

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação
em Química



Esterificação do ácido oleico utilizando catalisadores
ácidos sulfatados e não sulfatados em materiais
mesoporosos do tipo SBA-15

João Paulo da Costa Evangelista

Tese de Doutorado
Natal/RN, julho de 2015

JOÃO PAULO DA COSTA EVANGELISTA

ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO UTILIZANDO CATALISADORES ÁCIDOS
SULFATADOS E NÃO SULFATADOS EM MATERIAIS MESOPOROSOS DO TIPO
SBA-15

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento a exigência para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Souza de Araujo

Coorientador: Prof. Dr. Luiz Di Souza

Natal – RN

2015

Divisão de Serviços Técnicos

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN
Biblioteca Setorial do Instituto de Química

Evangelista, João Paulo da Costa.

Esterificação do ácido oleico utilizando catalisadores ácidos sulfatados e não sulfatados em materiais mesoporosos do tipo SBA-15 / João Paulo da Costa Evangelista. – Natal, RN, 2015.
146 f. : il.

Orientador: Antonio Souza de Araujo.

Co-orientador: Luiz Di Souza.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química.

1. Catalisadores heterogêneos – Tese. 2. Esterificação – Tese. 3. Biodiesel – Tese. I. Araujo, Antonio Souza de. II. Souza, Luiz Di. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UFRN/BSE- Instituto de Química

CDU 54-44 (043.2)

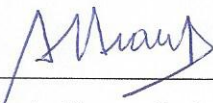
João Paulo da Costa Evangelista

ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO UTILIZANDO CATALISADORES
ÁCIDOS SULFATADOS E NÃO SULFATADOS EM MATERIAIS
MESOPOROSOS DO TIPO SBA-15

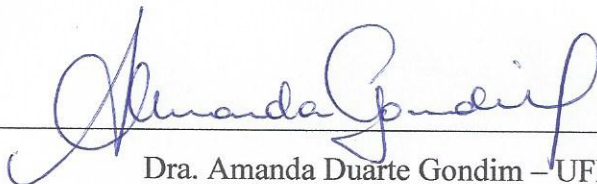
Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Doutor em Química.

Aprovada em: 22 de julho de 2015.

Comissão Examinadora:



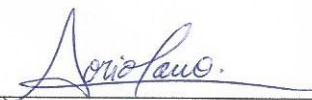
Dr. Antonio Souza de Araujo – UFRN (orientador)



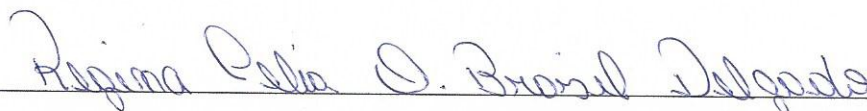
Dra. Amanda Duarte Gondim – UFRN



Dr. Luiz Di Souza – UERN



Dra. Ana Catarina Fernandes Coriolano – UnP



Dra. Regina Célia de Oliveira Brasil Delgado – UFERSA

Dedico à pessoa mais importante da minha vida, minha Mãe, pelo seu carinho e dedicação e por sua luta pelo meu sucesso, estando ao meu lado em todas as etapas da minha vida (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela sua presença viva em todos os momentos de minha vida e que sempre esteve ao meu lado desejando compreensão, respeito, felicidade e fé no meu caminho.

Ao meu pai, Francisco Evangelista, pelo apoio em todas as minhas decisões.

Aos meus familiares, por todo acompanhamento na minha trajetória acadêmica e de vida.

Aos amigos, pela amizade, apoio e incentivo na minha carreira.

Ao Professor Dr. Luiz Di Souza, pelo companheirismo, dedicação, amizade e orientação científica ao longo de minha vida acadêmica.

Ao Professor Dr. Antonio Souza de Araújo, por ter me acolhido no LCP, pela dedicação e orientação durante toda a minha pós-graduação.

Aos colegas do Laboratório de Catálise e Petroquímica – LCP/UFRN que contribuíram para a realização deste estudo.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida.

A todos aqueles que contribuíram de forma direta ou indiretamente, para a realização desse estudo.

RESUMO

Ácidos graxos tais como o ácido oleico, tem recebido atenção especial como matéria-prima, devido à sua abundância, disponibilidade e pureza relativamente alta, sendo considerados materiais potenciais para produção de biodiesel. A reação de esterificação do ácido oleico utilizando catalisadores heterogêneos pode ser uma alternativa promissora para a produção de biodiesel. Esse estudo propôs-se a obter biodiesel a partir da esterificação do ácido oleico com os catalisadores Zr-SBA-15, Nb-SBA-15, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$ e $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb-SBA-15}$ obtidos pela inserção de Zr e Nb no suporte SBA-15 e sulfatação do suporte impregnado. O suporte SBA-15 foi sintetizado pelo método hidrotérmico. O catalisador foi inicialmente sintetizado pelo método de impregnação via úmida, seguido do processo de sulfatação. Os catalisadores foram analisados por: difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TG/DTG), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), adsorção/dessorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e teste de acidez para identificação da estrutura, composição e verificação da presença de sítios ácidos. Os resultados de caracterização indicaram que o suporte SBA-15 preservou a estrutura hexagonal ordenada, após a incorporação de Zr e Nb. Observou-se a presença de nanopartículas desses metais dispersas na superfície e no interior dos canais microporosos e mesoporosos dos catalisadores Zr-SBA-15 e Nb-SBA-15. Após a sulfatação, aumentou a quantidade de sítios ácidos e a estrutura ordenada foi mantida. Para os catalisadores Zr-SBA-15 e $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$ houve a formação das estruturas tetragonal e monoclínica do ZrO_2 , já para os demais catalisadores Nb-SBA-15 e $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb-SBA-15}$ formaram-se estruturas amorfas. A atividade catalítica foi avaliada pela reação de esterificação do ácido oleico via rota etílica, utilizando todos os catalisadores sintetizados. O biodiesel obtido com $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$ apresentou propriedades físico-químicas dentro das normas especificadas pela resolução N°45/2014 da ANP e melhor rendimento com 80,7%. Foi verificado que os catalisadores sulfatados, produziram maior rendimento com relação aos não sulfatados. O suporte SBA-15 não apresentou atividade catalítica.

Palavras-chave: SBA-15. Catalisadores heterogêneos. Esterificação. Biodiesel.

ABSTRACT

Fatty acids such as oleic acid, have received particular attention as raw material, due to its abundance, availability and relatively high purity, being considered as potential materials for production of biodiesel. The esterification reaction of oleic acid using heterogeneous catalysts can be a promising alternative for biodiesel production. This study proposes to find a biodiesel through esterification of oleic acid with Zr-SBA-15, Nb-SBA-15, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$ and $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb-SBA-15}$ catalysts, obtained by insertion of Zr and Nb in support SBA-15 and sulfation of the impregnated support. SBA-15 support was synthesized by hydrothermal method. Support SBA-15 was synthesized by hydrothermal method. The catalyst was initially synthesized by the wet impregnation method, followed by sulfation process. The catalysts were analyzed: X-ray diffraction (XRD), thermal analysis (TG/DTG), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), nitrogen adsorption/desorption, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and acidity test to identify the structure, composition and verification the presence acid sites. The characterization results indicated that the SBA-15 support preserved the ordered hexagonal structure after the incorporation of Zr and Nb. It was observed the presence of nanoparticles these metal dispersed on the surface and within the microporous and mesoporous channels of Zr-SBA-15 and Nb-SBA-15 catalysts. After sulfation, increased amount of acid sites and the ordered structure was maintained. For Zr-SBA-15 and $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$ catalyst was the formation of tetragonal and monoclinic structures of ZrO_2 , as for the other, Nb-SBA-15 and $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb-SBA-15}$ catalyst were formed amorphous structures. The catalytic activity was evaluated by the esterification reaction of oleic acid via ethyl route, using all the synthesized catalysts. Biodiesel obtained with $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$ presented physicochemical properties within the standards specified by the Resolution N° 45/2014 ANP and obtained the best yield with 80.7%. It was found that sulfated catalysts, produced higher yields with respect to non-sulfated. The SBA-15 support showed no catalytic activity.

Keywords: SBA-15. Heterogeneous Catalysts. Esterification. Biodiesel.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura de um triglicerídeo.....	24
Figura 2 - Hidrólise do triglicerídeo para obtenção dos ácidos graxos, catalisada por lipases.....	26
Figura 3 - Estrutura do ácido oleico e a identificação da insaturação entre os carbonos 9 e 10.....	27
Quadro 1 - Alguns processos para produção biodiesel e biocombustíveis.....	30
Figura 4 - Sítios ácidos de Brønsted e Lewis em óxido metálico sulfatado.....	45
Figura 5 - Estrutura hexagonal de poros da SBA-15.....	48
Figura 6 - Estrutura química do copolímero tribloco – Plurônico 123.....	48
Figura 7 - Fases de formação da SBA-15.....	49
Figura 8 - Fluxograma geral da síntese da SBA-15.....	58
Figura 9 - Diagrama esquemático do sistema de adsorção de n-butilamina.....	59
Figura 10 - Sistema utilizado na reação de esterificação.....	60
Figura 11 - Separação da fase aquosa e dos ésteres metílicos.....	60
Figura 12 - Fluxograma geral da esterificação do ácido oleico utilizando os catalisadores obtidos.....	61
Figura 13 - Padrão de DRX em baixo ângulo das amostras de SBA-15 calcinada e não calcinada.....	70
Figura 14 - Padrões de DRX em baixo ângulo do suporte (a) SBA-15 e dos catalisadores: (b) Zr-SBA-15; (c) Nb-SBA-15; (d) $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$; (e) $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb-SBA-15}$	73
Figura 15 - Padrão de DRX em alto ângulo das amostras dos catalisadores Nb-SBA-15 e $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb-SBA-15}$	76
Figura 16 - Padrão de DRX em alto ângulo das amostras dos catalisadores Zr-SBA-15 e $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$	77
Figura 17 - Modelo proposto para impregnação do ZrO_4 na SBA-15 e posterior sulfatação com a formação dos catalisadores Zr-SBA-15 e $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$	78
Figura 18 - Curvas TG/DTG do suporte SBA-15 não calcinada $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$	79
Figura 19 - Espectros FTIR no módulo de transmitância do suporte SBA-15 calcinado e não calcinado.....	82

Figura 20 - Espectros de FTIR no módulo absorbância das amostras calcinadas (a) SBA-15, (b) Zr-SBA-15, (c) Nb-SBA-15, (d) $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$ e (e) $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb-SBA-15}$	85
Figura 21 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio do suporte SBA-15. Em detalhe, a distribuição do diâmetro de poros deste suporte.....	88
Figura 22 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio do catalisador Zr-SBA-15. Em detalhe, a distribuição do diâmetro de poros deste catalisador.....	88
Figura 23 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio do catalisador Nb-SBA-15. Em detalhe, a distribuição do diâmetro de poros deste catalisador.....	89
Figura 24 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio do catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$. Em detalhe, a distribuição do diâmetro de poros deste catalisador.....	89
Figura 25 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio do catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb-SBA-15}$. Em detalhe, a distribuição do diâmetro de poros deste catalisador.....	90
Figura 26 - Micrografia eletrônica de varredura do suporte SBA-15.....	94
Figura 27 - Micrografia eletrônica de varredura dos catalisadores (a) Zr-SBA-15 e (b) Nb-SBA-15.....	94
Figura 28 - Micrografia eletrônica de varredura dos catalisadores (a) $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$ e (b) $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb-SBA-15}$	95
Figura 29 - Espectro de EDS do suporte SBA-15.....	96
Figura 30 - Espectro de EDS do catalisador Zr-SBA-15.....	97
Figura 31 - Espectro de EDS do catalisador Nb-SBA-15.....	97
Figura 32 - Espectro de EDS do catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$	98
Figura 33 - Espectro de EDS do catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb-SBA-15}$	98
Figura 34 - TG/DTG da dessorção de n-butilamina do suporte SBA-15.....	101
Figura 35 - TG/DTG da dessorção de n-butilamina do catalisador Zr-SBA-15.....	101
Figura 36 - TG/DTG da dessorção de n-butilamina do catalisador Nb-SBA-15.....	102
Figura 37 - TG/DTG da dessorção de n-butilamina do catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$	102
Figura 38 - TG/DTG da dessorção de n-butilamina do catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb-SBA-15}$...	103
Figura 39 - Rendimento da reação de esterificação e valores da quantidade de sítios ácidos totais em função do tipo de catalisador.....	106
Figura 40 - Curvas de TG/DTG sobrepostas das amostras do ácido oleico e do biodiesel sintetizados com o catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$	108

Figura 41 - Espectros de FTIR de transmitância sobrepostos do ácido oleico e biodiesel sintetizado com o $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$	110
--	-----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Número de átomos de carbono e de insaturações nos ácidos graxos mais presentes na composição dos óleos vegetais e gorduras animais.....	22
Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do ácido oleico.....	28
Tabela 3 - Principais fontes de oleaginosas e gorduras do ácido oleico.....	29
Tabela 4 - Valores dos ângulos 2θ e suas respectivas distâncias interplanares para o suporte SBA-15.....	72
Tabela 5 - Valores dos ângulos 2θ e suas respectivas distâncias interplanares para os catalisadores: Zr-SBA-15, Nb-SBA-15, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$ e $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb-SBA-15}$	74
Tabela 6 - Dados quantitativos das etapas de perda de massa da amostra de suporte SBA-15.....	80
Tabela 7 - Dados relativos às frequências vibracionais observadas e as respectivas atribuições feitas para o SBA-15.....	84
Tabela 8 - Dados relativos às frequências vibracionais observadas e as respectivas atribuições feitas das amostras calcinadas: SBA-15, Zr-SBA-15, Nb-SBA-15, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$ e $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb-SBA-15}$	87
Tabela 9 - Propriedades texturais das amostras SBA-15, Zr-SBA-15, Nb-SBA-15, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$ e $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb-SBA-15}$	91
Tabela 10 - Composição química em percentual de massa obtida pela técnica de EDS das amostras de suporte SBA-15 e catalisadores Zr-SBA-15, Nb-SBA-15, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$ e $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb-SBA-15}$	99
Tabela 11 - Propriedades ácidas da dessorção de n-butilamina das amostras de suporte SBA-15 e catalisadores Zr-SBA-15, Nb-SBA-15, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$ e $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb-SBA-15}$	104
Tabela 12 - Dados quantitativos da análise termogravimétrica do ácido oleico e biodiesel sintetizado com o catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$	108
Tabela 13 - Dados relativos às frequências vibracionais observadas e as respectivas atribuições feitas das amostras de ácido oleico e biodiesel sintetizado com o catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$	111
Tabela 14 - Propriedades físico-químicas do ácido oleico e seu biodiesel.....	112

LISTA DE REAÇÕES

Reação 1 - Modelo da hidrólise de triglicerídeo para obtenção de ácido graxo em larga escala.....	28
Reação 2 - Reação geral da transesterificação de triglicerídeos com metanol, onde R1, R2 e R3 representam a cadeia carbônica dos ácidos graxos.....	31
Reação 3 - Reação de KOH com ROH, com consequente introdução de água no meio reacional da transesterificação de óleos vegetais.....	32
Reação 4 - Saponificação dos ésteres.....	33
Reação 5 - Hidrólise dos triglicerídeos.....	34
Reação 6 - Esterificação dos ácidos graxos.....	34
Reação 7 - Esterificação de ácidos graxos.....	35
Reação 8 - Esterificação de um ácido carboxílico com metanol na presença de um catalisador ácido.....	36
Reação 9 - Mecanismo da reação de esterificação de ácidos graxos catalisadas por ácidos de Bronsted.....	38
Reação 10 - Esterificação do ácido oleico com metanol.....	106

LISTA DE ABREVIATURAS

AGL -	Ácidos graxos livres
ANP -	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM -	<i>American Standards Technical Methods</i>
B100 -	Biodiesel puro
BET -	Brunauer, Emmett e Teller – equação para o cálculo da área superficial
Dp -	Diâmetro de poros
DRX -	Difração de raios-X
DTG -	Diferencial termogravimétrica
EDS -	Espectroscopia de energia dispersiva
EtOH -	Etanol
FAME -	<i>Fatty acid methyl esters</i>
FAEE -	<i>Fatty acid ethyl esters</i>
FTIR -	<i>Fourier Transformer Infrared Spectroscopy</i> – Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
IA -	Índice de acidez
ICDD -	<i>International Center for Diffraction Data</i>
IUPAC -	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> – União Internacional de Química Pura e Aplicada
JCPDS -	<i>Joint Committee for Powder Diffraction Studies</i>
MEV -	Microscopia eletrônica de varredura
MeOH -	Metanol
m _R -	Massa residual
PA -	Para análise
PNPB -	Plano Nacional de Produção e Uso do Biodiesel

S_{BET} -	Área superficial do sólido calculada pela equação BET
TG -	Termogravimetria
$T_{\text{MÁX}}$ -	Temperatura do pico da DTG
V_p -	Volume total dos poros
XRD -	<i>X-Ray Diffraction</i>
Wt. -	Weight – massa
Δm -	Variação da perda de massa
ΔT -	Variação da temperatura

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	21
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1	ÓLEOS VEGETAIS	22
3.2	ÁCIDO OLEICO	28
3.3	PROCESSOS UTILIZADOS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	30
3.3.1	Transesterificação	31
3.3.2	Hidroesterificação	34
3.3.3	Esterificação	35
3.4	VARIÁVEIS DO PROCESSO DE ESTERIFICAÇÃO	38
3.4.1	Razão molar de álcool:ácido graxo	39
3.4.2	Tipo de álcool	39
3.4.3	Temperatura da reação	40
3.4.4	Tempo de reação	41
3.4.5	Agitação da reação	41
3.4.6	Tipo e quantidade de catalisador	42
3.4.7	Tipo e quantidade do óleo	43
3.5	CATALISADORES HETEROGÊNEOS E SUA APLICAÇÃO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	43
3.6	SBA-15	47
4	MATERIAIS E MÉTODOS	51
4.1	SÍNTESE DO SUPORTE SBA-15.....	51
4.2	IMPREGNAÇÃO DOS CATALISADORES	53
4.3	SULFATAÇÃO DOS CATALISADORES	53
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS CATALÍTICOS	54
4.4.1	Difração de Raios-X	54
4.4.2	Análise Termogravimétrica (TG/DTG)	55
4.4.3	Adsorção e Dessorção de Nitrogênio (N₂)	55
4.4.4	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	56

4.4.5	Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	56
4.4.6	Determinação da acidez	57
4.5	ENSAIOS CATALÍTICOS PARA A REAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO	59
4.6	CARACTERIZAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO E DO BIODIESEL	62
4.6.1	Propriedades físico-químicas	62
4.6.1.1	Massa específica à 20°C	62
4.6.1.2	Viscosidade cinemática à 40°C	63
4.6.1.3	Índice de Acidez	63
4.6.1.4	Índice de Iodo	64
4.6.1.4	Ácidos Graxos Livres	65
4.6.1.5	Água e Sedimentos	66
4.6.1.6	Teor de Umidade	66
4.6.1.7	Ponto de Fulgor e Combustão.....	67
4.6.1.8	Cinzas Sulfatadas.....	67
4.6.2	Rendimento	68
4.6.3	Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	68
4.6.4	Análise termogravimétrica (TG/DTG)	69
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	70
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	70
5.1.1	Difração de Raios-X.....	70
5.1.2	Análise termogravimétrica (TG/DTG)	79
5.1.3	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	80
5.1.4	Adsorção e Dessorção de Nitrogênio (N₂)	87
5.1.5	Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	92
5.1.6	Determinação da Acidez.....	99
5.2	ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO	104
5.2.1	Influência do tipo do catalisador no rendimento da reação.....	105
5.2.2	Análise termogravimétrica (TG/DTG)	106

5.2.3	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	
	108
5.2.4	Propriedades físico-químicas	110
6	CONCLUSÕES	114
	REFERÊNCIAS	116
	ANEXOS	147

1 INTRODUÇÃO

A produção mundial de óleos vegetais é insuficiente para atender as demandas do seu uso como alimento e energia. Assim, para que o uso de óleos vegetais se consolide como matéria prima para combustível é necessário ampliar a produção de grãos para a produção de óleos (especialmente de grãos que produzam óleo não comestível, evitando a competição direta com a alimentação e aumento no preço deste alimento) (EVANGELISTA, 2011). O desenvolvimento de novas espécies, em especial aquelas mais produtivas em óleo, é necessário e fundamental para consolidar o seu uso como combustível.

Apesar das pesquisas com fontes alternativas; comestíveis (NASREEN et al., 2015; WU et al., 2014; FAROBIE et al., 2014; BANERJEE et al., 2014; EVANGELISTA et al., 2012), não comestíveis (SÁNCHEZ et al., 2015), origem animal (AWAD et al., 2014), resíduos (ALMEIDA et al., 2015), microalgas (NAUTIYAL et al., 2014) dentre outras, ainda não há matéria-prima suficiente para suprir a necessidade da indústria de combustível.

Neste contexto, ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos e óleos vegetais têm recebido atenção especial como matéria prima, devido à sua abundância, disponibilidade e pureza relativamente alta, sendo considerados materiais potenciais (ótimos substratos) pelas suas funcionalidades carboxílicas e olefínicas, que permitem uma variedade de transformações, passando a exercer um papel importante em muitos segmentos, principalmente, os biocombustíveis.

Um dos ácidos insaturados mais comuns é o ácido oleico ($C_{18}H_{34}O_2$) ou ácido (Z)-octadec-9-enóico segundo a nomenclatura oficial da IUPAC, o qual apresenta uma cadeia longa de 18 carbonos na sua estrutura e insaturação entre o carbono 9 e 10 na posição *cis*. Muita atenção tem sido dada para a esterificação de ácidos carboxílicos de cadeia longa como o ácido oleico (AO) no contexto da produção de biodiesel, uma vez que está presente nos óleos produzidos pelas principais culturas de oleaginosas e em gorduras animais (IGLESIAS et al., 2014). O ácido oleico apresenta composição química definida, o que facilita nas condições reacionais da esterificação e na sua purificação, apresentando grande potencial para produção de biodiesel em condições otimizadas de reação, sendo que estas são mais fáceis de conseguir com o material puro do que com ele sendo um dos compostos presentes na mistura de óleos.

Atualmente, o biodiesel em escala industrial, é preparado usando-se catalisadores alcalinos, principalmente, hidróxidos de sódio e potássio, devido sua grande disponibilidade e baixo custo. Mesmo que a transesterificação com os catalisadores homogêneos seja viável, o processo total pela rota da catálise básica sofre sérias limitações que se traduzem em altos custos na fabricação do biodiesel (REIS, 2008) por diminuir o rendimento e produzir grande quantidade de efluentes tóxicos. Além disso, esses catalisadores básicos não podem ser recuperados e sua remoção após a reação é tecnicamente difícil, sendo necessária uma grande quantidade de água para separar e limpar o catalisador e os produtos da reação.

Pesquisas vêm sendo realizadas com o intuito de melhorar os processos tecnológicos industriais que utilizam catalisadores homogêneos, substituindo-os por catalisadores heterogêneos e/ou enzimáticos (SILVA, 2012).

A esterificação ocorre geralmente em fase homogênea, na presença de catalisadores ácidos, tais como: H_2SO_4 , HF, H_3PO_4 , HCl e ácido p-tolueno (CARMO Jr et al., 2009; SRILATHA et al., 2009). No entanto, a utilização destes catalisadores pode ser perigosos, devido ao fato deles serem ácidos líquidos perigosos e corrosivos. Portanto, catalisadores ácidos heterogêneos podem ser considerados como uma alternativa para minimizar danos ambientais, diminuir riscos durante a síntese e reduzir o custo do biodiesel (NASCIMENTO et al., 2011).

Para melhorar a eficiência do catalisador heterogêneo na reação de esterificação é necessário um suporte que aumente sua área superficial. É notório que os materiais micro e mesoporosos com elevada área superficial são suportes adequados para a incorporação de metais como, por exemplo, zircônio e nióbio, resultando em catalisadores com acidez melhorada (SUMIYA et al., 2009; IGLESIAS et al., 2014).

Alguns suportes (micro e mesoporosos) e catalisadores heterogêneos não apresentam acidez necessária para a reação de esterificação, com isso, a impregnação de metais, tais como: Al, Fe, Nb, Zr, Co etc..., resulta em materiais com acidez aumentada, que proporcionam maior conversão em ésteres.

Outro aspecto a mencionar é que o processo de sulfatação conduz a um aumento da área superficial e de volume e diâmetro médio dos poros presentes no material (NODA, 2005). Esse processo consiste em incorporar o íon sulfato (SO_4^{2-}) aos óxidos metálicos no intuito de aumentar sua atividade catalítica devido à formação de sítios catalíticos conhecidos

como superácidos. Esses catalisadores heterogêneos superácidos podem ser utilizados na reação de transesterificação de óleos vegetais, na esterificação dos ácidos graxos livres presentes nos óleos, bem como na esterificação de ácidos graxos isolados, como o ácido oleico. Porém existem poucos trabalhos (ZHENG et al., 2006; MORENO et al., 2011; PATEL et al., 2013) reportados na literatura que indicam a utilização de tais sistemas nessa reação.

Recentemente, o óxido de zircônio têm sido utilizado como catalisador para a esterificação de ácidos carboxílicos, tais como ácido oleico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido mirístico, ácido esteárico, ácido cáprico e outros ácidos graxos com diferentes comprimentos de cadeia (C_4 - C_{18}) (JUAN et al., 2007; JUAN et al., 2008a; JUAN et al., 2008b).

Com isso, seria interessante explorar as possibilidades do zircônio dopado em sílica mesoporosa como suporte, uma vez que foi demonstrado que esse metal fica muito bem disperso nas paredes dos poros de suporte de sílica (RODRÍGUEZ-CASTELLÓN et al., 2003) tornando essa zircônia com espécies de sulfato, mais fixa no suporte e inibindo a lixiviação. Nos materiais mesoporosos MCM-41 e SBA-15 com zircônio forma-se inevitavelmente, uma estrutura cristalina desse metal fora dos canais dos mesoporos da sílica. Quanto ao carregamento de Zr, rendimentos mais elevados em FAME são previstos quando se utiliza alta carga de Zr na síntese (MELERO et al., 2012), efeito que pode ser atribuído ao fato de cargas de metal mais elevadas conduzirem a uma maior população de potenciais sítios catalíticos ativos compatíveis, causando um aumento global da atividade catalítica dos materiais.

Além do zircônio, outro metal que tem recebido atenções em aplicações indústrias é o nióbio e seus compostos, para produção de catalisadores industriais e outros compostos. Alguns estudos (NOWAK e ZIOLEK, 1999; TITHER, 2001; TANABE, 2003; SANTOS, 2013) listam várias aplicações de interesse industrial, nos quais catalisadores contendo nióbio demonstram melhor desempenho do que sistemas catalíticos tradicionais. Nesse contexto, o nióbio apresenta-se como potencial substituto de catalisadores homogêneos, não só devido à sua acentuada acidez, como também pelo fato de ser matéria-prima nacional. Por conseguinte, a aplicação do ácido nióbico é de grande importância econômica e estratégica para o Brasil.

Portanto, suportes que apresentam alta estabilidade térmica e hidrotérmica, além do grande diâmetro de poros, capaz de comportar as macromoléculas de ácidos graxos são

necessários. Assim, os materiais mesoporosos do tipo SBA-15 incorporando metais dentro da estrutura dos grupos suporte, como por exemplo, zircônio e nióbio tem grande potencial por unirem a presença de poros grandes do suporte com acidez elevada advinda do metal. Os catalisadores Zr-SBA-15 e Nb-SBA-15 pelo seu caráter ácido, necessário para reação de esterificação, apresentam-se como ideal para obter altas conversões em biodiesel.

Assim, com base nas propriedades físicas e estruturais da sílica SBA-15 surgiu o interesse de investigar a viabilidade de incorporar os metais Zircônio (Zr) e Nióbio (Nb) na SBA-15 e sulfatar estes materiais no intuito de potencializar sua atividade catalítica. Dessa forma, se aumentaria a possibilidade de gerar um grande número de sítios ácidos moderados/fortes nesses materiais, tornando-os catalisadores mais promissores para a reação de esterificação.

2 OBJETIVOS

Desenvolver e aplicar os catalisadores SBA-15, Zr/SBA-15, Nb/SBA-15, SO_4^{2-} /Zr-SBA-15 e SO_4^{2-} /Nb-SBA-15 na esterificação do ácido oleico e caracterizar o biodiesel obtido.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar o suporte SBA-15 e os catalisadores Zr/SBA-15 e Nb/SBA-15 via impregnação da SBA-15 com soluções a 30% (em massa) dos sais seus precursores, cloreto de zircônio (ZrCl_4) e oxalato de nióbio e amônio $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_3$;
- Avaliar a influência da natureza do metal incorporado (Zr e Nb) na conversão do ácido oleico via desempenho catalítico dos catalisadores nas mesmas condições reacionais;
- Caracterizar química e estruturalmente os catalisadores sintetizados, por: Difração de raios-X (DRX), análise térmica (TG/DTG), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), dessorção e dessorção de nitrogênio a -196°C , microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia energia dispersiva (EDS) e teste de acidez;
- Sulfatar os catalisadores impregnados com Zr e Nb;
- Avaliar a influência do processo de sulfatação do Zr/SBA-15 e Nb/SBA-15, na conversão do ácido oleico via desempenho catalítico dos catalisadores nas mesmas condições reacionais;
- Caracterizar o ácido oleico e o biodiesel sintetizado com o melhor catalisador SO_4^{2-} /Zr-SBA-15 de acordo com as análises: massa específica, viscosidade cinemática, água e sedimentos, índice de acidez, índice de iodo, índice de ácidos graxos livres, ponto de fulgor e combustão, cinzas sulfatadas, rendimento, espectroscopia na região do infravermelho e análise termogravimétrica.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ÓLEOS VEGETAIS

Triacilgliceróis, ou simplesmente óleos vegetais ou gorduras animais são misturas de ácidos carboxílicos de cadeia longa, solúveis em solventes apolares. Os óleos são líquidos a temperatura ambiente, e as gorduras são sólidas. Isso decorre, da gordura ter ácidos graxos saturados que se empacotam de maneira eficiente em cristais, apresentando forças de Van Der Walls grandes, que por este motivo têm pontos de fusão mais altos. A presença de ligações duplas no ácido graxo insaturado impõe rigidez à cadeia de carbono, diminuindo as forças de Van Der Walls entre as moléculas e fazendo com que os óleos apresentem ponto de fusão mais baixo de acordo com o aumento dessas ligações duplas, sendo líquidos na temperatura ambiente (SOLOMONS e FRYHLE, 2006).

As moléculas de triglicerídeos têm massa molecular elevada, geralmente entre 800 e 900 g.mol⁻¹. As composições dos ácidos graxos presentes nos diferentes óleos vegetais variam no tipo de ácidos presentes e na quantidade relativa destes nos vários óleos. As diferenças entre os ácidos são determinadas pelo número de carbonos, presença de insaturações e quantidade e posições dessas insaturações. Os principais ácidos graxos presentes nos óleos vegetais e gorduras animais, com sua quantidade de carbono e quantidade de insaturações são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Número de átomos de carbono e de insaturações nos ácidos graxos mais presentes na composição dos óleos vegetais e gorduras animais.

Ácido Graxo	Nº de Carbonos (nº de insaturações)
Butírico	4 (0)
Capróico	6 (0)
Caprílico	8 (0)
Cáprico	10 (0)
Láurico	12 (0)
Mirístico	14 (0)
Palmítico	16 (0)
Esteárico	18 (0)
Araquídico	20 (0)
Lignocérico	22 (0)
Palmitoleico	16 (1)
Oleico	18 (1)
Linoleico	18 (2)
Linolênico	18 (3)
Ricinoleico*	18 (1)

* Além da insaturação no carbono nove, o ácido ricinoleico tem uma hidroxila no carbono 12.

Fonte: LUZ JR, 2010.

A produção mundial de óleos vegetais é estimada em 144,8 milhões de toneladas por ano, e o Brasil responde por cerca de 8 % dessa produção (FAO, 2014).

Esta quantidade é insuficiente para atender as demandas do seu uso como alimento e energia. Assim, para que o uso de óleos vegetais se consolide como matéria prima para combustível é necessário ampliar a produção de grãos para a produção de óleos (especialmente de grãos que produzam óleo não comestível, evitando a competição direta com a alimentação e aumento no preço deste alimento). O desenvolvimento de novas espécies, em especial aquelas mais produtivas em óleo, é necessário e fundamental para consolidar o seu uso como combustível, bem como o desenvolvimento das tecnologias envolvidas na síntese do biodiesel a partir destes óleos.

O desenvolvimento de novos materiais a partir de fontes naturais renováveis tem crescido muito, não somente devido às questões ambientais, mas também pela possibilidade desses materiais apresentarem propriedades diferenciadas daqueles de origem petroquímica (DRYER et. al., 2008). Neste contexto, ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos e óleos vegetais têm recebido atenção especial como matéria prima, devido à sua abundância, disponibilidade e pureza relativamente alta, sendo considerados materiais com potencial pelas suas funcionalidades carboxílicas e olefínicas, que permitem uma variedade de transformações, passando a exercer um papel importante em muitos segmentos tais como, materiais poliméricos, lubrificantes, biocombustíveis, indústria farmacêutica, cosméticos, alimentos entre outros (GÜNER et. al., 2006).

O uso de óleos vegetais como os de soja, palma, girassol, amendoim e oliva como combustível alternativo tem, aproximadamente, 100 anos, quando o inventor Rudolph Diesel testou pela primeira vez óleo de amendoim, nos seus motores de compressão-ignição (PINTO et al., 2005). Entretanto, o uso direto de óleos vegetais, os quais têm características físico-químicas inadequadas como alta viscosidade e baixa volatilidade acarretam em diversos problemas ao motor, como: alto teor de depósito de carbono, queima incompleta e dificuldade de volatilização do combustível (MURUGESAN et al., 2009), fazendo com que a eficiência do motor seja bem menor que com o uso de diesel.

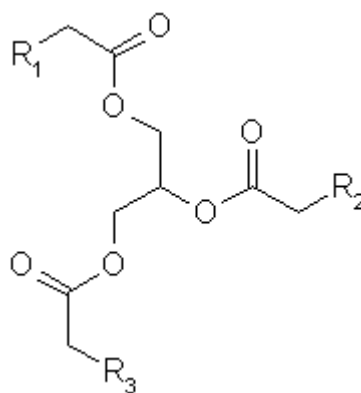
As causas destes problemas foram atribuídas à polimerização dos triglicerídeos, por meio de suas duplas ligações, que conduzem à formação de depósitos, assim como à baixa volatilidade e a elevada viscosidade dos óleos vegetais que geram problemas na atomização do combustível diminuindo a eficiência da queima e gerando resíduos fuliginosos (MEIRELLES, 2003). Esses fatores contribuem para direcionar o uso desses óleos no desenvolvimento de combustíveis alternativos em que, esses fatores se aproximem mais do

diesel, o que pode ser feito via reação química que transforma os ácidos graxos em ésteres diminuindo a viscosidade e aumentando a volatilidade.

Diversas pesquisas vêm sendo realizadas utilizando óleos e gorduras na obtenção de biodieseis, elas incluem, óleo de soja (NASREEN et al., 2015); óleo de algodão (WU et al., 2014); óleo de canola (FAROBIE et al., 2014), óleo de farelo de arroz (EVANGELISTA et al., 2012); óleo de palma (MANICKAM et al., 2014); óleo de coco (TUPUFIA et al., 2013), óleo de girassol (BANERJEE et al., 2014); óleo de pinhão manso (ROY et al., 2014); óleo de mamona (SÁNCHEZ et al., 2015); óleo de fritura (ALMEIDA et al., 2015); microalgas (NAUTIYAL et al., 2014) e gorduras animais (AWAD et al., 2014).

Óleos e gorduras têm sua composição química definida como triglicerídeos (Figura 1), que são ésteres formados pela esterificação de três ácidos graxos com o glicerol e um álcool trihidroxilados.

Figura 1 – Estrutura de um triglicerídeo.



Fonte: Evangelista, 2011.

Onde R_1 , R_2 e R_3 representam uma cadeia carbônica derivada de três ácidos graxos iguais ou diferentes.

Apesar das pesquisas com fontes alternativas (comestíveis, não comestíveis, origem animal, resíduos, microalgas, etc.) ainda não há matéria-prima suficiente para suprir a necessidade da indústria de combustível. De acordo com o último boletim mensal do biodiesel, a produção no mês de maio no Brasil foi de 324.526 m³, enquanto que a demanda foi de 331.382 m³ (ANP, 2015).

Além dos triglicerídeos, os óleos, geralmente, contêm ácidos graxos livres, fosfolipídios, esteróis, água, odores e outras impurezas. Mesmo os óleos e gorduras refinados contêm pequenas quantidades de ácidos graxos livres e água. Os ácidos graxos livres e a água têm efeitos significativos na transesterificação de glicerídeos com álcoois usando catalisadores homogêneos ácidos ou alcalinos (MA e HANNA, 1999).

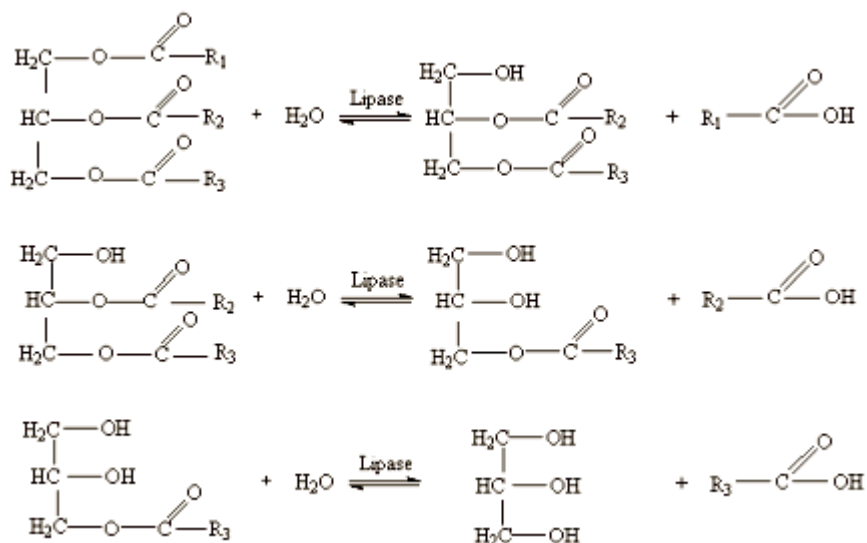
A presença desses ácidos graxos livres mesmo em pequenas quantidades pode afetar as condições de reações e o rendimento final da reação, bem como causar reações paralelas que produzem produtos indesejáveis (sabão) e de difícil separação.

A utilização do ácido oleico puro (isolado) como matéria-prima no lugar do uso dos óleos, como ocorre atualmente, pode resultar em reações mais eficientes e em processos mais baratos e menos poluentes, além de um biodiesel puro em termos estruturais, ou seja, formado por um único tipo de éster e não por uma mistura de ésteres, o qual, por este motivo pode apresentar propriedades físico-químicas mais adequadas.

Assim por apresenta composição química definida o ácido oleico facilitaria a obtenção das condições reacionais favoráveis de esterificação e purificação, dessa forma possuiria um grande potencial para produção de biodiesel em condições otimizadas de reação, sendo que estas condições seriam mais fáceis de conseguir com este material puro do que com a mistura de óleos dos quais ele faz parte.

