



**Universidade de Brasília - UnB  
Faculdade UnB Gama - FGA  
Curso de Engenharia de Energia**

**UTILIZAÇÃO DE CATALISADORES  
HETEROGÊNEOS DO TIPO MCM-41 PARA  
OBTENÇÃO DE BIODIESEL VIA  
TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE FRITURA**

**Autor: Júlio César do Nascimento  
Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Patrícia Regina Sobral Braga**

**Brasília, DF  
2014**



**JÚLIO CÉSAR DO NASCIMENTO**

**UTILIZAÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS DO TIPO MCM-41 PARA  
OBTENÇÃO DE BODIESEL VIA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE  
FRITURA**

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito final para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Patrícia Regina Sobral Braga

**Brasília, DF  
2014**

## CIP – Catalogação Internacional da Publicação

Nascimento, Júlio César do Nascimento.

**Utilização de Catalisadores Heterogêneos do Tipo MCM-41 para Obtenção de Biodiesel via Transesterificação de Óleo de Fritura/** Júlio César do Nascimento. Brasília: UnB, 2014. 58 p. : il. ; 29,5 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília  
Faculdade do Gama, Brasília, 2014. Orientação: Patrícia Regina Sobral Braga.

1. Biodiesel. 2. MCM-41. 3. HPW. 4. 20%HPW/MCM-41. 5. Óleo de fritura. 6. Transesterificação I. Braga, Patrícia Regina Sobral. II. Doutora.

CDU Classificação



**UTILIZAÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS DO TIPO MCM-41 PARA  
OBTENÇÃO DE BODIESEL VIA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE  
FRITURA**

**Júlio César do Nascimento**

Monografia submetida como requisito final para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia da Faculdade UnB Gama - FGA, da Universidade de Brasília, em (26/11/2014) apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

---

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>: Patrícia Regina Sobral Braga, UnB/ FGA**  
Orientadora

---

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>: Andréia Alves Costa, UnB/ FGA**  
Membro Convidado

---

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>: Sandra Maria da Luz, UnB/ FGA**  
Membro Convidado

Brasília, DF  
2014

Esse trabalho é dedicado aos meus pais  
Edson de Campos do Nascimento e Rosa  
Maria do Nascimento.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço inicialmente a DEUS por ter me possibilitado chegar até este momento, tão difícil quanto desejado.

Agradeço aos meus familiares, especialmente aos meus pais, irmãos e sobrinhos, por todos os momentos de compreensão.

Agradeço aos amigos da FGA, com destaque especial para Alinny Veras, Bruno Suehara, Gabi Baracho e William Macedo, por terem tornado cada etapa deste percurso menos cansativa e cada vez mais possível.

Agradeço ao corpo docente da FGA pelos conhecimentos que me foram compartilhados. Especial agradecimento dedico à Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Patrícia, minha super orientadora, valeu mesmo!

Agradeço também ao pessoal da Consultoria Jurídica junto ao Ministério do Trabalho e Emprego, amigos de trabalho, pela compreensão, adequação e auxílio no cumprimento dos horários e atividades de graduação com as do trabalho.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram com a realização desse sonho!

Júlio César do Nascimento

Novembro de 2014

Pedras no Caminho? Guardo todas, um dia vou construir um castelo... (Fernando Pessoa)

## RESUMO

O presente trabalho objetivou a aplicação de catalisadores sólidos ácidos heterogêneos do tipo MCM-41 na síntese de biodiesel via transesterificação de óleos de fritura por etanólise. A síntese do biodiesel, atualmente, é conduzida em sua grande maioria na presença de catalisadores alcalinos líquidos homogêneos, os quais apresentam sérios problemas relacionados à purificação do produto reacional obtido, além de permitir o consumo indesejável de parcela do catalisador alcalino empregado. Assim, com o intuito de minimizar esses problemas operacionais, esse estudo visou avaliar o comportamento catalítico heterogêneo dos seguintes sólidos ácidos: ácido 12-tungstofosfórico (HPW); peneira mesoporosa MCM-41 e 20% de HPW suportado na MCM-41. Os resultados obtidos por meio da técnica de espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ) dos produtos originados da reação de transesterificação, bem como do cálculo da conversão de óleo de fritura em biodiesel, demonstraram que o catalisador suportado conseguiu a melhor conversão (7,6%) dentre os catalisadores estudados, seguidos, nessa ordem, pelo HPW (6,3%) e pela MCM-41 (2,3%).

**Palavras-chave:** Biodiesel. MCM-41. HPW. 20%HPW/MCM-41. Óleo de fritura. Transesterificação.



## ABSTRACT

This study aimed to the application of heterogeneous solid acid catalysts of MCM-41 type with the synthesis of biodiesel via transesterification of waste cooking oil via ethanolysis. The synthesis of biodiesel is currently conducted mostly in the presence of homogeneous liquid alkaline catalysts, which present serious problems related to the purification of the reaction product, allowing the undesirable consumption portion of the alkaline catalyst employed. Thus, in order to minimize these operational problems, this study purposed to evaluate the heterogeneous catalytic behavior for solid acids: 12-tungstophosphoric (HPW) acid; a mesoporous sieve MCM-41 and 20%HPW supported on MCM-41. The results obtained by spectroscopy technique of Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance ( $^1\text{H}$  NMR) of the originated products at the end of the transesterification reaction, as well as calculation of the conversion of waste cooking oil into biodiesel, demonstrated that supported catalyst achieved the best conversion (7.6%) among the catalysts studied, followed, in this order, by HPW (6.3%) and MCM-41 (2.3%).

