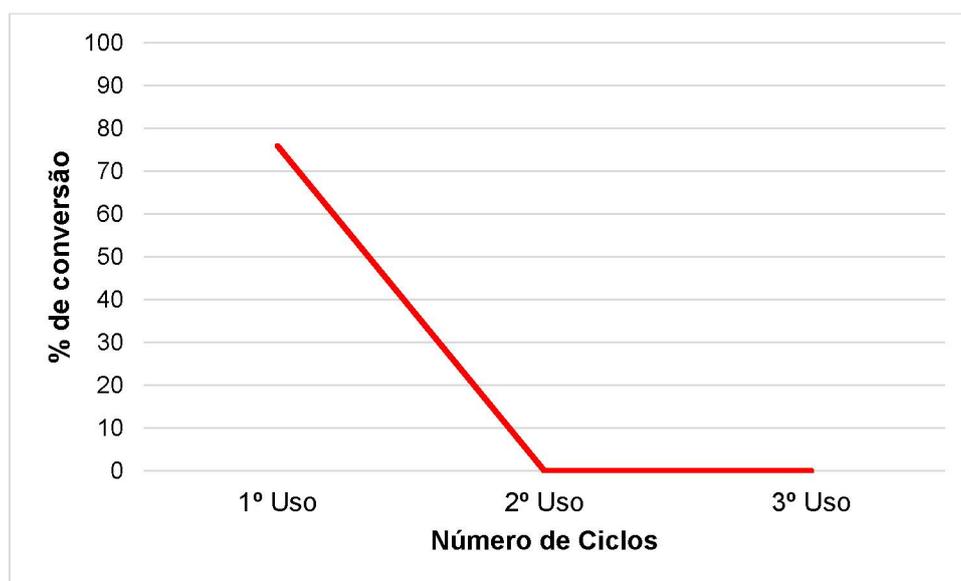
FONTE: O AUTOR, 2014.

5.3 TESTE DE REUSO DO CATALISADOR

Conforme observa-se na Figura 32, o primeiro ciclo de uso do catalisador apresentou conversão de aproximadamente 76%, perdendo atividade no segundo uso e conseqüentemente no terceiro. Isso se deve a fatores inerentes à reação, tal como presença de possíveis resíduos reacionais no interior ou na

superfície dos mesoporos ou a lixiviação do surfactante para o meio reacional, diminuindo ou eximindo os sítios ativos responsáveis pela atividade catalítica do sólido.

FIGURA 32. TAXAS DE CONVERSÃO OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE APÓS O REUSO DO CATALISADOR.



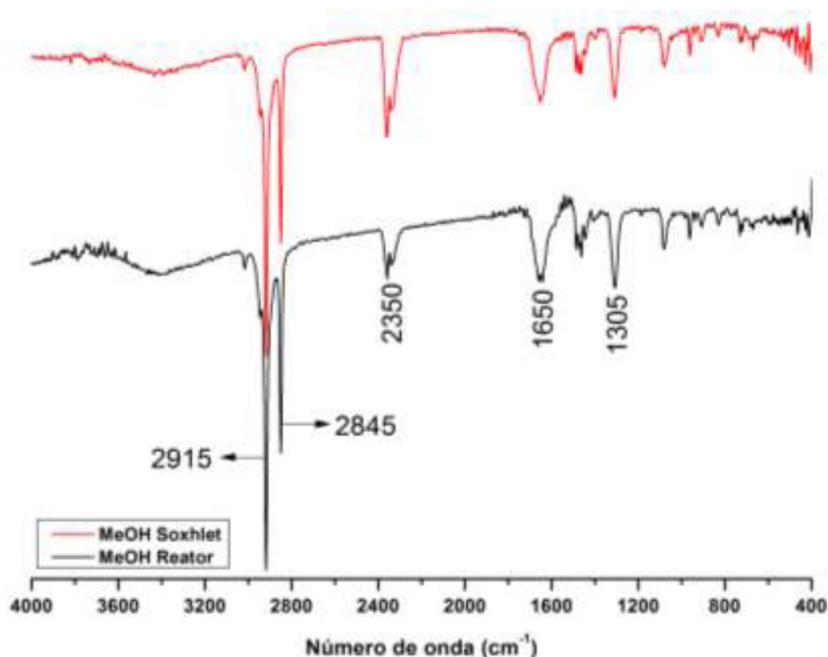
FONTE: O AUTOR, 2014.