Os ácidos graxos podem ser obtidos através da hidrólise de qualquer tipo de óleo vegetal utilizando tecnologia enzimática, por meio de lipases microbianas (ver Figura 2) (LOPEZ-MARTINEZ et al., 2006).

Figura 2 – Hidrólise do triglicerídeo para obtenção dos ácidos graxos, catalisada por lipases.



Fonte: Adaptação de CASTRO et al., 2004.

Essa reação catalisada pelas lipases em meio aquoso é a hidrólise de éster. Esta reação ocorre via hidrólise sequencial dos grupos acila no glicerídeo, de tal forma que, num dado momento, a mistura reacional contém não somente triglicerídeo, água, glicerol e ácidos graxos, como também, diacilgliceróis e monoacilgliceróis. O processo enzimático não somente reduz os requerimentos energéticos como, também, previne a decomposição de alguns ácidos graxos (CASTRO et al., 2004).

Outro processo utilizado para produção de ácidos graxos com alto grau de pureza é a saponificação de óleos. Moraes et al., (2013) saponificaram o óleo de soja para obter os ácidos: oleico, linoleico e linolênico.

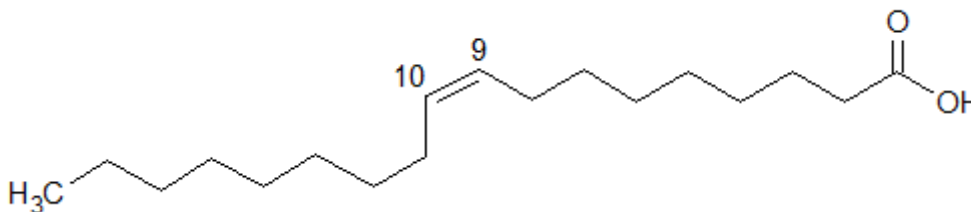
Assim, como existem processos que demonstram a viabilidade de se produzir ácidos graxos puros a partir dos óleos é interessante estudar se o uso desse material puro favoreceria no processo de síntese do biodiesel, bem como, verificar como as propriedades do produto final são alteradas pelo uso do ácido graxo puro.

3.2 ÁCIDO OLEICO

As gorduras, geralmente, são classificadas de acordo com o grau de insaturação presente em sua estrutura. Ácidos graxos saturados não contêm ligações duplas. Ácidos graxos monoinsaturados contêm uma ligação dupla por molécula, ácidos graxos poliinsaturados são aqueles que contêm duas ou mais insaturações. As graxas contêm grande proporção de ácidos graxos saturados, e elas contêm poucas moléculas com duplas ligações. Os óleos são constituídos em sua maior parte de ácidos graxos insaturados. Estas moléculas possuem algumas duplas ligações (UFRGS, 2012).

Um dos ácidos insaturado mais comum é o ácido oleico ($C_{18}H_{34}O_2$), Ácido (Z)-octadec-9-enóico segundo a nomenclatura oficial pela IUPAC, ele apresenta uma cadeia longa de 18 carbonos na sua estrutura e insaturação entre o carbono 9 e 10 na posição *cis* (Figura 3).

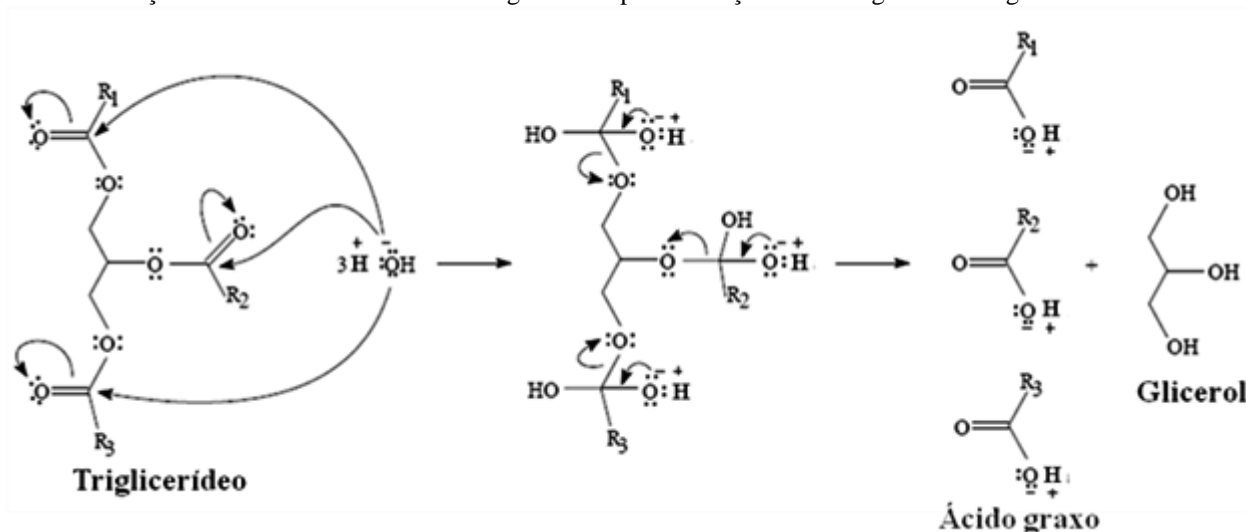
Figura 3 – Estrutura do ácido oleico e a identificação da insaturação entre os carbonos 9 e 10.



Fonte: Autoria própria.

O Ácido oleico é obtido a partir da hidrólise da gordura animal (reação 1) e de certos vegetais sendo que, após a separação da glicerina, ele é submetido a uma destilação sob alto vácuo e separado por cristalização fracionada da estearina, através do abaixamento da temperatura. Para se obter um ácido oleico altamente puro é preciso que seja bidestilado e fracionado até chegar a concentração acima de 95%. A reação 1 é típica na obtenção de um ácido graxo, como o ácido oleico.

Reação 1 – Modelo da hidrólise de triglicerídeo para obtenção de ácido graxo em larga escala.



Fonte: Autoria própria.

O ácido oleico possui odor característico, de cor amarelo e propriedades lubrificantes. Outras propriedades físico-químicas são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do ácido oleico.

Propriedades	Ácido oleico (18:1)
Densidade (g/cm ³)	0,895
Ponto de fusão (°C)	14
Ponto de Ebulição (°C) a 1 atm	360
Solubilidade em água	Insolúvel
Índice de Iodo (g I ₂ /100g)	80-95
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	196-213
Acidez (mg KOH/g)	195-212
Massa Molecular (g/mol)	282,46

Fonte: ACS, 2012; GUIDE CHEM, 2014; CAMPESTRE, 2014.

Muita atenção tem sido dada para a esterificação de ácidos carboxílicos de cadeia longa como o ácido oleico (AO) no contexto da produção de biodiesel, uma vez que ele está presente nos óleos das principais culturas de oleaginosas e gorduras animais (ver Tabela 3).

Tabela 3 – Principais fontes de oleaginosas e gorduras do ácido oleico.

Óleos e gorduras	Mirístico (C14:0)	Palmítico (C16:0)	Estearico (C18:0)	Oléico (C18:1)	Linoléico (C18:2)	Linolênico (C18:3)
Oliva	-	14,2	3,4	71,1	6,7	1,3
Milho	-	14,0	3,3	35,1	44,4	1,9
Soja	0,2	20,1	4,1	25,3	50,6	8,2
Arroz	-	17,7	2,2	40,6	35,6	1,8
Amendoim	-	11,4	2,8	41,7	38,4	1,1
Palma	1,0	40,7	5,0	42,0	10,2	-
Boi	4,36	26,4	34,4	26,6	0,9	-
Porco	1,5	27,5	14,1	45,5	5,6	-
Óleo de frituras	0,2	9,3	3,9	54,5	29,7	0,3

Fonte: GUTIERREZ e FONSECA, 1974; MORAIS, 2008; SARAVANAN et al., 2010; IGLESIAS et al., 2014.

3.3 PROCESSOS UTILIZADOS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Apesar do enorme crescimento científico sobre o biodiesel nos últimos 30 anos, a produção em escala industrial não sofreu nenhuma grande reviravolta em relação ao desenvolvimento inicial do combustível. O processo industrial é o mesmo, transesterificação utilizando um óleo vegetal comestível (como soja, girassol e algodão) com um catalisador básico homogêneo. Existem em nível tecnológico, várias inovações em relação ao processo de obtenção, ainda sem uso em escala industrial, como mostrado no Quadro 1.

Quadro 1 – Alguns processos de obtenção de biodiesel.

Químicos	Bioquímicos	Outros
Transesterificação Básica	Transesterificação Enzimática	Diluição
Transesterificação Ácida		Microemulsão
Esterificação Ácida		Transesterificação <i>in situ</i>
Hidroesterificação		Transesterificação em fluido supercrítico

Fonte: Autoria própria.

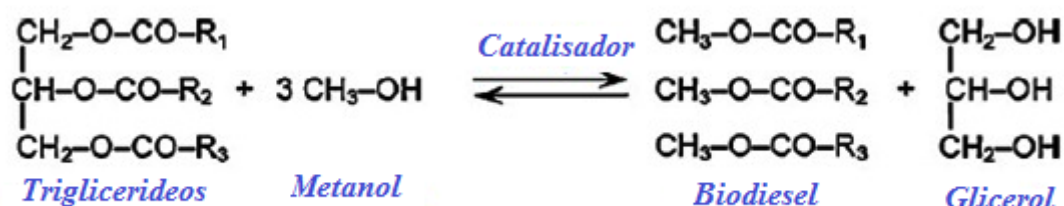
Como mostrado no Quadro 1 o biodiesel pode ser obtido por ex. por transesterificação e esterificação/hidroesterificação, e algumas considerações sobre essas rotas serão apresentadas a seguir.

3.3.1 Transesterificação

A transesterificação é um processo químico que tem por objetivo modificar a estrutura do óleo vegetal, tornando-a compatível quimicamente com a do óleo diesel (CONCEIÇÃO *et al*, 2005), na literatura é possível encontrar diversas rotas dessa reação de acordo com o tipo de catalisador (homogêneo, heterogêneo ou enzimático) ou com as condições de reação (fluido supercrítico, *in situ*, microondas ou ultrassom).

O Biodiesel possui combustão mais limpa em relação aos combustíveis fósseis e utiliza matéria-prima renovável constituindo-se de metil ésteres de ácidos graxos (FAME) ou etil ésteres de ácidos graxos (FAEE), derivados da transesterificação de triglicerídeos com metanol ou etanol, respectivamente, e em geral, na presença de um catalisador adequado (MA; HANNA, 1999) de acordo com a Reação 2.

Reação 2 – Reação geral da transesterificação de triglicerídeos com metanol, onde R₁, R₂ e R₃ representam a cadeia carbônica dos ácidos graxos.



Fonte: adaptado de BORGES e DIAZ, 2012.

Na transesterificação em fluido supercrítico, a utilização de solventes em condições de altas temperaturas e pressões, facilita os processos de separação e purificação, resultando em biodiesel com alta pureza, diminuindo os custos operacionais. Lim et al. (2010) propuseram um método de produção de biodiesel utilizando um tratamento supercrítico a 300 °C, 240 MPa e tempo de operação de 45-80 min. A transesterificação do óleo de pinhão manso foi realizada *in situ* em uma razão de metanol para o sólido de 10,0 mL/g e 2,5 mL/g de hexano para a semente. Alta eficiência da extração do óleo e rendimento do biodiesel, com 105,3% e 103,5% respectivamente, foram obtidos, os quais excederam os rendimentos teóricos calculados com base na extração do óleo. Outros solventes podem ser utilizados como gás carbônico líquido (HENGWEN et al., 2005) e etanol (MADRAS et al., 2004).

Transesterificação *in situ* difere da reação convencional, por que nela as sementes entram em contato com o álcool diretamente, em vez de reagir o álcool com o óleo extraído. Ou seja, a extração e transesterificação ocorrem simultaneamente, o álcool atua, tanto como solvente de extração, como reagente da transesterificação *in situ* (KIM et al., 2004; SHIU et al., 2010).

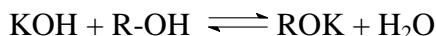
Georgogianni et al. (2008) usaram ultrassom convencional na transesterificação com metanol obtendo altos rendimentos de ésteres metílicos (95%), após um tempo baixo de reação (20 min). A presença de etanol levou a altos rendimentos de éster (98%) em apenas 40 min de tempo de reação. Na transesterificação *in situ* se obtiveram rendimentos de éster semelhantes aos obtidos por transesterificação convencional com a vantagem de aquele ser um processo mais econômico.

Atualmente, o biodiesel, em escala industrial, é preparado usando-se catalisadores alcalinos, principalmente, hidróxidos de sódio e potássio, devido sua grande disponibilidade e

baixo custo. Mesmo que a transesterificação com os catalisadores homogêneos seja viável, o processo total pela rota da catálise básica sofre sérias limitações que se traduzem em altos custos na fabricação do biodiesel (REIS, 2008) por diminuir o rendimento e produzir grande quantidade de efluentes tóxicos.

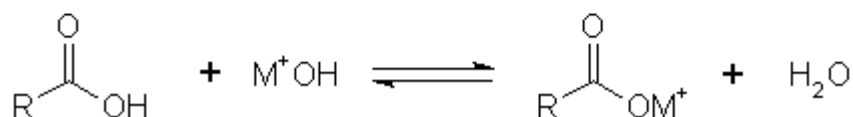
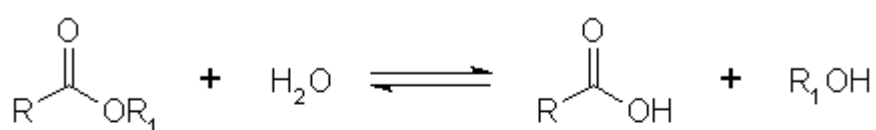
Entre estas limitações que podem conduzir a diminuição do rendimento na transesterificação se deve ao fato que a utilização de hidróxidos introduz água (Reação 3) ao meio reacional, responsável pela hidrólise dos ésteres, o que além de diminuir o rendimento destes, interfere na separação da glicerina, devido à formação de emulsões (Reação 4). Essa reação de saponificação é outra reação secundária da transesterificação, resultando na formação de sabões (JITPUTTI, 2006) que aumenta muito o custo para a separação do produto. Assim o álcool, o catalisador e os triglicerídeos devem ser essencialmente anidros, para minimizar a produção desses sabões.

Reação 3 – Reação de KOH com ROH, com consequente introdução de água no meio reacional da transesterificação de óleos vegetais.



Fonte: KNOTHE, 2005.

Reação 4 – Saponificação dos ésteres.



Fonte: SCHUCHARDT, 2004.

Além disso, esses catalisadores básicos não podem ser recuperados e sua remoção após a reação é tecnicamente difícil, por permanecer na mistura dos produtos da reação, sendo necessária uma grande quantidade de água para separar e limpar o catalisador e os produtos da reação.

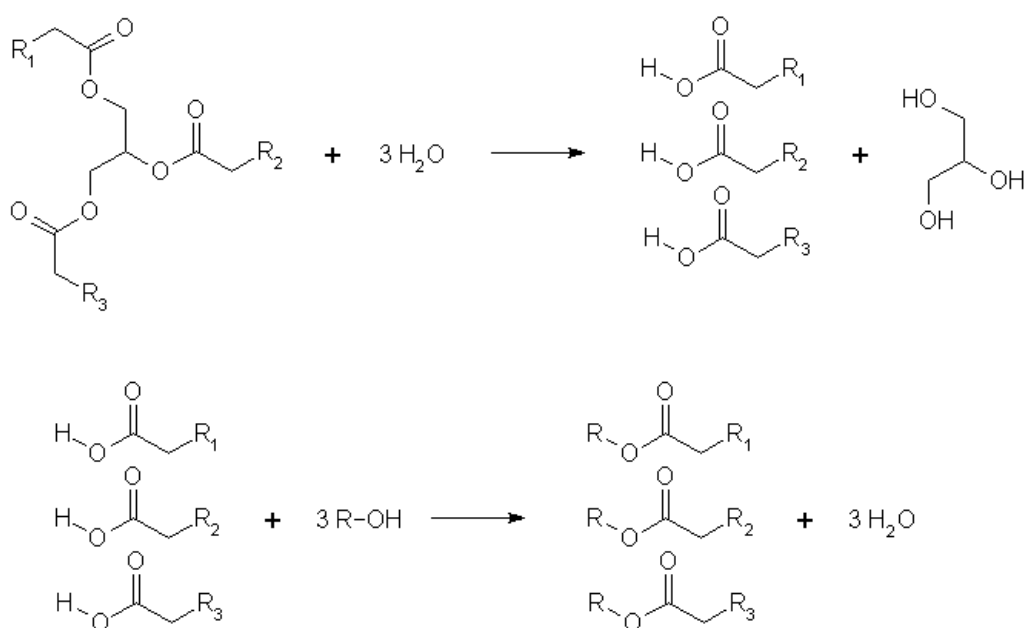
Pesquisas vêm sendo realizadas com o intuito de melhorar os processos tecnológicos industriais, com a substituição da transesterificação em fase homogênea, pelo processo de esterificação utilizando catalisadores heterogêneos (CARDOSO et al., 2008; TROPECÊLO et al., 2010; MORENO et al., 2011; PATEL et al., 2013).

3.3.2 Hidroesterificação

A hidroesterificação é um processo que envolve uma etapa de hidrólise seguida de esterificação. A hidrólise consiste numa reação química entre a gordura (ou óleo) com a água, gerando-se glicerina e ácidos graxos (Reação 5). Nessa etapa atingem-se conversões superiores a 99%, independentemente da acidez e da umidade (que é reagente no processo).

Após a hidrólise, os ácidos graxos gerados são então esterificados com metanol ou etanol, obtendo-se o metil éster com elevada pureza (Reação 6). O próprio álcool “neutraliza” a acidez presente. Não existe contato da glicerina (já removida na hidrólise) com o biodiesel (produzido na esterificação).

Reações 5 e 6 – Hidrólise dos triglicerídeos e esterificação dos ácidos graxos.



Fonte: EVANGELISTA, 2011.

Rocha et al. (2007) realizaram a hidroesterificação do óleo de soja, usando ácido de nióbio. Após uma hora de esterificação na razão molar ácido graxo:metanol 1:3, conduzida a 200 °C com 20 % de catalisador, obteve-se resultado de 92,24 % de ésteres. Após 30 minutos reacionais a conversão proporcionada pela ação do catalisador se manteve praticamente constante, efeito este justificado pela termodinâmica de equilíbrio da reação.

Apesar de ser um processo interessante, o alto custo de investimento inicial, grande quantidade de catalisador (cerca de 20%) e a necessidade de utilizar um processo de hidrólise, torna a hidroesterificação inviável economicamente para a produção de biodiesel. A esterificação direta (sem a necessidade da hidrólise) é uma rota para diminuir os custos da reação e se apresenta viável para produção industrial do biodiesel.

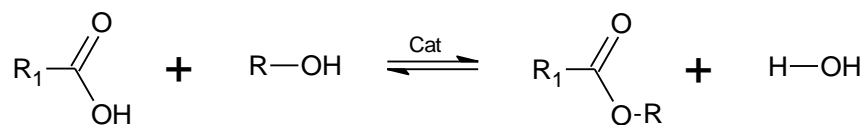
3.3.3 Esterificação

O custo das matérias-primas (principalmente triglicerídeos) na indústria do biodiesel representa o principal custo de produção. No entanto, é possível utilizar matérias-primas de baixo custo, como óleos não comestíveis, óleos residuais de frituras, e gorduras de origem animal, diminuindo os custos de produção e tornando o processo de produção de biodiesel ambientalmente favorável (BORGES e DIAZ, 2012).

O principal problema da matéria-prima de baixo custo (óleos residuais) reside na sua grande quantidade de ácidos graxos livres (AGL), que não podem ser convertidos em biodiesel utilizando um catalisador básico. Os ácidos graxos livres podem reagir com o catalisador básico (reação de neutralização), acelerando a desativação do catalisador básico. Consequentemente, AGL contidos no óleo vegetal usado devem ser previamente convertido em FAME (Metil éster de ácido graxo) no processo de produção do biodiesel (JIMÉNEZ-MORALES et al., 2010; PARK et al., 2010a).

A reação de formação de ésteres através de ácidos graxos é denominada de esterificação, sendo necessário, neste caso, o ácido graxo e o álcool. A reação de esterificação pode ser catalisada por catalisadores ácidos de Brønsted ou de Lewis, por catalisadores básicos de Lewis ou por enzimas (Reação 7).

Reação 7 – Esterificação de ácidos graxos.

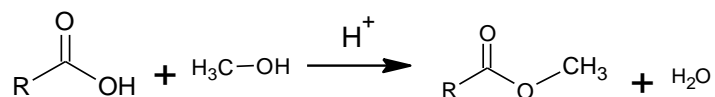


Fonte: Autoria própria.

A reação de esterificação é a principal rota para a produção de ésteres de interesse comercial, tais como: polímeros, essências, fragrâncias sintéticas, surfactantes etc... e pode ser uma alternativa promissora para a produção de biodiesel.

No caso do biodiesel, o processo de obtenção, através da esterificação, consiste na reação entre os ácidos carboxílicos, encontrados livres ou combinados nos óleos vegetais e um álcool de cadeia curta (MeOH ou EtOH) em presença de um catalisador (ácido), resultando em ésteres metílicos ou etílicos, respectivamente, e água, como mostrado na reação 8.

Reação 8 – Esterificação de um ácido carboxílico com metanol na presença de um catalisador ácido.



Fonte: Autoria própria.

A esterificação pode ocorrer sem adição de catalisadores. Porém, a reação é extremamente lenta e requer diversos dias para alcançar o equilíbrio em condições típicas de reação (SERRA, 2010). Vieira et al. (2011) avaliaram a esterificação do ácido oleico com e sem catalisador. A ausência de catalisador resultou em baixa conversão (~10%) em 8h de reação.

Sabe-se que os ácidos graxos possuem um pKa da ordem de 4,8. Isto significa que, em uma solução onde o pH é 4,8; metade do ácido está ionizado; num pH maior (7, por exemplo) praticamente todo o ácido encontra-se ionizado, formando um sal com o seu contra-íon; num pH menor (3, por exemplo) todo o ácido encontra-se protonado, facilitando a esterificação do mesmo (SOLOMONS e FRYHLE, 2001).

Devido a estes fatos, a busca de catalisadores ácidos que sejam mais ativos que aqueles tradicionalmente usados tem se tornado objeto de vários grupos de pesquisa (TROPECELO et al., 2010; BRAHMKHATRI et al., 2011; JIMÉNEZ-MORALES et al., 2012; MELERO et al., 2012; JIANG et al., 2013; PATEL et al., 2013; LIU et al., 2014a; YANG et al., 2014).

Ácidos graxos são obtidos, principalmente, através de reações de transesterificação de triacilglicerídeos, presentes em diversas oleaginosas, como mostrado anteriormente.

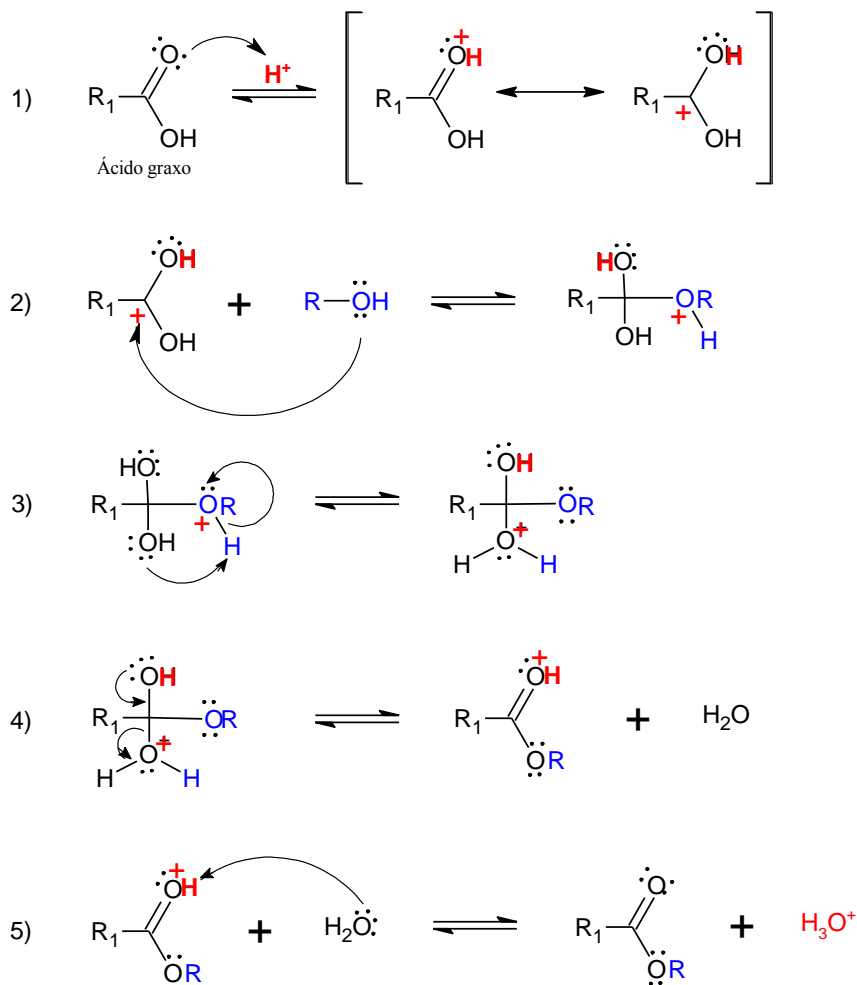
A esterificação ocorre geralmente em fase homogênea, na presença de catalisadores ácidos, tais como: H_2SO_4 , HF, H_3PO_4 , HCl e ácido p-tolueno (CARMO Jr et al., 2009; SRILATHA et al., 2009). No entanto, a utilização destes catalisadores pode ser perigoso, devido ao fato de serem líquidos, perigosos e corrosivos. Portanto, catalisadores ácidos heterogêneos podem ser considerados como uma alternativa para minimizar danos ambientais, riscos industriais e reduzir o custo de produção do biodiesel (NASCIMENTO et al., 2011).

O mecanismo da reação de esterificação ácida é especificado em cinco etapas:

Na primeira etapa, o próton ataca a carbonila do ácido graxo, formando um centro deficiente de elétrons nesse átomo de carbono da carbonila. Na segunda etapa, o oxigênio do álcool ataca o carbono da carbonila que está deficiente em elétrons.

A Reação 9 mostra a protonação da carbonila e o ataque nucleofílico do álcool à carbonila protonada, formando assim, um estado intermediário.

Reação 9 – Mecanismo da reação de esterificação de ácidos graxos catalisadas por ácidos de Brønsted.



Fonte: Autoria própria.

A reação de esterificação é uma reação reversível, cuja cinética é regida pelo princípio de Le Chatelier. Assim, o progresso da reação dependerá do deslocamento do equilíbrio químico no sentido de formação dos produtos (VIEIRA, 2011), através da otimização das condições reacionais, tais como: aumento da temperatura, aumento da razão álcool:ácido graxo, tempo de reação, velocidade de agitação e presença de um catalisador.

3.4 VARIÁVEIS DO PROCESSO DE ESTERIFICAÇÃO

Nas reações de esterificação, as principais variáveis do processo são razão molar entre álcool/ácido graxo, o tipo de álcool, o catalisador, a temperatura, a taxa de conversão do

processo (que está diretamente relacionada ao tempo de reação) e a agitação a ser utilizada. Sendo a conversão do processo, a variável de resposta (LEÃO, 2009).

3.4.1 Razão molar de álcool:ácido graxo

Na esterificação, assim como na maioria das reações, a reação se processa até atingir um equilíbrio. Essa reação requer uma razão molar de 3:1 de álcool/ácido graxo. Mas para deslocar esse equilíbrio no sentido de formar mais produtos e, assim, ter maior conversão em ésteres, necessita-se de um excesso de álcool para completa transformação dos ácidos graxos em ésteres. Vários trabalhos relatam a importância da razão molar de metanol:óleo na formação do biodiesel (BERRIOS et al., 2007; CORDEIRO et al., 2008).

Beirros et al. (2007) variaram a razão molar de metanol:ácido oleico entre 10:1 – 114,6:1 mostrando que quanto maior a quantidade de metanol maior a conversão em ésteres, sendo a razão molar otimizada a de 60:1.

Quando Brahmkhatri e Patel (2011) utilizaram ácido tungstofosfórico (TPA) suportado em SBA-15 para esterificação do ácido oleico com metanol, e variaram a razão molar de metanol:ácido oleico de 6:1 – 60:1, eles observaram que o excesso do álcool desloca a reação no sentido de formar os ésteres, assim, a razão molar de 60:1 foi a que resultou na maior conversão (aproximadamente 90 %).

3.4.2 Tipo de álcool

Cordeiro et al. (2008) mostraram que para metanol e etanol nas mesmas condições reacionais, a taxa de conversão é maior (95,7%) para o metanol, enquanto que usando o etanol, não ultrapassa os 77,2%.

Zatta et al. (2011) investigaram a esterificação metílica e etílica de ácido láurico usando halosite $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ como catalisador heterogêneo. As reações foram realizadas em várias proporções de catalisador e razões molares de álcool:ácido láurico, a 160°C, durante 2 h. As conversões foram de 95,0% e 87,1% para as esterificações metílica e etílicas, respectivamente.

Esses resultados mostram que quando comparado o metanol com o etanol na esterificação, o metanol produz maior conversão, isso se deve a maior polaridade e menor impedimento espacial existente na molécula de metanol em relação ao etanol, além disso, o metanol é mais vantajoso, também, sob aspectos de produção e purificação dos ésteres.

Atualmente, a vantagem na utilização do etanol para a produção do biodiesel no Brasil está na grande oferta deste álcool em seu território. Sob o ponto de vista ambiental, o uso do etanol (obtido a partir de fontes renováveis) leva vantagem sobre o metanol (geralmente obtido a partir do petróleo), no entanto é importante considerar que o metanol, também, pode ser obtido a partir da biomassa (FREEDMAN et al., 1986). A alcoólise com metanol é o método mais utilizado em todo o mundo para a produção de biodiesel, sendo atualmente utilizado em 95% da produção brasileira, devido ao seu baixo custo na maioria dos países e às suas vantagens físicas e químicas (polaridade, álcool de cadeia mais curta que reage rapidamente com o triacilglicerídeo acelerando a reação de transesterificação e dissolve facilmente o catalisador básico) (MA e HANNA, 1999; MONTEIRO et al., 2005). Além disso, permite a separação simultânea do glicerol. A mesma reação usando etanol é mais complicada, pois requer um álcool anidro, bem como um óleo com baixo teor de água para levar à separação do glicerol (SCHUCHARDT et al., 1998).

Carmo Jr et al. (2009) realizaram a esterificação do ácido palmítico com metanol, etanol e isopropanol. Verificaram que a ordem de eficácia é: metanol > etanol > isopropanol. Como esperado, as cadeias de carbono de cada álcool tiveram diferentes reatividades, o que está relacionado à maior polaridade da molécula de metanol, seguida do etanol e por último o isopropanol.

3.4.3 Temperatura da reação

Em geral, a elevação da temperatura aumenta, proporcionalmente, a conversão dos ácidos graxos. A elevação na temperatura acarreta um aumento na energia cinética média das moléculas, aumentando assim, a probabilidade de suas colisões. Com isto amplia-se a probabilidade destas moléculas se chocarem e neste atingirem a energia igual à energia de ativação, produzindo maior quantidade de produto em um menor tempo, como mostram trabalhos recentes (ARANDA et al., 2008; CARDOSO et al., 2008; CORDEIRO et al., 2008).

Cardoso et al. (2008) analisaram a temperatura de reação entre 25-75°C, constatando que, mantendo-se as outras variáveis constantes, quanto maior a temperatura e tempo de reação, obtém-se melhor conversão (68%).

3.4.4 Tempo da reação

López et al. (2008) mostraram que quanto maior o tempo maior a conversão na esterificação dos ácidos caprílico e oleico nos seus respectivos ésteres. Para a esterificação do ácido caprílico, na temperatura na reação de 75 °C, utilizando H₂SO₄ como catalisador, e variando o tempo de reação de 1-4 h, se atingiu a conversão máxima (~100 °C) com tempo de 4 h.

Cardoso et al. (2008) analisaram o tempo de reação entre 0-800 min., constatando que quanto maior o tempo de reação, maior a conversão, mantendo-se as outras variáveis constantes.

No trabalho de Patel et al. (2013) a esterificação do ácido oleico foi realizada nas condições: razão molar de metanol:ácido oleico de 40:1; quantidade de catalisador de 0,1g; temperatura de 60 °C. Analisando a influência do tempo reação em: 4 h, 8 h, 12 h e 14 h, observaram que a conversão aumenta com o aumento do tempo de reação, com a máxima conversão de 71 % com 12 h de reação. Mas, com o aumento no tempo de reação para 14h, a conversão diminui, isso mostra que após 12h de reação, os sítios ativos do catalisador pode ter sido bloqueado pelos produtos. Além disso, a esterificação é um processo reversível, dessa forma, o excesso no tempo de reação pode provocar uma reação inversa, diminuindo a conversão em ésteres.

3.4.5 Agitação da reação

Berrios et al. (2007) mostraram que a velocidade de agitação é importante na reação, pois o álcool apresenta alta polaridade, e o triglicerídeo é apolar e viscoso, por isso, agitação é importante para que se forme uma mistura entre ambos. Aranda et al. (2008) obtiveram conversões mais elevadas quando utilizaram agitação constante para esterificação de ácidos graxos com metanol, sendo que a conversão atingiu 90% no tempo de reação de 15 min.

3.4.6 Tipo e quantidade de catalisador

O tipo e quantidade de catalisador influenciam na reação pelo fato do catalisador ser uma substância que afeta diretamente a velocidade de uma reação, saindo do processo inalterado. Um catalisador muda apenas a velocidade de uma reação; ele não afeta o equilíbrio porque acelera, tanto a reação direta, como a reação inversa (JOÃO, 2007).

A reação de esterificação pode ser realizada sem a presença do catalisador. Entretanto, devido à baixa acidez dos ácidos carboxílicos, a reação é muito lenta e requer muito tempo para alcançar o equilíbrio em condições típicas de reação. Beirros et al. (2007) testaram a esterificação do ácido oleico com metanol na presença e na ausência do catalisador. Foi utilizado 5% wt em relação a massa de óleo do catalisador homogêneo H_2SO_4 . Verificou-se que não ocorreu a reação na ausência do catalisador, enquanto que com catalisador se alcançou conversões próximas a 90%.

Os catalisadores mais utilizados para esterificação são os ácidos de Brønsted ou Lewis homogêneos (comumente H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 ou ácidos orgânicos, como $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OH}$). As bases (Brønsted ou Lewis), enzimas e os catalisadores heterogêneos são poucos utilizados e até o presente momento, só tem importância em pesquisas sobre o tema. Os catalisadores ácidos são muito mais usados em função da sua maior atividade catalítica e melhor qualidade do éster obtido.

Os catalisadores homogêneos são considerados mais eficientes que os heterogêneos, no entanto, recentemente, pesquisadores mostraram que os heterogêneos podem apresentar eficiências semelhantes (LILJA et al., 2002; LIU et al., 2006) e serem mais baratos, já que podem ser reciclados e tornam o processo mais simples e menos poluente, além disso, proporcionam maior seletividade em relação ao produto desejado, razões pelas quais começam a ser explorados em testes industriais para a produção em grande escala. Por outro lado a desidratação dos alcoóis e corrosão dos equipamentos são desvantagens na utilização de ácidos minerais (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4) como catalisadores (SERRA, 2010).

Ramalinga et al. (2002) testaram alguns ácidos carboxílicos com vários tipos de álcool utilizando 1% (em massa) I_2 como catalisador. Na reação do ácido oleico com metanol obteve a máxima eficiência no processo, com 98% de rendimento durante 4h de reação.

3.4.7 Tipo e quantidade do óleo

López et al. (2008) compararam na reação de esterificação a conversão dos ácidos caprílico (C8:0) e oleico (C18:1) nos seus respectivos ésteres. Observaram que o ácido oleico mostrou conversão superior comparado com o caprílico. Isso está relacionado ao fato do ácido oleico apresentar uma insaturação, o que lhe propicia uma maior reatividade, consequentemente, uma maior conversão na esterificação.

Em outro trabalho Caetano et al. (2008) estudaram o efeito de três ácidos graxos: Palmítico (C16:0), esteárico (C18:0) e oleico (18:1) na reação de esterificação sob as mesmas condições reacionais. As conversões foram: ~58%, ~75% e ~78%, respectivamente. A maior conversão do ácido oleico está relacionada à presença da ligação dupla (instauração) entre os átomos de carbono e o maior tamanho da cadeia, ou seja, a superfície de contato, que quanto maior a superfície, maior as interações intramoleculares. A maior conversão do esteárico em relação ao palmítico está relacionada à sua maior superfície de contato.

Marchetti et al. (2008) testaram três quantidades iniciais diferentes de ácidos graxos na esterificação. Com as proporções de 3,83 %, 10,68 % e 27,22 %, mantendo a razão molar de metanol:ácido graxo de 6:1, temperatura de 45 °C, agitação constante de 200 rpm e quantidade de catalisador de 2,25 %. Quando a quantidade inicial de FFA foi aumentada, a reação atingiu uma maior conversão final. Este resultado era esperado uma vez que a reação é uma reação de equilíbrio e o aumento de um dos reagentes iria deslocar o equilíbrio no sentido do produto.

3.5 CATALISADORES HETEROGÊNEOS E SUA APLICAÇÃO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Na catalise heterogênea, o catalisador é formado basicamente pela fase ativa e um suporte, geralmente inerte. O uso de um suporte é essencial para o aumento da superfície de reação que geralmente é pequena, nos óxidos usados como catalisadores heterogêneos. Assim para melhorar a eficiência do catalisador na reação de esterificação é necessário um suporte que aumente sua área superficial e também a acidez do catalisador. Vários suportes estão sendo usados na produção de biodiesel, tais como: Alumina (XIE e LI, 2006a; XIE et al.,

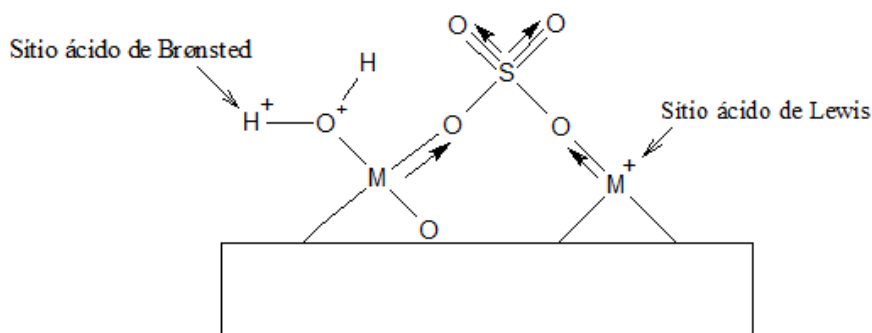
2006b; MA et al., 2008; BENJAPORNKULAPHONG et al., 2009; BOZ e KARA, 2009; HAN; GUAN, 2009; LUKIC' et al., 2009; NOIROJ et al., 2009; UMDU et al., 2009; VERZIU et al., 2009; VYAS et al., 2009; EVANGELISTA et al., 2012); e sílicas (CHEN et al., 2014; YI et al., 2015). Trabalhos têm sido feitos, também, com hidrotalcitas (XIE et al., 2006a; TRAKARNPRUK e PORNTANGJITLIKIT, 2008; ANTUNES et al., 2008; LUKIC' et al., 2009; NOIROJ et al., 2009; CARMO JR, et al., 2009).