**Keywords:** Biodiesel. MCM-41. HPW. 20%HPW/MCM-41. Frying oil. Transesterification.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Biodiesel sintetizado a partir de óleo de soja. ....	2
<b>Figura 2.</b> Biodiesel, fundamentos e estrutura .....	7
<b>Figura 3.</b> Capacidade instalada e consumo de biodiesel .....	8
<b>Figura 4.</b> Esquema geral de obtenção do biodiesel.....	9
<b>Figura 5.</b> Esquema geral da reação de transesterificação de um triglicerídeo .....	10
<b>Figura 6.</b> Mecanismo global da transesterificação de um triglicerídeo .....	11
<b>Figura 7.</b> Esquema geral da reação de transesterificação de um triglicerídeo .....	11
<b>Figura 8.</b> Esquema exemplificativo da cinética reacional com e sem o uso de catalisador.....	12
<b>Figura 9.</b> Arranjo estrutural hexagonal dos mesoporos da MCM-41 .....	18
<b>Figura 10.</b> Representação do ânion de Keggin .....	19
<b>Figura 11.</b> Mecanismo de transesterificação: interações entre o álcool, óleo e catalisador alcalino.....	21
<b>Figura 12.</b> Mecanismo de transesterificação: função do álcool na presença de catálise ácida.....	22
<b>Figura 13.</b> Formação de um triglicerídeo.....	23
<b>Figura 14.</b> Alguns exemplos de ácidos graxos. ....	24
<b>Figura 15.</b> Exemplos de fontes disponíveis para síntese do biodiesel. ....	25
<b>Figura 16.</b> Metodologia empregada na transesterificação do óleo de fritura com etanol. ....	29
<b>Figura 17.</b> Aparato experimental para a transesterificação do óleo de fritura com etanol. ....	31
<b>Figura 18.</b> Espectros de RMN <sup>1</sup> H (sobrepostos) gerados para análises qualitativa e quantitativa das reações de transesterificação.....	33
<b>Figura 19.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H da reação de transesterificação na presença de MCM-41 na região de 4,0 a 4,4 ppm.....	34
<b>Figura 20.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H da reação de transesterificação na presença de HPW na região de 4,0 a 4,4 ppm. ....	35
<b>Figura 21.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H da reação de transesterificação na presença de 20%HPW/MCM-41 na região de 4,0 a 4,4 ppm. ....	35

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Classificação de materiais porosos segundo a IUPAC. ....	17
<b>Tabela 2.</b> Principais ácidos graxos encontrados na natureza .....	24
<b>Tabela 3.</b> Regiões brasileiras e disponibilidade de óleos vegetais possíveis de serem usados na síntese do biodiesel .....	26
<b>Tabela 4.</b> Massa dos reagentes e dos catalisadores utilizados na transesterificação do óleo de fritura via etanólise.....	30
<b>Tabela 5.</b> Condições operacionais da ativação dos catalisadores em mufla. ....	30
<b>Tabela 6.</b> Condições operacionais da síntese do biodiesel. ....	30
<b>Tabela 7.</b> Composição das amostras analisadas a partir dos espectros de RMN <sup>1</sup> H .....	36

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**BX** – Proporção de biodiesel misturado ao diesel de petróleo

**CAT** – Catalisador

**E<sub>a</sub>** – Energia de ativação

**EtOH** – Álcool etílico

**GLY** – Glicerol

**H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> ou HPW** – Ácido 12 tungstofosfórico

**HPW/MCM-41** – Ácido 12-tungstofosfórico suportado na MCM-41

**I<sub>TAG</sub>** – Área integrada referente aos hidrogênios metilênicos do gliceril na região de 4,25-4,35 ppm

**I<sub>TAG+EE</sub>** – Sobreposição da área integrada referente aos hidrogênios metilênicos do gliceril e hidrogênios do –OCH<sub>2</sub> do etóxi na região de 4,10-4,20 ppm