Conforme apresentado no espectro a seguir (Figura 33), observa-se a presença de bandas intensas em 2915 e 2845 cm^{-1} referentes ao estiramento das ligações CH (grupos CH_3 e CH_2). Essas bandas estão presentes na amostra de metanol puro (branco), porém em menor intensidade. Desta forma, é possível afirmar que o surfactante que estava no catalisador foi lixiviado para o álcool.

Todas as amostras de álcool e de catalisador foram utilizadas em testes reacionais. Os resultados de conversão estão descritos na Tabela 9. Tanto os testes utilizando o álcool recuperado quanto as reações utilizando o sólido recuperado não apresentaram altas concentrações em ésteres (abaixo de 30%). Isso indica que a sinergia entre o surfactante e o catalisador é que promove a atividade catalítica do material e que o surfactante não é cataliticamente ativo isoladamente. Assim, a atividade catalítica só ocorre quando o par está em contato, proporcionando uma localização efetiva da carga negativa nos ânions silóxi e gerando a basicidade desejada. Para comprovar essa afirmação, realizou-se uma reação em que o catalisador Si-MCM-41 foi substituído pelo

surfactante *in natura*, onde foi utilizado 5% de surfactante em relação a massa do óleo por 60 min a 70 °C, com 12 mols de metanol para cada mol de álcool. Ao final, verificou-se que a taxa de conversão foi de aproximadamente 1,5% em ésteres metílicos. No entanto, essa conversão pode estar associada a cinética reacional recorrente a agitação e temperatura utilizada.

FIGURA 33. ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DO METANOL RECUPERADO.



FONTE: O AUTOR, 2014.

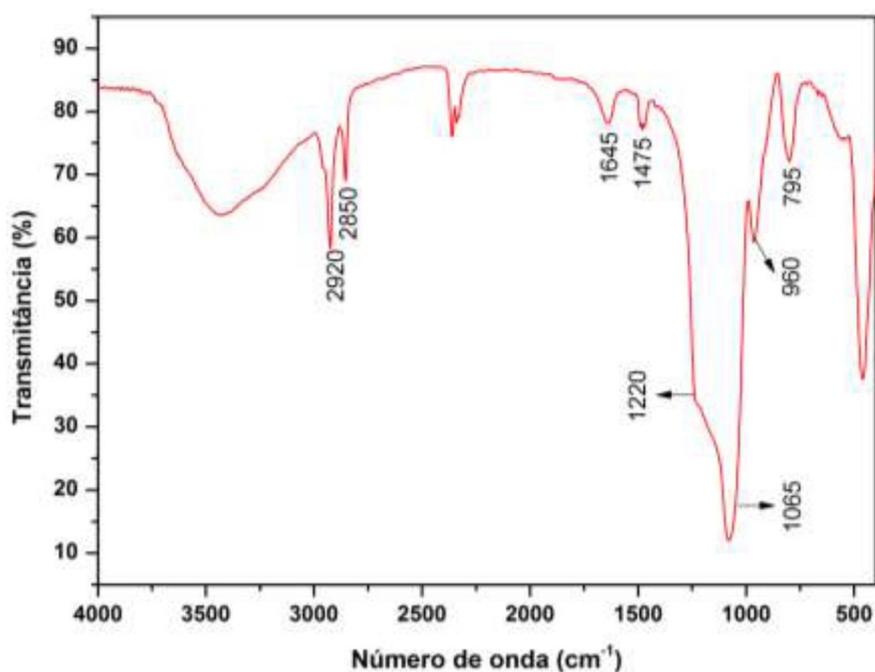
TABELA 9. RESULTADOS DE CONVERSÃO EM ÉSTERES OBTIDAS DEPOIS DO REUSO DO CATALISADOR E DO METANOL RECUPERADO.