É notório que os materiais microporosos e mesoporosos com elevada área superficial são suportes adequados para a incorporação do zircônio e nióbio (CHANG et al., 2012; JIMÉNEZ-MORALES et al., 2012; MELERO et al., 2012; YANG et al., 2014).

Outro aspecto a mencionar é que o processo de sulfatação conduz a um aumento de área superficial e de volume e diâmetro médio dos poros presentes no material (NODA, 2005). Esse processo consiste em incorporar o íon sulfato (SO_4^{2-}) aos óxidos metálicos no intuito de aumentar sua atividade catalítica devido à formação de sítios catalíticos conhecidos como superácidos.

A super acidez desses materiais é atribuída à formação de vários sítios ácidos de Brønsted que são vizinhos a poderosos sítios ácidos de Lewis e ambos os sítios tendem a aumentar a acidez desse catalisador. O sítio ácido de Lewis aparece por causa do efeito indutor exercido pelo sulfato em relação ao íon metálico que fica deficiente de elétrons (SERRA, 2009). Já os sítios ácidos de Brønsted são formados pela presença de sulfato na amostra o que pode ser observado na Figura 4.

Figura 4 – Sítios ácidos de Brønsted e Lewis em óxido metálico sulfatado.



Fonte: adaptado de SERRA, 2009.

Esses catalisadores heterogêneos superácidos podem ser utilizados na reação de transesterificação de óleos vegetais, na esterificação dos ácidos graxos livres presentes nos óleos, bem como na esterificação de ácidos graxos isolados, como o ácido oleico. Porém existem poucos trabalhos (ZHENG et al., 2006; MORENO et al., 2011; CHANG et al., 2012) reportados na literatura que indicam a utilização de tais sistemas nessa reação.

Recentemente, o metal zircônio tem sido utilizado como catalisador para a esterificação de ácidos carboxílicos, tais como ácido oleico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido mirístico, ácido esteárico, ácido cáprico e outros ácidos graxos com diferentes comprimentos de cadeia (C_4 - C_{18}) (JUAN et al., 2007a; JUAN et al., 2008a; JUAN et al., 2008b). Em comparação com catalisadores tradicionais, tais como titânio, o zircônio, pode obter maior taxa de conversão na esterificação sob condições mais brandas, ao longo da reação. Com o titânio a reação é realizada a uma temperatura mais elevada do que 150°C (YANG et al., 2014).

Nessas aplicações, o zircônio tem sido suportado em carvão ativado (JUAN et al., 2007b), nanotubos de carbono (JUAN et al., 2007c), HZSM-5 (JUAN et al., 2007a), HMS (JUAN et al., 2008a), ZSM-5 (YANG et al., 2014), MCM-41 (YANG et al., 2014), observando-se um aumento notável da atividade catalítica quando o zircônio é suportado em diferentes suportes. A acidez do zircônio suportado em sílica é resultado da sua dispersão adequada e sua interação com o suporte. Além disso, apoiar espécies de zircônio sobre estruturas de sílica permite alcançar sítios ácidos, tanto de Lewis, quanto de Brønsted (WONG et al., 2002), com diferentes forças de ácido, dependendo das condições de síntese (WANG et al., 2001; WANG et al., 2003). Assim, é importante investigar novos catalisadores heterogêneos ácidos que sejam ativos e estáveis termicamente para a reação de esterificação.

A zircônia sulfatada (ZS) possui alta atividade catalítica e seletividade nas reações de esterificação e transesterificação de vários ácidos graxos e óleos vegetais (LÓPEZ et al., 2005; KISS et al., 2006; JITPUTTI et al., 2006; NI e HEVNIER, 2007; JIMÉNEZ-MORALES et al., 2012). No entanto, foi relatado que estes catalisadores sofrem uma grave desativação após vários ciclos de reação. Várias explicações têm sido propostas para este fenômeno, sendo a mais sugerida a lixiviação de espécies de enxofre para o meio de reação, tendo sido mostrado em resultados experimentais a perda do teor de enxofre dos catalisadores usados em relação aos novos.

Além disso, essa lixiviação provoca a desativação do catalisador de forma irreversível (JIMÉNEZ-MORALES et al., 2012), embora a re-impregnação com uma solução de ácido sulfúrico (JITPUTTI et al., 2006) recupere o catalisador, esse método aumenta os custos e o que é mais importante, pode ser inaceitável para o biodiesel produzido para atender às recomendações de conteúdo de enxofre com base nas preocupações ambientais (RADICH, 2004). Com isso, seria interessante explorar as possibilidades do zircônio dopado em sílica mesoporosa como suporte, uma vez que foi demonstrado que esse metal fica muito bem disperso nas paredes dos poros de suporte de sílica (RODRÍGUEZ-CASTELLÓN et al., 2003) tornando essa zircônia com espécies de sulfato, mais fixa no suporte e inibindo a lixiviação.

Nos materiais mesoporosos MCM-41 e SBA-15 com zircônio forma-se inevitavelmente, uma estrutura cristalina desse metal fora dos canais dos mesoporos da sílica. Quanto ao carregamento de Zr, os rendimentos mais elevados em relação a obtenção de FAME são previstos quando se utiliza alta carga de Zr na síntese (MELERO et al., 2012), este efeito pode ser facilmente atribuído ao fato de cargas de metal mais elevadas conduzirem a maior população de potenciais sítios catalíticos ativos compatíveis, causando um aumento global da atividade catalítica dos materiais catalíticos. Porém carga Zr superior a 40% resulta na rápida diminuição da área superficial e, portanto, atividades catalíticas muito mais baixas do material (CHEN et al., 2014).

Além do zircônio, outro metal que tem recebido atenções em aplicações indústrias é o nióbio e seus compostos, para produção de catalisadores industriais e outros compostos. Devido à sua alta resistência à corrosão, alta condutividade elétrica e alto índice de refração, o nióbio é ideal para aplicações químicas e metalúrgicas (FILHO, 2006). Entre estas aplicações podemos destacar: a catálise heterogênea (componentes de catalisadores ou adicionados em pequenas quantidades a catalisadores).

Alguns estudos (NOWAK e ZIOLEK, 1999; TITHER, 2001; TANABE, 2003) listam várias aplicações de interesse industrial, nos quais catalisadores contendo nióbio demonstram melhor desempenho do que sistemas catalíticos tradicionais. Nesse contexto, o nióbio apresenta-se como potencial substituto de catalisadores homogêneos não só devido à sua acentuada acidez, como também pelo fato de ser matéria-prima nacional. Por conseguinte, a aplicação do ácido nióbico é de grande importância econômica e estratégica para o Brasil.

As amplas aplicações do Nb_2O_5 como catalisador possibilita o seu uso como suporte, como fase suportada em sílica, magnésio, titânio, zircônio, zeólitas e alumina ou associado a outros metais (V, Pt, Mo e W) melhorando a sua seletividade em diversas reações (LEÃO, 2009).

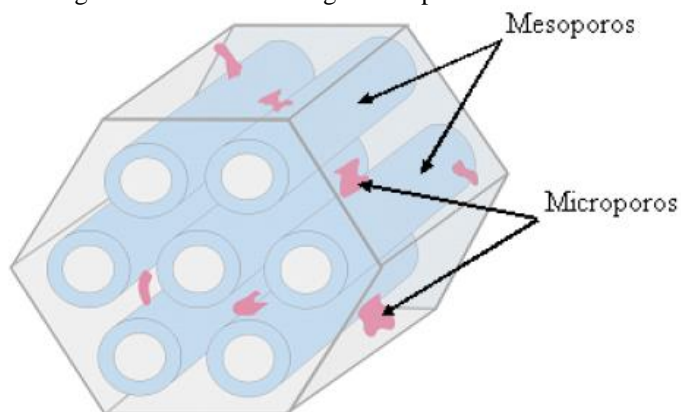
Portanto, suportes que apresentam alta estabilidade térmica e hidrotérmica, além do grande diâmetro de poros (capaz de comportar as macromoléculas de ácidos graxos), com elevadas acidez são necessários.

3.6 SBA-15

As sílicas mesoporosas do tipo SBA-15 foram desenvolvidas por Zhao et al. (1998a) na Universidade da Califórnia - Santa Bárbara, EUA, no final da década de 1990 e, normalmente, são sintetizadas em meio ácido e com o uso de surfactantes catiônicos, oligoméricos não-iônicos ou copolímeros tribloco (LUZ Jr, 2010).

Devido às suas características desejáveis, por exemplo, alto grau de ordenamento estrutural, facilidade de síntese, alta área superficial ($600\text{-}1000\text{ m}^2/\text{g}$), maior tamanho dos poros e maior estabilidade térmica/hidrotérmica, tem sido extensivamente estudada nos últimos anos. Além disso, os mesoporos SBA-15 são interconectados por microporos, permitindo a superfície dos poros serem acessada em três dimensões nas reações, com estrutura de poros hexagonal 2D (ver Figura 5). A estrutura eletricamente neutra da SBA-15 apresenta acidez baixa, derivado dos grupos silanóis localizados na parede dos poros (LI et al., 2010).

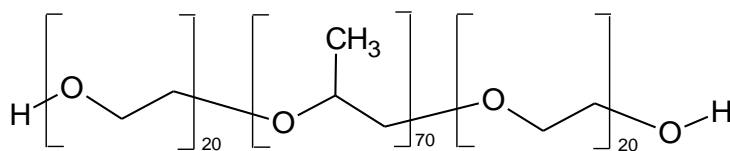
Figura 5 – Estrutura hexagonal de poros da SBA-15.



Fonte: Luz jr, 2010.

O copolímero tribloco Pluronic P123 (poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno), $(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}$), onde EO é o grupo hidrofílico e PO é o grupo hidrofóbico, como direcionador (Figura 6). A fonte de sílica utilizada é o tetraetilortosilicato (TEOS), em meio ácido (ZHAO et al., 1998a,b).

Figura 6 – Estrutura química do copolímero tribloco – Plurônico 123.



Fonte: Autoria própria.

As fases de síntese da SBA-15 (Figura 7) seguem as etapas: inicialmente dissolve-se e solubiliza-se o direcionador em ácido clorídrico e água sob agitação e aquecimento brando. Nesta etapa há formação de uma estrutura micelar esférica, constituída de uma parte hidrofílico e outra hidrofóbica, resultante das interações copolímero/solvente. Em seguida, adiciona-se a fonte de sílica (em geral, tetraetilortosilicato – TEOS), que a princípio é hidrolisada no meio ácido, e depois interage com as micelas do direcionador orgânico (equações 1 e 2). O gel obtido é submetido a um processo de envelhecimento em agitação por 24 h, gerando assim, uma fase siloxana pela condensação das espécies de sílica sobre a estrutura micelar do direcionador orgânico, formando um híbrido mesoestruturado. Então, o mesmo é submetido a um tratamento hidrotérmico a 100 °C, para intensificar a condensação e

aumentar a espessura da parede de sílica, à qual dá origem à estrutura mesoporosa da SBA-15. Após o tratamento térmico, o material obtido é filtrado e lavado para remoção do excesso de direcionador e, em seguida, seco a temperatura ambiente. Para a remoção das micelas tensoativas aprisionadas no material inorgânico e a desobstrução dos mesoporos, faz-se necessário realizar a calcinação desse material (ARAÚJO et al., 2009). A presença de microporos interligando os mesoporos é decorrente da interação entre as micelas por meio dos grupos de óxido de etileno, parte hidrofílica das micelas (SONWANE e LUDOVICE, 2005).

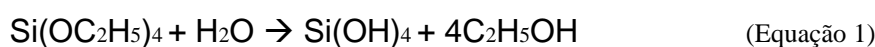
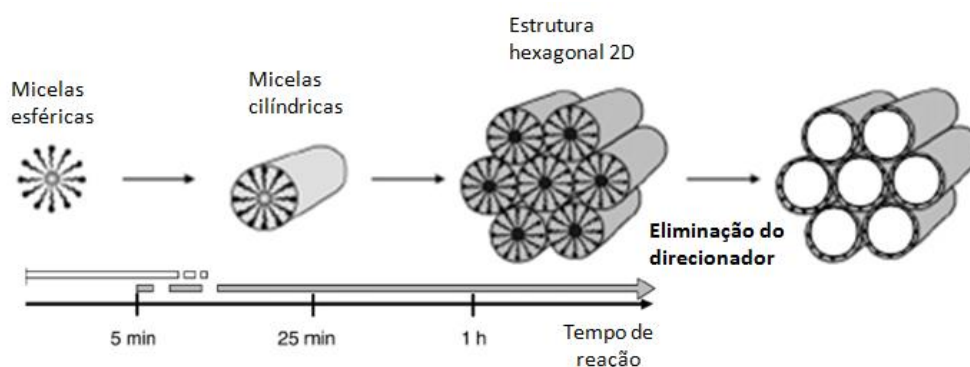


Figura 7 – Fases de formação da SBA-15.



Fonte: Adaptação ZHOLOBENKO et al., 2008.

O grande diâmetro dos mesoporos da SBA-15 proporciona a entrada de macromoléculas (difusão), ampliando sua aplicação em diversas áreas. Ele pode ser utilizado para adsorção (MORITZ, 2013, WANG et al., 2015), como material de suporte para os catalisadores (RAOOF et al., 2015), e como um *template* para a produção de carbono nanoestruturado (RYOO et al., 2000) ou platina nanoestruturada (LU e SCHUTH, 2006).

A estrutura da SBA-15 tem grande diâmetro de mesoporos que são acompanhados por sistemas microporosos ou mesoporosos desordenados localizado dentro da parede de poros da sílica, o que, provavelmente, fornece conectividade entre os largos canais de poros ordenados (KRUK e JARONIEC, 2002). Sabendo disso, e tendo em vista que esse material

possui baixa acidez e atividade catalítica, diferentes metais vêm sendo incorporados nesta peneira molecular como: paládio (RAOOF et al., 2015), manganês (JIN et al., 2013), níquel (REN et al., 2014), nióbio (SUMIYA et al., 2009), cobalto (JABBOUR et al., 2014), alumínio (SHI et al., 2013), titânio (ZHAN et al., 2014), cromo (SUN et al., 2014), ferro (BOUAZIZI et al., 2015), cério (WANG et al., 2012), lantânio (BENDAHOU et al., 2008), platina (SEFTEL et al., 2014) e até bimetálico (BRAGANÇA et al., 2012; ZHANG et al., 2012; LIU et al., 2014b) no intuito de aumentar sua acidez e elevar sua atividade catalítica.

Assim, com base nas propriedades físicas e estruturais da sílica SBA-15 surgiu o interesse de investigar a viabilidade de incorporar os metais Zircônio (Zr) e Nióbio (Nb) na SBA-15 e sulfatar estes materiais no intuito de potencializar sua atividade catalítica. Dessa forma, se aumentaria a possibilidade de gerar um grande número de sítios ácidos moderados/fortes nesses materiais, tornando-os catalisadores mais promissores para a reação de esterificação. Assim, os materiais mesoporosos do tipo SBA-15 incorporando metais dentro da estrutura dos grupos suporte, como por exemplo, zircônio e nióbio tem grande potencial por unirem a presença de poros grandes do suporte com acidez elevada advinda do metal e ou de suas sulfatações. Os catalisadores Zr-SBA-15, Nb-SBA-15, SO_4^{2-} /Zr-SBA-15 e SO_4^{2-} /Nb-SBA-15 pelo seu caráter ácido, necessário para reação de esterificação, seriam ideais para se obter altas conversões em biodiesel.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

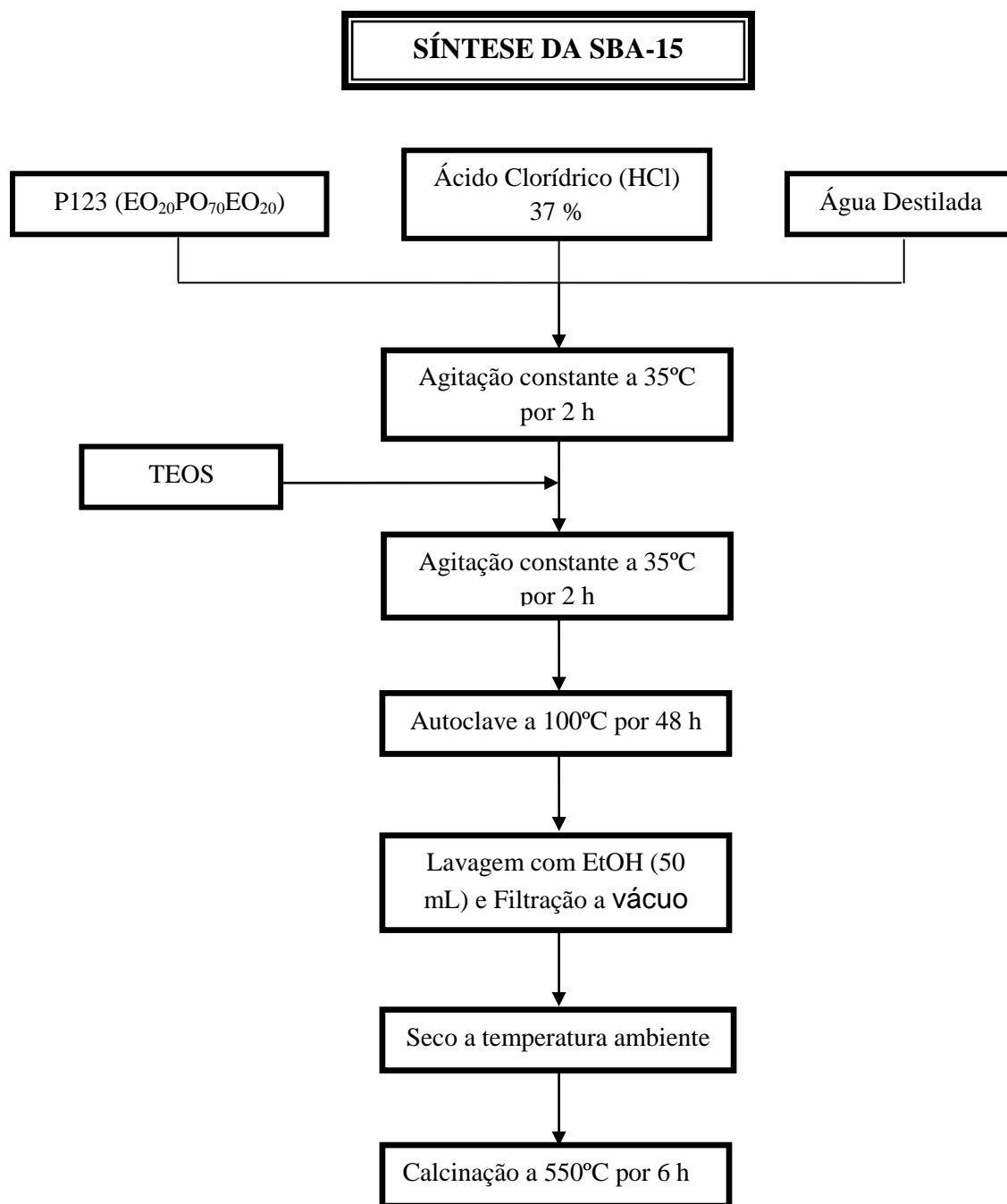
4.1 SÍNTESE DO SUPORTE SBA-15

O suporte SBA-15 foi sintetizado de acordo com o método hidrotérmico proposto por ZHAO et al., (1998a). Estes reagentes foram misturados em ordem para obter um hidrogel reativo na seguinte proporção molar: **1.0 TEOS: 0.017 P123: 5.7 HCl: 193 H₂O** (YAMADA et al., 2002). Para a síntese o procedimento tem início com a dissolução do direcionador, copolímero tribloco Pluronic P123 [poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno), PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀], em água destilada e ácido clorídrico 37%, sob agitação constante e a 35°C, por 2 h no intuito da dissolução completa do copolímero P123. Após este tempo, foram adicionadas a fonte de sílica, tetraetilortosilicato (TEOS).

A mistura resultante é mantida sob agitação constante na mesma temperatura por 24 horas (pH = 0-1) para obtenção de um gel homogêneo. O gel obtido é transferido para uma autoclave de Teflon, revestida de aço, onde é aquecido a 100°C por 48h (ZHAO et al., 1998a; YANG et al., 1998; YAMADA et al., 2002). Após a síntese hidrotérmica, o material foi resfriado a temperatura ambiente, filtrado a vácuo e lavado com 50 mL de álcool etílico P.A., com o intuito de remover o máximo possível do direcionador sendo em seguida seco a temperatura ambiente por 48h e calcinado em temperatura apropriada.

A etapa de calcinação é extremamente necessária para a remoção total do direcionador que ainda esteja presente nos poros da peneira molecular mesoporosa. Neste procedimento a amostra é submetida a aquecimento da temperatura ambiente até 550°C com razão de aquecimento de 1°C/min permanecendo nesta temperatura durante 6 h (GALVÃO, 2012). O Fluxograma da síntese do suporte SBA-15 é apresentado na Figura 8.

Figura 8 – Fluxograma geral da síntese da SBA-15.



Fonte: Autoria própria.

4.2 IMPREGNAÇÃO DOS CATALISADORES

Os precursores dos catalisadores foram obtidos impregnando o suporte SBA-15 com os óxidos desejados, mediante o método da umidade incipiente. Este consiste, primeiramente, na determinação do volume mínimo de impregnação. Para isto adicionou-se lentamente água destilada, com o auxílio de uma micropipeta volumétrica de 1 mL, sobre uma quantidade conhecida do suporte, em forma de pó, até que este ficasse totalmente umedecido. Para o suporte SBA-15 sintetizado, foi obtido o volume incipiente de 4,2 mL/g.

Uma vez conhecido o volume de incipiente, foram preparadas soluções aquosas de cloreto de zircônio (ZrCl_4) e oxalato de nióbio e amônio $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_3$, com o percentual de 30% wt. (em massa com relação ao suporte SBA-15) de Zr e Nb. Essa porcentagem foi escolhida com base no trabalho de Melero et al. (2014). Os suportes foram impregnados, secos a 80°C e em seguida calcinados na temperatura de 600°C , com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ por 6h. Os catalisadores assim obtidos foram nomeados por Zr-SBA-15 e Nb-SBA-15.

4.3 SULFATAÇÃO DOS CATALISADORES

Foi pesado aproximadamente 0,1 g de cada amostra (Zr-SBA-15 e Nb-SBA-15) e a elas foram adicionados 5 mL de solução aquosa 0,1 M de ácido sulfúrico (H_2SO_4). As misturas resultantes foram mantidas em repouso por 2h em temperatura ambiente. Em seguida foram colocadas numa chapa de aquecimento, a temperatura de aproximadamente 65°C em agitação constante até a evaporação completa do solvente, seguida de secagem em estufa a 110°C por 15 h. Os materiais obtidos desse processo foram denominados de: $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$ e $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb-SBA-15}$.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS CATALÍTICOS

Os materiais preparados foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios-x (DRX), análise termogravimétrica (TG/DTG), Espectroscopia a região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), adsorção/dessorção de nitrogênio (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e teste de acidez.

4.4.1 Difração de Raios-X

As amostras SBA-15, Zr-SBA-15, Nb-SBA-15, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$ e $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb-SBA-15}$ foram analisadas por difração de raios-X (DRX) com o intuito de verificar a formação da estrutura mesoporosa hexagonal proposta por Zhao et al. (1998a) para a peneira molecular do tipo SBA-15 e sua manutenção nos materiais modificados, bem como a formação dos óxidos metálicos e a presença de sulfatos nelas.

Os difratogramas de raios-X dos materiais foram obtidos em um equipamento da Shimadzu, modelo XRD 6000, utilizando radiações de $\text{CuK}\alpha$, filtro de níquel, voltagem de 30 kV e corrente do tubo de 30 mA. Os dados foram coletados na faixa angular de 2θ de $0,5-5^\circ$, com velocidade de goniômetro de $0,5^\circ/\text{min}$ com um passo de $0,01^\circ$. Para os catalisadores suportados contendo óxidos metálicos depositados no suporte e os sulfatados, os difratogramas também foram realizados em alto ângulo de 10 a 80° , no intuito de identificar, se houve a formação das fases cristalinas dos óxidos metálicos.

A partir das distâncias interplanares (d) no plano (100), obtidas nos difratogramas de raios-X de cada uma das amostras, foram determinados os parâmetros de rede (a_0) de cada amostra por meio da Equação 3. O parâmetro de rede é definido como o somatório do diâmetro médio de poros (D_p) e a espessura média da parede dos poros (w) da peneira molecular.

$$a_0 = \frac{2d(100)}{\sqrt{3}} \quad (\text{equação 3})$$

4.4.2 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

As amostras SBA-15, Zr-SBA-15, Nb-SBA-15, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$ e $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb-SBA-15}$ calcinadas e não calcinadas foram analisadas por termogravimetria (TG/DTG) com o objetivo de avaliar a remoção do direcionador orgânico da estrutura ordenada de sílica dos materiais mesoporosos, bem como, determinar a melhor condição de calcinação. Também se teve como objetivo observar modificações nas curvas termogravimétricas das amostras de todos os catalisadores quando comparadas às curvas das amostras SBA-15, decorrentes da incorporação dos metais e da sulfatação feita.

As análises termogravimétricas (TG/DTG) dessas amostras foram realizadas com o uso da termobalança Mettler Toledo TGA/SDTA, modelo 851e. As curvas termogravimétricas foram obtidas aquecendo cada uma das amostras, contidas em um cadinho de porcelana, da temperatura ambiente até 900°C, com uma razão de aquecimento de 10°C·min⁻¹ e sob atmosfera dinâmica de hélio mantida sob fluxo constante de 25 mL·min⁻¹. A massa média utilizada foi de 7 mg.

4.4.3 Adsorção e Dessorção de Nitrogênio (N₂)

A análise de adsorção/dessorção de nitrogênio foi utilizada para determinar a área específica (método BET), o volume total dos poros, o diâmetro médio e distribuição dos poros das amostras, usando um equipamento ASAP2010 da Micrometrics. Para cada análise foi utilizado 30 mg de amostra calcinada, a qual foi tratada a 300°C, sob vácuo, por 3 horas, antes de ser submetida à adsorção de nitrogênio a -196°C. As isotermas de adsorção/dessorção foram obtidas numa faixa de pressão parcial (P/P₀) de 0,01 a 0,95.

A área superficial específica das amostras foi determinada pelo método de BET e o volume total de poros pelo método do *single point*. O método BJH foi utilizado para estimar o diâmetro médio e a distribuição dos poros, enquanto o método *t-plot* foi empregado na determinação do volume e área microporosa das amostras (LEOFANTI *et al.*, 1998).

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

As amostras de SBA-15 foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) com o intuito de identificar as frequências vibracionais e fazer as atribuições com base nos grupos funcionais orgânicos presentes na estrutura do direcionador (P123) contido nos poros na forma não calcinada. Nas amostras lavadas e calcinadas o objetivo foi monitorar a eficiência do processo de lavagem e calcinação na remoção do direcionador pelo desaparecimento/diminuição dessas bandas. Nos catalisadores o objetivo foi verificar quais são as principais frequências vibracionais e suas respectivas atribuições na estrutura dos catalisadores heterogêneos (Zr-SBA-15 e Nb-SBA-15). Após o processo de sulfatação desses catalisadores o objetivo foi identificar e atribuir frequências relacionadas à presença de sulfato nos catalisadores sulfatados (SO_4^{2-} /Zr-SBA-15 e SO_4^{2-} /Nb-SBA-15).

Os espectros de absorvância foram obtidos na região do infravermelho médio de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier da Shimadzu, modelo IRAffinity - 1. Para análise, as amostras foram misturadas em KBr sólido (1 % m/m) e, em seguida, prensadas hidraulicamente (5 toneladas) para obtenção das pastilhas analisadas.

4.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

As análises de microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores foram realizadas em um equipamento TESCAN modelo MIRA 3 FEG-SEM. Antes da análise as amostras

foram aderidas ao porta amostras por meio de uma fina fita de carbono, e submetidas a um pré-tratamento que consistiu na deposição de uma nanocamada de ouro, com o objetivo de tornar a amostra boa condutora de elétrons e assim ter boa qualidade e resolução de imagem.

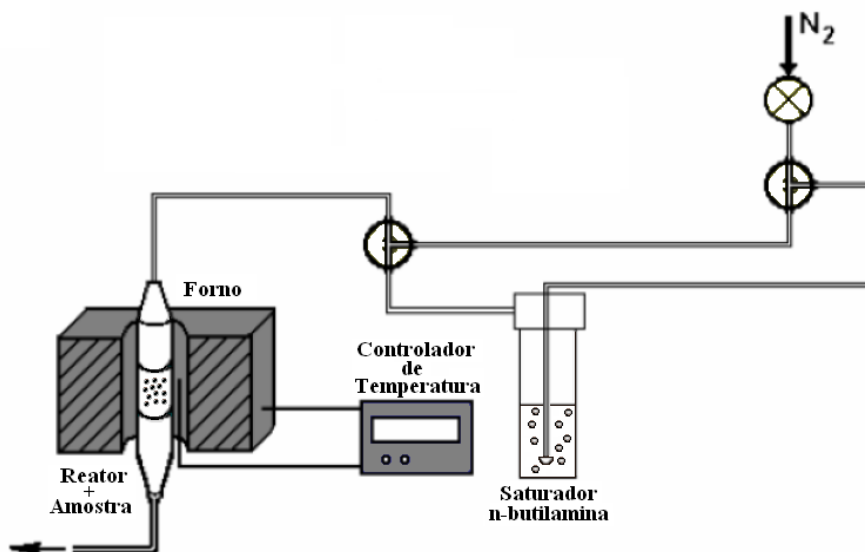
As análises de Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram realizadas na Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN/Mossoró. Os espectros de EDS foram obtidos em um espectrofotômetro OXFORD INSTRUMENTOS modelo INCAX-act acoplado ao MEV, citado anteriormente.

4.4.6 Determinação da acidez

A análise de caracterização dos centros ácidos presentes no suporte SBA-15 e catalisadores: Zr-SBA-15, Nb-SBA-15 SO_4^{2-} /Zr-SBA-15, e SO_4^{2-} /Nb-SBA-15 foi executado pelo método de adsorção de base (*n*-butilamina) seguida de termodesorção, com a finalidade de determinar a quantidade de sítios ácidos ativos do material mesoporoso (FERNANDES Jr. et al., 1999).

O experimento de adsorção química da *n*-butilamina nos sítios ácidos das SBA-15, segue as etapas: inicialmente, cerca de 100 mg da amostra previamente calcinada foi ativada em atmosfera dinâmica de nitrogênio sob fluxo de 100 mL min^{-1} durante 2 horas a 400°C ; após esta ativação, a temperatura é reduzida para 95°C e o fluxo de nitrogênio é desviado para um saturador contendo *n*-butilamina líquida, mantido a temperatura ambiente. A corrente de nitrogênio saturada com vapores de *n*-butilamina flui através do reator contendo à amostra por 40 minutos, de modo a assegurar uma completa saturação de todos os centros ácidos com as moléculas da amina; posteriormente, a amostra saturada com amina é purgada com nitrogênio na mesma temperatura de saturação por 1 hora, para remover as moléculas da base fisicamente adsorvidas. A representação esquemática do experimento pode ser observada na Figura 9.

Figura 9 – Diagrama esquemático do sistema de adsorção de *n*-butilamina.



Fonte: Autoria própria.

A termodessorção das amostras saturadas com *n*-butilamina quimissorvida foi realizada em termobalança Metler Toledo TGA/SDTA, modelo 851e, submetida a um aquecimento da temperatura ambiente até 900 °C e rampa de 10 °C min⁻¹ sob atmosfera dinâmica de Hélio com fluxo de 25 mL min⁻¹, para dessorver as moléculas de *n*-butilamina retidas nos sítios ácidos do material.

A partir das curvas termogravimétricas de dessorção da *n*-butilamina foi possível determinar a Acidez Total (A_{Total}). Esta é calculada através do somatório dos sítios ácidos ($N_{Sítios}$) quimissorvidos pela *n*-butilamina em mmol g⁻¹. O número de sítios ácidos adsorvidos (mol g⁻¹) foi determinado através da massa de *n*-butilamina (g) termodessorvida em cada evento, dividido pelo produto da massa molecular da base ($MM_{n-butilamina} = 73,14 \text{ g mol}^{-1}$) vezes a massa do catalisador livre de *n*-butilamina (g), conforme a Equação 4,

$$A_{Total} = \sum N_{Sítios} = \frac{m_{n-butilamina}}{(MM_{n-butilamina} \cdot m_{catalisador})} \quad (\text{Equação 4})$$

4.5 ENSAIOS CATALÍTICOS PARA A REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLÉICO

O ácido oleico utilizado foi o da marca Synth com grau de pureza P.A. A ação catalítica das amostras SBA-15, Zr-SBA-15, Nb-SBA-15, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$ e $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb-SBA-15}$ calcinadas foi avaliada na reação de esterificação metílica do ácido oleico. Tal processo foi realizado em um sistema de refluxo aberto (um balão de fundo chato de 500 mL, conectado a um condensador), como apresentado na Figura 10. A mistura reacional foi adicionada ao balão sob aquecimento e agitação constante.

Figura 10 – Sistema utilizado na reação de esterificação.



Fonte: Autoria própria.

Os ensaios foram realizados fixando os seguintes parâmetros: porcentagem de catalisador em relação à massa do ácido oleico de 5% (m/m); razão molar de metanol:ácido oleico de 20:1; tempo de reação de 8h e temperatura de refluxo de 65°C. O sistema de refluxo para esterificação foi baseado nos estudos (RAMALINGA et al., 2002; PARK et al., 2010b; JIANG et al., 2013).

Ao termino da reação, a mistura foi resfriada e separada por filtração para remoção do catalisador. Em seguida o filtrado foi transferido para um funil de decantação, onde ficou em repouso por 24 horas. Foi observada a formação de duas fases, sendo a superior formada pelos ésteres metílicos impuros, e a fase inferior formada pela fase aquosa impura, como mostra a Figura 11.

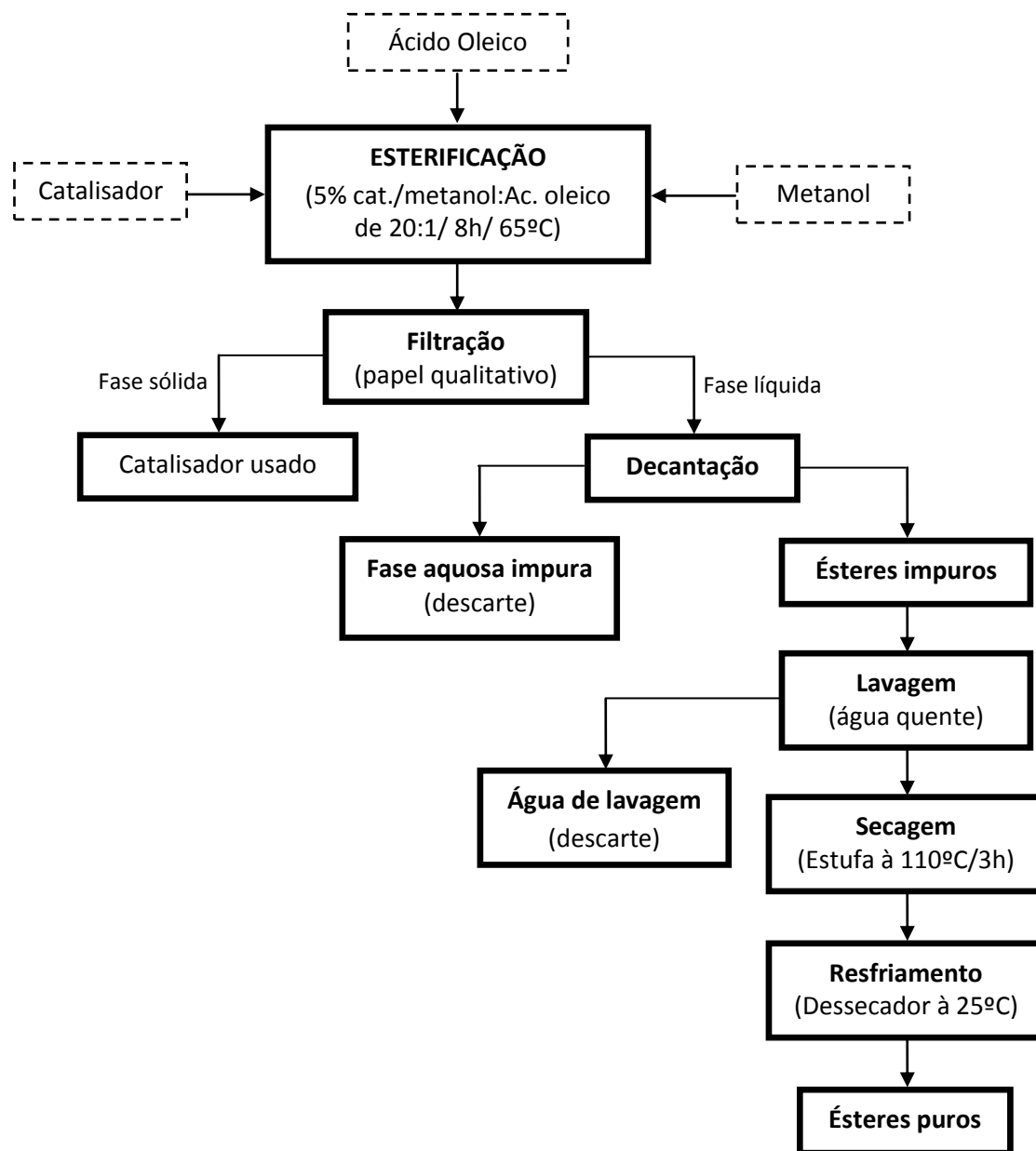
Figura 11 – Separação da fase aquosa e dos ésteres metílicos.



Fonte: Autoria própria.

Para a remoção das impurezas, os ésteres metílicos foram separados da fase aquosa por decantação desta e em seguida foram submetidos a um tratamento por lavagem com água morna, sendo controlada o pH da água residual da lavagem. O final da lavagem foi indicado quando a água residual apresentou pH 7 (ponto de viragem) na presença da fenolftaleína como indicador, onde a solução passou de vermelha para incolor. A umidade residual presente nos ésteres metílicos após a lavagem foi eliminada por aquecimento a 110°C em estufa por 3h e resfriamento em dessecador até atingir a temperatura ambiente (~25°C). Os biodieseis assim obtidos foram estocados em vidros previamente limpos e secos até a hora de serem utilizados nas análises experimentais. A Figura 12 ilustra o fluxograma geral da obtenção dos ésteres metílicos pela esterificação do ácido oleico utilizando os catalisadores sintetizados.

Figura 12 – Fluxograma geral da esterificação do ácido oleico utilizando os catalisadores obtidos.



Fonte: Autoria própria.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO E DO BIODIESEL

O ácido oleico e o biodiesel obtidos foram caracterizados através de ensaios físico-químicos conforme as normas internacionais da *American Society for Testing and Materials* (ASTM) contida na resolução nº 45/2014 da ANP. As propriedades físico-químicas utilizadas foram: massa específica; viscosidade cinemática; índice de acidez; índice de iodo, ácidos graxos livres; água e sedimentos; teor de umidade; ponto de fulgor; ponto combustão; cinzas sulfatadas. Foram ainda realizadas análises de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e termogravimétricas (TG/DTG).

4.6.1 Propriedades físico-químicas

4.6.1.1 Massa Específica a 20°C

A massa específica é uma propriedade do combustível que afeta diretamente as características de desempenho do motor. Muitas características de desempenho, tais como o número de cetano e de valor de aquecimento, estão relacionadas com a densidade (TAT e GERPEN, 2000). A massa específica e viscosidade dos combustíveis afeta o início da injeção, a pressão de injeção, e as características de pulverização de combustível, de modo que elas influenciam o desempenho do motor de combustão e emissões de escape (ALPTEKIN e CANAKCI, 2008).