**IUPAC** – União Internacional de Química Pura e Aplicada

**M41S** – Família de peneiras mesoporosas desenvolvidas pela *Mobil Oil Research and Development*

**MCM-9** – Mobil Composition of Matter 9

**MCM-41** – Mobil Composition of Matter 41

**OVEG** – Programa Nacional de Alternativas Energéticas Renováveis de Origem Vegetal

**P.F.** – Ponto de fusão

**PNPB** – Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel

**ppm** – Partes por milhão

**Pró-Óleo** – Programa Nacional de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos

**RMN <sup>1</sup>H** – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

**Si/Al** – Razão silício alumínio

**TAG** – Triacilglicerídeo ou óleo de fritura

**TMS** – Trimetilsilano

# SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS .....	1
3. REVISÃO DA LITERATURA .....	2
3.1. BIODIESEL .....	2
3.1.1. Contexto do biodiesel ao longo da história .....	4
3.1.2. Biodiesel no Brasil .....	6
3.2. PROCESSO DE OBTENÇÃO DO BIODIESEL .....	8
3.3. TRANSESTERIFICAÇÃO .....	9
3.4. CATALISADORES .....	12
3.4.1. Catálise homogênea .....	13
3.4.1.1. Reações de transesterificação em meio catalítico ácido homogêneo .....	13
3.4.1.2. Reações de transesterificação em meio catalítico básico homogêneo .....	14
3.4.2. Catálise heterogênea .....	15
3.4.2.1. Catalisadores sólidos .....	16
3.4.2.1.1. <i>Peneiras moleculares</i> .....	16
3.4.2.1.2. <i>Mobil Composition of Matter 41- MCM-41</i> .....	17
3.4.2.1.3. <i>Ácido 12-Tungstofosfórico - HPW</i> .....	19
3.5. ÁLCOOL REAGENTE .....	20
3.6. MATÉRIA-PRIMA .....	23
3.6.1. Óleos e gorduras .....	23
3.6.2. Aspectos importantes para a escolha da matéria-prima .....	25
3.7. MÉTODO ANALÍTICO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO – RMN <sup>1</sup> H .....	27
4. METODOLOGIA EMPREGADA .....	28
4.1. MATERIAIS UTILIZADOS .....	28
4.2. CATALISADORES SÓLIDOS .....	28
4.3. APARATO EXPERIMENTAL E CONDIÇÕES OPERACIONAIS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO .....	28
4.4. ANÁLISES DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO – RMN <sup>1</sup> H .....	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	32
5.1. CATALISADORES MCM-41, HPW E 20%HPW/MCM-41 .....	32

5.2. ANÁLISES QUALITATIVAS E QUANTITATIVAS DOS ESPECTROS DE RMN $^1\text{H}$ ORIUNDOS DAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO .....	33
5.2.1. ANÁLISES QUALITATIVAS .....	33
5.2.2. ANÁLISES QUANTITATIVAS .....	36
6. CONCLUSÃO .....	39
7. PERSPECTIVAS FUTURAS .....	40
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	40

## 1. INTRODUÇÃO

A busca por fontes de energia que sejam menos agressivas ao meio ambiente faz com que esforços sejam despendidos em pesquisas direcionadas tanto para o desenvolvimento de tecnologias que assegurem de forma adequada o uso das fontes energéticas disponíveis quanto para o aperfeiçoamento dos processos e/ou tecnologias já existentes.

Nesse sentido, o estudo detalhado de processos que resultem em fontes de energia renovável, amigável ao meio ambiente e que sejam capazes de substituir ou servir de alternativa ao uso de combustíveis fósseis, mostra-se digno de atenção, principalmente por parte da comunidade relacionada à Engenharia de Energia.

Desse modo, o presente trabalho de conclusão de curso, ao explorar o processo de obtenção de biodiesel, vai de encontro a esses comentários delineados, visto que o processo de síntese de biodiesel empregado atualmente em escala industrial, em sua grande maioria, é conduzido empregando-se catalisadores alcalinos líquidos homogêneos, os quais apresentam sérios problemas relacionados à purificação do produto reacional obtido, além de permitir o consumo indesejável de parcela do catalisador alcalino empregado.

Assim, a condução da síntese de biodiesel foi direcionada ao estudo de catalisadores heterogêneos ácidos mesoporosos do tipo MCM-41 (*Mobil Composition of Matter*) perante a reação de transesterificação do óleo de fritura via etanolise utilizando-se brandas condições reacionais. Seguindo esse pensamento, para alcance dos propósitos traçados, foram utilizados e avaliados os seguintes catalisadores sólidos ácidos: MCM-41; Ácido 12-Tungstofosfórico (HPW) e 20% de HPW suportado na MCM-41.

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal analisar o comportamento de catalisadores sólidos ácidos heterogêneos diante do meio reacional de transesterificação de óleos residuais oriundos de atividades de fritura por imersão, visando à obtenção de biodiesel. Nesse sentido, os objetivos específicos desse trabalho foram:

- produzir biodiesel a partir de óleo de fritura e etanol;
- avaliar os catalisadores HPW, MCM-41 e 20%HPW/MCM-41;

- calcular a porcentagem de conversão da reação para cada catalisador
- comparar os dados obtidos com resultados observados na literatura.

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1. BIODIESEL

Nas últimas décadas, muito se tem falado e discutido a respeito da necessidade de se desenvolver combustíveis renováveis e que possam substituir ou servir de alternativa aos combustíveis de origem fóssil, notadamente o petróleo e os seus inúmeros derivados utilizados cotidianamente [1,2]. E os motivos para isso, em um rol não exaustivo, apresentam-se sobre vários enfoques: a forte dependência existente atualmente em relação aos derivados do petróleo; a localização geopolítica das reservas de petróleo; a poluição ocasionada no meio ambiente devido ao uso das fontes de origem fóssil; o caráter não renovável dos combustíveis fósseis, entre outros [3].

Diante desta situação, os biocombustíveis vêm atraindo atenção por parte da comunidade acadêmica devido ao fato de se mostrarem capazes de solucionar grande parcela dos enfoques já mencionados. Dessa forma, o biodiesel (Figura 1) tem se mostrado como um dos biocombustíveis de interesse.



**Figura 1.** Biodiesel sintetizado a partir de óleo de soja.

O termo biodiesel é utilizado para identificar, do ponto de vista químico, um dos produtos oriundos da reação executada entre ésteres de ácidos graxos de cadeia longa com monoálcoois [4].