Metanol recuperado	% de conversão em ésteres
1º Ciclo	1,5
2º Ciclo	1,5
3º Ciclo	0,3
Após Soxhlet	3,4
Catalisador recuperado	
Após 3 ciclos	26,2
Após Soxhlet	0,6

FONTE: O AUTOR, 2014.

A Figura 34 apresenta o espectro no infravermelho do catalisador após o reuso por três ciclos. Pode-se observar que as bandas referentes ao surfactante (bandas em 2915 e 2845 cm^{-1}) diminuíram de intensidade, sem desaparecer. Isso significa que houve perda parcial de surfactante e a estrutura de sílica foi mantida.

FIGURA 34. ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO CATALISADOR APÓS O REUSO POR TRÊS CICLOS.

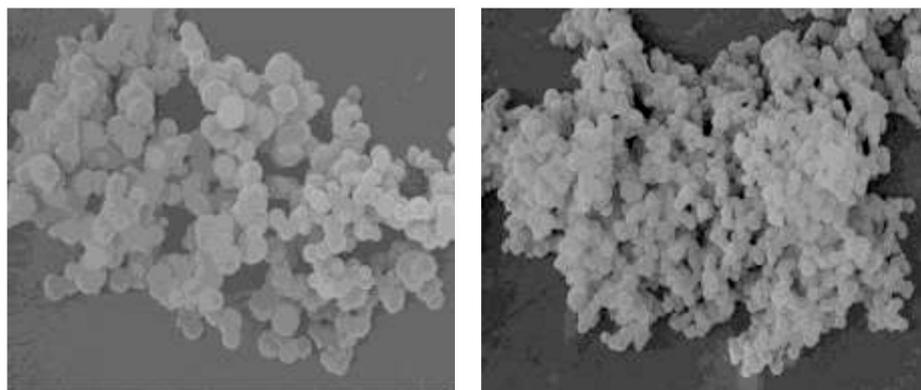


FONTE: O AUTOR, 2014.

A análise de fisissorção de nitrogênio indica que houve um aumento da área superficial após três ciclos de uso do catalisador. Inicialmente, a área do sólido era de $24,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e observou-se um aumento para $66,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. O volume dos poros aumentou de $2,8 \times 10^{-2} \text{ mL g}^{-1}$ para $1,8 \times 10^{-1} \text{ mL g}^{-1}$. Isso é justificado pela saída do surfactante do interior dos mesoporos, disponibilizando espaço para a entrada do nitrogênio durante a análise. Além disso, houve um aumento do raio médio dos poros, saltando de 2,3 nm para 5,4 nm. Esse acréscimo pode ser explicado pela possível ruptura das partículas da MCM-41, uma vez que o teste catalítico é conduzido sob agitação magnética e a barra magnética utilizada está em contato direto com o sólido.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura do catalisador após os três ciclos de uso (Figura 35) indicam que as partículas não sofreram alterações de forma e tamanho, permanecendo visivelmente intactas.

FIGURA 35. MICROSCOPIA DO CATALISADOR APÓS TRÊS CICLOS DE USO NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.



FONTE: O AUTOR, 2014.

Considerando que a temperatura utilizada nos testes reacionais foi baixa (70 °C) e que o surfactante se decompõe a aproximadamente 250 °C, não é possível afirmar que este tenha sido removido por ação térmica. No entanto, como foi possível observar, a Si-MCM-41 apresentou alta atividade catalítica, mas o material perdeu sua atividade devido à lixiviação dos cátions CTA⁺ para o meio.