A massa específica das amostras de ácido oleico e biodiesel foi determinada segundo a norma ASTM D 4052 realizada em um densímetro digital de bancada da Anton Paar, modelo DMA 4500 M. O equipamento foi calibrado com água pura a 4°C. A amostra foi injetada na célula do densímetro até o preenchimento total da mesma, a leitura para determinação da massa específica foi realizada diretamente no visor do equipamento a 20°C.

4.6.1.2 Viscosidade Cinemática a 40°C

Viscosidade cinemática e massa específica são os parâmetros exigidos para biodiesel e diesel, por ser fundamental para as propriedades do combustível. Em um motor diesel, o combustível é borrifado no ar comprimido, e atomizada em pequenas gotas perto da saída do bocal (ALPTEKIN e CANAKCI, 2008). Uma das razões mais importantes dos óleos vegetais não serem utilizados em motores diesel é a sua alta viscosidade, por isso é necessário sua transesterificação.

A viscosidade cinemática de todas as amostras de ácido oleico e biodiesel, a 40°C foi determinada em um viscosímetro saybolt QUIMIS, modelo 02885R24, de acordo com a norma ASTM D 445. Repetiu-se a medida do tempo de escoamento de 100 mL da amostra três vezes no furo universal. O cálculo da viscosidade cinemática foi realizado conforme a equação 5 a e b:

$$V = k_1 \times t \quad \text{(equação 5a)} \quad \text{Para o ácido oleico}$$

$$V = k_2 \times t \quad \text{(equação 5b)} \quad \text{Para o biodiesel}$$

Sabendo que,

V = Viscosidade cinemática (mm²/s²);

k₁ = Constante do tubo capilar para o ácido oleico – 0,03892 mm²/s²;

k₂ = Constante do tubo capilar para o biodiesel – 0,01572 mm²/s²;

t = tempo gasto para o líquido fluir no viscosímetro (s).

4.6.1.3 Índice de Acidez

O método utilizado para determinação do índice de acidez foi realizado de acordo com a NBR 14448, utilizando um Titulador Potenciométrico Automático, modelo AT-500N e marca KEM, equipado com um eletrodo de indicador de vidro e um eletrodo de referência ou

eletrodo combinado, a leitura do resultado é realizada ao final do ponto de equivalência. Inicialmente, pesou-se 20 g da amostra em uma balança analítica, marca Mettler Toledo, com precisão 0,0001g, com auxílio de um béquer e adicionou-se 125 mL de solução solvente, composta por 5 mL de água destilada, 495 mL de isopropanol e 500 mL de tolueno. A solução solvente foi anteriormente titulada com solução alcoólica de hidróxido de potássio 0,1N sendo o valor obtido, em mL, correspondente ao branco. A solução de hidróxido de potássio foi padronizada por uma solução alcoólica de ácido clorídrico e assim determinada a real concentração da solução titulante (GONDIM, 2009).

O cálculo do índice de acidez foi realizado pela equação 6:

$$IA = \frac{(V_A - V_B) \times C_t \times 5,61}{m} \quad (\text{equação 6})$$

Onde: IA = índice de acidez; VA = volume (mL) da solução alcoólica de KOH a 0,1N gasto na titulação da amostra; VB = volume (mL) da solução alcoólica de KOH gasto na titulação da solução solvente (branco); Ct = concentração (N) da solução de KOH obtida na padronização, m = massa (g) da amostra e 5,61 é o fator de correção. O resultado obtido foi expresso em mg KOH/g (amostra).

4.6.1.4 Índice de Iodo

O índice de iodo das amostras de ácido oleico e do biodiesel sintetizado com o catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$ foram determinados seguindo as especificações da EN 14111, utilizando o método de titulação potenciométrica. Então, pesou-se 1g de amostra, colocou-se em um frasco de 500 mL e solubilizou-se usando 20 mL de uma mistura de ciclohexano/ácido acético glacial (1:1). Adicionou-se 25 mL do reagente de Wijs, deixou-se no escuro durante 1h. Após, adicionou-se 20 mL de uma solução de iodeto de potássio e 150 mL de água. Titulou-se a solução padrão de tiosulfato de sódio até que a cor amarela do iodo desaparecesse aos poucos. Adicionou-se gotas de solução de amido, e continuou-se a titulação

até que a cor azul desaparecesse totalmente. O teste em branco foi realizado simultaneamente e as amostras foram testadas em triplicata. O índice de iodo foi determinado a partir da equação abaixo,

$$I_I = \frac{(V_A - V_B) \times C_t \times 12,69}{m} \quad (\text{equação 7})$$

Onde: II = índice de iodo; VA = volume (mL) da solução tiosulfato de sódio gasto na titulação da amostra; VB = volume (mL) da solução tiosulfato de sódio gasto na titulação da solução solvente (branco); Ct = concentração (N) da solução de tiosulfato de sódio obtida na padronização, m = massa (g) da amostra e 12,69 é o fator de correção. O resultado obtido foi expresso em g de iodo/100g da amostra.

4.6.1.5 Ácidos Graxos Livres

Essa análise determina a quantidade de ácido oleico que não reagiu após a esterificação.

A determinação dos ácidos graxos livres em óleo foi realizada de acordo com o método AOCS Ca 5a-406. Pesou-se 5 g da amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 50 mL de álcool etílico a 95%, previamente neutralizado com solução aquosa padrão de NaOH, aproximadamente 0,1M. Em seguida, aqueceu-se a solução sobre uma placa térmica até iniciar a ebulição. Utilizando 0,5 mL de solução etanólica de fenolftaleína a 1%, como indicador e titulou-se a quente com solução aquosa de NaOH, aproximadamente 0,1 N, até coloração rósea persistente por 15 segundos.

O cálculo do teor de ácidos graxos livres baseou-se na equação 8:

$$AGL(\%) = \frac{V \times f \times 28,02}{m} \quad (\text{equação 8})$$

Onde: AGL = teor de ácidos graxos livres; V = volume (mL) da solução de hidróxido de sódio a 0,1 M; f = fator da solução de hidróxido de sódio, m = massa (g) da amostra e 28,02 é o fator de correção.

4.6.1.6 Água e sedimentos

Para a determinação do teor de água e sedimentos foi usada à norma ASTM D 2709, que determina que uma amostra de 0,1 L do combustível seja centrifugada com rotação de $2,2 \times 10^3$ RPM por um tempo médio de $6,0 \times 10^2$ s em um tubo próprio calibrado para a realização das medidas. Para esse ensaio utilizou-se uma centrífuga Centribio, 3X63. Depois da centrifugação o volume de água e sedimentos foi lido diretamente no tubo e registrados como a porcentagem volumétrica da água e sedimentos da amostra. Três medidas individuais foram realizadas e o resultado foi tomado como a média aritmética delas.

4.6.1.7 Teor de umidade

Para realização do ensaio, pesou-se 5 g da amostra em um cadinho, previamente aquecido por 1 hora em estufa a 105°C, resfriado em dessecador e pesado. Em seguida, a amostra foi aquecida a 105°C por 1 hora, resfriada no dessecador até temperatura ambiente e novamente pesada. Este processo é repetido até se obter um peso quase constante.

O percentual é calculado pela equação 9:

$$\text{Umidade} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (\text{equação 9})$$

Onde: m_1 é peso (g) inicial da amostra; m_2 é peso (g) final da amostra após os aquecimentos/resfriamentos.

4.6.1.8 Ponto de fulgor e combustão

Os pontos de fulgor e de combustão foram determinados num aparelho de medir ponto de fulgor tipo vaso pensky-martens fechado, marca Quimis, modelo 292A2 seguindo as recomendações da norma ASTM D 93. Para as medições é colocado na cuba cerca de 70 mL da substância a ser analisada, depois inicia-se o aquecimento e abre-se o registro de gás para acender a chama, esta deve ser controlada para ter aproximadamente 3 cm de comprimento. A amostra é aquecida via resistência elétrica, sendo a temperatura medida por um termômetro diretamente imerso na amostra. Faz-se a leitura do ponto de fulgor no termômetro, no momento em que há o primeiro lampejo de chama saindo combustível. A seguir prossegue-se o aquecimento e faz-se a leitura do ponto de combustão no momento em que esse lampejo se espalha para toda a amostra e mantém a chama acesa.

4.6.1.9 Cinzas Sulfatadas

No procedimento experimental tarou-se os cadinhos de porcelana via aquecimento em mufla durante duas horas a $850 \pm 10^{\circ}\text{C}$, e em seguida foi realizado resfriamento acondicionado em dessecador e pesagem em balança analítica. Nos cadinhos tarados queimou-se 15 g da amostra aquecendo inicialmente esta massa até a temperatura de ignição da combustão em um medidor de temperatura de combustão. Após a queima o cadinho foi levado à mufla e submetido à temperatura de $800 \pm 10^{\circ}\text{C}$ durante duas horas, após este período foram resfriados em dessecador. Em seguida adicionou-se uma solução aquosa de ácido sulfúrico (1:1). Em seguida foram aquecidos a $800 \pm 10^{\circ}\text{C}$ por duas horas, resfriados em dessecador e pesados em balança analítica, processo repetido até a obtenção de peso constante.

Todas as medidas foram feitas em triplicata, sendo o resultado obtido com a média das três medidas e o cálculo do percentual foi realizado usando-se a equação 10, que relaciona a massa da amostra com a massa do resíduo da combustão segundo a norma ASTM D-874.

$$\%CS = \frac{m_R \times 100}{M_A}$$

(equação 10)

onde: %CS: Percentual de cinzas sulfatadas

m_R : massa do resíduo (g)

M_A : massa da amostra (g)

4.6.2 Rendimento

O cálculo do rendimento da reação de esterificação baseou-se na equação 11:

$$r = \frac{m_1}{m_2} \times 100\%$$

(equação 11)

Onde: m_1 = massa do biodiesel obtido pela reação de esterificação (g); m_2 = massa usada do ácido oleico (g).

4.6.3 Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Com o objetivo de verificar as variações nas intensidades das bandas de absorbância características de ésteres e de ácidos graxos na região do infravermelho, o ácido oleico e biodiesel sintetizado com 5% (em massa) $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$ obtido na esterificação, foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier. Os espectros na região do infravermelho foram obtidos no modo transmitância no intervalo de 4000 a 700 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e auxílio de uma janela de KBr, em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier da Bomem, modelo MB102.

4.6.4 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

As análises termogravimétricas (TG/DTG) foram realizadas com o objetivo de observar a diferença da estabilidade térmica nos processos de volatilização/decomposição do ácido oleico e do oleato de metila. Além disso, essa técnica permite verificar a eficácia da reação, ou seja, determinar quantitativamente o teor de ésteres totais (conversão).

As análises das amostras de ácido oleico e do biodiesel sintetizado com 5% wt $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$ foram realizadas usando uma termobalança Mettler Toledo TGA/SDTA, modelo 851e, como mostrado na Figura 9. As curvas termogravimétricas foram obtidas aquecendo cada uma das amostras, contidas em um cadinho de porcelana, da temperatura ambiente até 600°C, com uma razão de aquecimento de 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de hélio (25 mL/min).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

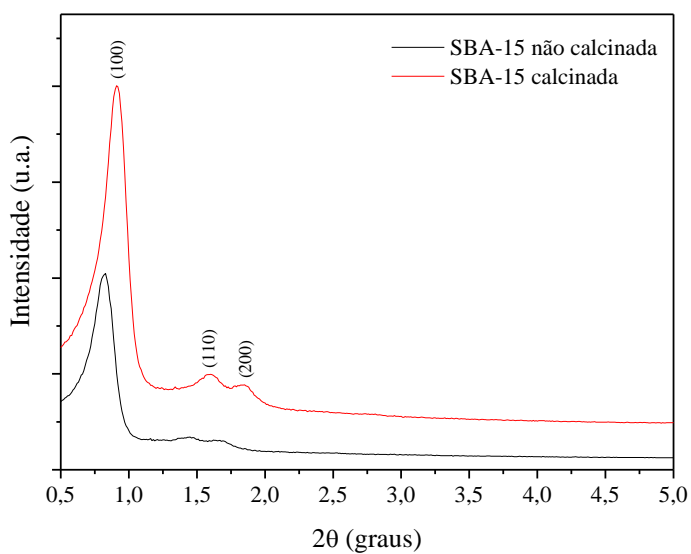
Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos com o estudo realizado do suporte SBA-15 e dos catalisadores heterogêneos mesoporosos sintetizados: Zr-SBA-15, SO_4^{2-} /Zr-SBA-15, Nb-SBA-15 e SO_4^{2-} /Nb-SBA-15.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

5.1.1 Difração de Raios-X

A Figura 13 mostra os padrões de DRX das amostras de SBA-15 calcinada e não calcinada.

Figura 13 – DRX em baixo ângulo das amostras de SBA-15 calcinada e não calcinada.



Fonte: Autoria própria.

A amostra de SBA-15 calcinada exibe um elevado grau de ordenação de sílica mesoporosa, os três picos bem definidos em 0.9° , 1.6° e 1.8° são correspondentes aos planos cujos índices de Miller são (100), (110) e (200), respectivamente, característicos de estrutura mesoporosa tridimensional com simetria $P6mm$, como a presente em materiais do tipo SBA-15 (ZHAO et al., 1998a,b). A SBA-15 não calcinada mostra menor intensidade do pico d_{100} próximo a 0.9° e os picos d_{110} e d_{200} quase não apareceram, o que indica perda do arranjo ordenado hexagonal. Isso está relacionado ao bloqueio e desordem dos poros com a presença do direcionador orgânico P123 na estrutura, que após a calcinação e, consequentemente, remoção do copolímero, a desobstrução dos poros proporciona um aumento na intensidade nos picos d_{100} , d_{110} e d_{200} como mostrado no DRX da SBA-15 calcinada.

Outros trabalhos relatam que após a calcinação houve um aumento na intensidade dos picos d_{110} e d_{200} , resultados explicados em razão da reestruturação da estrutura inorgânica ocorrida durante a condensação da sílica (ZHOLOBENKO et al., 2003; LEE et al., 2010).

Pode ser visto um pico acentuado em aproximadamente 0.9° típico de materiais mesoporosos ordenados. As paredes do SBA-15 não são cristalinas, mas amorfas, ou seja, não existe uma ordenação atômica de longo-alcance entre os tetraedros de Si-O. E as linhas de difração que aparecem nos ângulos muito baixos se devem apenas à ordenação hexagonal dos mesoporos (e não a uma ordenação atômica de longo-alcance (cristalina) dentro das paredes da SBA-15), organizados de tal maneira que a organização dos mesoporos ligados por microporos podem se ordenar de forma hexagonal.

Os valores dos ângulos 2θ com suas respectivas distâncias interplanares ($d_{(hkl)}$) no plano (hkl) e o parâmetro mesoporoso a_0 para o plano (100) do suporte SBA-15, estão apresentadas na Tabela 4.

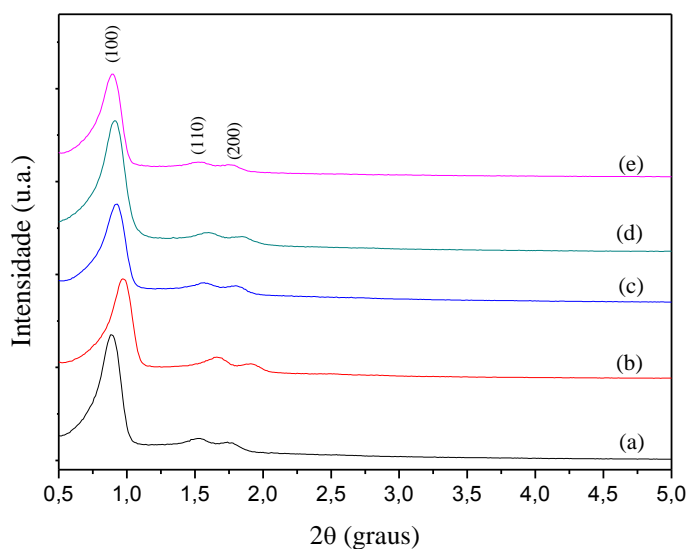
Tabela 4 – Valores dos ângulos 2θ e suas respectivas distâncias interplanares para o suporte SBA-15 calcinada.

Amostras	2θ	Hkl	$d_{(hkl)}(\text{\AA})$	$a_0(\text{nm})$
	0,88	100	100,38	11,59
SBA-15	1,52	110	58,12	-
	1,77	200	49,92	-

Fonte: Autoria própria.

O valor do parâmetro de célula unitária (a_0) representa a soma da espessura da parede de sílica (wt) com o diâmetro de poro (dp). Os dados das análises de DRX e adsorção de N_2 foram utilizados para observar as características estruturais do material mesoporoso do tipo SBA-15. O a_0 apresenta um valor relativamente grande, 11,59 nm, referente à distância interplanar d_{100} .

A Figura 14 mostra os difratogramas em baixo ângulo das amostras dos catalisadores após a impregnação dos óxidos metálicos de zircônio e nióbio no suporte e do processo de sulfatação desses catalisadores suportados em SBA-15.

Figura 14 – DRX em baixo ângulo do suporte (a) SBA-15 e dos catalisadores: (b) Zr-SBA-15; (c) Nb-SBA-15; (d) $SO_4^{2-}/Zr-SBA-15$; (e) $SO_4^{2-}/Nb-SBA-15$.

Fonte: Autoria própria.

Pode-se observar que mesmo após a incorporação de Zr e Nb no SBA-15 e sua sulfatação, os três picos principais de difração característicos desse material mesoporoso, cujos índices de Miller são (100), (110) e (200) permanecem presentes na estrutura da SBA-15. Isso indica uma alta dispersão, tanto do zircônio, quanto do nióbio no suporte. Além disso, mostra que a incorporação dos metais e o tratamento térmico, não altera, significativamente, a estrutura mesoporosa, a qual conserva o alto grau de ordenação hexagonal dos mesoporos, demonstrando alta estabilidade térmica da SBA-15, sugerindo que o material obtido é de boa estabilidade térmica. Importante salientar que a incorporação de óxidos metálicos nos poros do material pode promover a perda ou a diminuição da ordenação, no entanto a impregnação não deve afetar as paredes de sílicas que são amorfas.

Com o processo de sulfatação, o grau de ordenação que pode ser apurado a partir da intensidade das difrações d_{110} e d_{200} (Figura 14d e 14e), indica uma diminuição no ordenamento estrutural das amostras $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$ e $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb-SBA-15}$. Entretanto, esse processo não destruiu ou afetou significativamente a estrutura hexagonal mesoporosa, comprovando a alta estabilidade térmica da SBA-15, frente aos processos de impregnação e sulfatação.

A Tabela 5 exhibe os valores dos ângulos (2θ) dos picos dos difratogramas, suas respectivas distâncias interplanares no plano (hkl) (d_{hkl}) e o parâmetro unitário da rede hexagonal do material mesoporoso a_0 para o plano (100) para os catalisadores: Zr-SBA-15, Nb-SBA-15, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$ e $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb-SBA-15}$.

Tabela 5 – Valores dos ângulos 2θ e suas respectivas distâncias interplanares para os catalisadores: SBA-15, Zr-SBA-15, Nb-SBA-15, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$ e $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb-SBA-15}$.

Amostras	2θ	Hkl	$d_{(hkl)}(\text{\AA})$	$a_0(\text{nm})$
SBA-15*	0,88	100	100,38	11,59
	1,52	110	58,12	-
	1,77	200	49,92	-
Zr-SBA-15	0,97	100	91,07	10,52
	1,66	110	53,22	
	1,91	200	46,26	
Nb-SBA-15	0,93	100	94,99	10,97
	1,57	110	56,27	
	1,80	200	49,08	
$\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$	0,91	100	97,08	11,21
	1,60	110	55,22	
	1,85	200	47,76	
$\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb-SBA-15}$	0,90	100	98,16	11,33
	1,55	110	57,00	
	1,77	200	49,92	

* Dados repetidos da tabela 4 para facilitar a comparação com os outros catalisadores.

Fonte: Autoria própria.

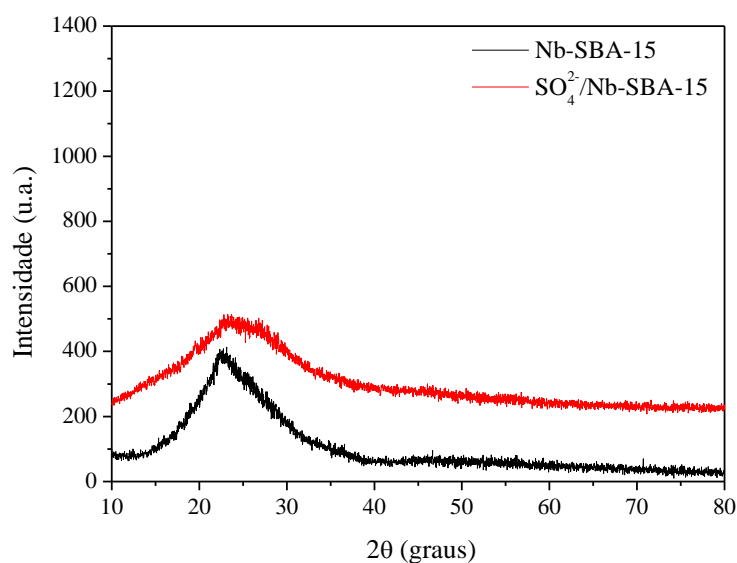
Observando os dados dos catalisadores modificados da Tabela 5, pode-se notar que houve um crescente deslocamento de d_{100} , para menores valores de 2θ , principalmente, para as amostras sulfatadas, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$ e $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb-SBA-15}$. Paralelamente ao deslocamento, verificou-se um aumento da estrutura hexagonal do suporte com a impregnação dos metais (Zr e Nb) no suporte, e após o processo de sulfatação, que pode ser verificado através do aumento de a_0 e d_{100} . Esse aumento observado está relacionado à

interação dos óxidos metálicos com o suporte, Zr-O-Si e Nb-O-Si nas paredes internas dos poros, provocando aumento na distância das ligações, devido esses metais possuírem raios atômicos maiores, consequentemente, aumentando o comprimento da ligação, quando comparado ao SBA-15, que apresenta apenas ligações Si-O-Si. Após a sulfatação, ocorre à formação de interações do Zr com SO_4^{2-} , provocando aumento do comprimento das ligações, consequentemente, o aumento dos parâmetros a_0 e d_{100} , sugerindo o aumento da estrutura mesoporosa após o processo de sulfatação.

Analisando os dados do suporte SBA-15 da Tabela 4 e comparando com os dos catalisadores da Tabela 5, pode-se notar que em todos os casos, houve um deslocamento de d_{100} , para maiores valores de 2θ , principalmente, para as amostras de Zr-SBA-15 e Nb-SBA-15. Paralelamente ao deslocamento, verificou-se uma contração da estrutura hexagonal do suporte com a presença dos metais (Zr e Nb) presente no suporte, que pode ser verificado através da redução de d_{100} e os menores valores de a_0 dos catalisadores Zr-SBA-15 e Nb-SBA-15. Essa contração observada está relacionada a um maior grau de condensação dos silicatos após a incorporação de nanopartículas de ZrO_2 e Nb_2O_5 na parede interna dos poros, devido a possível interação M-O-Si (M=Zr;Nb).

A Figura 15 apresenta os difratogramas em alto ângulo para as amostras Nb-SBA-15 e SO_4^{2-} /Nb-SBA-15.

Figura 15 – Padrão de DRX em alto ângulo da amostra dos catalisadores Nb-SBA-15 e SO_4^{2-} /Nb-SBA-15.

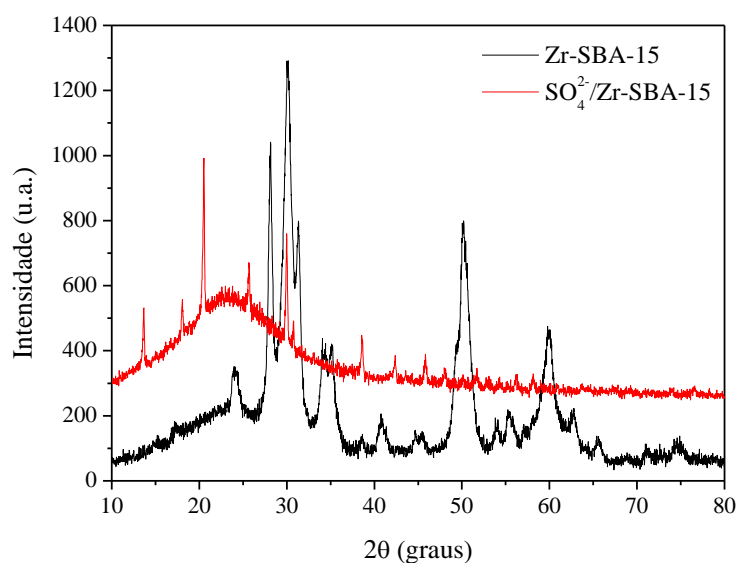


Fonte: Autoria própria.

O difratograma mostra que após a impregnação do Nb na SBA-15 e do processo de sulfatação não foi observado formação de fases hexagonais e monoclinica do Nb_2O_5 , e sim, ampla faixa típica de sólidos amorfos associados à estrutura da sílica mesoporosa, que pode estar relacionada com o tipo de interação existente entre a fonte de nióbio (oxalato de nióbio) e a estrutura do SBA-15. Essas estruturas foram confirmadas pelo MEV (ver figura 26b e 27b). Além disso, a ausência de picos característicos de fase cristalina do metal indica que o metal é altamente disperso no interior dos canais hexagonais de SBA-15 (LIU et al., 2004).

A Figura 16 apresenta os difratogramas em alto ângulo para as amostras Zr-SBA-15 e $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$.

Figura 16 – Padrão de DRX em alto ângulo da amostra dos catalisadores Zr-SBA-15 e $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$.



Fonte: Autoria própria.

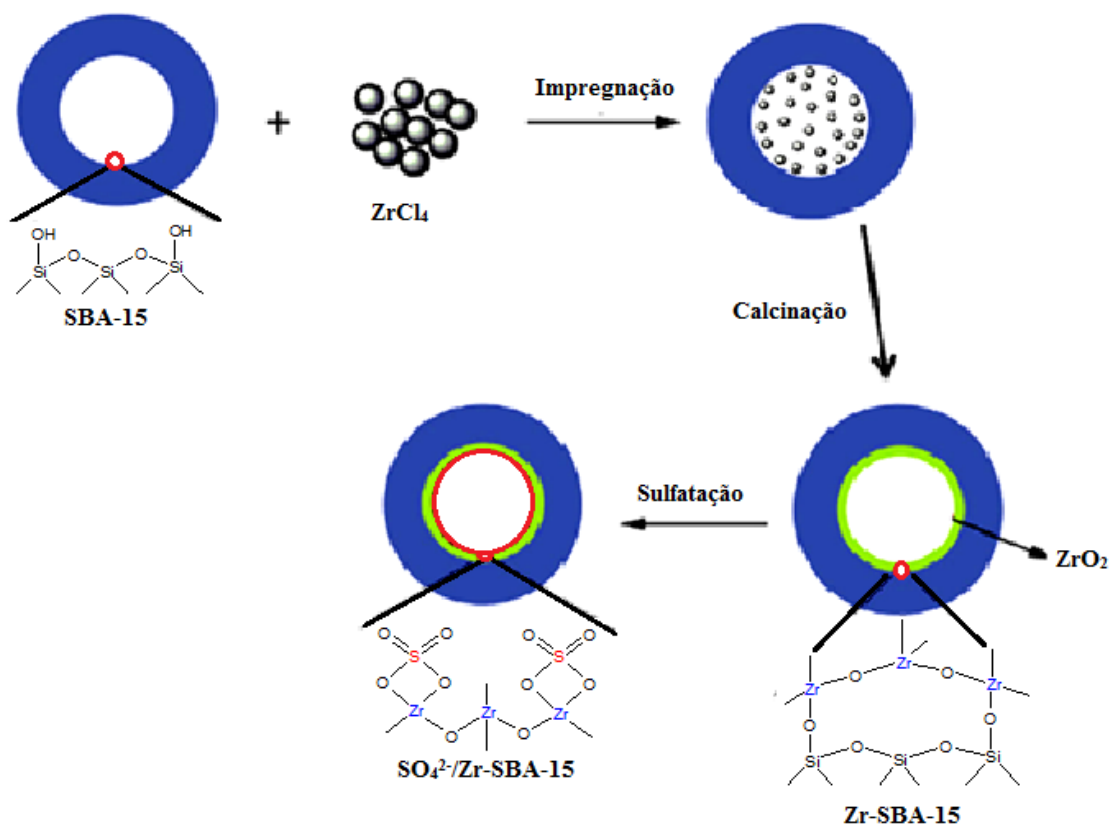
O difratograma para Zr-SBA-15 exibe picos distintos em $2\theta = 30.0^\circ$, 34.4° , 50.3° e 60.0° correspondente a fase tetragonal do ZrO_2 , e outros em $2\theta = 28.2^\circ$, 31.5° e 33.9° é devido a formação da fase monoclinica. Esses resultados estão de acordo com o de outros autores (SUN et al., 2005; JUAN et al., 2007d; JIMÉNEZ-MORALES et al., 2010) que observaram a formação de uma mistura, ou seja, de zircônia tetragonal e monoclinica. Os picos de difração

são mais intensos e estreitos, indicando alta cristalinidade desse catalisador e uma forte interação do suporte SBA-15 sobre a modificação da fase de dióxido de zircônio monoclinico termodinamicamente mais estável para a fase tetragonal metastável (PATEL et al., 2013). Além disso, o grande número de picos na amostra sugere a formação de estruturas de transição (fases secundárias), representadas pelos demais ângulos não mencionados.

No DRX da amostra de $\text{SO}_4^{2-}\text{Zr/SBA-15}$ pode-se observar que ocorrem modificações nos difratogramas com o aparecimento de picos distintos e com menores intensidades em $2\theta = 13.5^\circ$, 18.2° , 20.5° e 25.6° (com exceção do pico em 30.0° , que indica a permanência da fase tetragonal), atribuídos as difrações características da estrutura formada pela interação dos íons sulfato (SO_4^{2-}) com o ZrO_2 (JUAN et al, 2007a; YANG et al., 2014). Além disso, sugere o aparecimento de fases distintas da tetragonal e da monoclinica do ZrO_2 , e um material menos cristalino que o Zr-SBA-15, atribuindo a uma mistura da fase cristalina e da fase amorfa ocasionado pela inserção do íons SO_4^{2-} .

A possibilidade de reação entre o dióxido de zircônio (ZrO_2) e grupos hidroxila, presentes no grupos silâneos (Si-OH) da SBA-15 e no processo de sulfatação com H_2SO_4 , gerando espécies ativas pela formação da ligação entre o metal de transição e o oxigênio, que servem como sítios ativos para esterificação do ácido oleico. A Figura 17 exhibe modelo proposto para impregnação da fonte de zircônio no suporte SBA-15 e posterior sulfatação com a formação dos catalisadores Zr-SBA-15 e $\text{SO}_4^{2-}\text{Zr-SBA-15}$.

Figura 17 – Modelo proposto para impregnação do ZrO_2 na SBA-15 e posterior sulfatação para inserção do íons SO_4^{2-} .



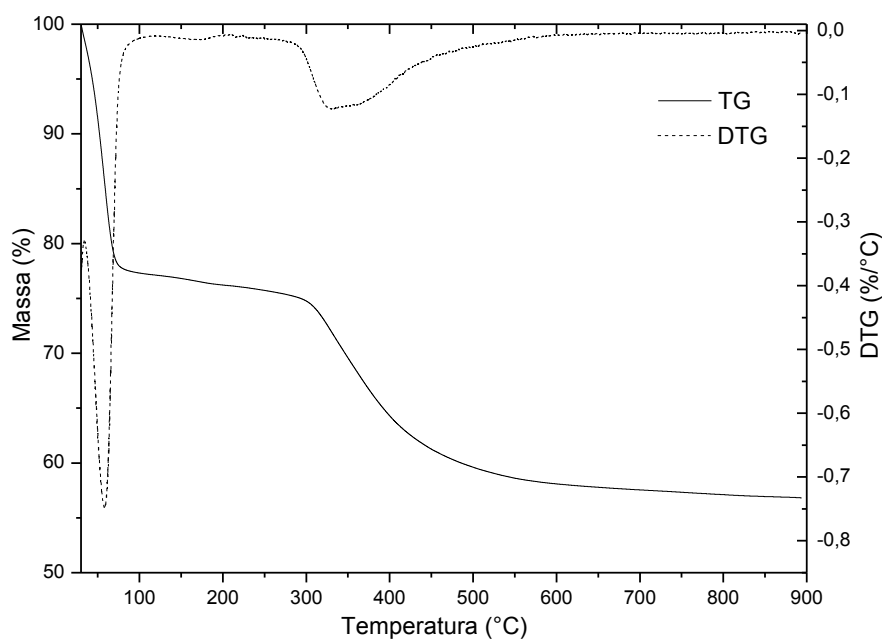
Fonte: Autoria própria.

O precursor de dióxido de zircônio, ZrCl_4 – Cloreto de Zircônio (IV), foi introduzido nos canais de mesoporos de sílica mesoporosa SBA-15 por impregnação e, em seguida, o composto seco foi exposto a calcinação para formação do dióxido de zircônio, sendo que a maioria das moléculas de ZrO_2 reage com os grupos silânicos (Si-OH) para ser ligado na superfície do poro da SBA-15.

5.1.2 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

Na Figura 18 encontram-se as curvas TG e DTG do suporte SBA-15 na forma não calcinada. Na Tabela 6 têm-se as informações quantitativas das perdas de massa identificadas nesta curva.

Figura 18 – Curvas TG/DTG do suporte SBA-15 não calcinada a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 6 – Dados quantitativos das etapas de perda de massa da amostra de suporte SBA-15.

Amostra	Faixa de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)			Perda de massa (%)			Massa residual (%)
	I	II	III e IV	I	II	III e IV	
SBA-15	27-105	105-290	290-596	22,74	2,18	16,96	58,12

Fonte: Autoria própria.

A amostra do suporte SBA-15 não calcinada apresentou três perdas de massa indicada pela curva TG/DTG. A perda de massa inicial foi de 22,74%, localizado na faixa de temperatura de 27 a 105°C referente à umidade do ar adsorvida fisicamente na superfície, a qual pode ser atribuída à umidade que a amostra foi exposta antes da análise. Essa água adsorvida fisicamente advém desse material mesoporoso ser à base de sílica, que é muito higroscópica.

O segundo evento térmico pode ser atribuída à água adsorvida dentro dos micro e mesoporos da SBA-15. Devido essa umidade estar presente nas partes mais interna da estrutura, sua remoção é dificultada, elevando a temperatura na TG.

O terceiro e quarto evento térmico ocorreu na faixa de temperatura entre 290-596°C e teve perda de massa de 16,96%, essa amplo intervalo de temperatura está relacionada à remoção do direcionador orgânico (P123) presente na estrutura mesoporosa até a temperatura próxima a 450°C, e possível desidroxilação nos poros internos da SBA-15, o que dificulta a sua remoção, na faixa mais baixa de temperatura. Como observado na DTG, um ombro próximo a 450°C, isso mostra que esses eventos podem estar ocorrendo simultaneamente.

Araújo et al. (2009) atribuem as perdas de massa na faixa de temperatura compreendida entre 130-450°C à remoção das moléculas direcionadoras. Acima da temperatura de 450°C ocorre perda de massa nesses materiais que indica a liberação de água intersticial, proveniente do processo de condensação dos grupos silâneos. Como os grupos Si-OH são importantes para a fixação dos metais, a eliminação total desse grupamento não é conveniente para o desenvolvimento do trabalho.

Confirmar a ausência de direcionador nos poros do material é um dado importante antes de fazer a impregnação com o complexo catalítico no suporte, pois, a presença do direcionador ou de outras substâncias nos poros pode causar o bloqueio destes, afetando o teor do metal incorporado e, conseqüentemente, interferindo na atividade do catalisador obtido (LEE et al, 2005).

A pequena variação no percentual de perda de massa apresentada no 5º intervalo de temperatura 596-805°C, (aproximadamente 1%) está associada à remoção residual do P123 que não foi removido em temperaturas menores.

Com base nesse conjunto de fatores, foi escolhida a temperatura de 550°C para o tratamento de calcinação dos materiais mesoporosos, levando em consideração que esse material (SBA-15) já foi bastante estudado e a literatura recomenda temperaturas de calcinação em torno de 550°C (LUZ jr, 2010; BHANGE et al., 2011; LIN et al., 2011; CHANG et al., 2012; GALVÃO, 2012; KOEKKOEK et al., 2012; SURESH et al., 2012; WANG et al., 2012). Cabe destacar que a pequena perda de massa vista na TG acima de 550°C é compensada pelo grande tempo que a amostra passa na mufla durante a calcinação, o que não ocorre no experimento de obtenção das curvas de TG.

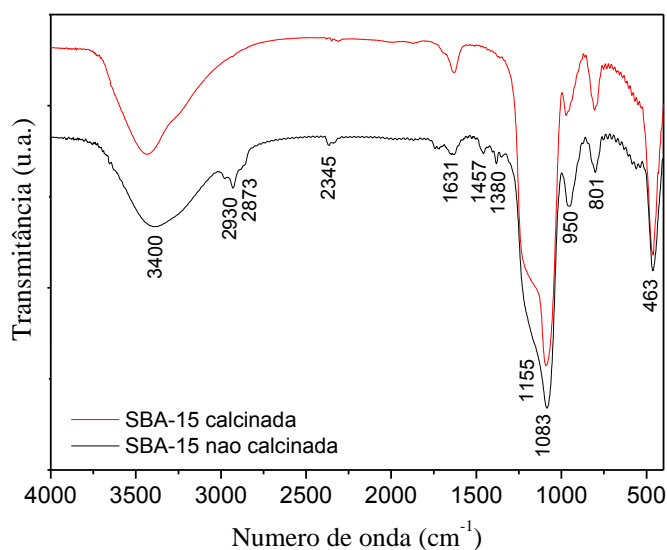
A massa residual obtida de 58,21% está relacionada à sílica mesoporosa e de acordo com os cálculos estequiométricos da síntese desse material, a porcentagem de sílica deveria ser de 68,75% e do direcionador orgânico P123 de 31,25%. O rendimento da síntese com base

nesses dados é de aproximadamente 85%, valor bastante aceitável, já que no processo pode ocorrer perda de parte da fonte de silício (TEOS) durante o processo de lavagem e a reação de síntese pode ser incompleta.

5.1.3 Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises por espectroscopia na região do infravermelho médio (FTIR) com transformada de Fourier foram conduzidas na faixa de $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. A Figura 19 apresenta o espectro de infravermelho do suporte SBA-15 na forma calcinada e não calcinada.

Figura 19 – Espectros FTIR no módulo de transmitância do suporte SBA-15 calcinado e não calcinado.



Fonte: Autoria própria.

Os grupos silanóis são os componentes principais sobre a superfície da SBA-15, e as suas concentrações e tipos dependem fortemente da temperatura de desidroxilação no processo de pré-tratamento. Além disso, estruturas superficiais idênticas e bem definidas serão úteis para a compreensão da estrutura e reatividade dos materiais obtidos a partir dos metais suportados.