De acordo com a lei que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira – Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005 –, o biodiesel é um “*biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores de combustão interna com*



*ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.”* [5].

Assim, com arrimo na definição dada pela Lei, o biodiesel possui a possibilidade de substituir total ou parcialmente o diesel de petróleo e, desse modo, pode ser utilizado em motores de caminhões, tratores, camionetes, automóveis e também em motores de máquinas geradoras de energia [6].

As razões que corroboram o interesse pelo biodiesel, investindo-o de uma importância estratégica frente aos derivados do petróleo, são devidas às vantajosas características que este biocombustível apresenta, como: ser renovável e biodegradável; proporcionar diversificação da matriz energética; ter menor emissão de gases poluentes; poder ser obtido a partir de várias fontes renováveis; ser perfeitamente miscível e físico-quimicamente semelhante ao óleo diesel de origem mineral; não ser inflamável, entre outras [2,3,7-14]. Além disso, comparando-o com o diesel de petróleo, o biodiesel apresenta maior ponto de fulgor e maior lubrificidade. Assim, por ser miscível e apresentar propriedades físico-químicas semelhantes ao diesel, o biodiesel pode ser misturado nele em quaisquer proporções no motor de ciclo diesel [7,11,12,15].

De fato, o biodiesel é utilizado atualmente misturado ao diesel mineral, formando uma blenda binária biodiesel/diesel cuja concentração de cada componente nessa mistura se dá em proporções diferenciadas nos países onde ela é realizada. Desse modo, a identificação do quantitativo do biodiesel imposto à mistura binária referenciada se dá por intermédio da nomenclatura BX, onde B significa biodiesel e X a proporção desse combustível empregado na mistura [4,12].

Ocorre que, não obstante todos os benefícios que o uso do biodiesel proporciona, ainda há alguns obstáculos que devem ser analisados cuidadosamente a fim de viabilizar, por inteiro, a competição com os derivados do petróleo. Nesse sentido, são dignos de atenção: alto custo de produção; aumento nas emissões de óxidos nitrogenados devido aos gases da exaustão; baixa resistência à oxidação; viscosidade, entre outros [10,12,16].

Cientes dos obstáculos que permeiam o contexto de produção e uso do biodiesel, algumas soluções são reportadas, tais como: subsídios de incentivo fiscal para alguns elos da cadeia de produção do biodiesel; legislações específicas e regulamentos inerentes ao biodiesel; uso de reagentes lipídicos de menor valor

agregado, como por exemplo, óleos residuais utilizados em processos de fritura por imersão, entre outros [8,12].

E é com base nas vantagens que o uso do biodiesel possibilita, aliado aos obstáculos pendentes para o completo sucesso desse biocombustível, que o mesmo vem atraindo cada vez mais a atenção pela comunidade científica ao longo dos anos.

### **3.1.1. Contexto do biodiesel ao longo da história**

Os primórdios das pesquisas relacionadas à obtenção de combustíveis derivados de óleos vegetais e gorduras animais não são perfeitamente elucidados, sendo informado em muitas ocasiões de maneira inconsistente [12].

Por isso, muitas vezes é adotado como marco principal do interesse pelos óleos vegetais ou gorduras animais na função combustível a apresentação bem sucedida realizada durante a Exposição de Paris, em 1900, do motor inventado por Rudolf Diesel, o qual foi alimentado com óleo de amendoim [12,17,18].

A propósito, aquele motor havia sido concebido para contornar problemas técnicos relacionados com aspectos termodinâmicos que intrigavam Diesel e não para ser alimentado por óleos de origem vegetal. Uma explicação para esse equívoco de informação pode ser respaldado pelo fato de, posteriormente àquela Exposição, Diesel ter defendido a ideia do uso de óleo vegetal como combustível para motores, conduzindo, então, ensaios análogos a esse raciocínio nos anos subsequentes [12]. Além disso, esses ensaios também foram impulsionados pelo fato de Diesel acreditar que o novo motor ao ser alimentado por óleos ou gorduras poderia contribuir para o desenvolvimento da agricultura nos países que os utilizassem [4,19].

Naquela época, diversos fatores impediram o avanço do uso de óleos no novo motor, tais como: alto custo de produção de sementes que serviriam para a extração do desejado óleo; alta disponibilidade de petróleo com baixo custo; alta densidade energética do petróleo. Enfim, motivos suficientes pelos quais fizeram o uso do petróleo a fonte combustível preferível no motor, em detrimento do novo combustível oriundo dos óleos ou gorduras [3,4].

Essa situação de preterição a favor do petróleo perdurou até o início dos anos de 1930, quando relações conflituosas no campo da economia provocaram o retorno das pesquisas de combustíveis provenientes de óleos vegetais [20]. Assim, pouco

antes da Segunda Guerra Mundial, surge na Bélgica a ideia de transesterificar óleos vegetais com álcool visando à produção de um novo (bio) combustível, conhecido atualmente como biodiesel. Seguindo esse raciocínio, essa ideia ganhou interesse em outros países, como França e Estados Unidos [4].