5.3.1 Análise de Nitrogênio pelo Método Kjeldahl

As análises de nitrogênio do catalisador após o reuso (três ciclos) indicaram que houve uma perda significativa de surfactante ocluído nos mesoporos. Considerando que para a síntese do catalisador são utilizados dois compostos nitrogenados (surfactante e hidróxido de amônio), admite-se que 1,0 g de catalisador contém 0,0361 g de nitrogênio, ou então que 1 mol do catalisador *in natura* contenha 3,61% de nitrogênio. Desta forma, utilizou-se experimentalmente 0,09447 g de catalisador no procedimento de Kjeldahl e esperava-se determinar 0,00341 g de nitrogênio. No entanto, o resultado da análise indicou que para a massa do sólido utilizada, apenas 0,000813 g é nitrogênio, ou seja, apenas 23,8% do que poderia ser encontrado.

O óleo de soja e o éster obtido também foram submetidos ao procedimento de Kjeldahl para determinar a quantidade de nitrogênio total. No caso do óleo *in natura*, foi encontrado 0,00073 g de nitrogênio para cada grama de óleo. Para o éster, encontrou-se 0,02881 g de nitrogênio por grama de éster. Admitindo-se que em 1,0 g de catalisador o valor máximo de nitrogênio passível de lixiviação é 0,0361 g, conclui-se que 79,8 % do nitrogênio disponível no catalisador foi lixiviado para o éster. Desta forma, confirma-se a lixiviação do surfactante para o éster e conseqüentemente a perda de atividade do catalisador.

6 CONCLUSÃO

Preliminarmente, pelas análises de microscopia eletrônica e espectroscopia na região do infravermelho, pode-se afirmar que o catalisador foi sintetizado corretamente por ambos os métodos, uma vez que as características observadas condizem com resultados apresentados na literatura. Em relação aos dados de DRX dos materiais sintetizados de acordo com a metodologia Grün, observa-se a inexistência de picos definidos em ângulos acima de 2 graus Teta, evidenciando a formação de materiais parcialmente organizados.

Os dados obtidos por termogravimetria nos permitem concluir que o catalisador é termicamente estável até 250 °C, não havendo a degradação do surfactante. Temperaturas acima desta levam à decomposição do material orgânico ocluído nos mesoporos. No entanto, a estrutura da peneira molecular não sofre modificação e degradação até temperaturas em torno de 500 °C.

Os resultados de fisissorção de nitrogênio (método B.E.T.) revelaram características típicas da MCM-41 antes e depois da calcinação. A área de superfície, inicialmente baixa, é substancialmente elevada quando se faz a remoção do surfactante, uma vez que o material orgânico que está ocluído no poro é removido. Em relação ao raio dos poros, a redução era esperada, tendo em vista que ocorre uma contração dos mesoporos, reduzindo as distâncias interplanares.

Os ensaios de atividade catalítica apresentaram diferentes taxas de conversão e rendimento. Nos testes iniciais, utilizando catalisadores produzidos pelo método Grün, pode-se concluir que o aumento da razão molar entre surfactante e sílica e entre etanol e água (experimento 4) não diferiu significativamente dos demais experimentos em relação à taxa de conversão. Já os testes com o catalisador sintetizado pelo método Cheng apresentaram uma variação mais significativa nas taxas de conversão. Neste caso, assume-se que a temperatura e o tempo de envelhecimento do catalisador em autoclave possuem importância para a formação da estrutura do sólido. Além disso, os melhores resultados de conversão foram observados quando a razão entre surfactante e silício foi menor, indicando que o aumento desta RM pode influenciar negativamente na taxa de conversão.

Os resultados obtidos dos ensaios do planejamento fatorial evidenciaram que as variáveis tempo, temperatura e razão molar óleo:álcool exercem influência sobre as taxas de conversão e rendimento. O experimento A9 foi o que apresentou a melhor taxa de conversão, no entanto, o rendimento foi baixo em relação aos demais. Em contrapartida, o experimento A4, com maior % de catalisador, maior tempo reacional e maior razão molar, apresentou as melhores respostas para o planejamento.