Para as amostras, calcinada e não calcinada do suporte SBA-15, foram observadas diversas bandas referentes, tanto às deformações, como aos estiramentos dos grupos funcionais das espécies orgânicas (molécula orgânica do direcionador P123), como também dos grupos funcionais inorgânicos, presentes na estrutura da SBA-15, como mostra a Tabela 7. Em todas as amostras foi observada a presença de uma banda larga com pico de vibração em torno de 3400 cm^{-1} , referente às vibrações de estiramento dos grupos hidroxilas (-OH) internos e externos na estrutura mesoporosa (COUTINHO, 2006; ARAUJO et al., 2009), e também as moléculas de água da hidratação, que interagem com estes grupos hidroxilas por ligações de hidrogênio. A permanência do pico em 3400 cm^{-1} na amostra calcinada do suporte indica que os principais grupos funcionais na superfície da SBA-15 são grupos silanóis isolados após desidroxilação durante o processo de calcinação.

Foram observadas também bandas referentes às vibrações das moléculas orgânicas do direcionador – P123, em 2930 e 2873 cm^{-1} , que está relacionada ao estiramento entre a ligação C-H dos grupos CH_2 . A banda vibracional em 2345 cm^{-1} está relacionada ao estiramento assimétrico da ligação C=O (GERAKINES et al., 1995), presentes nas moléculas de CO_2 removidas após o processo de calcinação. Em 1457 cm^{-1} tem-se as bandas referentes às deformações da ligação $\text{-(CH}_2\text{)}_n$ de cadeia e em 1380 cm^{-1} para às deformações da ligação C-O-C do direcionador P123. A banda de vibração com pico em 1630 cm^{-1} pode ser atribuída à água de hidratação interagindo com a superfície do suporte (HO e CHO, 1995; WANG et al., 2006).

Após a etapa de calcinação, as bandas referentes aos grupos funcionais orgânicos do direcionador P123 desapareceram. Além disso, não foi observado deslocamento da frequência de 1083 cm^{-1} para valores em torno de 1155 cm^{-1} referente à sílica amorfa. Este fato indica que a etapa de calcinação não foi acompanhada pelo colapso da estrutura gerando espécies de sílica amorfa (CHEN et al., 1999), comprovando que o processo de calcinação do material mesoporoso SBA-15, partindo de condições bem definidas de tempo e temperatura foi satisfatório, pelo fato de que houve total remoção das espécies direcionadoras P123 com preservação estrutural.

As bandas típicas referentes aos estiramentos assimétricos da ligação Si-O-Si , podem ser visualizadas em $1155\text{-}1083\text{ cm}^{-1}$ e 801 cm^{-1} , devidas a estiramentos simétricos das ligações Si-O-Si e em 463 cm^{-1} atribuído a deformações da ligação Si-O-Si , muito comuns em silicatos. O pico em 950 cm^{-1} pode ser atribuído a vibrações Si-OH gerado pela presença

de sítios defeituosos na estrutura (VINU et al., 2005; ARAUJO et al., 2009; BRAHMKHATRI e PATEL, 2011). Através das análises de DRX e adsorção de nitrogênio apresentadas nas subseções 5.1.1 e 5.1.4, pode-se retificar a qualidade da estrutura mesoporosa obtida de forma mais detalhada.

Tabela 7 – Dados relativos às frequências vibracionais observadas e as respectivas atribuições feitas para o SBA-15.

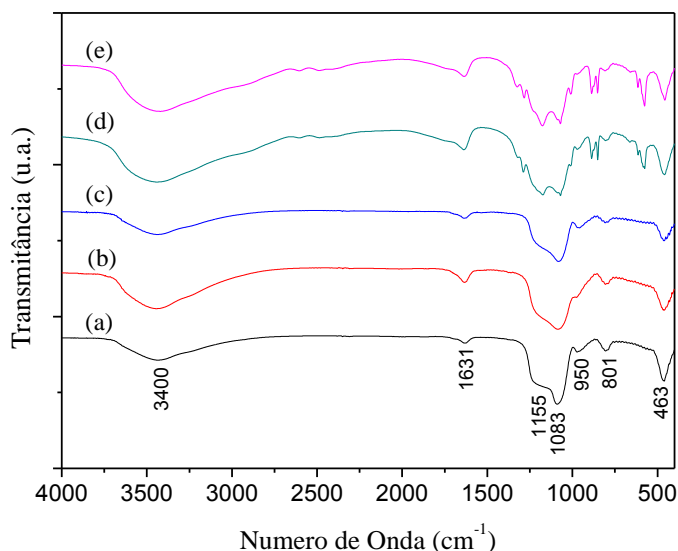
Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
3400	Estiramento dos grupos hidroxilas internos e externos na estrutura mesoporosa, e as moléculas de água de hidratação
2930 – 2873*	Estiramentos das ligações C–H dos grupos CH ₂ do direcionador P123
2345*	Estiramento assimétrico da ligação C=O
1631	Água interagindo com a superfície do suporte
1457*	Deformações da ligação –(CH ₂) _n de cadeia
1380*	Deformações das ligação C–O–C
1155-1083	Estiramentos simétricos das ligações Si–O–Si
950	Deformações da ligação Si–O–Si
801	Estiramentos simétricos das ligações Si–O–Si
463	Deformações da ligação Si–O–Si

* Atribuído somente para as amostras não calcinadas.

Fonte: Autoria própria.

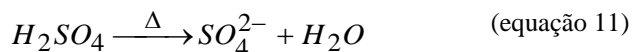
Na Figura 20 mostram-se os espectros de infravermelho na região de 4000 a 400 cm⁻¹ das amostras dos catalisadores: Zr-SBA-15, Nb-SBA-15, SO₄²⁻/Zr-SBA-15 e SO₄²⁻/Nb-SBA-15 calcinadas.

Figura 20 – Espectros de transmitância de FTIR das amostras calcinadas (a) SBA-15, (b) Zr-SBA-15, (c) Nb-SBA-15, (d) SO_4^{2-} /Zr-SBA-15 e (e) SO_4^{2-} /Nb-SBA-15.



Fonte: Autoria própria.

Através dos espectros de infravermelho das amostras sulfatadas, SO_4^{2-} /Zr-SBA-15 e SO_4^{2-} /Nb-SBA-15, nota-se que em 3400 cm^{-1} tem-se o estiramento vibracional de O–H dos grupos Si–OH, sendo que o aumento na intensidade com relação aos outros materiais pode estar relacionado à presença de água decorrente do processo de sulfatação (equação 11), já que a evaporação do ácido sulfúrico (H_2SO_4) durante o procedimento contribui para aumento da quantidade de água nos materiais sulfatados.



O pico em 950 cm^{-1} atribuído a vibrações Si–OH gerado pela presença de sítios defeituosos na estrutura, os quais diminuem com a incorporação do Zr na estrutura da SBA-15 (Figura 20b) e após a sulfatação desses materiais (Figura 20d). Esta diminuição do pico pode ser atribuído a interação do óxido de zircônio IV (ZrO_2), com os grupos silanóis (Si–OH) presente na parte externa e/ou interna do suporte SBA-15. A confirmação dessa interação foi obtida a partir dos espectros EDS que mostram a existência da interação Si–O–Zr. Comportamento semelhante, também, foi observado nas bandas em 3400 cm^{-1} e 463 cm^{-1} ,

nestas mesmas amostras, atribuídas aos estiramentos simétricos e assimétricos, respectivamente, das ligações Si–O (SiOH).

Também se pode observar que em 1631 cm^{-1} há um aumento da intensidade do pico com a incorporação do Zr na estrutura da SBA-15 (Figura 20b). Isto se deve ao aumento do número de moléculas de água interagindo com o Si–O–Zr da SBA-15 para formar hidroxilas na superfície. Após a sulfatação, esse pico ficou mais intenso (Figura 20d e Figura 20e), isso está relacionado às moléculas de água fortemente adsorvidas sobre as espécies de sulfato incorporadas (JIMÉNEZ-MORALES et al., 2012).

Os picos em 883, 852 e 574 cm^{-1} , correspondem às vibrações do estiramento simétrico e assimétrico do S=O e a presença do SO_4^{2-} (ver tabela 8), de acordo com os trabalhos de MORENO et al. (2011) e PATEL et al. (2013), proveniente das moléculas de ácido sulfúrico, formada pela interação de moléculas de água com íons sulfato incorporados após o processo de sulfatação. Esses compostos são os responsáveis pelos sítios ácidos de Brønsted e, conseqüentemente, aumento da acidez e da atividade catalítica.

Deve-se ressaltar que essas discussões são apenas qualitativas já que as técnicas usadas não são quantitativas na forma como foram realizadas, devido a heterogeneidades das amostras de FTIR e a escolha do ponto de análise no EDX.

Tabela 8 – Dados relativos às frequências vibracionais observadas e as respectivas atribuições feitas das amostras calcinadas: SBA-15, Zr-SBA-15, Nb-SBA-15, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$ e $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb-SBA-15}$.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições
3400	Estiramento simétrico vibracional de O–H dos grupos Si–OH e/ou água decorrente da sulfatação
1631	Água interagindo com a superfície do suporte e dos catalisadores
1155-1083	Estiramentos simétricos das ligações Si–O–Si
950	Deformações da ligação Si–O–Si
883 e 852*	Estiramento simétrico e assimétrico do S=O
801	Estiramentos simétricos das ligações Si–O–Si
574*	Presença e interação dos grupos SO_4^{2-}
463	Deformações da ligação Si–O–Si

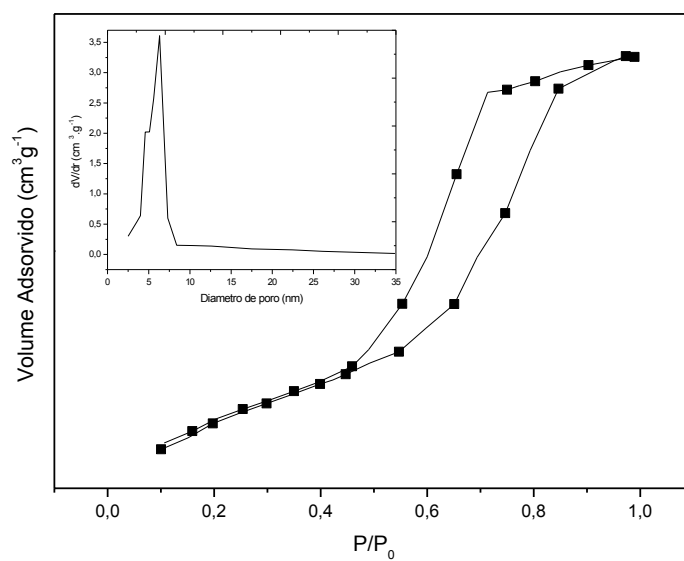
* Atribuído somente para as amostras sulfatadas.

Fonte: Autoria própria.

5.1.4 Adsorção e Dessorção de Nitrogênio (N_2)

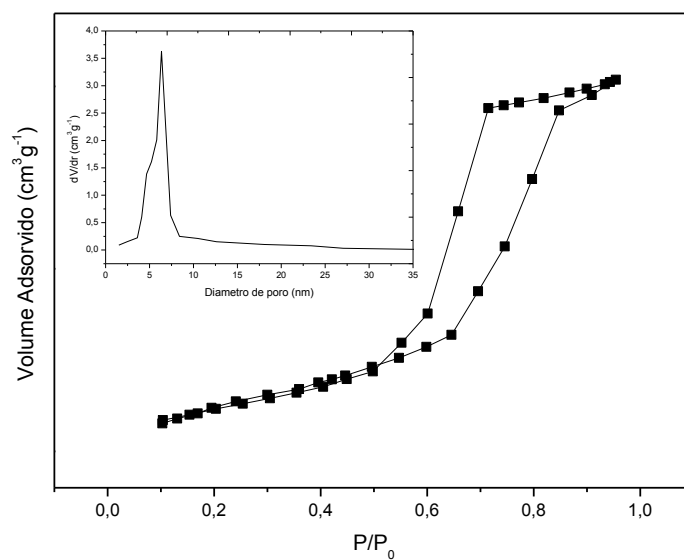
As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K, bem como, a distribuição dos diâmetros de poros obtidos para as amostras de SBA-15, Zr-SBA-15, Nb-SBA-15, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$ e $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb-SBA-15}$ estão apresentadas nas Figuras 21 a 25.

Figura 21 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio do suporte SBA-15. Em detalhe, a distribuição do diâmetro de poros deste suporte.



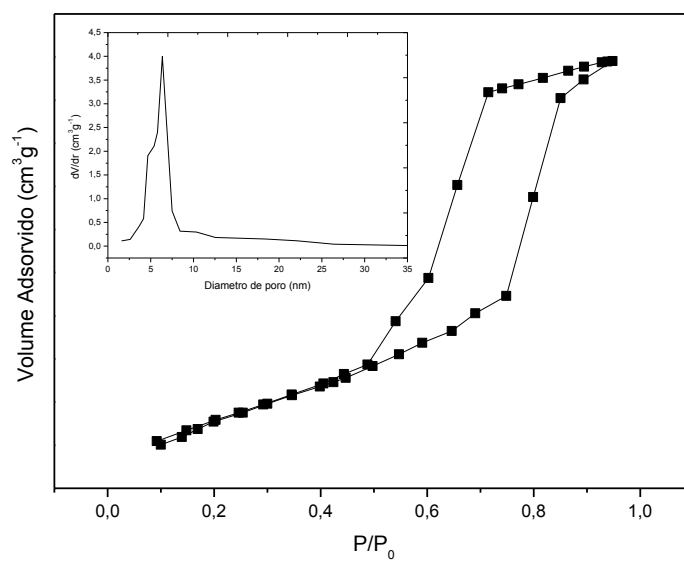
Fonte: Autoria própria.

Figura 22 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio do catalisador Zr-SBA-15. Em detalhe, a distribuição do diâmetro de poros deste catalisador.



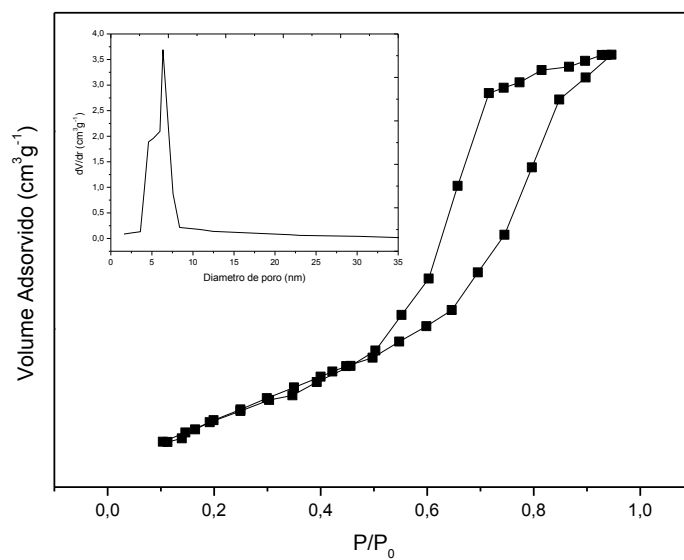
Fonte: Autoria própria.

Figura 23 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio do catalisador Nb-SBA-15. Em detalhe, a distribuição do diâmetro de poros deste catalisador.



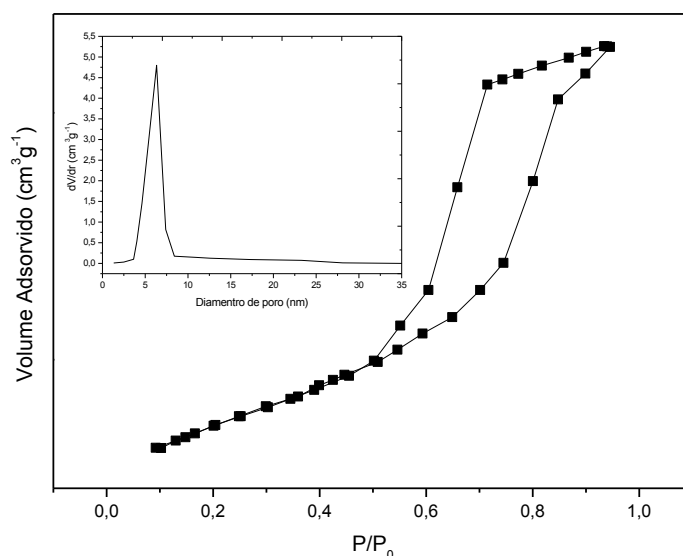
Fonte: Autoria própria.

Figura 24 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio do catalisador SO₄²⁻/Zr-SBA-15. Em detalhe, a distribuição do diâmetro de poros deste catalisador.



Fonte: Autoria própria.

Figura 25 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio do catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb-SBA-15}$. Em detalhe, a distribuição do diâmetro de poros deste catalisador.



Fonte: Autoria própria.

Existem cinco tipos típicos de isotermas, em função do tipo e do tamanho do poro para a adsorção de N_2 . Todas as amostras apresentaram isoterma do tipo IV, de acordo com a classificação da IUPAC (SING et al., 1985), uma vez que é observada uma histerese em valores intermediários de p/p_0 , indicando que houve condensação de nitrogênio em poros presentes na estrutura mesoporosa uniforme. Esse tipo de isoterma revela que o processo de adsorção e dessorção não é totalmente reversível, ou seja, o processo de adsorção é diferente do processo de dessorção. O ciclo de histerese pode ser classificado como do tipo I, com *loop* em altas pressões relativas, característica de sólidos mesoporosos (LUO et al., 2008; BRAHMKHATRI e PATEL, 2011), com sistema de poros cilíndricos, ou feitos a partir de agregados ou aglomerados de partículas esferoidais com poros de tamanhos uniformes. Além disso, o suporte SBA-15 apresentou uma distribuição uniforme em relação ao diâmetro de poros, que está em sintonia com os resultados obtidos por DRX.

As distribuições de diâmetros de poros dos materiais mesoporosos foram obtidas correlacionando os valores de volume adsorvido em função da pressão relativa (p/p_0) nos algoritmos propostos por BJH (BRUNAUER et al., 1953). Os diâmetros médios de poros foram obtidos pelas curvas de adsorção referente à distribuição de poros através do método BJH. A estreita distribuição Gaussiana do tamanho de poros centrada em torno de 6,3 nm,

sugere que todas as amostras possuem canais mesoporosos muito regulares, apesar do seu grande tamanho de poros. Uma observação importante, é que a distribuição do diâmetro de poros, para o suporte e para os catalisadores apresentaram um ombro em tamanho de poros menores, com a exceção da amostra $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb-SBA-15}$, indicando uma maior uniformidade no tamanho dos poros desta, isso pode ser explicado pela obstrução parcial dos poros de tamanhos menores, provocado pela inserção dos íons sulfato (SO_4^{2-}) durante o processo de sulfatação.

A incorporação dos metais Zr e Nb no suporte não causou alteração significativa nas isotermas de adsorção e dessorção ou na histerese, podendo-se concluir que não houve colapso na estrutura induzida pela incorporação dos metais, ou mesmo, pelo processo de sulfatação, corroborando com os resultados de DRX.

As propriedades texturais de todas as amostras, obtidas a partir das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K e dos difratogramas de raios-X, estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 – Propriedades texturais das amostras SBA-15, Zr-SBA-15, Nb-SBA-15, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$ e $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb-SBA-15}$.

Amostras	S_{BET} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	D_p (nm)	a_0 (nm)	W (nm)
SBA-15	788,4	138,2	0,96	0,10	6,32	11,59	5,27
Zr-SBA-15	675,6	86,3	0,84	0,08	6,37	10,52	4,15
Nb-SBA-15	682,3	78,1	0,81	0,07	6,36	10,97	4,61
$\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$	525,3	83,6	0,80	0,07	6,37	11,21	4,84
$\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb-SBA-15}$	533,9	52,9	0,82	0,04	6,34	11,33	4,99

$$a_0 = \frac{2d(100)}{\sqrt{3}}; w = a_0 - D_p$$

Fonte: Autoria própria.

Comparando o suporte SBA-15 com os catalisadores Zr-SBA-15, Nb-SBA-15, SO_4^{2-} /Zr-SBA-15 e SO_4^{2-} /Nb-SBA-15, pode ser observado que a incorporação dos metais no suporte e a sulfatação provocou alterações significativas nas propriedades texturais da peneira molecular. A área específica, a microporosidade (área e o volume microporoso), o volume poroso (V_p) e a espessura da parede (w) diminuíram, enquanto que não houve alteração significativa do diâmetro médio de poros (D_p).

Tais alterações podem ser explicadas pela formação das interações M-O-Si (M= Zr ou Nb). A redução do volume de poros, pode ser explicado pela formação de nanopartículas de ZrO_2 e Nb_2O_5 e pelos íons SO_4^{2-} incorporados na estrutura do suporte da SBA-15 (como visto nos resultados de FTIR) e que podem ter sido dispersas ao longo dos poros causando um, possível, bloqueio parcial dos mesmos, de modo que os canais mesoporosos ainda estão acessíveis para as moléculas sonda.

Exceção a esse comportamento, a amostra SO_4^{2-} /Nb-SBA-15 apresentou um diâmetro de poro próximo ao valor do suporte. Este resultado pode estar relacionado à maneira como o Nb_2O_5 foi distribuído no suporte durante o método de impregnação, levando a uma possível formação de aglomerados de Nb_2O_5 na SBA-15 durante o processo de sulfatação.

A área superficial diminuiu com a incorporação dos metais ZrO_2 e Nb_2O_5 no suporte, este comportamento reforça a ideia que há uma fina camada de óxido metálico nestas amostras e que esta se torna mais intensa com o processo de sulfatação, com a inserção de uma monocamada e um bloqueio na entrada dos poros das espécies de sulfato (SO_4^{2-}), provocando uma redução mais intensa da área superficial.

No diâmetro de poros não houve uma mudança significativa, isso corrobora os resultados de baixo ângulo de DRX que mostraram que mesmo após a incorporação dos metais e a sulfatação a estrutura mesoporosa ordenada desses materiais permaneceu inalterada. Esse comportamento é típico de materiais mesoestruturados com localização máxima em valores semelhantes (IGLESIAS et al., 2011).

A redução da microporosidade (volume e área) pode ser atribuída a elevada dispersão de algumas nanopartículas de ZrO_2 e Nb_2O_5 no interior dos canais dos microporos, provocando um bloqueio parcial dos microporos. Isso é consequência da disposição das espécies de Zr e Nb na superfície da estrutura do suporte após a calcinação. Com a sulfatação,

a microporosidade diminui, esses materiais formaram uma monocamada de SO_4^{2-} nos microporos, aumentando o bloqueio parcial dos microporos já existente.

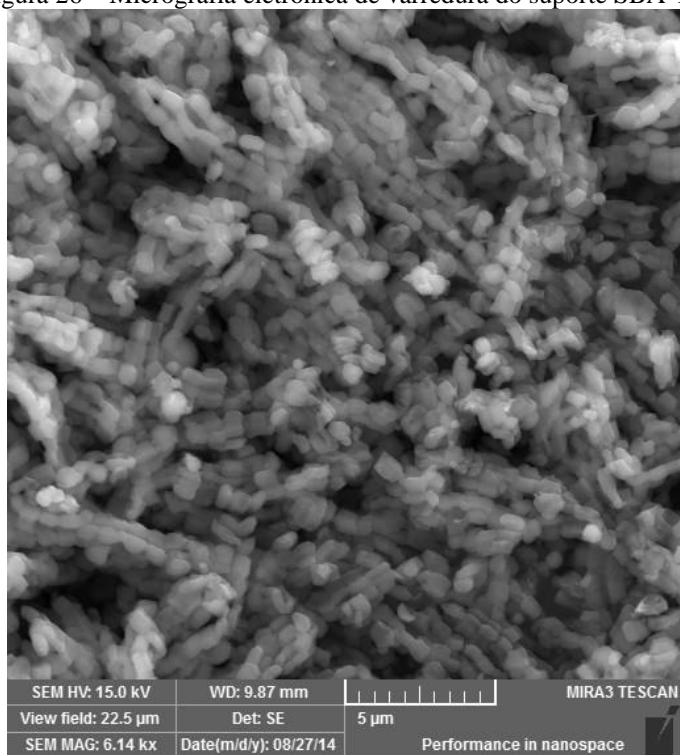
A espessura da parede (w) aumenta entre as amostras dos catalisadores, isso se deve a interação dos metais incorporados M-O-Si (Zr ou Nb), sendo que esses metais apresentam um raio atômico maior, provocando aumento na distância das ligações, consequentemente, um maior comprimento da ligação, quando comparado a SBA-15, que apresenta apenas ligações Si-O-Si, corroborando com os resultados e a discussão feita no DRX em baixo ângulo e pela contribuição das propriedades texturais dos microporos e mesoporos, confirmado pela técnica EDS.

5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada em um microanalisador com energia dispersiva por raios-X (EDS) mostrou-se uma importante ferramenta de caracterização da morfologia dos materiais e na composição química semiquantitativa dos materiais mesoporosos.

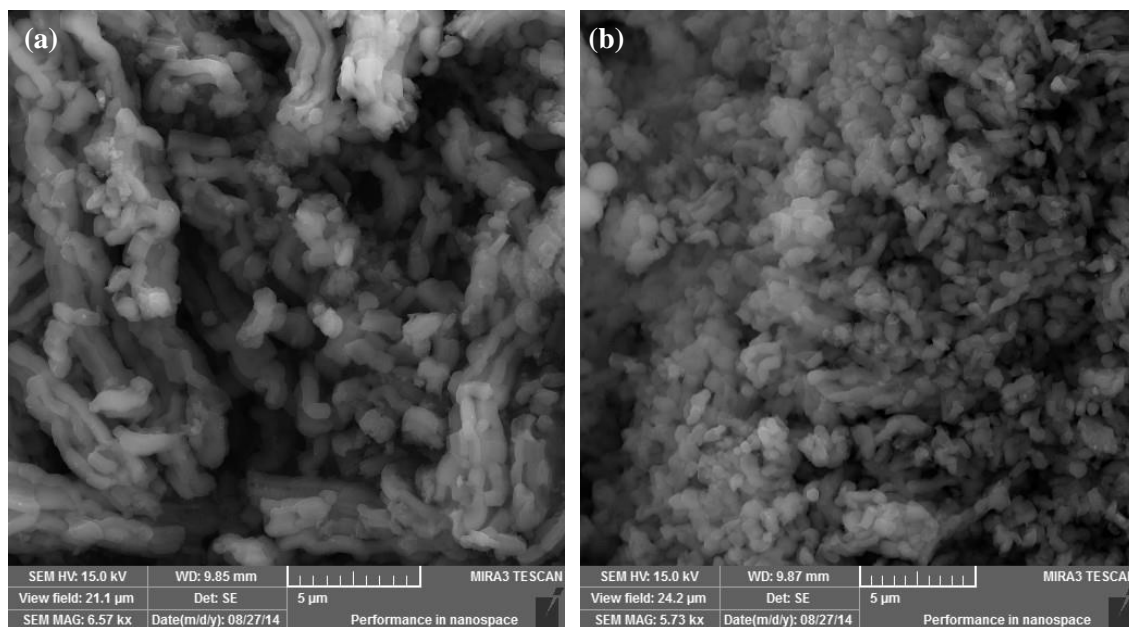
As Figuras 26 a 28 apresentam as micrografias eletrônicas de varredura das amostras SBA-15 (Figura 26), Zr-SBA-15 (Figura 27a), Nb-SBA-15 (Figura 27b), SO_4^{2-} /Zr-SBA-15 (Figura 28a) e SO_4^{2-} /Nb-SBA-15 (Figura 28b).

Figura 26 – Micrografia eletrônica de varredura do suporte SBA-15.



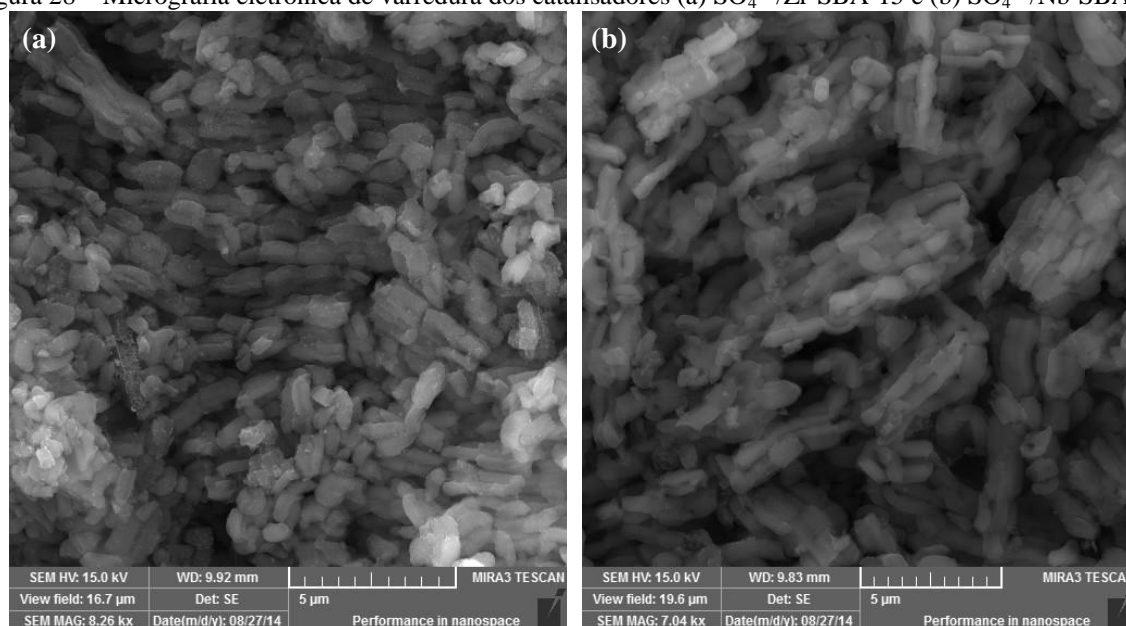
Fonte: Autoria própria.

Figura 27 – Micrografia eletrônica de varredura dos catalisadores (a) Zr-SBA-15 e (b) Nb-SBA-15.



Fonte: Autoria própria.

Figura 28 – Micrografia eletrônica de varredura dos catalisadores (a) $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$ e (b) $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb-SBA-15}$.



Fonte: Autoria própria.

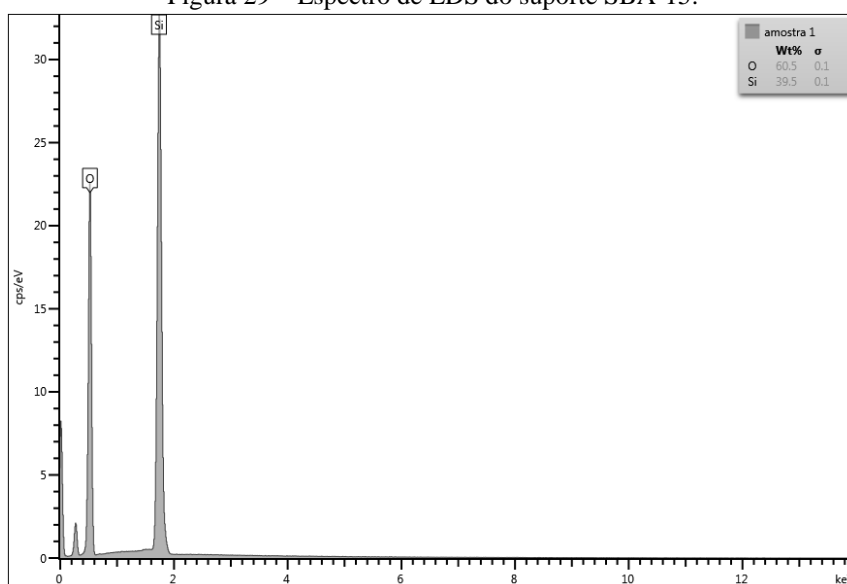
Pode-se observar na Figura 26, que fibras de sílica não uniforme em forma aglomerada e numa distribuição homogênea com dimensões micrométricas com média 8 μm de comprimento por 2 μm de largura, aproximadamente, foram formadas a partir da adesão linear de nódulos de partículas submicrométricas. Foram observadas partículas semelhantes com agregados em forma de fibra no trabalho de Benamor et al. (2012).

Após a incorporação do óxido de zircônio e óxido de nióbio no suporte, evidenciado na Figura 27, pode ser visualizado que a morfologia da superfície desses catalisadores é quase idêntica à da SBA-15 pura, mantendo assim, a forma de fibras micrométricas formadas a partir de partículas submicrométricas.

Semelhança na morfologia também foi observada para os catalisadores $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$ e $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb-SBA-15}$ (Figura 28), mostrando que a estrutura foi preservada após a incorporação do SO_4^{2-} , mantendo a forma de fibras micrométricas formadas a partir de partículas submicrométricas, evidenciada pelo DRX em baixo ângulo. Nenhuma mudança na morfologia superficial de todas as amostras de catalisadores em relação ao suporte SBA-15 indica que os metais incorporados (Zr e Nb) ou os íons SO_4^{2-} ficaram bem dispersos no interior dos poros hexagonais.

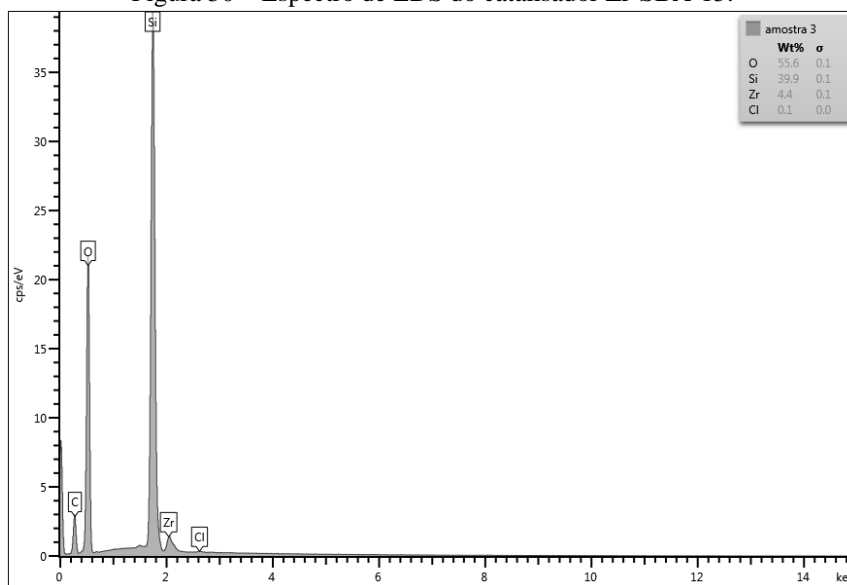
A partir dos espectros de EDS da peneira molecular mesoporosa SBA-15, apresentado na Figura 29, pode ser determinado a presença do Si e O e a porcentagem de cada elemento. Também foi possível a confirmação da presença de zircônio e nióbio incorporados na SBA-15 nos materiais mesoporosos de Zr-SBA-15 e Nb-SBA-15, como mostrado nas Figuras 30 e 31, bem como determinar a presença do SO_4^{2-} após o processo de sulfatação dos materiais SO_4^{2-} /Zr-SBA-15 e SO_4^{2-} /Nb-SBA-15 como apresentado nas Figuras 32 e 33. Além disso, foi possível através da análise química elementar determinar as composições químicas semiquantitativa dos catalisadores heterogêneos, Zr-SBA-15, Nb-SBA-15, SO_4^{2-} /Zr-SBA-15 e SO_4^{2-} /Nb-SBA-15, através dos valores em percentuais de massa de cada elemento (Tabela 10).

Figura 29 – Espectro de EDS do suporte SBA-15.



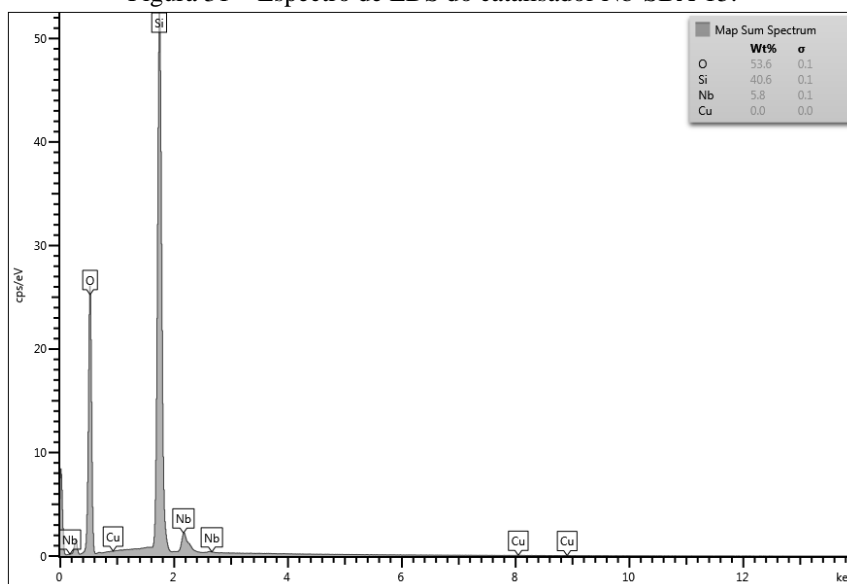
Fonte: Autoria própria.

Figura 30 – Espectro de EDS do catalisador Zr-SBA-15.



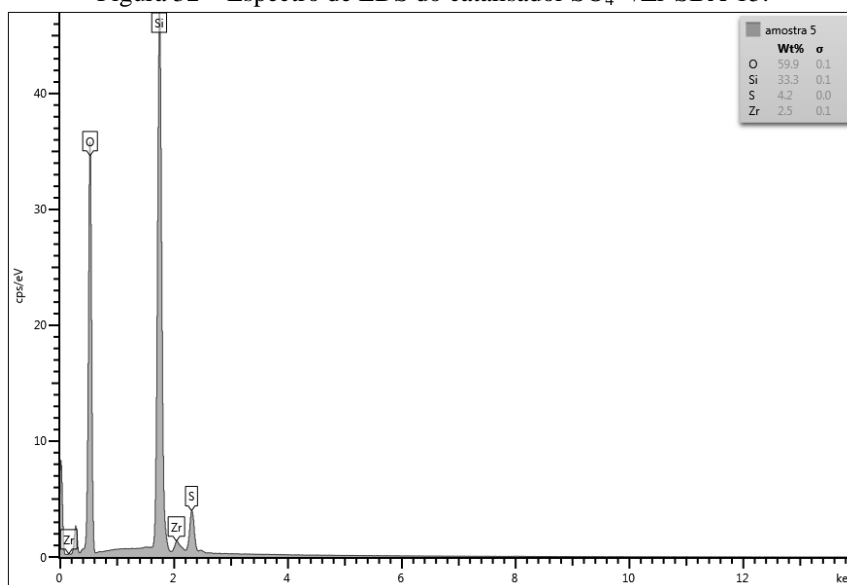
Fonte: Autoria própria.

Figura 31 – Espectro de EDS do catalisador Nb-SBA-15.



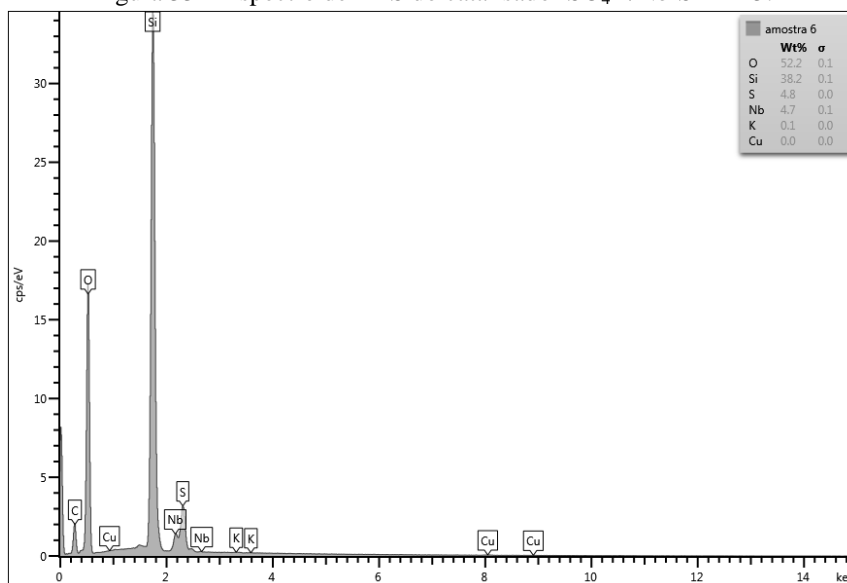
Fone: Autoria própria.