Com a eclosão da Segunda Guerra Mundial, a preocupação com o desabastecimento de petróleo perante o mercado mundial despertou maior interesse por parte de pesquisadores de diversos países, os quais visavam desenvolver fontes de energia alternativas ao petróleo. Entretanto, após o final da Segunda Guerra Mundial, as pesquisas relacionadas à produção do biodiesel foram temporariamente abandonadas, devido à normalização do comércio do petróleo no mercado mundial [4].

Este novo cenário de preferência do petróleo como fonte combustível foi novamente abalado, por meio das sucessivas “crises do petróleo” ocorridas a partir da década de 1970, tendo uma das consequências dessas crises o incentivo ao desenvolvimento de processos de transformação de óleos e gorduras em derivados que contivessem propriedades físico-químicas próximas às dos combustíveis de origem fóssil. A justificativa para a obtenção desses derivados com posse dessas propriedades encontra explicação na possibilidade de substituição total ou parcial dos combustíveis fósseis utilizados [4].

Desde então, movidos pela necessidade de reduzir a dependência dos combustíveis derivados do petróleo, passando por aspectos relacionados ao desenvolvimento sustentável, de forma amigável ao meio ambiente, pesquisas relacionadas ao processo de síntese do biodiesel assumem lugar de destaque na atualidade, sendo o biodiesel ora apontado por alguns estudiosos como alternativa para a diminuição do uso de petróleo [3,16,20], ora como sucedâneo ao diesel de origem petrolífera [8,11].

Neste contexto, o Brasil vem se engajando em pesquisas pertinentes à produção do biodiesel, a fim de diversificar a matriz energética, de forma sustentável, possibilitando-o, assim, reduzir a dependência das fontes energéticas de origem petrolífera, cuja disponibilidade e cotação no mercado mundial oscilam ao seu redor.

### 3.1.2. Biodiesel no Brasil

A crise provocada pelos denominados “choques do petróleo” na década de 1970 também provocou efeitos no Brasil. Datam dessa época a criação de programas governamentais de incentivo à produção de biocombustíveis, bem como relatos de pesquisas abordando óleos vegetais na função combustível.

O histórico a respeito de pesquisas voltadas à produção de biodiesel em terras brasileiras reporta-se a meados dos anos de 1970, quando o professor da Universidade Federal do Ceará, Expedito Parente, iniciou pesquisas utilizando diferentes fontes oleaginosas como soja, babaçu, amendoim, algodão e girassol, em meio reacional contendo catalisador ácido ou alcalino, visando à produção do biodiesel. Essas pesquisas culminaram com o pedido, por parte do professor, e consequente aceite, em 1980, da primeira patente brasileira de biodiesel, sendo designada pela denominação de “Prodiesel” [20].

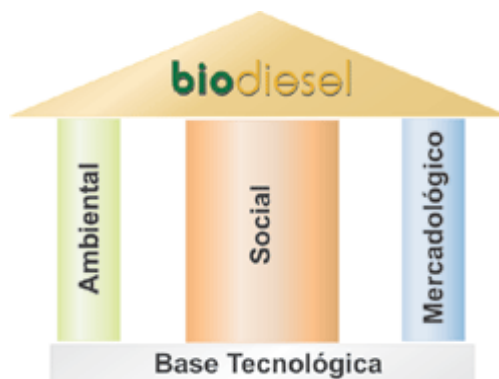
Com relação aos programas governamentais em relação ao biodiesel, são dignos de nota dois Programas lançados durante a década de 1980, a fim de estimular o uso do biodiesel no país: o Pró-óleo (Programa Nacional de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos) e o Programa OVEG (Programa Nacional de Alternativas Energéticas Renováveis de Origem Vegetal). Dentre as metas que o governo desejava alcançar com a adoção do Pró-óleo, destacam-se: a inserção de biodiesel ao diesel de petróleo na proporção de 30% (B30); os incentivos voltados à produção de óleos vegetais para fins energéticos e a substituição progressiva do diesel de petróleo pelos de óleos vegetais [4,20].

Apesar do incentivo do governo, esses Programas não obtiveram êxito, dentre outros motivos, devido ao baixo preço do diesel naquela época, fazendo cessar as atividades daqueles Programas [20].

O ressurgimento do interesse pela produção do biodiesel no Brasil volta a surgir apenas no início dos anos 2000, quando a produção e o consumo do biocombustível começam a crescer na Europa, aliado ainda a fatores de cunho social em nosso país [20]. Assim, o uso do biodiesel no Brasil ganhou impulso com a criação, por parte do Governo Federal, do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) em 2004.

O PNPB consiste em um programa interministerial estruturado e fundamentado em condições técnicas que leva em consideração aspectos

ambientais; sociais e mercadológicos, almejando como fim a implantação sustentável da produção e o uso do biodiesel no Brasil (Figura 2).