Em relação à estabilidade do catalisador para reuso, observa-se que ocorre uma perda de atividade catalítica devido a lixiviação do surfactante para o meio reacional. As análises pelo método de Kjeldahl confirmaram que o surfactante é lixiviado do catalisador e está presente no éster. Assim, a diminuição da atividade catalítica do sólido está relacionada com a perda de surfactante para o meio de reação. Além disso, o catalisador sem o surfactante ocluído e o surfactante em si não possuem atividade quando utilizados separadamente, confirmando que a interação de ambos é responsável pela atividade como catalisador na reação de transesterificação.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP – **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Disponível em < [http://www.anp.gov.br/?pg=71251&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&ca chebust=14073 49559248](http://www.anp.gov.br/?pg=71251&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&ca%20chebust=14073%2049559248)> Acesso em 10/08/2014a.

ANP – **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Disponível em < <http://www.anp.gov.br/wwwanp/legislacao/producao-de-biocombustiveis>> Acesso em 26/08/2014b.

ANP – **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Disponível em < <http://www.anp.gov.br/?id=472>> Acesso em 03/02/2014c.

ASTM – American Society for Testing and Materials. **ASTM D6751-11b**: Standard specification for biodiesel fuel blend stock (B100) for middle distillate fuels. Disponível em <<http://www.astm.org/Standards/D6751.htm>>. Acesso em 28/04/2014.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. R. A.; SULAIMAN, N. M. N. The effects of catalysts in biodiesel production: a review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, p. 14-26, 2013.

BECK, J. S.; VARTULLI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T-W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; McCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid Crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, v, 114, p. 10834-10843, 1992.

BERGMAN, J. C.; TIPINAMBÁ, D. D.; COSTA, O. Y. C.; ALMEIDA, J. R. M.; BARRETO, C. C.; QUIRINO, B. F. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. **Renewable and Suitable Energy Reviews**, v. 21, p. 411-420, 2013.

BORUGADDA, V. B.; GOUD, V. V.; Biodiesel production from renewable feedstocks: status and opportunities. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 4763-4784, 2012.

BRASIL. Lei n. 11.097 de 13 de janeiro de 2005. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Disponível em < http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm> Acesso em 19/02/2012.

CANAKCI, M.; GERPEN, J. V. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **Transactions of the ASAE**, v. 44, n. 6, p. 1429-1436, 2001.

CARVALHO, P.H. **Mistura de biodiesel no diesel sobe para 6% em julho e 7% em novembro**. Disponível em < <http://www.casacivil.gov.br/noticias/2014/maio/mistura-de-biodiesel-no-diesel-sobe-para-6-em-julho-e-7-em-novembro>> Acesso em 09/06/2014.

CASTANHEIRA, E. G.; GRISOLI, R.; FREIRE, F.; PECORA, V.; COELHO, S. T. Environmental sustainability of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v. 65, p. 680-691, 2014.

CHENG, C-F.; PARK, D. H.; KLINOWSKI, J. Optimal parameters for the synthesis of the mesoporous molecular sieve [Si]-MCM-41. **Journal of the American Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 31, n. 1, p. 193-197, 1997.

CHRISTOPHER, L.P.; KUMAR, H.; ZAMBARE, V.P. Enzymatic biodiesel: Challenges and opportunities. **Applied Energy**, v. 119, p. 497-520, 2014.

CUNHA, S.; SANTANA, L. L. B. Condensação de Knoevenagel de aldeídos aromáticos com o ácido de meldrum em água: uma aula experimental de química orgânica verde. **Química Nova**, v. 35, n. 3, p. 642-647, 2012.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 776-792, 2009.

DEMIRBAS, A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. **Energy Conversion and Management**, v. 44, p. 2093-2109, 2003.

DOMINGOS, A.K.; SAAD, E.B.; WILHELM, H.M.; RAMOS, L.P. Optimization of the ethanolysis of *Raphanus sativus* (L. Var.) crude oil applying the response surface methodology. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 1837-1845, 2008.