Figura 32 – Espectro de EDS do catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$.



Fonte: Autoria própria.

Figura 33 – Espectro de EDS do catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb-SBA-15}$.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 10 – Composição química em percentual de massa obtida pela técnica de EDS das amostras de suporte SBA-15 e catalisadores Zr-SBA-15, Nb-SBA-15, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$ e $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb-SBA-15}$.

Amostras	O (%)	Si (%)	Zr (%)	Nb (%)	S (%)
SBA-15	60,5	39,5	-	-	-
Zr-SBA-15	55,6	39,9	4,4	-	-
Nb-SBA-15	53,6	40,6	-	5,8	-
$\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$	59,9	33,3	2,5	-	4,2
$\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb-SBA-15}$	52,2	38,2	-	4,7	4,8

Fonte: Autoria própria.

Comparando as informações obtidas pela difração de raios-X em alto ângulo com os espectros de EDS das amostras de Zr-SBA-15 e Nb-SBA-15 (Figuras 30 e 31), os quais mostram claramente a presença de zircônio e nióbio, respectivamente, pode-se afirmar que a maioria do Zr e Nb encontra-se bem dispersos no suporte SBA-15, caso contrário, a presença de agregados de ZrO_2 e Nb_2O_5 sobre a superfície externa do suporte seria evidenciada. A técnica de DRX corrobora com os resultados de EDS indicando a formação das estruturas tetragonal e monoclinica para o Zr-SBA-15. Na amostra de Nb-SBA-15, o Nb pode estar disperso, sem a interação com o suporte SBA-15, evidenciado pela estrutura amorfa detectada no DRX.

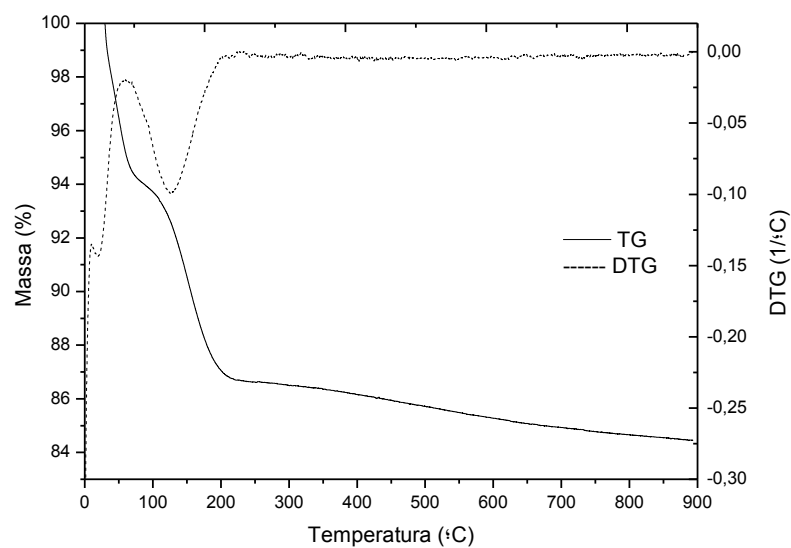
A análise do conteúdo dos metais obtidos no suporte SBA-15 indicam que a incorporação de zircônio e nióbio foi satisfatória. Pode ser observado que a porcentagem em massa para o Zr e Nb, 4,4 e 5,8%, respectivamente, indica uma incorporação adequada em relação à quantidade, teoricamente, utilizada no método de impregnação para ambos os catalisadores que foi de 4,2 mL de uma solução de 30% em massa do precursor para cada grama de catalisador. O aumento progressivo do teor de metal no meio conduz a menores eficiências de incorporação, sugerindo um possível efeito de saturação na capacidade de acomodar o metal precursor (IGLESIAS et al., 2011). Outro motivo se deve ao método utilizado ter sido o pós-síntese que dificulta a incorporação do metal ao suporte, além do que uma parte pode ter sido lixiviada na etapa de lavagem.

A tabela com os dados quantitativos da análise de EDS dos materiais sulfatados, SO_4^{2-} /Zr-SBA-15 e SO_4^{2-} /Nb-SBA-15, indicou a presença do S, bem como sua porcentagem em massa de 4,2 e 4,8%, respectivamente, isso mostra a eficiência do processo de sulfatação, resultando em uma incorporação efetiva das espécies de sulfato (SO_4^{2-}) nos catalisadores. A confirmação da incorporação do SO_4^{2-} aumenta a acidez dos catalisadores, bem como sua atividade catalítica, como será mostrado nos resultados posteriores de teste de esterificação.

5.1.6 Determinação da acidez

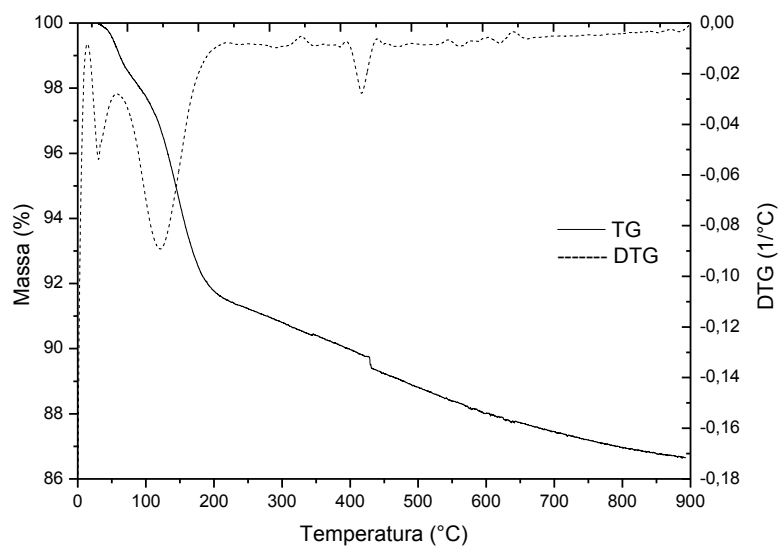
O índice da acidez do suporte SBA-15 e dos catalisadores: Zr-SBA-15, Nb-SBA-15, SO_4^{2-} /Zr-SBA-15 e SO_4^{2-} /Nb-SBA-15 foi executado pelo método de termodessorção de base (*n*-butilamina), com a finalidade de quantificar a densidade e a força dos sítios ácidos. Através da quantidade em mols de *n*-butilamina dessorvida por grama de material, quantifica-se a densidade de sítios ácidos e através da faixa de temperatura de dessorção correlaciona-se a força ácida dos sítios. Após a adsorção da base em um micro-reator de leito fixo e fluxo contínuo, a dessorção da *n*-butilamina foi efetuada em uma termobalança. As curvas TG/DTG das amostras foram obtidas na faixa de 30-900°C, conforme ilustradas nas Figuras 34 a 38.

Figura 34 – TG/DTG da dessorção de n-butilamina do suporte SBA-15.



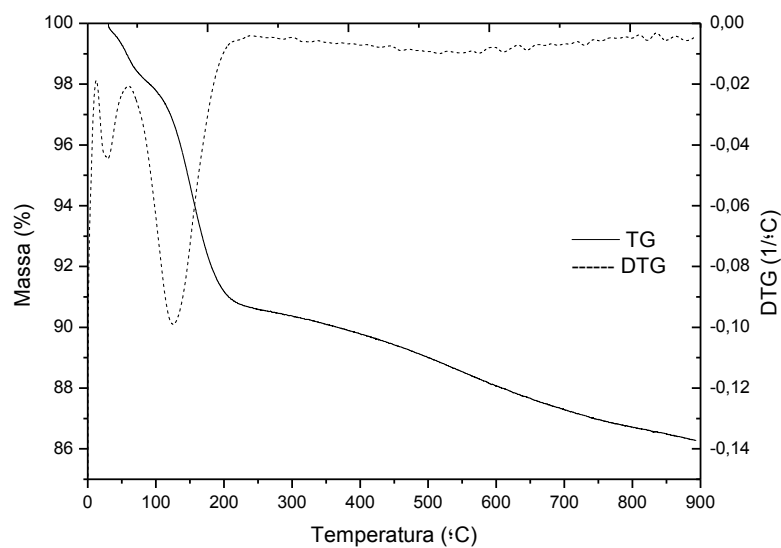
Fonte: Autoria própria.

Figura 35 – TG/DTG da dessorção de n-butilamina do catalisador Zr-SBA-15.

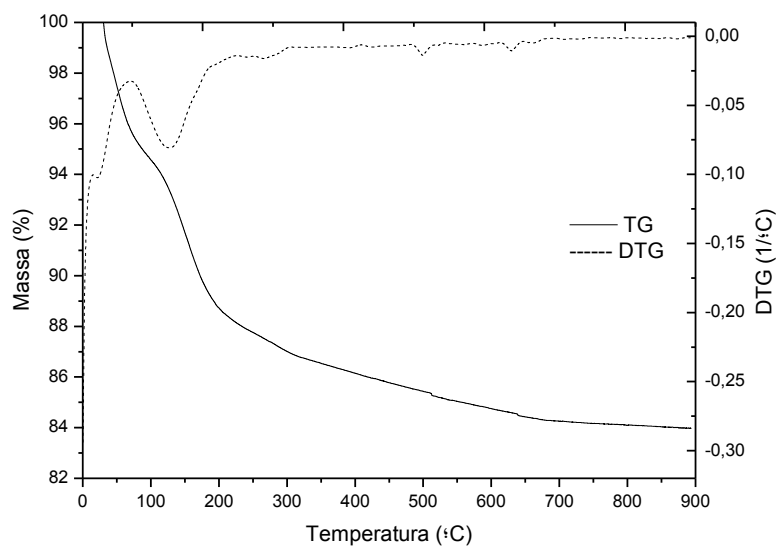


Fonte: Autoria própria.

Figura 36 – TG/DTG da dessorção de n-butilamina do catalisador Nb-SBA-15.

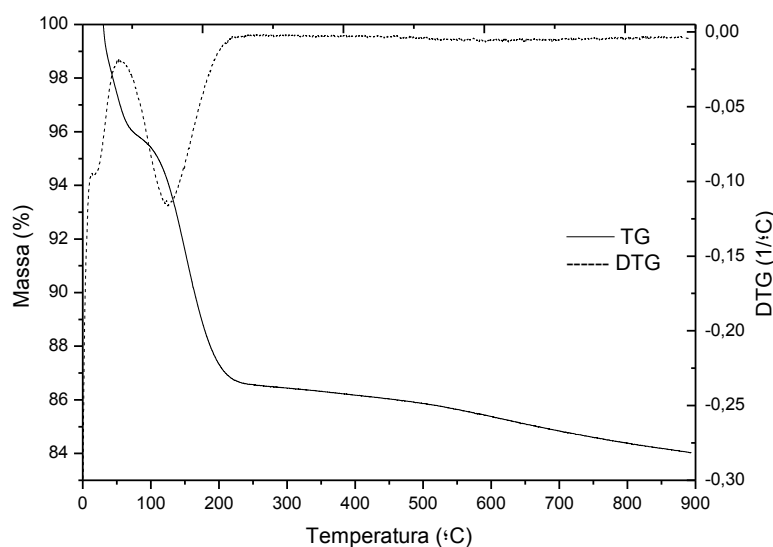


Fonte: Autoria própria.

Figura 37 – TG/DTG da dessorção de n-butilamina do catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$.

Fonte: Autoria própria.

Figura 38 – TG/DTG da dessorção de *n*-butilamina do catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb-SBA-15}$.



Fonte: Autoria própria.

Para todas as amostras as curvas TG/DTG apresentaram 2 faixas de perda de massa (dessorção de *n*-butilamina) semelhantes, uma entre 10 e 100°C e outra entre 100 e 200°C, seguidas de uma perda de massa constante até 900°C. É relevante salientar que a temperatura inicial acima de 100°C ultrapassa o Ponto de Ebulição (PE) da *n*-butilamina (77°C) evitando moléculas fisicamente adsorvidas.

A curva DTG para amostra do catalisador Zr-SBA-15 exibe um terceiro pico em 418°C referente à termodecomposição do ZrO_2 . Já a curva DTG para o catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$ mostra um quarto evento térmico em 630°C relacionado decomposição do SO_4^{2-} e à forte ligação formada pelo processo de sulfatação entre o Zr e os íons sulfato.

A partir das curvas TG/DTG foi possível calcular as propriedades ácidas dos sítios ativos das zeólitas, como demonstra a Tabela 11.

Tabela 11 – Propriedades ácidas da dessorção de *n*-butilamina das amostras de suporte SBA-15 e catalisadores Zr-SBA-15, Nb-SBA-15, SO₄²⁻/Zr-SBA-15 e SO₄²⁻/Nb-SBA-15.

Amostras	Faixa de Temperatura (°C)	Dessorção de <i>n</i> -butilamina		Concentração de Sítios Ácidos (mmol/g)		
		Δm (%)	Massa (mg)	Moderados <i>a</i>	Fortes <i>b</i>	Totais
SBA-15	100-550	8,7	1,161	0,68	0,08	0,77
Zr-SBA-15	100-550	9,9	1,471	1,12	0,32	1,44
Nb-SBA-15	100-550	9,7	1,352	1,03	0,38	1,41
SO ₄ ²⁻ /Zr-SBA-15	100-550	10,5	1,519	1,40	0,57	1,97
SO ₄ ²⁻ /Nb-SBA-15	100-550	10,3	1,503	1,32	0,52	1,84

a – Faixa de 100-225°C; *b* - Faixa de 225-550°C.

Fonte: Autoria própria.

A força ácida desses materiais foi classificada como concentração de sítios ácidos médios e fortes, a qual está correlacionada com as etapas de perda de massa nas faixas 100-225°C e 225-550°C, respectivamente. A concentração de sítios ácidos totais é proporcional a dessorção de *n*-butilamina e define a densidade total dos sítios ácidos. A força dos sítios ácidos ativos origina-se dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis, o qual se faria necessária análise por espectroscopia na região IV específica para identificação da natureza do sítio ácido em função da temperatura.

Comparando-se os catalisadores com o suporte, pode-se notar superioridade de sítios ácidos moderado, fortes e totais em todas as amostras de catalisadores. Como era de se esperar, para os catalisadores Zr-SBA-15 e Nb-SBA-15 esse aumento da acidez está associado à presença dos metais que foram incorporados. O Zr-SBA-15 mostra uma maior presença de sítios ácidos moderados e totais, isso pode estar relacionado à maior acidez provocada pelo Zr em relação ao Nb. Entretanto, a amostra de Nb-SBA-15 apresenta levemente mais sítios ácidos fortes que Zr-SBA-15, devido a maior presença de Nb que de Zr no catalisador, como mostra os resultados de EDS na Tabela 9.

Após o processo de sulfatação, os catalisadores SO₄²⁻/Zr-SBA-15 e SO₄²⁻/Nb-SBA-15 obtiveram uma acidez maior em comparação com os demais catalisadores, esse aumento dos sítios ácidos está relacionado à acidez protônica de Brønsted, pela presença do H⁺ advindo do

processo de sulfatação, visto que, necessita-se de maior energia para romper uma interação da base adsorvida com um próton H^+ em comparação com a acidez de elétrons receptores de Lewis, como no caso dos materiais Zr-SBA-15 e Nb-SBA-15. A maior acidez total e de sítios ácidos moderados e forte no $SO_4^{2-}/Zr-SBA-15$ em relação a $SO_4^{2-}/Nb-SBA-15$, está relacionada à maior acidez provocada pelo metal Zr em comparação com o Nb, como explicada no parágrafo anterior.

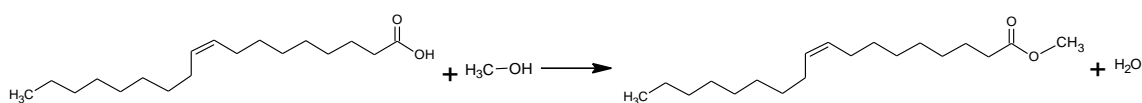
Os materiais Zr-SBA-15 e $SO_4^{2-}/Zr-SBA-15$ apresentam picos adicionais na DTG em 430°C e 515°C, respectivamente. Isso está relacionado à decomposição do ZrO_2 , devido a sua forte interação com a SBA-15, o que dificulta sua termodecomposição. Na amostra $SO_4^{2-}/Zr-SBA-15$ a temperatura é mais elevada, por que, a interação com os íons sulfatos dificulta ainda mais a decomposição desses materiais.

Os índices de acidez total da Zr-SBA-15 e $SO_4^{2-}/Zr-SBA-15$ encontram-se aproximados, porém melhores, em comparação com o relatado por Patel (2013), onde o catalisador SO_4^{2-}/ZrO_2 apresentou uma acidez de 0,93 mmol/g, entretanto a perda de massa de dessorção de *n*-butilamina não foi fornecida, e para $C-SO_4^{2-}/ZrO_2$ apresentou acidez de 1,43 mmol/g.

5.2 ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLÉICO

A esterificação dos ácidos graxos livres é uma reação de equilíbrio limitado apresentada na Reação 10. A fim de ultrapassar a limitação desse equilíbrio, geralmente a esterificação dos ácidos graxos livres é realizada usando álcool em excesso, a fim de favorecer a reação no sentido de formar os ésteres desejados.

Reação 10 – Esterificação do ácido oleico com metanol.

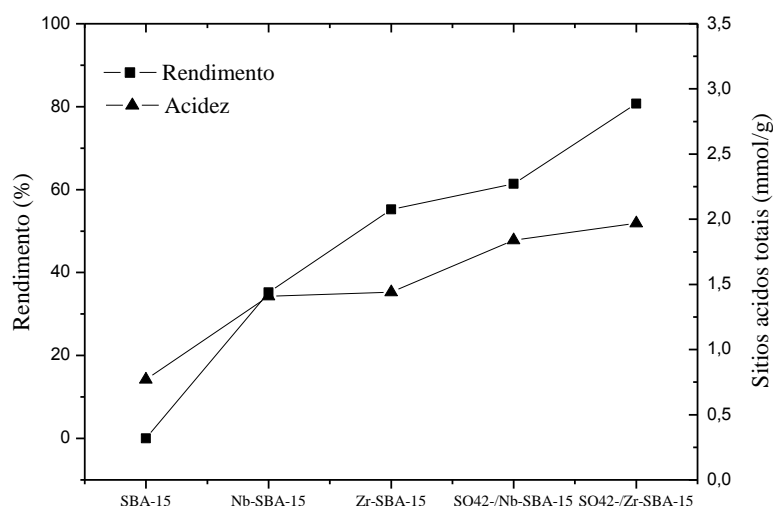


Fonte: Autoria própria.

5.2.1 Influência do tipo do catalisador no rendimento da reação

Para essa reação, os parâmetros reacionais mantidos foram: a quantidade de catalisador, razão molar metanol/ácido oleico, tempo de reação, agitação constante e temperatura de refluxo, como mencionado no item (materiais e métodos). Foram testados o suporte SBA-15 e todos catalisadores, Zr-SBA-15, Nb-SBA-15, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$ e $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb-SBA-15}$, a fim de verificar o material com maior atividade catalítica na esterificação do ácido oleico. A Figura 39 mostra os resultados de rendimento da reação de esterificação e a determinação dos sítios ácidos totais, testada com todos os catalisadores.

Figura 39 – Rendimento da reação de esterificação e valores da quantidade de sítios ácidos totais em função do tipo de catalisador.



Condições reacionais: porcentagem de catalisador em relação à massa do ácido oleico de 5% (m/m); razão molar de metanol:ácido oleico de 20:1; tempo de reação de 8h e temperatura de refluxo de 65°C.

Fonte: Autoria própria.

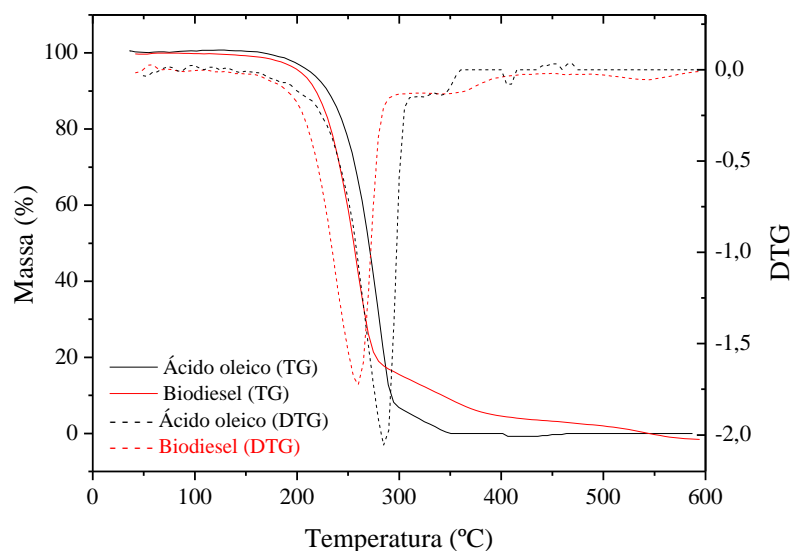
Os resultados mostram que a reação não ocorreu com o suporte SBA-15. A presença do catalisador influencia diretamente no processo de esterificação. Após a impregnação, os catalisadores Zr-SBA-15 e Nb-SBA-15 exibiram 55,2 e 35,2% de rendimento de reação, respectivamente. A maior conversão com Zr-SBA-15 está relacionada à maior quantidade de sítios ácidos quando comparado com o Nb-SBA-15. O aumento da acidez total provoca um aumento na quantidade de ésteres formados nas mesmas condições reacionais. Após o

processo de sulfatação, a conversão aumentou para ambos os materiais catalíticos, o rendimento da reação para os catalisadores $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$ e $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb-SBA-15}$ foram 80,7 e 61,4%, respectivamente. A incorporação dos íons sulfatos (SO_4^{2-}) nesses materiais proporcionou um aumento na quantidade de sítios ácidos, consequentemente, um aumento no rendimento da esterificação. Foi observado que com o catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$ obteve-se o melhor resultado, com o rendimento de 80,7% de biodiesel, corroborando seu maior número de sítios ácidos.

5.2.2 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

As curvas de TG/DTG do ácido oleico e do biodiesel sintetizado com $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$ são mostradas na Figura 40. Os dados quantitativos das perdas de massas identificadas nestas curvas são descritas na Tabela 12.

Figura 40 – Curvas de TG/DTG sobrepostas das amostras do ácido oleico e do biodiesel sintetizados com o catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 12 – Dados quantitativos da análise termogravimétrica do ácido oleico e biodiesel sintetizado com o catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$.

Amostras	Etapas	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{máx.}}(^{\circ}\text{C})$	Δm (%)	m_R (%)
Ácido oleico	1	166,2-294,5	284,1	91,8	
	2	294,5-350,8	338,9	8,2	0,0
Biodiesel	1	139,3-284,9	260,1	81,72	
	2	284,9-375,3	365,4	11,73	
	3	375,3-539,8	450,8	6,55	0,0

Δm = Perda de massa; m_R = massa residual; $T_{\text{máx}}$ = temperatura do pico da DTG.

Fonte: Autoria própria.

Para o ácido oleico a primeira perda de massa é atribuída à decomposição e/ou volatilização de seu componente, o ácido oleico, a valor acima de 90% demonstra o seu alto grau de pureza. A segunda perda é referente aos subprodutos do processo de síntese do ácido oleico, que podem ser outros ácidos graxos de maior massa molecular. O biodiesel apresenta também dois eventos térmicos. 1ª perda de massa equivalente à formação do éster metílico (oleato de metila), onde as temperaturas iniciais da termodecomposição observados são bem inferiores ao do ácido oleico. Essa explicação será demonstrada no item 5.2.3. A segunda e a terceira perda de massa são atribuídas aos compostos de maior massa molecular, formados pela possível polimerização do ácido oleico durante a esterificação, isso pode ser observado pelo deslocamento do perfil na decomposição térmica para maiores valores em comparação ao ácido oleico. Duplas ligações podem também estar relacionadas à polimerização que geram produtos de maior massa molar (ENCINAR et al., 2005). Essas reações podem ser comprovadas pela diminuição dos índices de iodo após a esterificação (ver item 5.2.4), indicando a ocorrência de reações na insaturação presente entre $\text{C}_9\text{-C}_{10}$ no ácido oleico.

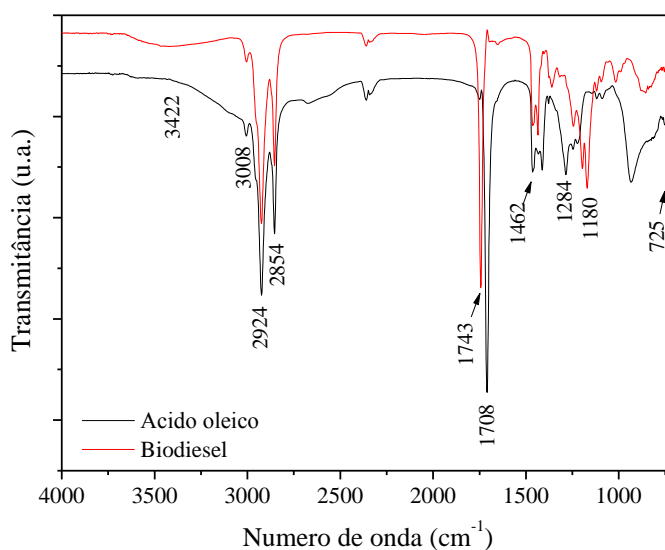
O melhor resultado de rendimento da esterificação de 80,7%, como vimos no item anterior, foi utilizando o catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$, e o resultado quantitativo da TG do biodiesel indicou o valor de 81,72%. Apesar dos resultados semelhantes, o rendimento é um resultado qualitativo, e não específica necessariamente à quantidade de biodiesel formado.

Nesse caso, a massa do biodiesel é obtida por cálculos que incluem as impurezas presente como AGL que não reagiram e diminuem o valor obtido.

5.2.3 Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 41 apresenta as bandas de adsorção dos espectros na região do infravermelho do ácido oleico e biodiesel sintetizado com o $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$.

Figura 41 – Espectros de FTIR de transmitância sobrepostos do ácido oleico e biodiesel sintetizado com o $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$.



Fonte: Autoria própria.

Apesar da similaridade estrutural existente entre ambos, o deslocamento de algumas bandas indicará a mudança de grupos funcionais, e assim, a conversão do ácido oleico (ácido carboxílico) no biodiesel (éster).

A presença de banda na região de 3008 cm^{-1} referente ao estiramento C-H sp^2 , indica aparecimento de insaturações. Bandas características dos alcanos com cadeias

hidrocarbônicas longas, adsorção com intensidade forte entre 2924 e 2854 cm^{-1} referente às vibrações de estiramento assimétrico do grupo $(\text{CH}_2)_n$ e CH_3 , deformação assimétrica do grupo CH_3 em 1462 cm^{-1} , observado também em 725 cm^{-1} , como mostrado na tabela 13. Os espectros apresentam bandas características do ácido carboxílico e do éster, como à deformação axial do grupo carbonila $\text{C}=\text{O}$ em 1708 para o ácido oleico e 1743 cm^{-1} para o biodiesel. A frequência mais baixa da carbonila para o ácido oleico está relacionada às ligações de hidrogênio do $-\text{OH}$, que enfraquece a ligação $\text{C}=\text{O}$ e baixa sua frequência de absorção. A deformação axial $\text{C}-\text{O}$ com uma banda em 1284 cm^{-1} para ácido oleico e 1180 cm^{-1} no biodiesel. O aparecimento de uma adsorção larga na região entre 3422 cm^{-1} para o biodiesel indica que a presença de AGL que não reagiram e/ou água, que é um subproduto da esterificação.

Tabela 13 – Dados relativos às frequências vibracionais observadas e as respectivas atribuições feitas das amostras de ácido oleico e biodiesel sintetizado com o catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições
3422	Estiramento dos grupos hidroxilas presentes nos AGL que não reagiram e/ou água
3008	Estiramento $\text{C}-\text{H}$ sp^2 , indica aparecimento de insaturações
2924-2854	Estiramento assimétrico do grupo $(\text{CH}_2)_n$ e CH_3
1743	Deformação axial do grupo carbonila $\text{C}=\text{O}$ para o biodiesel
1708	Deformação axial do grupo carbonila $\text{C}=\text{O}$ para o ácido oleico
1462 e 725	Deformação assimétrica do grupo $(\text{CH}_2)_n$ e CH_3
1284	Deformação axial $\text{C}-\text{O}$ para o ácido oleico
1180	Deformação axial $\text{C}-\text{O}$ para o biodiesel

Fonte: Autoria própria.

5.2.4 Propriedades físico-químicas

Algumas propriedades combustíveis do ácido oleico e biodiesel são mostradas na Tabela 14, para o biodiesel sintetizado com $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$, o qual apresentou a melhor conversão em ésteres metílicos, sendo ideal para ser caracterizado e ter suas propriedades físico-químicas comparadas com as normas específicas para o biodiesel puro (B100).

Tabela 14 – Propriedades físico-químicas do ácido oleico e seu biodiesel.

Propriedades	Método	Ácido oleico	Biodiesel	Regulamento
Aspecto	-	LII	LII	LII
Massa específica à 20°C (kg/m ³)	ASTM D 4052	865,5	861,7	850-900
Viscosidade Cinemática (mm ² /S ²)	ASTM D 445	4,50	3,96	3,0-6,0
Índice de acidez (mg KOH/g)	ASTM D 664	19,35	0,47	<0,5
Índice de iodo (g I ₂ /100g)	EN 14111	68,5	52,6	–
Ácidos graxos livres (%)	–	84,06	2,38	–
Teor de água (mg/kg)	ASTM D 6304	Nd	Nd	–
Umidade (%)	–	0,01	Nd	–
Ponto de fulgor (°C)	ASTM D 93	151	142	>100
Ponto de combustão (°C)	ASTM D 93	156	149	–
Cinzas sulfatadas (%)	ASTM D 874	0,0135	0,0127	<0,02

Condições reacionais: Quantidade de catalisador 5% de $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$; Razão molar de metanol/ácido oleico 20:1, tempo de reação de 8 h e temperatura de 65°C. LII = Límpido e isento de impurezas, nd = não detectado.

Fonte: Autoria própria.

O ácido oleico apresenta valores um pouco mais elevados das propriedades combustíveis, especialmente a viscosidade cinemática, em relação ao seu biodiesel. Após a esterificação, a viscosidade mais baixa do biodiesel ($3,96 \text{ mm}^2/\text{s}$) em relação ao ácido oleico significa que esse combustível será atomizado com maior facilidade no interior da câmara de combustão, o que, conseqüentemente, diminuirá a possibilidade de acúmulo de depósitos nos filtros de combustível e nos sistemas de injeção. Como esperado, redução semelhante ocorre nas análises de massa específica.

Essas propriedades fluidodinâmicas estão relacionadas ao tamanho das cadeias, o ácido oleico é um ácido carboxílico com 18 átomos de carbono e uma insaturação no meio da cadeia carbônica, após a sua esterificação, essa molécula de ácido graxo quebra-se formando outra molécula ligeiramente maior, o oleato de metila (biodiesel), um éster com a quantidade de carbonos (C_{19}), dessa forma, era de esperar que os valores dessas propriedades fossem aproximados ou ligeiramente maior no éster em função do aumento do tamanho. Entretanto, as forças intermoleculares são distintas entre o ácido oleico e o biodiesel formado. O ácido oleico por ser um ácido carboxílico, suas moléculas formam ligações de hidrogênio fortes entre si, como resultado, as moléculas do ácido oleico mantêm-se mais unidas, restringindo seus movimentos. Para o biodiesel, as moléculas do éster não forma ligações de hidrogênio entre si, o que diminui a força de atração entre as moléculas, diminuindo sua resistência ao escoamento.

É importante salientar, que uma massa específica elevada pode acarretar prejuízos no funcionamento do motor, como entupimentos e dificuldades de vaporização.

O ponto de fulgor do biodiesel foi especificado para ser superior a 100°C , valor que é seguro para manuseio e armazenamento. O ponto de fulgor, assim como as propriedades fluidodinâmicas, está relacionado com a massa molecular dos compostos orgânicos, sendo que, quanto menor esta massa mais fácil é a vaporização dos mesmos e em consequência menor a sua temperatura de fulgor. Devido a massa molecular do ácido oleico e do biodiesel formado serem próximos, as ligações de hidrogênio presente no ácido oleico proporciona uma maior resistência à vaporização em comparação com o éster (biodiesel). Vale observar, que Biodiesel que apresentam valores de ponto de fulgor abaixo das especificações, podem ser prejudiciais à bomba de combustível e aos selos, e também poderia contribuir para uma queima irregular do combustível.

Os teores de água não foram detectados para o ácido oleico e biodiesel, mostrando que a matéria-prima utilizada é de alta qualidade. Esses compostos influenciam negativamente na reação, elevando acidez e/ou podendo haver reação inversa, a hidrólise do éster, diminuindo a conversão em biodiesel. Essa acidez pode reduzir a vida útil do filtro de combustível, além de tornar o combustível corrosivo. Haja visto que o ácido oleico precisa passar por um processo de purificação ou filtração antes de ser utilizado. Pois a presença de microrganismos e consequentemente menor estabilidade à estocagem, provoca deterioração do biodiesel, ocasionando prejuízo na combustão, além de acelerar a saturação dos filtros e provocar danos ao sistema de combustível.

O índice de acidez mostrou valor alto para o ácido oleico, tendo em vista que se trata de um ácido carboxílico. Após a esterificação, a acidez diminui, corroborando com os resultados de ácidos graxos livres (AGL) e rendimento, e assim, comprovando a eficiência do processo de esterificação. O valor de acidez do biodiesel mostrou-se dentro das normas da ANP (ver anexo) para biodiesel puro que é de 0,5 mg KOH/g.

O índice de iodo se apresentou maior para o ácido oleico, tendo em vista que o índice de iodo é uma medida do grau de insaturação dos ácidos graxos, a diminuição após a esterificação está relacionada a reações de polimerizações que deve ter ocorrido na dupla ligação presente no ácido oleico, como discutido no item 5.2.2.

A quantidade de ácidos graxos livres também tem implicação direta na reação de esterificação, para o rendimento máximo da reação o valor deve diminuir, indicando o consumo do ácido oleico (ácidos graxos) e formação do éster. Os resultados para o ácido oleico foram altos, o que era de se esperar, e a posterior diminuição acentuada para o biodiesel, indicando que a matéria-prima utilizada e o produto são de boa qualidade.

Os teores de cinzas sulfatadas para o ácido oleico e biodiesel praticamente não alteraram, isso indica que não houve lixiviação dos catalisadores sulfatados ($\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$ e $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb-SBA-15}$) demonstrando a eficiência do processo de incorporação dos íons SO_4^{2-} nos catalisadores. As cinzas sulfatadas mostram resultados para o biodiesel dentro dos valores permitidos (máximo de 0,02% da massa inicial, segundo as normas da ANP, ver anexo). Essa análise é um indicativo da presença de resíduos inorgânicos na amostra. Assim qualquer contaminação que ocorra no processo de produção do biodiesel (catalisadores, por exemplo) tornaria o combustível inadequado às normas.

Os resultados das propriedades combustíveis analisadas para o biodiesel estão de acordo com especificações da legislação vigente para o B100.

6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que:

1 – Em relação à síntese do suporte SBA-15 e dos catalisadores; Zr-SBA-15, Nb-SBA-15, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$ e $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb-SBA-15}$:

- a. O método de volume incipiente revelou-se bem promissor na dispersão da fase ativa de óxido de zircônio e de óxido de nióbio no suporte SBA-15. Através deste método, os catalisadores heterogêneos sintetizados, principalmente, Zr-SBA-15 apresentaram uma forte interação entre ZrO_2 com a sílica presente na parte interna e externa do suporte SBA-15;
- b. Após a incorporação dos óxidos metálicos no suporte e do processo de sulfatação, os catalisadores heterogêneos mesoporosos do tipo Zr-SBA-15, Nb-SBA-15, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$ e $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb-SBA-15}$ mantiveram a estrutura bem ordenada de mesoporos, entretanto, houve alterações significativas nas propriedades texturais da peneira molecular. A área superficial, a microporosidade (área e o volume microporoso) e o volume poroso (V_p) diminuíram, enquanto que houve um aumento do diâmetro médio de poros (D_p). Essas alterações podem ser explicadas pela contração da estrutura mesoporosa, devido a incorporação dos metais (Zr e Nb) no suporte, proporcionado pela interação Zr-O-Si e Nb-O-Si, mostrando-se mais acentuada para o catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$, que está relacionado à maior concentração de nanopartículas ZrO_2 e existência dos íons sulfato (SO_4^{2-}) na estrutura mesoporosa (mesoporos e microporos), apesar de não observada no MEV.
- c. Os resultados para amostra Zr-SBA-15 mostraram a formação das estruturas tetragonal e monoclinica, indicando uma interação forte do ZrO_2 com a sílica mesoporosa;
- d. As análises das amostras Nb-SBA-15 e $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb-SBA-15}$ indicaram a formação de uma estrutura amorfa, indicando a dispersão do Nb_2O_5 na superfície da SBA-15 e a não formação das ligações do Nb como suporte;

- e. Os catalisadores formados apresentaram alta acidez, em virtude da presença de sítios ativos (ZrO_2 e Nb_2O_5), que proporcionam alta conversão em ésteres metílicos;
- f. A sulfatação dos catalisadores a formação de superácidos, conseqüentemente, aumentou a acidez, tornando-os com maior rendimento na reação em relação aos não sulfatados.
- g. O melhor desempenho catalítico dessa classe de catalisadores estudada refere-se ao catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$, por apresentar maior diâmetro de poro, maior número de sítios ativos, além disso, pode-se atribuir a forte interação Zr-O-Si , ocasionado pela boa dispersão dos sítios ativos no suporte, favorecendo a reação de esterificação;

2 – Em relação à esterificação do ácido oleico para os catalisadores testados:

- a. O melhor resultado de rendimento da esterificação de 80,7% foi obtida para o catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$, com razão molar metanol:ácido oleico de 20:1, temperatura de refluxo de 65 °C, tempo de reação de 8h, 5 % em peso de catalisador;
- b. A perda de massa do biodiesel determinada via TG pode ser relacionada ao teor de ésteres totais, apesar dessa análise não quantificá-los separadamente. Propõe-se essa técnica como uma análise quantitativa da conversão dos ácidos graxos a ésteres metílicos;
- c. As análises físico-químicas realizadas no biodiesel produzido pela esterificação do óleo do ácido oleico com o catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$ estão dentro especificações estabelecidas pela Resolução ANP N° 45/2014, indicando que o biodiesel derivado do ácido oleico um biocombustível de boa qualidade;
- d. O catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$ é mais eficiente e produz combustíveis de melhor qualidade.