**Figura 2.** Biodiesel, fundamentos e estrutura [21].

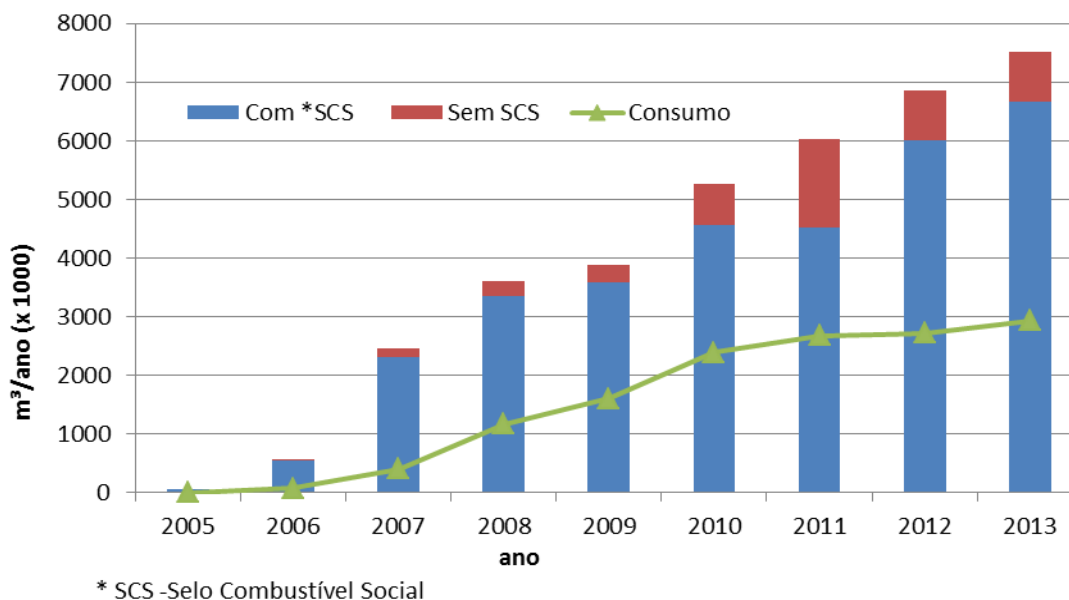
Seguindo esse raciocínio, a partir da execução do PNPB, alcançam-se como consequências, principalmente, a promoção da inclusão social; o desenvolvimento regional através da geração de emprego e renda advindos da cadeia produtiva do biodiesel; garantia de preços competitivos, aliados à qualidade e garantia de suprimento, visto que esse Programa visa incentivar o uso de diferentes fontes oleaginosas localizadas em regiões variadas do País para produzir o biodiesel [21].

O PNPB foi regulamentado pela Lei 11.097 de 2005 e, dentre outras disposições, estabeleceu a obrigatoriedade de determinada adição de uma porcentagem ao óleo diesel comercializado em território brasileiro. Recentemente, a parcela obrigatória de adição de biodiesel ao diesel de petróleo sofreu alteração, com a sanção e publicação da Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, que estabelece o aumento percentual obrigatório do biodiesel ao óleo diesel, passando para 6% (B6), em 1º de julho de 2014, e atingindo 7% (B7) a partir de 1º de novembro de 2014. Entretanto, a proporção do biodiesel adicionado ao diesel poderá ser reduzida a 6%, desde que ocorra motivo justificado de interesse público [22].

Ademais, com a edição da Lei nº 13.033 de 2014, são previstos a adição de 1,2 bilhão de litros de biodiesel em nosso país [23]. Com isso, ocorrerá alívio da pressão exercida por parte dos produtores de biodiesel sobre o Governo Federal no tocante à capacidade instalada ociosa que existe atualmente. Nesse sentido, segundo dados recentes, a capacidade instalada para a produção do biodiesel no

Brasil corresponde a 7,5 bilhões de litros de biodiesel, sendo que desse total, em 2013, a produção de biodiesel utilizou apenas 40% desse quantitativo [24].

Por oportuno, vale mencionar que desde a criação do PNPB, a capacidade instalada voltada à produção do biodiesel mantém ritmo crescente [24], conforme pode ser observado na Figura 3.

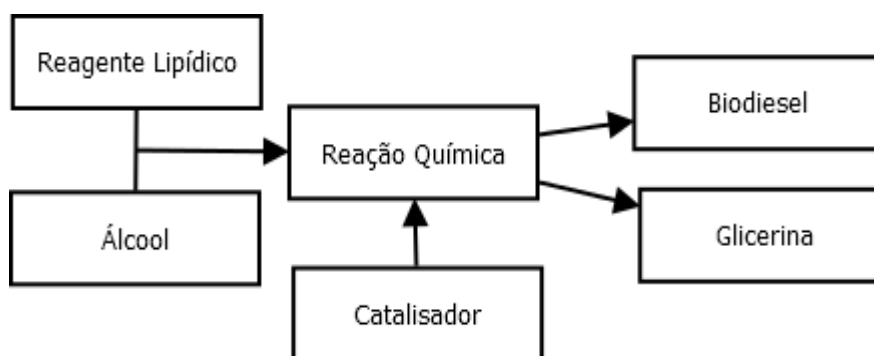


**Figura 3.** Capacidade instalada e consumo de biodiesel [24].

Ainda conforme mostrado na Figura 3, nota-se que o consumo do biodiesel segue em ascensão. De fato, dentre os motivos que justificam essa ascensão, podem ser citados a crescente demanda do óleo diesel [24], aqui no Brasil, bem como o sucesso do PNPB. Para que isso continue acontecendo, é necessário que os processos de obtenção do biodiesel sejam cada vez mais investigados, a fim de melhorá-los e, por consequência, ceder ao nosso País caminhos voltados ao alcance do desenvolvimento sustentável.