EN – European Committee for Standardization. **EM 14214**: Automotive fuels – fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines – requirements and test methods. Disponível em < <http://www.en-standard.eu/> > Acesso em 18/05/2012.

FABIANO, D. P.; HAMAD, B.; CARDOSO, D.; ESSAYEM, N. On the understanding of the remarkable activity of template-containing mesoporous molecular sieves in the transesterification of rapeseed oil with ethanol. **Journal of Catalysis**, v. 276, p. 190-196, 2010.

FABIANO, D.P. **Síntese e avaliação de sílica tipo M41S contendo cátions em transesterificação catalítica**. 128f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

FERREIRA, E. M.; PIRES, A. V.; SUSIN, I.; GENTIL, R. S.; PARENTE, M. O. M.; NOLLI, C. P.; MENEHINI, R. C. M.; MENDES, C. Q.; RIBEIRO, C. V. D. M. Growth, feed intake, carcass characteristics, and meat fatty acid profile of lambs fed soybean oil partially replaced by fish oil blend. **Animal Feed Science and Technology**, v. 187, p. 9-18, 2014.

FONSECA, H.; GUTIERREZ, L.E. Composição em ácidos graxos de óleos vegetais e gorduras animais. **Anais da E.S.A Luiz de Queiroz**, v. 31, p. 485-490, 1974.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.O.; PRYDE, E.H. Transesterification kinetics of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 63, p. 1375-1380, 1986.

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**, v. 30, n. 5, p. 1369-1373, 2007.

GHESTI, G. F.; MACEDO, J. L.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L. Produção de biodiesel via transesterificação etílica com zeólitas básicas. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 119-123, 2012.

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

HAMMA, S.; KONDO, A. Enzymatic biodiesel production: An overview of potencial feedstocks and process development. **Bioresource Technology**, v. 135, p. 386-395, 2013.

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

ISSARIYAKUL, T.; DALAI, A.K. Biodiesel from vegetable oils. **Renewable and Sustainable Energy Reiews**, v. 31, p. 446-471, 2014.

JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; JIMÉNEZ-MORALES, I.; SANTAMARÍA-GONZÁLES, J.; MEIRELES-TORRES, P. Biodiesel production from sunflower oil by tungsten oxide supported on zirconium doped MCM-41 silica. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 335, p. 205-209, 2011.

KLOPFENSTEIN, W. E. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 62, n. 6, p. 1029-1031, 1985.

KNOTHE, G. Monitoring a processing transesterification reaction by fiber-optic Near Infrared Spectroscopy with correlation to H¹Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 77, n. 5, p. 489-493, 2000.

KOH, C.A.; NOONEY, R.; TAHIR, S. Characterisation and catalytic properties of MCM-41 and Pd/MCM-41 materials. **Catalysis Letters**, v. 47, p. 199-203, 1997.

KRESGE, C. T.; ROTH, W. J. The discovery of mesoporous molecular sieves from the twenty year perspective. **Chemical Society Reviews**, v. 42, p. 3663-3670, 2013.

KRESGE, C. T.; VARTULLI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E. The discovery of ExxonMobil's M41S family of mesoporous molecular sieves. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 148, p. 53-72, 2004.

KUBOTA, Y.; NISHIZAKI, Y.; IKEYA, H.; SAEKI, M.; HIDA, T.; SACHIKO, K.; YOSHIDA, M.; FUJII, H.; SUGI, Y. Organic-silicate hybrid catalysts based on various defined structures for Knoevenagel condensation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 70, p. 135-149, 2004.

KUCEK, K.T.; CESAR-OLIVEIRA, M.A.F.; WILHELM, H.M.; RAMOS, L.P. Ethanolysis of refined soybean oil assisted by sodium and potassium hydroxides. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, p. 385-392, 2007.

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

LIMA, A. L.; MBENGUE, A.; GIL, R. A. S. S.; RONCONI, C. M.; MOTA, C. J. A. Synthesis of amine-functionalized mesoporous silica based catalysts for biodiesel production. **Catalysis Today**, v. 226, p. 210-216, 2014.