7 REFERÊNCIAS

ACS - American Chemical Society. Acid Oleic. CLIP, Chemical Laboratory Information Profile. Journal of Chemical Education. v. 79, p. 24, 2012. Disponível em: <http://www.acs.org/content/dam/acsorg/about/governance/committees/chemicalsafety/safetypractices/clip-oleic-acid.pdf>. Acesso em: 25 nov. 2014.

ALMEIDA, V. F.; GARCÍA-MORENO, P. J.; GUADIX, A.; GUADIX, E. M. Biodiesel production from mixtures of waste fish oil, palm oil and waste frying oil: Optimization of fuel properties. **Fuel Processing Technology**. v.133, p. 152–160, 2015. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0378382015000636/1-s2.0-S0378382015000636-main.pdf?_tid=9dfb0f88-ee6d-11e4-b4ef-00000aacb360&acdnat=1430311709_cfd9b0f9a54ccba6f2616f7ab31ccfd. Acesso em: 15 abr. 2015.

ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M. Determination of the density and the viscosities of biodiesel–diesel fuel blends. **Renewable Energy**, v. 33, p. 2623– 2630, 2008. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfx1cl3?url_ver=Z39.88-1052004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rft_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925579088&svc.fulltext=yes. Acesso em: 14 nov. 2013.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Boletim mensal do biodiesel**. Maio, 2015. Disponível em: <file:///C:/Users/joaopaulo/Downloads/75970.pdf>. Acesso em: 09 jul. 2015.

ANTUNES, W. M.; VELOSO, C. O.; HENRIQUES, C. A. Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids. **Catalysis Today**, v. 133–135, p. 548–554, 2008. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfx1cl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rft_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925564669&svc.fulltext=yes. Acesso em: 17 nov. 2010.

ARANDA, D. A. G.; SANTOS, R. T. P.; TAPANES, N. C. O.; RAMOS, A. L. D.; ANTUNES, O. A. C. Acid-Catalyzed Homogeneous Esterification Reaction for Biodiesel Production from Palm Fatty Acids. **Catalysis Letters**. v. 122, p. 20–25, 2008. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfx1cl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rft_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925584249&svc.fulltext=yes. Acesso em: 27 jan. 2014.

ARAUJO, A. S.; QUINTELLA, S. A.; COUTINHO, A. C. S. L. S. Synthesis monitoring of SBA-15 nanostructured materials. **Adsorption**. v. 15, p. 306–311, 2009. Disponível em: <http://www.springerlink.com/content/g27v3h6v68243231/fulltext.pdf>. Acesso em: 24 set. 2013.

ARAUJO, A. S.; JARONIEC, M. Synthesis and properties of lanthanide incorporated mesoporous molecular sieves. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 218, p. 462-476, 1999. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0021979799964378/1-s2.0-S0021979799964378-main.pdf?_tid=eb994a02cc6ac715a5dad9fe04b67a79&acdnat=1342970061_c2cb5413c677d131c91cd59f45571f64. Acesso em: 27 jul. 2014.

AWAD, S.; LOUBAR, K.; TAZEROUT, M. Experimental investigation on the combustion, performance and pollutant emissions of biodiesel from animal fat residues on a direct injection diesel engine. **Energy**. v. 69, p. 826-836, 2014. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0360544214003429/1-s2.0-S0360544214003429-main.pdf?_tid=5a9c9d14-ee6e-11e4-9839-00000aabb0f27&acdnat=1430312026_352c382c034c7d8ce4edb9fd480c92a0. Acesso em: 10 fev. 2015.

BANERJEE, M.; DEY, B.; TALUKDAR, J.; KALITA, M. C. Production of biodiesel from sunflower oil using highly catalytic bimetallic goldsilver core-shell nanoparticle. **Energy**. v. 69, p. 695-699, 2014. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0360544214003296/1-s2.0-S0360544214003296-main.pdf?_tid=3f030fa4-ee6c-11e4-9e74-00000aabb362&acdnat=1430311121_5905cd6037c0b7277a4929944f2a77f2. Acesso em 10 fev.2015.

BAROUTIAN, S.; AROUA, M. K.; RAMAN, A. A. A.; SULAIMAN, N. M. N. Density of palm oil-based methyl ester. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 53, p. 877–880, 2008. Disponível em: <http://pubs.acs.org/toc/jceaax/current>. Acesso em: 14 ago. 2013.

BHANGE, P.; BHANGE, D. S. PRADHAN, S.; RAMASWAMY, V. Direct synthesis of well-ordered mesoporous Al-SBA-15 and its correlation with the catalytic activity. **Applied Catalysis A: General**. v. 400, p. 176–184, 2011.

BENAMOR, T.; VIDAL, L.; LEBEAU, B.; MARICHAL, C. Influence of synthesis parameters on the physico-chemical characteristics of SBA-15 type ordered mesoporous sílica. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 153, p. 100–114, 2012. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S1387181111006019/1-s2.0-S1387181111006019-main.pdf?_tid=ed21fa40-f8c7-11e4-bb0d-00000aabb362&acdnat=1431450008_e38e8514d8be18f87acd7c8c3c6e7745. Acesso em: 14 mar 2014.

BENDAHO, K.; CHERIF, L.; SIFFERT, S.; TIDAHY, H. L.; BENAÏSSA, H.; ABOUKAIS, A. The effect of the use of lanthanum-doped mesoporous SBA-15 on the performance of Pt/SBA-15 and Pd/SBA-15 catalysts for total oxidation of toluene. **Applied Catalysis A: General**. v. 351, p. 82–87, 2008. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0926860X08005528/1-s2.0-S0926860X08005528-main.pdf?_tid=48503cb0-f8c8-11e4-ac54-00000aabb0f01&acdnat=1431450161_3123ed36cf19c2ea55d56892974c674a. Acesso em: 25 ago 2014.

BENJAPORNKULAPHONG, S.; NGAMCHARUSSRIVICHAI, C.; BUNYAKIAT, K. Al₂O₃-supported alkali and alkali earth metal oxides for transesterification of palm kernel oil and coconut oil. **Chemical Engineering Journal**. v. 145, p. 468–474, 2009. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rft_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925622211&svc.fulltext=yes. Acesso em: 13 jan. 2012.

BERRIOS, M.; SILES, J.; MARTÍN, M. A.; MARTÍN, A. A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil. **Fuel**. v. 86, p. 2383–2388, 2007. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0016236107000798/1-s2.0-S0016236107000798-main.pdf?_tid=7424d076-f8c8-11e4-aa7d-00000aabb362&acdnat=1431450235_d775fdd20bf7c0ad34e1373ad99222ca. Acesso em: 10 set 2014.

BIANCHI, C. L.; BOFFITO, D. C.; PIROLA, C. Low temperature de-acidification process of animal fat as a pre-step to biodiesel production. **Catalysis Letters**. v. 134, p. 179–183, 2010. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rft_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925584249&svc.fulltext=yes. Acesso em: 9 fev. 2013.

BLIN, J. L.; FLAMANT, R.; SU, B. L. Synthesis of nanostructured mesoporous zirconia using CTMABr-ZrOCl₂·8H₂O systems: a kinetic study of synthesis mechanism. **International Journal of Inorganic Materials**. v. 3, p. 959–972, 2001. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S1466604901000848/1-s2.0-S1466604901000848-main.pdf?_tid=fa909a46-f8c8-11e4-b2eb-00000aabb0f26&acdnat=1431450460_9a244efc34d96630f261616d114c0097. Acesso em: 4 abr. 2014.

BORGES, M. E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v.16, p. 2839–2849, 2012. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S1364032112000834/1-s2.0-S1364032112000834-main.pdf?_tid=46d0bca6-f8c9-11e4-9393-00000aabb35e&acdnat=1431450588_88484b9be8059439e932f857439cf80b. Acesso 18 jul. 2014.

BOUAZIZI, N.; OUARGLI, R.; NOUSIR, S.; BEN SLAMA, R.; AZZOU, A. Properties of SBA-15 modified by iron nanoparticles as potential hydrogen adsorbents and sensors. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. v.77, p. 172–177, 2015. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S002236971400242X/1-s2.0-S002236971400242X-main.pdf?_tid=8965df1a-f8c9-11e4-b098-00000aabb0f26&acdnat=1431450700_9e60ba0abcc8851601178a980d11417d. Acesso 20 abr. 2015.

BOZ, N.; KARA, M. Solid base catalyzed transesterification of canola oil. **Chemical Engineering Communications**. v. 196, p. 80–92, 2009. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br/ez18.periodicos.capes.gov.br/sfx1cl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=info:ofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rft_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925466269&svc.fulltext=yes. Acesso em: 19 dez. 2012.

BRAGANÇA, L. F. F. P. G.; OJEDA, M.; FIERRO, J. L. G.; SILVA, M. I. P. Bimetallic Co-Fe nanocrystals deposited on SBA-15 and HMS mesoporous silicas as catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**. v. 423–424, p. 146–153, 2012. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0926860X12001044/1-s2.0-S0926860X12001044-main.pdf?_tid=96d054cc-79ae-11e4-a85f-00000aabb35d&acdnat=1417475329_e41977719844db76a2609800ad0e4f70. Acesso em: 3 abr. 2014.

BRAHMKHATRI, V.; PATEL, A. 12-Tungstophosphoric acid anchored to SBA-15: An efficient, environmentally benign reusable catalysts for biodiesel production by esterification of free fatty acids. **Applied Catalysis A: General**. v.403, p. 161– 172, 2011. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0926860X11003747/1-s2.0-S0926860X11003747-main.pdf?_tid=e16a2d60-f8c9-11e4-88b2-00000aabb0f6c&acdnat=1431450851_3c2069b79629808bbaf23441d9fec616. Acesso em: 27 ago 2014.

BRUNAUER, S. The Adsorption of Gases and Vapors. **University Press**: Oxford, 1953.

CAETANO, C. S.; FONSECA, I. M.; RAMOS, A. M.; VITAL, J.; CASTANHEIRO, J. E. Esterification of free fatty acids with methanol using heteropolyacids immobilized on sílica. **Catalysis Communications**. v.9, p. 1996–1999, 2008. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S1566736708001210/1-s2.0-S1566736708001210-main.pdf?_tid=465cb35a-f8ca-11e4-a40e-00000aabb361&acdnat=1431451017_2f40a132cf700490556e436d81a0e67e. Acesso em: 3 mai 2014.

CAMPESTRE. IND. E COM. DE ÓLEOS VEGETAIS LTDA. **Ácido oleico**, 2014. Disponível em: <http://acidooleico.com.br/>. Acesso em: 20 mar. 2014.

CARDOSO, A. L.; NEVES, S. C.G.; SILVA, M. J. Esterification of Oleic Acid for Biodiesel Production Catalyzed by SnCl_2 : A Kinetic Investigation. **Energies**. v. 1, p. 79-92, 2008. Disponível em: <http://www.mdpi.com/1996-1073/1/2/79>. Acesso em: 12 jan 2014.

CARMO JR, A.C.; SOUZA, L.K.C.; COSTA, C.E.F.; LONGO. E.; ZAMIAN JR, R.; FILHO, G.N. Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41. **Fuel**. v. 88, p. 461–8, 2009. Disponível em: http://ac.elscdn.com/S001623610800402X/1-s2.0-S001623610800402Xmain.pdf?_tid=82bd2f00985e266a097ec9152be89d6e&acdnat=1342977510_1bf77ac118829de828da631d655a400a. Acesso em: 12 jun. 2011.

CASTRO, H. F.; MENDES, A. A.; SANTOS, J. C. Modificação de óleos e gorduras por biotransformação. **Química Nova**. v.27, p. 146-156, 2004. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v27n1/18823.pdf>. Acesso 16 out.2013.

CHANG, B.; FU, J.; TIAN, Y.; DONG, X. Mesoporous solid acid catalysts of sulfated zirconia/SBA-15 derived from a vapor-induced hydrolysis route. **Applied Catalysis A: General**. v. 437– 438, p. 149– 154, 2012. Disponível em: http://ac.elscdn.com/S0926860X1200395X/1-s2.0-S0926860X1200395X-main.pdf?_tid=14e34da6-f8cb-11e4-9c25-00000aacb35d&acdnat=1431451364_4d7d1d24afbefd89e4f4bfec89e2094. Acesso em: 23 jul 2014.

CHEN, L. Y.; PING, Z.; CHUAH, G. K.; JAENICKE, S.; SIMON, G. A comparison of post-synthesis alumination and sol-gel synthesis of MCM-41 with high framework aluminum content. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 27, p. 231-242, 1999. Disponível em: http://ac.elscdn.com/S1387181198002571/1-s2.0-S1387181198002571-main.pdf?_tid=4df9a54ff6050c6be4d94e365aff34c3&acdnat=1342978139_599bac2e8c9c3e08141dc00582464c77. Acesso em: 20 jul. 2012.

CHEN, H.; PENG, B.; WANG, D.; WANG, J. Biodiesel production by the transesterification of cottonseed oil by solid acid catalysts. **Frontiers of Chemical Engineering in China**. v. 1, p. 11–15, 2007. Disponível em: <http://www.springerlink.com/content/120534/>. Acesso em: 29 nov. 2012.

CHEN, W. K.; TSENG, H. H.; WEI, M. C.; SU, E. C.; CHIU, I. C. Transesterification of canola oil as biodiesel over Na/Zr-SBA-15 catalysts: Effect of zirconium content. **International journal of hydrogen energy**. v. 39, p. 19555-19562, 2014. Disponível em: http://ac.elscdn.com/S0360319914027281/1-s2.0-S0360319914027281-main.pdf?_tid=41553430-f8cb-11e4-91c8-00000aabb0f26&acdnat=1431451438_d80dda677c8e7e83a465e78e9ac99662. Acesso em: 19 jan 2015.

CIARDELLI, F.; ALTOMARE, A.; MICHELOTTI, M. From homogeneous to supported metallocene catalysts. **Catalysis Today**. v. 41, p. 149-157, 1998. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0920586198000455/1-s2.0-S0920586198000455-main.pdf?_tid=689aca6e-f8cb-11e4-addc-00000aabb0f26&acdnat=1431451504_33522b17e1ab1d836f6577b3fe6aafd7. Acesso em 14 ago 2014.

CONCEIÇÃO, M. M.; DANTAS, M. B.; SILVA, F. C.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G.; Obtenção de biodiesel através da transesterificação do óleo de milho: conversão em ésteres etílicos de caracterização físico-química, **I congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel**, v. 1, 2005.

CONCEIÇÃO, M. M.; FERNANDES JR., V. J.; ARAÚJO, A. S.; FARIAS, M. F.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Thermal and Oxidative Degradation of Castor Oil Biodiesel. **Energy and Fuels**. v. 21, p. 1522-1527, 2007. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rft_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925553390&svc.fulltext=yes. Acesso em: 21 set. 2013.

CORDEIRO, C. S.; ARIZAGA, G. G. C. A.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. A new zinc hydroxide nitrate heterogeneous catalyst for the esterification of free fatty acids and the transesterification of vegetable oils. **Catalysis Communications**. v. 9, p. 2140-2143, 2008. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S1566736708001799/1-s2.0-S1566736708001799-main.pdf?_tid=9fb62b88-f8cb-11e4-b986-00000aacb361&acdnat=1431451597_6197681d9922102b7ed24aa5b73fbcc0. Acesso em: 11 fev 2014.

COUTINHO, A. C. S. L. S. **Hidrodessulfurização de frações de petróleo sobre materiais nanoestruturados do tipo SBA-15 modificados com cobalto e molibdênio**. 2006. 135 f. Tese (Doutorado em Ciências – Química) – Departamento de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2006.

DRYER, J. M.; STYMNE, S.; GREEN, A. G.; CARLSSON, A. S. High-value oils from plants. **The Plant Journal**. v. 64, p. 640, 2008. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1365-3113X.2008.03430.x/full>. Acesso em: 20 out 2013.

ENCINAR, J. M.; GONZALEZ, J. F.; REINARES, A. R. Biodiesel from Used Frying Oil. Variables Affecting the Yields and Characteristics of the Biodiesel. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v.44, p. 5491-5499, 2005.

EVANGELISTA, J. P. C. **Obtenção de biodiesel através da transesterificação do óleo de farelo de arroz utilizando KI/Al₂O₃**. 133 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-graduação em Química. Natal, RN, 2011.

EVANGELISTA, J. P. C.; CHELLAPPA, T.; CORIOLANO, A. C. F.; FERNANDES JR., V. J.; SOUZA, L. D.; ARAUJO, A. S. Synthesis of alumina impregnated with potassium iodide catalyst for biodiesel production from rice bran oil. **Fuel Processing Technology**. v. 104, p. 90–95, 2012. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0378382012001567/1-s2.0-S0378382012001567-main.pdf?_tid=1b827e56-f8cc-11e4-ac54-00000aab0f01&acdnat=1431451807_ce5c645a44a95e63fe85c0bd2d600bdd. Acesso em: 10 ago 2013.

FAO, FAOSTAT. Top production, 2014. Disponível em: <http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx> . Acesso em: 22 nov. 2014.

FAROBIE, O.; YANAGIDA, T.; MATSUMURA, Y. New approach of catalyst-free biodiesel production from canola oil in supercritical tert-butyl methyl ether (MTBE). **Fuel**. v. 135, p. 172–181, 2014. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0016236114006152/1-s2.0-S0016236114006152-main.pdf?_tid=76c48f14-ee6a-11e4-abe2-00000aab0f6c&acdnat=1430310355_8c5a765c5f61d06a65853f92bedde589. Acesso em: 17 mar. 2015.

FILHO, L. C. **Pentacloroeto de nióbio como ácido de Lewis em Reações de Cicloadição [2 + 2] e [4 + 2]**. 296f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de São Paulo. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto. Programa de Pós-graduação em Química. Ribeirão Preto, SP, 2006.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, E.H.; PRYDE, E.H. Transesterification Kinetics of Soybean Oil. **American Oil Chemists Society AOCS**, v. 63, p. 1375-1380, 1986. Disponível em: <http://naldc.nal.usda.gov/download/23899/PDF>. Acesso em: 12 mar. 2013.

GALVÃO, L. P. F. C. **Síntese e caracterização de óxidos de zinco e de magnésio suportados em AISBA-15 para produção de biodiesel**. 159 f. 2012. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

GEORGOGIANNI, K. G.; KATSOULIDIS, A. P.; POMONIS, P. J.; KONTOMINAS, M. G. Transesterification of soybean frying oil to biodiesel using heterogeneous catalysts. **Fuel Processing Technology**. v. 90, p. 671–676, 2009. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfx1cl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-

[2004&rft_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925526831&svc.fulltext=yes](http://link.periodicos.capes.gov.br/ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=info:ofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rft_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925526831&svc.fulltext=yes). Acesso em: 16 mai. 2014.

GEORGOGIANNI, K. G.; KONTOMINAS, M. G.; POMONIS, P. J.; AVLONITIS, D.; GERGIS, V. Alkaline Conventional and in Situ Transesterification of Cottonseed Oil for the Production of Biodiesel. **Energy and Fuels**. v. 22, p. 2110–2115, 2008. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br/ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=info:ofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rft_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925553390&svc.fulltext=yes. Acesso em: 29 ago. 2012.

GERAKINES, P. A.; SCHUTTE, W. A.; GREENBERG, J. M.; DISHOECK, E. F. The infrared band strengths of H₂O, CO and CO₂ in laboratory simulations of astrophysical ice mixtures. **Astronomy & Astrophysics**. v. 296, p. 810-818, 1995. Disponível em: <http://adsabs.harvard.edu/full/1995A%26A...296..810G>. Acesso em: 08/07/2015.

GOFF, M. J.; BAUER, N. S.; LOPES, S.; SUTTERLIN, W. R.; SUPPES, G. J. Acid-Catalyzed Alcoholysis of Soybean Oil. **Journal American of the Oil Chemists Society**. v. 81, p. 415-420, 2004. Disponível em: <http://www.springer.com/chemistry/journal/11746>. Acesso em: 18 set. 2012.

GONDIM, A. D. **Avaliação da Estabilidade Térmica e Oxidativa do Biodiesel de Algodão**. 215 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-graduação em Química. Natal, RN, 2009.

GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L. A. G.; ANDO, M. Y. Otimização da reação de interesterificação química do óleo de palma. **Química Nova**. v. 28, p. 633-636, 2005. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v28n4/25110.pdf>. Acesso: 21 jun. 2013.

GUIDE CHEM. **Ácido oleico**, 2014. Disponível em: <http://www.guidechem.com/dictionary/112-80-1.html>. Acesso em: 10 jul. 2014

GÜNER, F.S.; YAGC, Y.; ERCIYES, A.T. Polymers from triglyceride oils. **Prog. Polym. Sci.** v. 31, p. 633-670, 2006. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0079670006000542/1-s2.0-S0079670006000542-main.pdf?_tid=6add26d6-f8cc-11e4-b690-00000aacb360&acdnat=1431451937_cd516a0ed55793861e8c5b7497907820. Acesso em: 14 jun 2013.

GUTIERREZ, L. E.; FONSECA, H. Composição em ácidos graxos de óleos vegetais e gorduras animais. **Anais da escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz - USP**. v. 31, p. 485-490, 1974. Disponível em: <http://www.revistas.usp.br/aesalq/article/viewFile/39057/41941>. Acesso em: 15 jan. 2014

HAN, H.; GUAN, Y. Synthesis of Biodiesel from Rapeseed Oil Using $K_2O/\gamma-Al_2O_3$ as nanosolid-base catalyst. **Wuhan University Journal of Natural Sciences**. v.14, p. 075-079, 2009. Disponível em: <http://www.springerlink.com/content/120481/>. Acesso em 19 nov. 2013.

HE, J.; XUE, D.; LI, D. Improving the stability of MCM-41 by monolayer dispersion of a metal oxide. **Materials Chemistry and Physics**. v.71, p. 221-225, 2001. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0254058401002978/1-s2.0-S0254058401002978-main.pdf?_tid=39f6ffbe-f8cd-11e4-88d3-00000aabb0f6b&acdnat=1431452285_9b0d435f711a36f7f98cbe2f9927519b. Acesso em: 16 set 2014.

HENGWEN, H.; WEILIANG, C.; JINGCHANG, Z. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO_2 as co-solvent. **Process Biochemistry**. v. 40, p. 3148–3151, 2005. Disponível em: http://www.elsevier.com/wps/find/journaldescription.cws_home/422857/description#description. Acesso em: 24 out. 2013.

HUA, W.; YUE, Y.; GAO, Z. Acidity enhancement of SBA mesoporous molecular sieve by modification with SO_4^{2-}/ZrO_2 . **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 170, p. 195, 2001. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S1381116901000632/1-s2.0-S1381116901000632-main.pdf?_tid=1b7674a0-f8cf-11e4-8790-00000aabb0f01&acdnat=1431453093_65c9c7bcba469149abec3501e795cd98. Acesso em: 11 jul 2014.

IGLESIAS, J.; MELERO, J. A.; BAUTISTA, L. F.; MORALES, G.; SÁNCHEZ-VÁZQUEZ, R.; ANDREOLA, M. T.; LIZARRAGA-FERNÁNDEZ, A. Continuous production of biodiesel from low grade feedstock in presence of Zr-SBA-15: Catalyst performance and resistance against deactivation. **Catalysis Today**. v. 234, p. 174–181, 2014. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0920586114000248/1-s2.0-S0920586114000248-main.pdf?_tid=3f7b7918-f8cf-11e4-a2a8-00000aabb0f6b&acdnat=1431453153_46702992b86d7e3156d31d8ccbe74f4d. Acesso em: 12 jan 2015.

IGLESIAS, J.; MELERO, J. A.; BAUTISTA, L. F.; MORALES, G.; SÁNCHEZ-VÁZQUEZ, R.; ANDREOLA, M. T.; LIZARRAGA-FERNÁNDEZ, A. Zr-SBA-15 as an efficient acid catalyst for FAME production from crude palm oil. **Catalysis Today**. v. 167, p. 46–55, 2011. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0920586110008011/1-s2.0-S0920586110008011-main.pdf?_tid=6203788c-f8cf-11e4-b3fc-

00000aacb35d&acdnt=1431453211_eb2e5bc67df9bc168f4db9b84037e58a. Acesso em: 18 ago 2014.

JABBOUR, K.; EL HASSAN, N.; CASALE, S.; ESTEPHANE, J.; EL ZAKHEM, H. Promotional effect of Ru on the activity and stability of Co/SBA-15 catalysts in dry reforming of methane. **International journal of hydrogen energy**. v. 39, p.7780-7787, 2014. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0360319914006946/1-s2.0-S0360319914006946-main.pdf?_tid=ac1d1a54-f8cf-11e4-b986-00000aacb361&acdnt=1431453335_c774767816d2f590c895a738e5ad929e. Acesso em: 10 set 2014.

JIANG, Y.; LU, J.; SUN, K.; MA, L.; DING, J. Esterification of oleic acid with ethanol catalyzed by sulfonated cation exchange resin: Experimental and kinetic studies. **Energy Conversion and Management**. v. 76, p. 980–985, 2013. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0196890413004706/1-s2.0-S0196890413004706-main.pdf?_tid=d16a966a-f8cf-11e4-88d3-00000aab0f6b&acdnt=1431453398_00c05b1b370f48aad150eab9b9ade96c. Acesso em: 14 mar 2014.

JIMÉNEZ-MORALES, I.; RÍO-TEJERO, M. A.; BRAOS-GARCÍA, P.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; MAIRELES-TORRES, P.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A. Preparation of stable sulfated zirconia by thermal activation from a zirconium doped mesoporous MCM-41 silica: Application to the esterification of oleic acid with methanol. **Fuel Processing Technology**. v. 97, p. 65–70, 2012. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0378382012000318/1-s2.0-S0378382012000318-main.pdf?_tid=f8f4679c-f8cf-11e4-b355-00000aab0f01&acdnt=1431453464_1ba4b4217319b617deda62c74053faef. Acesso em: 20 set 2014.

JIMÉNEZ-MORALES I, SANTAMARÍA-GONZÁLEZ J, MAIRELES-TORRES P, JIMÉNEZ-LÓPEZ A. Zirconium doped MCM-41 supported WO₃ solid acid catalysts for the esterification of oleic acid with methanol. **Applied Catalysis A: General**. v. 379, p. 61–8, 2010. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0926860X10001596/1-s2.0-S0926860X10001596-main.pdf?_tid=1bf42e62-f8d0-11e4-90a3-00000aacb35f&acdnt=1431453524_9a21cbca28053da4601d14aadd54bcf7. Acesso em: 23 mar 2014.

JIN, M.; KIM, J. H.; KIM, J. M.; JEON, J. K.; JURNG, J.; BAE, G. N.; PARK, Y. K. Benzene oxidation with ozone over MnOx/SBA-15 catalysts. **Catalysis Today**. v. 204, p. 108–113, 2013. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0920586112006876/1-s2.0-S0920586112006876-main.pdf?_tid=ec470b74-74a1-11e4-a508-00000aacb360&acdnt=1416920133_68d624b0b3dc3349bff2cd5f6871ad51. Acesso 13 fev. 2014.

JITPUTTI, J. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. **Journal Chemical Engineering**. v. 116, p. 61–66, 2006. Disponível em:

http://www.elsevier.com/wps/find/journaldescription.cws_home/601273/description#description. Acesso em: 13 ago. 2013.

JOÃO, R. R. **Modelagem empírica e fenomenológica da conversão de borras**. Dissertação (Mestrado). Escola de Química - Centro de Tecnologia. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

JUAN, J. C.; ZHANG, J.; YARMO, M. A. Structure and reactivity of silica-supported zirconium sulfate **Applied Catalysis A: General**. v. 332, p. 209–215, 2007a. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0926860X07004899/1-s2.0-S0926860X07004899-main.pdf?_tid=a95571e2-f8d2-11e4-87bb-00000aacb361&acdnat=1431454619_0193fb9c96ca6a11ef1a3e96b881cedf. Acesso em: 20 ago 2014.

JUAN, J. C.; ZHANG, J.; CAO, W.; YARMO, M. A. Zirconium Sulfate Supported on Activated Car-bon as Catalyst for Esterification of Oleic Acid by n-Bu- tanol under Solvent-Free Conditions **Catalysis Letters**. v. 117, p. 153–158, 2007b. Disponível em: http://download-v2.springer.com/static/pdf/487/art%253A10.1007%252Fs10562-007-9128-3.pdf?token2=exp=1431976759~acl=%2Fstatic%2Fpdf%2F487%2Fart%25253A10.1007%252Fs10562-007-9128-3.pdf*~hmac=bd83193170bf283e1d6f699dde69c8f8c28f4cbd5667522b52379bc2f87ac5ba. Acesso em: 16 out 2014.

JUAN, J. C.; JIANG, Y.; MENG, X.; CAO, W.; YARMO, M. A.; ZHANG, J. Supported zirconium sulfate on carbon nanotubes as water-tolerant solid acid catalyst. **Mater. Res. Bull.** v. 42, p. 1278–1285, 2007c. Disponível em: http://www.nuklearmalaysia.org/nuklearmalaysia_org/media/File/JNRT-2009/JNRT2009-1-35.pdf .Acesso em: 12 ago 2013.

JUAN, J. C.; ZHANG, J.; CAO, W.; YARMO, M. A. The zirconium sulfate microcrystal structure in relation to their activity in the esterification. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 272, p. 91–95, 2007d. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S1381116907001835/1-s2.0-S1381116907001835-main.pdf?_tid=4c2e04ac-fd91-11e4-806a-00000aab0f02&acdnat=1431976301_49dd2c7b0d9a2380dafa757380e8228a. Acesso em 19 set 2014.

JUAN, J. C.; ZHANG, J.; YARMO, M. A. Study of Cata-lysts Comprising Zirconium Sulfate Supported on a Me- soporous Molecular Sieve HMS Foresterification of Fatty Acids under Solvent-Free Condition. **Applied Catalysis A: General**. v. 347, p. 133–141, 2008a. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0926860X08003499/1-s2.0-S0926860X08003499-main.pdf?_tid=a9bf1e76-fd91-11e4-893c-00000aab0f01&acdnat=1431976458_fc9854ee745af985b7524849684f33db. Acesso em: 23 fev. 2015.

JUAN, J.C.; ZHANG, J.; YARMO, M. A. Efficient Esterification of Fatty Acids with Alcohols Catalyzed by $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Under Solvent-Free Condition **Catalysis Letters**. v. 126, p. 319–324, 2008b. Disponível em: http://download-v2.springer.com/static/pdf/436/art%253A10.1007%252Fs10562-008-9622-2.pdf?token2=exp=1431978034~acl=%2Fstatic%2Fpdf%2F436%2Fart%25253A10.1007%252Fs10562-008-9622-2.pdf*~hmac=20f343609a048e65ad1746110207ac8b6ace81dab90751b71ae585071dcb3f40. Acesso em 14 mar2015.

KAMINSKY, W. Polymerization catalysis. **Catalysis Today**. v. 62, p. 23–34, 2000. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0920586100004065/1-s2.0-S0920586100004065-main.pdf?_tid=9a89ceae-fd93-11e4-a492-00000aacb362&acdnat=1431977292_200fecb37fb5bee0bd52726f4962be25. Acesso em: 26 abr 2014.

KIM, H. J.; KANG, B. S.; KIM, M. J.; PARK, Y. M.; KIM, D. K.; LEE, J. S.; LEE, K. Y. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. **Catalysis Today**. v. 315, p. 93–95, 2004. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfx1cl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rft_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925564669&svc.fulltext=yes. Acesso em: 21 abr. 2013.

KISS, A. A.; DIMIAN, A.C.; ROTHENBERG, G. Solid acid catalysts for biodiesel production—towards sustainable energy. **Advanced Synthesis and Catalysis**. v. 348, p. 75–81, 2006. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adsc.200505160/epdf>. Acesso em 29 ago 2014.

KNOTHE, G.; KRAHL, J.; GERPEN, J. V. **The Biodiesel Handbook**. 1. ed. Illinois: AOC press, 2005.

KOEKOEK, A.J.J.; VEEN, J. A.R.V.; GERRTISEN, P.B.; GILTAY, P.; MAGUSIN, P.C.M.M.; HENSEN, E.J.M. Brønsted acidity of Al/SBA-15. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 151, p. 34–43, 2012. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S1387181111005452/1-s2.0-S1387181111005452-main.pdf?_tid=6c5c142c-2978-11e5-9d5b-00000aacb35f&acdnat=1436803469_4089d09c7dbfd2d4d1cf3d0d4aec4ecc. Acesso em: 14 abr 2014.

KOUZU, M.; KASUNO, T.; TAJIKA, M.; SUGIMOTO, Y.; YAMANAKA, S.; HIDAKA, J. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. **Fuel**. v. 87, p. 2798–2806, 2008. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfx1cl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rft_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925564669&svc.fulltext=yes

[2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925400547&svc.fulltext=yes](http://www.scribd.com/doc/95492540/2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925400547&svc.fulltext=yes). Acesso em: 8 mar. 2013.

KRUK, M.; JARONIEC, M. Determination of mesopore size distributions from argon adsorption data at 77K. **Journal of Physical Chemistry**. v. 106, p. 4732–4739, 2002. Disponível em: <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=13660628>. Acesso em: 9 jul 2014.

LEÃO, L. S. **Estudo empírico e cinético da esterificação de ácidos graxos saturados sobre o ácido nióico**. 84f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química – EQ, 2009.

LEE, D.; KIM, H.; YOON, K.; MIN, K. E.; SEO, K. H.; NOH, S. K. Polyethylene/MMT nanocomposites prepared by in situ polymerization using supported catalyst systems. **Science and Technology of Advanced Materials**. v. 6, p. 457-462, 2005. Disponível em: http://iopscience.iop.org/1468-6996/6/5/A12/pdf/1468-6996_6_5_A12.pdf. Acesso 14 out 2013.

LEE, H. I.; KIM, H. J.; STUCKY, G. D.; SHI, Y.; PAK, C.; KIM, J. M. Morphology-selective synthesis of mesoporous SBA-15 particles over micrometer, submicrometer and nanometer scales **Journal of Materials Chemical**. v. 20, p. 8483–8487, 2010. Disponível em: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2010/jm/c0jm00820f#!divAbstract>. Acesso em: 28 nov 2014.

LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**. v. 41, p. 207-219, 1998. Disponível em: http://ac.elscdn.com/S0920586198000509/1-s2.0-S0920586198000509-main.pdf?_tid=60b04589264700fee7afe627467d14e7&acdnat=1342987179_1bbd926bdf86d2b3983eb6c71db76249. Acesso em: 10 jun. 2014.

LILJA, J.; MURZIN, D. Y.; SALMI, T.; AUMO, J.; MAKI-ARVELA, P.; SUNDELL, M. Esterification of different acids over heterogeneous and homogeneous catalysts and correlation with the Taft equation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 182-183, p. 555-563, 2002. Disponível em: http://www.researchgate.net/profile/Dmitry_Murzin3/publication/223839611_Esterification_of_different_acids_over_heterogeneous_and_homogeneous_catalysts_and_correlation_with_the_Taft_equation/links/54fd8a690cf270426d129849.pdf. Acesso em: 12 fev 2014.

LIM, S.; HOONG, S. S.; TEONG, L. K.; BHATIA, S. Supercritical fluid reactive extraction of *Jatropha curcas* L. seeds with methanol: A novel biodiesel production method.

Bioresource Technology. v. 101, p. 7169–7172, 2010. Disponível em:

http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfx1cl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rft_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925579100&svc.fulltext=yes. Acesso em: 11 set. 2013.

LIN, S.; SHI, L.; CARROTT, M.M.L.R.; CARROTT, P.J.M.; ROCHA, J.; LI, M. R.; ZOU, X. D. Direct synthesis without addition of acid of Al-SBA-15 with controllable porosity and high hydrothermal stability. **Microporous and Mesoporous Materials**. v.142, p. 526–534, 2011. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S1387181110004762/1-s2.0-S1387181110004762-main.pdf?_tid=f2891e32-2978-11e5-a5e4-00000aabb0f27&acdnat=1436803694_24dd0ecfe359a357d0faa13e3c236258. Acesso em 19 ago 2013.

LIU, W.; YIN, P.; LIU, X.; QU, R. Design of an effective bifunctional catalyst organotriphosphonic acid-functionalized ferric alginate (ATMP-FA) and optimization by Box–Behnken model for biodiesel esterification synthesis of oleic acid over ATMP-FA.

Bioresource Technology. v. 173, p. 266–271, 2014a. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0960852414013467/1-s2.0-S0960852414013467-main.pdf?_tid=829d7e78-2979-11e5-8304-00000aabb360&acdnat=1436803936_21fd52cf08894ecbaad66afdb213fe15. Acesso em 21 jul 2014.

LIU, J.; LIU, Y.; YANG, W.; GUO, H.; ZHANG, H.; TANG, Z.; FANG, F. A novel and simple strategy for the direct synthesis bimetallic mesoporous materials Zr–La-SBA-15.

Materials Letters. v. 128, p. 15–18, 2014b. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0167577X14005734/1-s2.0-S0167577X14005734-main.pdf?_tid=191245ea-79ae-11e4-9207-00000aabb0f6b&acdnat=1417475118_06bc66969c7d3bff0115182554e70cab. Acesso em: 8 abr. 2014.

LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN Jr., J.G. Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 245, p. 132–140, 2006. Disponível em:

http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfx1cl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rft_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925621184&svc.fulltext=yes. Acesso em: 20 set. 2014.

LIU, Y.; WANG, L.; YAN, Y. Biodiesel synthesis combining pre-esterification with alkali catalyzed process from rapeseed oil deodorizer distillate. **Fuel Processing Technology**. v. 90, p. 857–862, 2009. Disponível em:

http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfx1cl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rft_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925621184&svc.fulltext=yes

http://link.periodicos.capes.gov.br/ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=info:ofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rft_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925526831&svc.fulltext=yes. Acesso em: 17 nov. 2012.

LIU, X. HE, H.; WANG, Y.; ZHU, S. Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst. **Catalysis Communications**. v. 8, p. 1107–1111, 2007.

Disponível em:

http://link.periodicos.capes.gov.br/ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=info:ofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rft_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=110989848614006&svc.fulltext=yes. Acesso em: 18 out. 2014.

LIU, X. HE, H.; WANG, Y.; ZHU, S. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. **Fuel**, v. 87, p. 216–221, 2008. Disponível em:

http://link.periodicos.capes.gov.br/ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=info:ofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rft_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925400547&svc.fulltext=yes. Acesso em: 29 nov. 2010.

LIU, Q. Y.; WU, W. L.; WANG, J.; REN, X. Q.; WANG, Y. R. Characterization of 12-tungstophosphoric acid impregnated on mesoporous silica SBA-15 and its catalytic performance in isopropylation of naphthalene with isopropanol. **Microporous Mesoporous Materials**. v. 76, p. 51–60, 2004. Disponível em:

http://www.researchgate.net/profile/Panneerselvam_Sathishkumar/publication/240390095_In-situ_preparation_of_heteropolytungstic_acid_on_TiMCM-41_nanoporous_framework_for_photocatalytic_degradation_of_textile_dye_methyl_orange/links/0c9605387a72d1aaa1000000.pdf. Acesso em: 10 set 2014.

LÓPEZ, D. E.; GOODWIN JR., J. G.; BRUCE, D. A.; LOTERO, E. **Applied Catalysis A: General**. v. 295, p. 97–105, 2005. Disponível em:

http://link.periodicos.capes.gov.br/ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=info:ofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rft_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925567761&svc.fulltext=yes. Acesso em: 11 mai. 2014.

LÓPEZ, D. E.; GOODWIN JR., J. G.; BRUCE, D. A.; FURUTA, S. Esterification and transesterification using modified-zirconia catalysts. **Applied Catalysis A: General**. v. 339, p. 76–83, 2008. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0926860X08000379/1-s2.0-S0926860X08000379-main.pdf?_tid=0872bc70-297a-11e5-b0c8-00000aabb0f02&acdnat=1436804161_b4f067859e3f2dde5b59790d77670b0e. Acesso em 21 ago 2014.