### 3.2. PROCESSO DE OBTENÇÃO DO BIODIESEL

Diferentes métodos de obtenção do biodiesel são apresentados na literatura, por exemplo, a transesterificação, a esterificação e tecnologias de craqueamento [3,20]. Não obstante as possibilidades diferenciadas inerentes ao processo de obtenção do biodiesel, de um modo geral, a síntese reacional pode ser descrita conforme esquema demonstrado na Figura 4.



**Figura 4.** Esquema geral de obtenção do biodiesel.

Nesse sentido, para que o biodiesel seja produzido, torna-se necessário que óleos vegetais ou gorduras animais reajam com um álcool, usualmente de cadeia curta, na presença de um catalisador, originando ao final da reação os ésteres alquílicos de interesse (biodiesel) e, ainda, como coproduto, a glicerina [12,25].

Embora possa parecer singela e simplória a reação química ilustrada na Figura 4, de fato, ela não o é. Aspectos complexos relacionados com cada componente do meio reacional requerem conhecimentos mais bem detalhados a respeito de cada um deles. Por isso, tomar-se-á a Figura 4 como alicerce para o prosseguimento do presente estudo, sendo abordados em maiores detalhes nas seções que se seguem assuntos relacionados com o processo reacional tradicional de síntese do biodiesel (transesterificação); os álcoois passíveis de serem utilizados; as razões que influenciam a escolha da matéria-prima fonte de óleos e ou gorduras e os tipos de catalisadores que podem estar presentes durante a síntese do biodiesel.

### 3.3. TRANSESTERIFICAÇÃO

O uso de óleos vegetais e/ou animais diretamente em motores diesel acarreta sérios problemas operacionais junto aos mesmos, tais como, redução de potência na saída; formação de coque nos injetores do motor; diminuição da eficiência térmica do motor; dificuldades na atomização do jato combustível, seja pela elevada viscosidade desses óleos seja pelo alto ponto de névoa dos mesmos; menor volatilidade, entre outros [15,19].

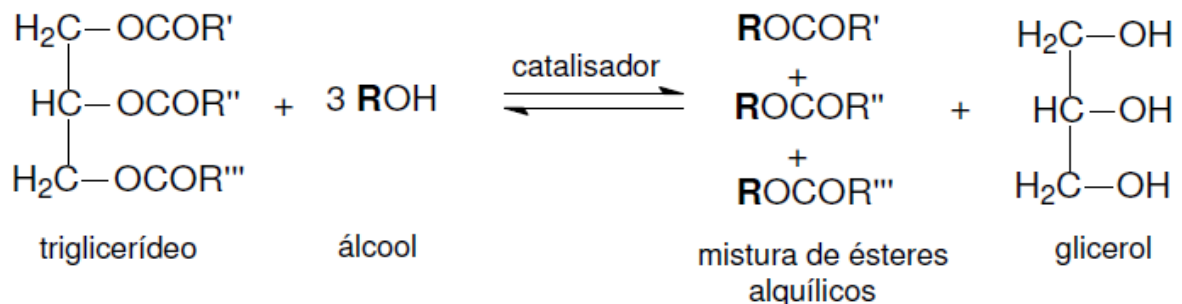
Desse modo, para que o uso dessas matérias-primas seja viabilizado na função combustível, torna-se necessária a realização de algumas modificações químicas ou físicas nos mesmos. Seguindo esse raciocínio, a literatura tem

mostrado alguns caminhos possíveis de se alcançar isso, como por exemplo, a microemulsificação, pirólise, diluição ou transesterificação [9,11,26].

A reação de transesterificação, também conhecida como alcoólise, consiste na reação preferencial para a produção do biodiesel [3,9], sendo largamente estudada por pesquisadores ao redor do mundo [2,7,9,12,18,20,25].

O interesse na produção de biodiesel via este método encontra-se respaldado, dentre outras justificativas, no fato de as características físicas obtidas pelos ésteres sintetizados serem muito semelhantes às do diesel proveniente do petróleo [18].

Do ponto de vista da Química, a transesterificação é empregada para explicar reações orgânicas onde um éster é transformado em outro por intermédio da permuta dos grupos alcóxidos [11]. No caso ideal, para que a reação seja completa, isto é, numa visão estequiométrica, são necessários para cada mol de triglicerídeo, três mols de álcool, conforme pode ser visualizado na Figura 5.

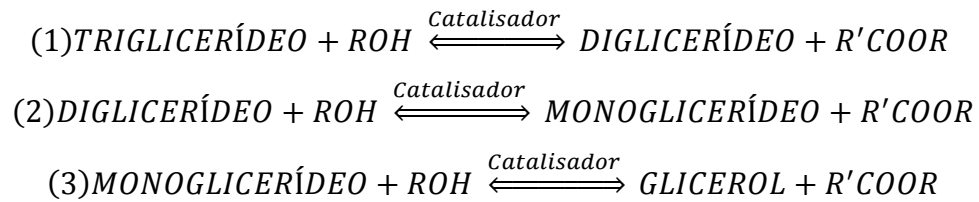


**Figura 5.** Esquema geral da reação de transesterificação de um triglicerídeo [11].

Entretanto, a literatura tem evidenciado a necessidade de se utilizar álcool em excesso, a fim de deslocar o equilíbrio para o lado de formação dos produtos, ocasionando, por consequência, elevada conversão em ésteres alquílicos [4,11,20].