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

MACARIO, A.; GIORDANO, G.; ONIDA, B.; COCINA, D.; TAGARELLI, A., GIUFFRÈ, A. M. Biodiesel production process by homogeneous/heterogeneous catalytic system using an acid-base catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 378, p. 160-168, 2010.

MARCINIUK, L. L.; HAMMER, P.; PASTORE, H. O.; SCHUCHARDT, U. CARDOSO, D. Sodium titanate as basic catalyst in transesterification reactions. **Fuel**, v. 118, p. 48-54, 2014.

MARTINS, L.; BONAGAMBA, T. J.; AZEVEDO, E. R.; BARGIELA, P.; CARDOSO, D. Surfactant containing Si-MCM-41: an efficient basic catalyst for the Knoevenagel condensation. **Applied Catalysis A: General**, v. 312, p. 77-85, 2006 .

MARTINS, L.; CARDOSO, D. Influence of surfactant chain length on basic catalytic properties of Si-MCM-41. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 106, p. 8-16, 2007.

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

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, 22 de outubro de 2011. Disponível em <<http://www.uff.br/rvq>> Acesso em 29/12/2011.

RAMOS, M. J.; FERNÁNDEZ, C. M.; CASAS, A.; RODRÍGUEZ, L.; PÉREZ, A. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 261-268, 2009.

ROCHA, G. O.; ANDRADE, J. B.; GUARIEIRO, A. L. N.; GUARIEIRO, A. L. N.; RAMOS, L. P. Química sem fronteiras: o desafio da energia. **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1540-1551, 2013.

SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L.; GONÇALVES, A. R. A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima? **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 247-251, 2001.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.

SCHUMACHER, L.G.; BORGELT, S.C.; FOSSEEN, D.; GOETZ, W.; HIRES, W.G. Heavy-duty engine exhaust emission tests using methyl ester soybean oil/diesel fuel blends. **Bioresource Technology**, v.57, p.31-36, 1996.

SEMWAL, S.; ARORA, A. K.; BADONI, R. P.; TULI, D. K. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 2151-2161, 2011.

SERIO, M. D.; LEDDA, M.; COZZOLINO, M.; MINUTILLO, G.; TESSER, R.; SANTACESARIA, E. Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 3009-3014, 2006.

SERIO, M. D.; TESSER, R. PENGMEI, L.; SANTACESARIA, E. Heterogeneous catalysts for biodiesel production. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 207-217, 2008.

SILVA, F. R. **Avaliação da atividade catalítica de compostos lamelares na síntese de ésteres etílicos para a produção de biodiesel**. (112 f.) Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2013.

SILVA, F.R. **Produção de ésteres metílicos utilizando catalisadores à base de bismuto**. 120f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

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

TANTIRUNGROTECHAI, J.; THANANUPAPPAISAL, P.; YOOSUK, B.; VIRIYA-EMPIKUL, N.; FAUNGNAWAKIJ, K. One-pot synthesis of calcium-incorporated MCM-41 as a solid base catalyst for transesterification of palm oil. **Catalysis Communications**, v. 16, p. 25-29, 2011.

WANG, L.; YANG, J. Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol. **Fuel**, v. 86, p. 328-333, 2007.

YASUHARA, T.; NOKIHARA, K. High-throughput analysis of total nitrogen content that replaces the classic Kjeldahl method. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 4581-4583, 2001.

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

ZAMBIAZI, R.C.; PRZYBYLSKI, R.; ZAMBIAZI, M.W.; MENDONÇA, C.B. Fatty acid composition of vegetable oils and fats. **Boletim CEPPA**, v. 25, n. 1, p. 110-120, Curitiba, jan./jun. 2007.

ZHANG, J.; CHEN, S.; YANG, R.; YAN, Y. Biodiesel production from vegetable oil using heterogeneous acid and alkali catalyst. **Fuel**, v. 89, p. 2939-2944, 2010.