LÓPEZ-MARTÍNEZ, J. C. et al. Screening of lipases for enzymatic concentration of g-linolenic acid (GLA) from seed oils. **Journal of Food Lipids**. v. 13, p. 362–374,

2006. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1745-4522.2006.00059.x/pdf>. Acesso em 23 jan 2015.

LU, A.; SCHÜTH, F. Nanocasting: a versatile strategy for creating nanostructured porous materials. **Advanced Materials**. v.18, p. 1793–1805, 2006. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.200600148/pdf>. Acesso em: 28 jun 2014.

LU, H.; LIU, Y.; ZHOU, H.; YANG, Y. CHEN, M.; LIANG, B. Production of biodiesel from *Jatropha curcas* L. oil. **Computers and Chemical Engineering**, v. 33, p. 1091–1096, 2009. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rft_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925466259&svc.fulltext=yes. Acesso em: 16 dez. 2012.

LUKIC', L.; KRSTIC', J.; JOVANOVIC', D.; SKALA, D. Alumina/silica supported K₂CO₃ as a catalyst for biodiesel synthesis from sunflower oil. **Bioresource Technology**, v.100, p. 4690–4696, 2009. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rft_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925579100&svc.fulltext=yes. Acesso em: 19 nov. 2010.

LUO, Y.; HOU, Z.; LI, R.; ZHENG, X. Rapid synthesis of ordered mesoporous silica with the aid of heteropoly acids. **Microporous Mesoporous Materials**. v. 109, p. 585–590, 2008. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S1387181107002843/1-s2.0-S1387181107002843-main.pdf?_tid=1fcf0408-297c-11e5-976a-00000aacb35f&acdnat=1436805059_d1cd5713b067a31ecd6e11d89d369691. Acesso em: 14 abr 2015.

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

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**. v. 70, p. 1-15, 1999. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rft_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925579100&svc.fulltext=yes. Acesso em: 24 jan. 2014.

MA, H.; LI, S.; WANG, B.; WANG, R.; TIAN, S. Transesterification of Rapeseed Oil for Synthesizing Biodiesel by K/KOH/ γ -Al₂O₃ as Heterogeneous Base Catalyst. **Journal of the American Oil Chemists Society**. v. 85, p. 263–270, 2008. Disponível em: <http://www.springer.com/chemistry/journal/11746>. Acesso em: 14 jan. 2014.

MADRAS, G.; KOLLURU, C.; KUMAR, R. Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. **Fuel**, v. 83, p. 2029–33, 2004. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rft_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925400547&svc.fulltext=yes. Acesso em: 29 nov. 2013.

MANICKAM, S.; ARIGELA, V. N. D.; GOGATE, P. R. Intensification of synthesis of biodiesel from palm oil using multiple frequency ultrasonic flow cell. **Fuel Processing Technology**. v. 128, p. 388–393, 2014. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0378382014003385/1-s2.0-S0378382014003385-main.pdf?_tid=d5728570-ee6a-11e4-ae08-00000aabb0f6c&acdnat=1430310514_ee3769c7daaa602b6c7c4344f384164a. Acesso em: 10 jan 2015.

MARCHETTI, J. M.; ERRAZU, A. F. Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides. **Biomass and Bioenergy**. v. 32, p. 892–895, 2008. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rft_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925579116&svc.fulltext=yes. Acesso em: 9 mai. 2012.

MEIRELLES, S. F. **Viabilidade e utilização de óleo vegetal-Biodiesel**. Brasília, 2003. Disponível em: <http://www.faespsenar.com.br>. Acesso em: 20 mar. 2011.

MELERO, J. A.; BAUTISTA, L. F.; IGLESIAS, J.; MORALES, G.; SANCHEZ-VAZQUEZ, R. Zr-SBA-15 acid catalyst: Optimization of the synthesis and reaction conditions for biodiesel production from low-grade oils and fats. **Catalysis Today**. v. 195, p. 44–53, 2012. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0920586112002970/1-s2.0-S0920586112002970-main.pdf?_tid=6ae83202-297c-11e5-8632-00000aacb361&acdnat=1436805185_9cc3e2100f206c46d924d8d5b02736a4. Acesso em: 3 mar 2015.

MELERO, J. A.; BAUTISTA, L. F.; IGLESIAS, J.; MORALES, G.; SANCHEZ-VAZQUEZ, R. Production of biodiesel from waste cooking oil in a continuous packed bed reactor with an agglomerated Zr-SBA-15/bentonite catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 145, p. 197–204, 2014. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S092633731300146X/1-s2.0-S092633731300146X-main.pdf?_tid=92d6cf4e-297c-11e5-8665-

00000aacb360&acdnat=1436805252_84b1ac397df980764a11f771a328fcad. Acesso em: 16 set 2014.

MENGA, M.; CHEN, G.; WANG, Y. Biodiesel production from waste cooking oil via alkali catalyst and its engine test. **Fuel Processing Technology**. v. 89, p. 851-857, 2008. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br/ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rft_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925526831&svc.fulltext=yes. Acesso em: 12 out. 2014.

MONTEIRO, R. S. et al. **Biodiesel Metílico e Etilico de Palma sobre Acido Niobico**. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petroleo e Gas, 2005.

MORAIS, M. S. A. **Biodiesel de Sebo: Avaliação de propriedades e testes de consumo em motor a diesel**. 118f. 2008. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

MORENO, J. I.; JAIMES, R.; GÓMEZ, R.; NIÑO-GÓMEZ, M. E. Evaluation of sulfated tin oxides in the esterification reaction of free fatty acids. **Catalysis Today**. v. 172, p. 34– 40, 2011. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0920586111002616/1-s2.0-S0920586111002616-main.pdf?_tid=cf426952-297c-11e5-a493-00000aab0f6b&acdnat=1436805353_b0ae623d119dbecd4cd0c0746deb5d3b. Acesso em: 20 ago 2014.

MORITZ, M. Solvent optimization for niacinamide adsorption on organo-functionalized SBA-15 mesoporous silica. **Applied Surface Science**. v. 283, p. 537–545, 2013. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0169433213012543/1-s2.0-S0169433213012543-main.pdf?_tid=03befacc-7494-11e4-89d2-00000aacb35f&acdnat=1416914159_f1589594842d53c7af2671fd380b8ce2. Acesso em: 18 fev. 2013.

MURUGESAN, A.; UMARANI, C.; CHINNUSAMY, T. R.; KRISHNAN, M.; SUBRAMANIAN, R.; NEDUZCHEZHAIN, N. Production and analysis of bio-diesel from non-edible oils—A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 825–834, 2009. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br/ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rft_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954926248597&svc.fulltext=yes. Acesso em: 11 out. 2013.

NASCIMENTO, L. A. S.; ANGÉLICA, R. S.; COSTA, C.E. F.; ZAMIAN, JR.; ROCHA FILHO, G. N. Comparative study between catalysts for esterification prepared from kaolins.

Applied Clay Science. v. 51, p. 267–73, 2011. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0169131710004126/1-s2.0-S0169131710004126-main.pdf?_tid=ee87f5ac-297c-11e5-a18f-00000aabb0f27&acdnat=1436805405_673d9757db83586315568dea55bbded4. Acesso em: 12 jun 2014.

NASREEN, S.; LIU, H.; SKALA, D.; WASEEM, A.; WAN, L. Preparation of biodiesel from soybean oil using La/Mn oxide catalyst. **Fuel Processing Technology**. v. 131, p. 290–296, 2015. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0378382014005086/1-s2.0-S0378382014005086-main.pdf?_tid=8274aaac-ee69-11e4-8cde-00000aabb0f27&acdnat=1430309945_001fe2fc878bd22a3b6a2ae6adda64b4. Acesso em: 18 abr 2015.

NAUTIYAL, P.; SUBRAMANIAN, K. A.; DASTIDAR, M. G. Production and characterization of biodiesel from algae. **Fuel Processing Technology**. v. 120, p. 79–88, 2014. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S037838201300372X/1-s2.0-S037838201300372X-main.pdf?_tid=f3b16a08-ee6d-11e4-9f0b-00000aabb0f6b&acdnat=1430311853_3c6a170cc81ba8ba716d0ae2db644b4f. Acesso em: 15 mar 2015.

NGAMCHARUSSRIVICHAI, C.; TOTARAT, P.; BUNYAKIAT, K. Ca and Zn mixed oxide as a heterogeneous base catalyst for transesterification of palm kernel oil. **Applied Catalysis A: General**, v. 341, p. 77–85, 2008. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfx?lcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=info:ofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rft_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925567761&svc.fulltext=yes. Acesso em: 12 set. 2012.

NI, J.; MEUNIER, F. C. Esterification of free fatty acids in sunflower oil over solid acid catalysts using batch and fixed bed-reactors. **Applied Catalysis A: General**. v. 333, p. 122–130, 2007. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0926860X07005704/1-s2.0-S0926860X07005704-main.pdf?_tid=340ae9a4-297d-11e5-9e83-00000aabb0f27&acdnat=1436805522_47334f8ade23db7ef0d650b9ea9a170b. Acesso em: 12 set 2014.

NODA, L. K.; ALMEIDA, R. M.; PROBST, L. F. D.; GONÇALVES, N. S. Characterization of sulfated TiO₂ prepared by the sol-gel method and its catalytic activity in the n-hexane isomerization reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 225, p. 39–46, 2005. Disponível em: http://www.academia.edu/6913264/Iron_oxide_supported_sulfated_TiO2_nanotube_catalysts_and_their_application_in_deNOx. Acesso 20 mar 2015.

NOIROJ, K.; INTARAPONG, P.; LUENGNARUEMITCHAI, A.; JAI-IN, S. A comparative study of KOH/Al₂O₃ and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil. **Renewable Energy**. v. 34, p. 1145–1150, 2009. Disponível em:

http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rft_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925579088&svc.fulltext=yes. Acesso em: 10 out. 2011.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium compounds: preparation, characterization and application in heterogeneous catalysis. **Chemical Reviews**. v. 99, p. 3603-3624, 1999. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr9800208>. Acesso em: 17abr 2014.

PARK, Y. M.; LEE, J. Y.; CHUNG, S. H.; PARK, I. S.; LEE, S. Y.; KIM, D. K. Esterification of used vegetable oils using the heterogeneous WO_3/ZrO_2 catalyst for production of biodiesel. **Bioresource Technology**. v.101, p. 59–61, 2010a. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0960852409003903/1-s2.0-S0960852409003903-main.pdf?_tid=a385e97c-297e-11e5-b8f4-00000aab0f02&acdnat=1436806139_be97045f0980a302d6b4487ab7064de9. Acesso em: 20 ago 2014.

PARK, J. Y.; WANG, Z. M.; KIM, D. K.; LEE, J. S. Effects of water on the esterification of free fatty acids by acid catalysts. **Renewable Energy**. v. 35, p. 614–618, 2010b. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rft_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925579088&svc.fulltext=yes. Acesso em: 4 abr. 2012.

PATEL, A.; BRAHMKHATRI, V.; SINGH, N. Biodiesel production by esterification of free fatty acid over sulfated zircônia. **Renewable Energy**. v.51, p. 227-233, 2013. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0960148112006118/1-s2.0-S0960148112006118-main.pdf?_tid=c4250ac8-297e-11e5-b19b-00000aab0f6b&acdnat=1436806193_a969023daa09a9e60671fb6e6efc1a6b. Acesso em: 21 fev 2015.

PENG, B. X.; SHU, Q.; WANG, J. F.; WANG, G. R.; WANG, D. Z.; HAN, M. H. Biodiesel production from waste oil feedstocks by solid acid catalysis. **Process safety and environment protection**. v. 86, p. 441-447, 2008. Disponível em: http://www.elsevier.com/wps/find/journaldescription.cws_home/713889/description#description. Acesso em: 15 nov. 2012.

PINTO, A. C.; LOPES, W. A.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: an overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 16, p. 1313-1330, 2005. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rft_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925467286&svc.fulltext=yes. Acesso em: 2 ago. 2013.

RADICH, A. Biodiesel Performance, Costs, and Use. **Energy Information Administration**. v. 1, p. 1–7, 2004. Disponível em: <http://large.stanford.edu/courses/2011/ph240/garcia1/docs/biodiesel.pdf>. Acesso em: 6 abr. 2013.

RAMALINGA, K.; VIJAYALAKSHMI, P.; KAIMAL, T. N. B. A mild and efficient method for esterification and transesterification catalyzed by iodine. **Tetrahedron Letters**. v. 43, p. 879–882, 2002. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0040403901022353/1-s2.0-S0040403901022353-main.pdf?_tid=e309f278-297e-11e5-8460-00000aacb361&acdnat=1436806245_d9ccb2ce5a11fb78be83b194bc0a61c. Acesso em: 19 jul 2014.

RAOOF, J. B.; CHEKIN, F.; EHSANI, V. Palladium-doped mesoporous silica SBA-15 modified in carbon-paste electrode as a sensitive voltammetric sensor for detection of oxalic acid. **Sensors and Actuators B**. v. 207, p. 291–296, 2015. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0925400514012763/1-s2.0-S0925400514012763-main.pdf?_tid=19155ba8-7491-11e4-be80-00000aacb35f&acdnat=1416912906_12c06a07553302d977cdc337ddbd88e6. Acesso em: 14 mai. 2012.

REIS, M. C. **Avaliação de catalisadores ácidos para produção de biodiesel**. 2008. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

REN, S.; SHEN, Z.; ZHANG, P.; WANG, Z.; LEI, Z.; PAN, C.; KANG, S.; SHUI, H. Highly dispersed Ni/SBA-15 catalysts prepared with different nickel salts as nickel precursors: Effects of activation atmospheres. **Journal of fuel chemistry and technology**. v. 42, p. 591–596, 2014. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S1872581314600293/1-s2.0-S1872581314600293-main.pdf?_tid=1d54e366-297f-11e5-a3c7-00000aab0f6c&acdnat=1436806343_2a449c837b8143f3e2097c7028c38be6. Acesso em: 19 jan 2015.

ROCHA, L. L. L.; GONÇALVES, J. A.; JORDÃO, R. G.; DOMINGOS, A. K.; ANTONIOSSI FILHO, N. R.; ARANDA, D. A. G. **Produção de biodiesel a partir da esterificação dos ácidos graxos de mamona (*Ricinus Communis* L.) e soja (*Glycine Max*)**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE. ANAIS DO CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 14., 2007, Porto de Galinhas. **Anais do CBCat**. Porto de galinhas: RECAT, 2007. ISSN 1980-9263.

RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; MAIRELES-TORRES, P.; JONES, D. J.; ROZIÈRE, J.; TROMBETTA, M.; BUSCA, G.; LENARDA, M.; STORARO, L. Textural and structural properties and surface acidity characterization of mesoporous silica-zirconia molecular sieves. **Journal of Solid State Chemistry**. v. 175, p. 159–169, 2003. Disponível em: <http://ac.els-cdn.com/S0022459603002184/1-s2.0-S0022459603002184->

[main.pdf?_tid=4e077e56-297f-11e5-92bd-00000aacb35d&acdnt=1436806425_529fa4c2fa3d8eea0689d7a1c72e29c2](#). Acesso em: 12 jul 2014.

ROY, P. K.; DATTA, S.; NANDI, S.; BASIR, F. A. Effect of mass transfer kinetics for maximum production of biodiesel from *Jatropha Curcas* oil: A mathematical approach. **Fuel**. v. 134, p. 39–44, 2014. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0016236114004682/1-s2.0-S0016236114004682-main.pdf?_tid=91a85e08-ee6c-11e4-858e-00000aab0f6b&acdnt=1430311259_2661465d4725505b2be8f5b2993e45be. Acesso em: 14 fev 2015.

RYOO, R.; KO, C. H.; KRUK, M.; ANTOCHSHUK, V.; JARONIEC, M. Block-copolymer templated ordered mesoporous silica: array of uniform pores or mesopore–micropore network. **The Journal Physical Chemistry B**. v.104, p. 11465–11471, 2000. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp002597a>. Acesso em: 25 set 2014.

SÁNCHEZ, N.; SÁNCHEZ, R.; ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; MARTÍNEZ, G. Complete analysis of castor oil methanolysis to obtain biodiesel. **Fuel**. v. 147, p. 95–99, 2015. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0016236115000769/1-s2.0-S0016236115000769-main.pdf?_tid=e40d18b4-ee6c-11e4-9b5e-00000aab0f6b&acdnt=1430311397_cb2c050e67eb39b6648b56613f03da31. Acesso em: 2-abr. 2015.

SANO, T.; NIIMI, T.; MIYAZAKI, T.; TSUBAKI, S.; OUMI, Y.; UOZUMI, T. Effective activation of metallocene catalyst with AlMCM-41 in propylene polymerization. **Catalysis Letters**. v.71, p. 105–110, 2001. Disponível em: <http://link.springer.com/article/10.1023%2FA%3A1016616727383>. Acesso em: 16 jul 2013.

SANTOS, A. G. D. **Síntese e caracterização de niobiosilicatos para produção de biocombustíveis**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Programa de Pós-Graduação em Química, Natal, 2013.

SARAVANAN, S.; NAGARAJAN, G.; RAO, G. L. N.; SAMPATH, S. Combustion characteristics of a stationary diesel engine fuelled with a blend of crude rice bran oil methyl ester and diesel. **Energy**. v. 35, p. 94–100, 2010. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br/ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rft_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925521679&svc.fulltext=yes. Acesso em: 13 fev. 2013.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a Review. **Journal of Brazilian Chemical Society**. v.5, p. 199–210, 2004. Disponível em:

http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=info:ofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rft_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925467286&svc.fulltext=yes. Acesso em: 10 jan. 2012.

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. Disponível em: http://jbcs.sbq.org.br/jbcs/1998/vol9_n3/30.pdf. Acesso em: 6 jun. 2013.

SCHUTH, F.; CIESLA, U.; SCHACHAT, S.; THIEME, M. HUO, Q.; STUCKY, G. **Materials Research Bulletin**. v. 34, p. 483, 1999. Disponível em: <http://www.airitilibrary.com/Publication/alDetailedMesh?docid=U0017-1511201111444543>. Acesso em: 21 ago 2014.

SEFTEL, E. M.; COOL, P.; LLOYD-SPETZ, A.; LUTIC, D. Pt-doped semiconductive oxides loaded on mesoporous SBA-15 for gas sensing. **Comptes Rendus Chimie**. v. 17, p. 717-724, 2014. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S1631074813003500/1-s2.0-S1631074813003500-main.pdf?_tid=2ed00988-79ab-11e4-a66f-00000aacb360&acdnat=1417473866_1e46ecc13a2a80c4bc887b1c3784ad9d. Acesso em: 14 ago. 2013.

SERRA, T. M. **Desenvolvimento de catalisadores a base de estanho(IV), para produção de ésteres metílicos de ácidos graxos, via transesterificação e esterificação**. 89f. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Unidade Acadêmica Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Alagoas, Maceió, 2010.

SHI, L.; XU, Y.; ZHANG, N.; LIN, S.; LI, X.; GUO, P.; LI, X. Direct synthesis of Al-SBA-15 containing aluminosilicate species plugs in an acid-free medium and structural adjustment by hydrothermal post-treatment. **Journal of Solid State Chemistry**. v. 203, p. 281-290, 2013. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S002245961300234X/1-s2.0-S002245961300234X-main.pdf?_tid=821eef98-2980-11e5-a3c7-00000aacb362&acdnat=1436806942_3083f4ed71a24161a7a55cd5f6932072. Acesso em: 23 fev 2015.

SHIU, P. J.; GUNAWAN, S.; HSIEH, W. H.; KASIM, N. S.; JU, Y. H. Biodiesel production from rice bran by a two-step in-situ process. **Bioresource Technology**. v. 101, p. 984-989, 2010. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=info:ofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rft_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925579100&svc.fulltext=yes. Acesso em: 11 mar. 2013.

SILVA, J. C. T. **Eficiência do processo de obtenção do biodiesel de girassol usando o catalisador $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$** . 77 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química, Natal, 2012.

SILVA, O. F. C. **Desenvolvimento de catalisadores metalocênicos suportados em materiais mesoporosos do tipo SBA-15 para a síntese de poliolefinas**. 135 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros), Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, Rio de Janeiro, 2009.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure and Applied Chemistry**. v. 57, p. 603–619, 1985. Disponível em: <file:///C:/Users/joaopaulo/Downloads/pac198557040603.pdf>. Acesso em: 26 jun 2014.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. 2 v. 542 f.

SONWANE, C. G.; LUDOVICE, P. J. A note on micro- and mesopores in the walls of SBA-15 and hysteresis of adsorption isotherms. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 238, p. 135-137, 2005. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S1381116905003456/1-s2.0-S1381116905003456-main.pdf?_tid=7ae8a7f78f3c77680385fa0ac761280d&acdnat=1342993503_5359ac904393a88592613ef0e4a0e8b7. Acesso em: 14 ago. 2013.

SRILATHA, K.; LINGAIAH, N.; PRABHAVATHI DEVI, B. L. A.; PRASAD, R. B. N.; VENKATESWAR, S.; SAI PRASAD, P. S. Esterification of free fatty acids for biodiesel production over heteropoly tungstate supported on niobia catalysts. **Applied Catalysis A: General**. v. 365, p. 28–33, 2009. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0926860X0900369X/1-s2.0-S0926860X0900369X-main.pdf?_tid=4f006bb8-2981-11e5-9729-00000aabb0f6c&acdnat=1436807285_d9c5ca60ef164a3949a4c252464ede64. Acesso em: 15 mai 2014.

SUMIYA, S.; OUMI, Y.; SADAKANE, M.; SANO, T. Facile preparation of SBA-15-supported niobic acid ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) catalyst and its catalytic activity. **Applied Catalysis A: General**. v. 365, p. 261–267, 2009. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0926860X09004499/1-s2.0-S0926860X09004499-main.pdf?_tid=5cc06bf0-749f-11e4-8334-00000aabb0f27&acdnat=1416919033_ae52288ad46ddf893d89bd4a9c890722. Acesso em: 20 set. 2012.

SUN, B.; LI, L.; FEI, Z.; GU, S.; LU, P.; JI, W. Prehydrolysis approach to direct synthesis of Fe, Al, Cr-incorporated SBA-15 with good hydrothermal stability and enhanced acidity.

Microporous and Mesoporous Materials. v. 186, p. 14–20, 2014. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S1387181113005751/1-s2.0-S1387181113005751-main.pdf?_tid=4f8be5de-770d-11e4-af96-00000aab0f6c&acdnat=1417186158_9ef61115ba3e2b8905e605cf12e57791. Acesso em: 14 nov. 2014.

SUN, Y.; MA, S.; DU, Y.; YUAN, L.; WANG, S.; YANG J. Solvent-free preparation of nanosized sulfated zirconia with brønsted acidic sites from a simple calcination. **Journal Physical Chemistry B.** v. 109, p. 2567-72, 2005. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16851258>. Acesso em: 12 mai 2014.

SUN, Y.; ZHU, L.; LU, H.; WANG, R.; LIN, S.; JIANG, D.; XIAO, F. S. Sulfated zirconia supported in mesoporous materials. **Applied Catalysis A: General.** v. 237, p. 21-31, 2002. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0926860X02001333/1-s2.0-S0926860X02001333-main.pdf?_tid=7c64b00e-2982-11e5-8ac1-00000aab0f01&acdnat=1436807791_3c499ff31b0c153043aee9373a66f58e. Acesso em: 17 abr 2015.

SURESH, C.; SANTHANARAJ,D.; GURULAKSHMI, M.; DEEPA, G.; SELVARAJ, M.; REKHA, N.R.S.; SHANTHI, K. Mo–Ni/Al-SBA-15 (Sulfide) Catalysts for Hydrodenitrogenation: Effect of Si/Al Ratio on Catalytic Activity. **ACS Catalysis.** v. 2, p. 127–134, 2012. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cs200385y>. Acesso em: 14 mar 2015.

TANABE, K. Catalytic application of niobium compounds. **Catalysis Today.** v.78, p. 65-77, 2003. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0920586102003437/1-s2.0-S0920586102003437-main.pdf?_tid=0047732a-2983-11e5-8433-00000aab0f6b&acdnat=1436808012_f18a4e4a0ecc24838b4ad043f1ebc4cc. Acesso em: 29 mai 2015.

TAT, M. E.; GERPEN, J. V. The specific gravity of biodiesel and its blends with diesel fuels. **Journal of the American Oil Chemists Society,** v. 77, p. 115–119, 2000. Disponível em: <http://www.springer.com/chemistry/journal/11746>. Acesso em: 10 dez. 2010.

TITHER, G. Progress in niobium markets and technology 1981-2001. Reference Metals Company, Inc. **1000 Old Pond Road Bridgeville ,** 15017-0217. PA, USA, 2001.

TIWARI, A. K.; KUMAR, A.; RAHEMAN, H. Biodiesel production from jatropha oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: an optimized process. **Biomass and Bioenergy.** v. 31, p. 569–575, 2007. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfx1cl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-

[2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925579116&svc.fulltext=yes](#). Acesso em: 11 nov. 2012.

TUPUFIA, S. C.; JEON, Y. J.; MARQUIS, C.; ADESINA, A. A.; ROGERS, P. L. Enzymatic conversion of coconut oil for biodiesel production. **Fuel Processing Technology**. v. 106, p. 721–726, 2013. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0378382012003967/1-s2.0-S0378382012003967-main.pdf?_tid=5eb6bf0e-ee6b-11e4-b076-00000aab0f27&acdnat=1430310744_3f71df057dec935477b6ffd15d99b9c. Acesso em: 12 dez 2014.

TRAKARNPRUK, W.; PORNTANGJITLIKIT, S. Palm oil biodiesel synthesized with potassium loaded calcined hydrotalcite and effect of biodiesel blend on elastomer properties. **Renewable Energy**. v 33, p. 1558–1563, 2008. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925579088&svc.fulltext=yes. Acesso em: 1 ago. 2011.

TROPECELO, A. I.; CASIMIRO, M. H.; FONSECA, I. M.; RAMOS, A.M.; VITAL, J.; CASTANHEIRO, J. E. Esterification of free fatty acids to biodiesel over heteropolyacids immobilized on mesoporous sílica. **Applied Catalysis A: General**. v. 390, p. 183–189, 2010. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0926860X10007131/1-s2.0-S0926860X10007131-main.pdf?_tid=3719b188-2983-11e5-aaf0-00000aacb35f&acdnat=1436808104_e77409430968dc01f245d2202baa295a. Acesso em: 13 mai 2014.

UFRGS. **Material Ácido graxo**, 2012. Disponível em: <http://www.iq.ufrgs.br/ead/quimicapop/material/acidograxo.pdf>. Acesso em: 7 abr. 2013.

UMDU, E. S.; TUNCER, M.; SEKER, E. Transesterification of *Nannochloropsis oculata* microalga's lipid to biodiesel on Al₂O₃ supported CaO and MgO catalysts. **Bioresource Technology**. v. 100, p. 2828–2831, 2009. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925579100&svc.fulltext=yes. Acesso em: 13 nov. 2012.

VERZIU, M.; FLOREA, M.; SIMON, S.; SIMON, V.; FILIP, P.; PARVULESCU, V. I.; HARDACRE, C. Transesterification of vegetable oils on basic large mesoporous alumina supported alkaline fluorides - Evidences of the nature of the active site and catalytic performances. **Journal of Catalysis**, v. 263, p. 56–66, 2009. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=95492264

[5027&svc.fulltext=yes](#). Acesso em: 30 ago. 2010.

VIEIRA, S. S. **Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos**. Dissertação (mestrado em Agroquímica). 117f. Universidade Federal de Lavras, Lavras/MG, UFLA, 2011.

VINU, A.; KUMAR, S.; ARIGA, K.; MURUGESAN, V. Preparation of highly ordered mesoporous AlSBA-15 and its application to isopropylation of *m*-cresol. **Journal of Molecular Catalysis A**, v. 235, p. 57, 2005. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S1381116905001901/1-s2.0-S1381116905001901-main.pdf?_tid=3cf3fddbb5eb125224a9d0ab82511107&acdnat=1342995291_c7fc79b82bdd32748e6c6acd7c1560b0>. Acesso em: 20 jul. 2012

VYAS, A. P.; SUBRAHMANYAM, N.; PATEL, P. A. Production of biodiesel through transesterification of Jatropha oil using KNO₃/Al₂O₃ solid catalyst. **Fuel**, v. 88, p. 625–628, 2009. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br/ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rft_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925400547&svc.fulltext=yes. Acesso em: 12 dez. 2012.

WANG, X.; CHAN, J. C. C.; TSENG, Y-H.; CHENG, S. Synthesis, characterization and catalytic activity of ordered SBA-15 materials containing high loading of diamine functional groups. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 95, p. 57–65, 2006. Disponível em: <http://ntur.lib.ntu.edu.tw/bitstream/246246/166435/1/69.pdf>>. Acesso em: 20 jul. 2012.

WANG, C.; SHANG, F.; YU, X.; GUAN, J.; KAN, Q. Synthesis of bifunctional catalysts Al-SBA-15-NH₂ with high aluminum content and the catalytic application for different one-pot reactions. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 6846– 6852, 2012. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0169433212005569/1-s2.0-S0169433212005569-main.pdf?_tid=7b4653c0-2983-11e5-a18f-00000aabb0f27&acdnat=1436808219_492c032ff7fad21281de860199dcc7f2. Acesso em: 18 abr 2014.

WANG, N.; CHU, W.; ZHANG, T.; ZHAO, X. S. Synthesis, characterization and catalytic performances of Ce-SBA-15 supported nickel catalysts for methane dry reforming to hydrogen and syngas. **International journal of hydrogen energy**, v.37, p. 19-30, 2012. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0360319911007646/1-s2.0-S0360319911007646-main.pdf?_tid=358fbe3a-770d-11e4-af96-00000aabb0f6c&acdnat=1417186114_b27ac099d629acdd0ab20fe5610360f4. Acesso em: 27 mai. 2014.

WANG, S.; WANG, K.; DAI, C.; SHI, H.; LI, J. Adsorption of Pb^{2+} on amino-functionalized core-shell magnetic mesoporous SBA-15 silica composite. **Chemical Engineering Journal**. v. 262, p. 897–903, 2015. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S1385894714013679/1-s2.0-S1385894714013679-main.pdf?_tid=a9fc462e-7494-11e4-a7b9-00000aacb35e&acdnat=1416914438_9ffe46174c16fb9977512eed54389dfc. Acesso em: 30 mar. 2015.

WANG, X. X.; LEFEBVRE, F.; PATARIN, J.; BASSET, J. M. Synthesis and characterization of zirconium containing mesoporous silicas. **Microporous Mesoporous Materials**. v. 42, p. 269–276, 2001. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S1387181100003292/1-s2.0-S1387181100003292-main.pdf?_tid=a468600e-2983-11e5-9d5c-00000aacb35f&acdnat=1436808288_aef64e61efc697f34f8ca06fd063932b. Acesso em: 15 abr 2014.

WANG, X. X.; VEYRE, L.; LEFEBVRE, F.; PATARIN, J.; BASSET, J. M. Preparation and characterization of zirconium containing mesoporous silicas. II. Grafting reaction of tetra-n-propyl zirconium on MCM-41 and characterization of the grafted species and of the resulting materials. **Microporous Mesoporous Materials**. v. 66, p. 169–179, 2003. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S1387181103005778/1-s2.0-S1387181103005778-main.pdf?_tid=d03756e0-2983-11e5-bea7-00000aacb361&acdnat=1436808362_439cd5914ab763fd7586fffa1ab9ae77. Acesso em: 20 jul 2014.

WONG, M. S.; HUANG, H. C.; YING, J. Y. Supramolecular-Templated Synthesis of Nanoporous Zirconia-Silica Catalysts. **Chemistry of Materials**. v. 14, p. 1961–1973, 2002. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cm010076%2B>. Acesso em: 24 abr 2014.

WU, H.; LIU, Y.; ZHANG, J.; LI, G. In situ reactive extraction of cottonseeds with methyl acetate for biodiesel production using magnetic solid acid catalysts. **Bioresource Technology**. v. 174, p. 182–189, 2014. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0960852414014382/1-s2.0-S0960852414014382-main.pdf?_tid=1d807864-ee6a-11e4-989f-00000aacb35d&acdnat=1430310205_65cb9f5ce474fd69a7ac96bac75b317a. Acesso em: 20 nov. 2014.

XIE, W.; LI, H. Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 255, p. 1–9, 2006a. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br/ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=info:ofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rft_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925621184&svc.fulltext=yes. Acesso em: 26 ago. 2013.

XIE, W.; LI, H. Transesterification of soybean oil to biodiesel with Zn/I₂ catalyst. **Catalysis Letters**. v. 107, p. 25-30, 2006b. Disponível em: http://download.springer.com/static/pdf/436/art%253A10.1007%252Fs10562-005-9727-9.pdf?originUrl=http%3A%2F%2Flink.springer.com%2Farticle%2F10.1007%2Fs10562-005-9727-9&token2=exp=1436809565~acl=%2Fstatic%2Fpdf%2F436%2Fart%25253A10.1007%25252Fs10562-005-9727-9.pdf%3ForiginUrl%3Dhttp%253A%252F%252Flink.springer.com%252Farticle%252F10.1007%252Fs10562-005-9727-9*~hmac=44b20d9eacdf67b3700a6f062394c4f10958b884cb0dc4a5697eeba4c8bc7b40. Acesso em 12 abr 2014.

XIE, W.; PENG, H.; CHEN, L. Calcined Mg–Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 246, p. 24–32, 2006a. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rft_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925621184&svc.fulltext=yes. Acesso em: 21 jul. 2012.

XIE, W.; PENG, H.; CHEN, L. Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst. **Applied Catalysis A: General**. v. 300, p. 67–74, 2006b. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rft_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925567761&svc.fulltext=yes. Acesso em: 25 ago. 2013.

YAMADA, T.; ZHOU, H.; ASAI, K.; HONMA, I. Pore size controlled mesoporous silicate powder prepared by triblock copolymer templates. **Materials letters**, v. 56, p. 93-96, 2002. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0167577X0200424X/1-s2.0-S0167577X0200424X-main.pdf?_tid=68adc616-2984-11e5-9588-00000aabb0f02&acdnat=1436808617_8c1e86841b48e54fb3d8d1f9e271fcaf. Acesso em: 20 ago 2014.

YAN, S.; SALLEY, S. O.; SIMON NG, K.Y. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 353, p. 203–212, 2009. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rft_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925567761&svc.fulltext=yes. Acesso em: 11 dez. 2013.

YANG, P.; ZHAO, D.; MARGOLESE, D. I.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks. **Nature**, v. 396, p. 152, 1998. Disponível em: <http://www.nature.com/nature/journal/v396/n6707/pdf/396152a0.pdf>. Acesso em: 20 jul. 2012.

YANG, H.; SONG, H.; ZHANG, H.; CHEN, P.; ZHAO, Z. Esterification of citric acid with n-butanol over zirconium sulfate supported on molecular sieves. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 381, p. 54-60, 2014. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S1381116913003646/1-s2.0-S1381116913003646-main.pdf?_tid=e7576058-2984-11e5-9591-00000aacb360&acdnat=1436808829_014926f4d6e7e889de07cd5b4b0f9128. Acesso em: 26 fev 2015.

YI, Q.; ZHANG, J.; ZHANG, X.; FENG, J.; LI, W. Synthesis of $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$ catalyst for the transesterification of waste cooking oil as a bio-flotation agent in coal flotation. **Fuel**. v. 143, p. 390–398, 2015. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0016236114011697/1-s2.0-S0016236114011697-main.pdf?_tid=0d095e8c-2985-11e5-8d5e-00000aacb35f&acdnat=1436808893_cf81c4d1ae2b6e4ee70455fc301fb872. Acesso em: 24 jul 2014.

ZATTA, L.; GARDOLINSKI, J. E. F. C.; WYPYCH, F. Raw halloysite as reusable heterogeneous catalyst for esterification of lauric acid. **Applied Clay Science**. v. 51, p. 165–9, 2011. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0169131710003480/1-s2.0-S0169131710003480-main.pdf?_tid=30c600a0-2985-11e5-a1e2-00000aabb0f27&acdnat=1436808953_fb4df2153ac61653b6896ee85390d2bc. Acesso em: 23 ago 2012.

ZHANG, H.; TANG, C.; SUN, C.; QI, L.; GAO, F.; DONG, L.; CHEN, Y. Direct synthesis, characterization and catalytic performance of bimetallic Fe–Mo-SBA-15 materials in selective catalytic reduction of NO with NH_3 . **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 151, p. 44–55, 2012. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S1387181111005440/1-s2.0-S1387181111005440-main.pdf?_tid=2b11d692-79af-11e4-9e42-00000aacb360&acdnat=1417475577_c6f01108ed9ed8b0b1c55ce728fd9776, Acesso em: 28 set. 2013.

ZHAN, W.; YAO, J.; XIAO, Z.; GUO, Y.; WANG, Y.; GUO, Y.; LU, G. Catalytic performance of Ti-SBA-15 prepared by chemical vapor deposition for propylene epoxidation: The effects of SBA-15 support and silylation. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 183, p. 150–155, 2014. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S1387181113004265/1-s2.0-S1387181113004265-main.pdf?_tid=e1eaf390-2985-11e5-b5b4-00000aacb35e&acdnat=1436809250_8568b523c73041c70b2849feb8f2dc49. Acesso em: 29 mar 2014.

ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; KIM, J.; HAN, Y.; STUCKY, G. D. Nonionic triblock and

star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. **Journal of American Chemical Society**, v. 120, p. 6024-2036, 1998a. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja974025i>. Acesso em: 23 nov. 2014.

ZHAO, D.; YANG, P.; HUO, Q.; CHMELKA, B.; STUEKY, G. Topological construction of mesoporous materials. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 3, p. 111-121, 1998b. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S1359028698800739/1-s2.0-S1359028698800739-main.pdf?_tid=485b7df2-2986-11e5-a177-00000aabc35d&acdnat=1436809422_bb9c5b01e7efb90767d719cfc96f7443. Acesso em: 23 jul 2014.

ZHENG, Y.; LI, J.; ZHAO, N.; WEI, W.; SUN, Y. One-pot synthesis of mesostructured AISBA-15-SO₃H effective catalysts for the esterification of salicylic acid with dimethyl carbonate. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 92, p. 195-200, 2006. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S1387181106000242/1-s2.0-S1387181106000242-main.pdf?_tid=9fa19790-2986-11e5-8b04-00000aabc0f6b&acdnat=1436809568_df990b4e6705acd2eae676e30beb918. Acesso em: 23 fev 2014.

ZHOLOBENKO, V. L.; KHODAKOV, A. Y.; DURAND, D. Synchrotron X-ray diffraction-diffusion studies of the preparation of SBA-15 materials. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 66, p. 297-302, 2003. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S1387181103006152/1-s2.0-S1387181103006152-main.pdf?_tid=ba69def2-2986-11e5-b0c8-00000aabc0f02&acdnat=1436809613_710b85c6a07ffa9fdabd34a6c6ba30c7. Acesso em: 23 mar 2014.

ZHOLOBENKO, V. L.; KHODAKOV, A. Y.; IMPÉRIOR-CLERC, M.; DURAND, D.; GRILLO, I. Initial stages of SBA-15 synthesis: An overview. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 142, p. 67-74, 2008. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0001868608000985/1-s2.0-S0001868608000985-main.pdf?_tid=e6bf9c12-2986-11e5-924c-00000aabc0f01&acdnat=1436809687_d3cf5264ddc0e2ed8f90c24545abb5d2. Acesso em: 23 ago 2014.