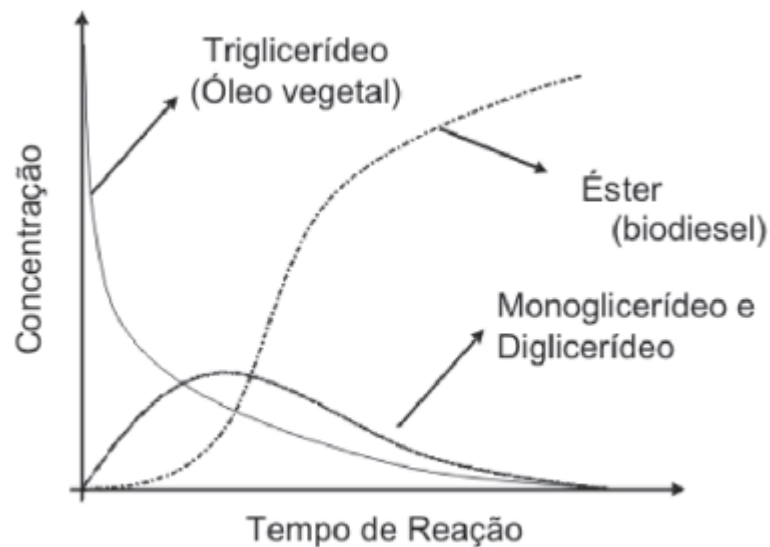
O mecanismo global que está por detrás do esquema geral consiste numa sequência de três reações consecutivas e reversíveis nas quais diglicerídeos e monoglicerídeos são formados como intermediários [11,15,20]. Nesse sentido, a primeira etapa é a conversão de triglicerídeos a diglicerídeos, seguindo a conversão destes à monoglicerídeos e, por último, os monoglicerídeos passam a glicerol, produzindo uma molécula de éster a cada etapa da reação [25] (Figura 6).





**Figura 6.** Mecanismo global da transesterificação de um triglicerídeo [20].

Aspectos progressivos e qualitativos relacionados com o mecanismo exposto na Figura 6, levando-se em consideração parâmetros inerentes ao tempo reacional e respectiva taxa de conversão, são concebidos conforme demonstrado na Figura 7.

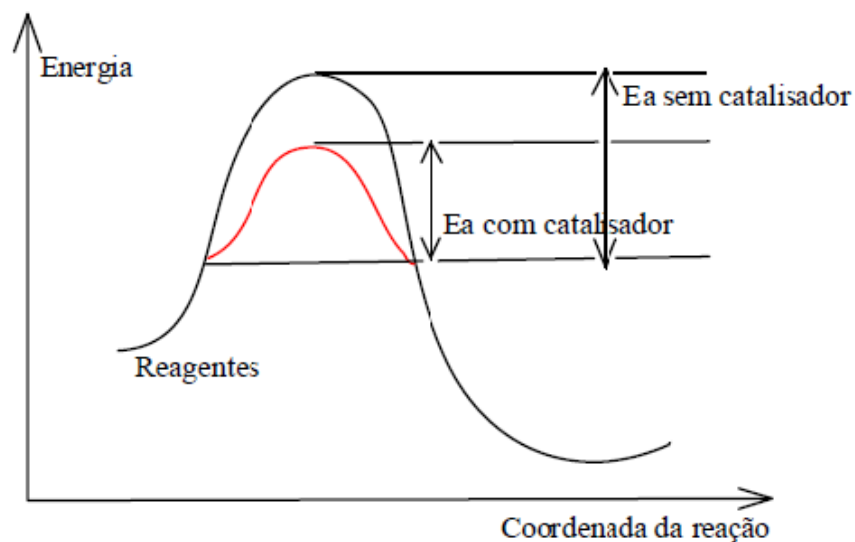


**Figura 7.** Esquema geral da reação de transesterificação de um triglicerídeo [17].

Os aspectos quantitativos da Figura 7, como concentração máxima de diglicerídeos ou monoglicerídeos podem assumir valores diversos ao longo da reação de transesterificação, a depender das condições reacionais adotadas. De fato, variados fatores da reação influenciam o rendimento da transesterificação e, por isso, investigações a respeito das melhores condições para a produção de biodiesel têm sido publicada na literatura [7,12,14,25,26]. Os catalisadores que são empregados no processo de síntese têm merecido bastante atenção, uma vez que estes detêm o poder de acelerar a cinética reacional, implicando, assim, em menores tempos de reação, além de influenciar significativamente na escolha da matéria lipídica empregada e nos processamentos pós-reacionais requeridos [27].

### 3.4. CATALISADORES

As reações de catálise são processos nos quais a cinética de uma reação química é influenciada pela adição de uma substância química estranha à estequiometria da reação. A adição desta substância visa diminuir a energia de ativação ( $E_a$ ) da reação, isto é, a energia necessária para que se inicie a transformação de reagentes em produtos. Desse modo, o caminho convencional da reação é alterado através da necessidade de menor energia, conforme ilustrado na Figura 8 [28].



**Figura 8.** Esquema exemplificativo da cinética reacional com e sem o uso de catalisador [28].

Os catalisadores permitem que as reações ocorram com maior rapidez, ao diminuir a energia de ativação necessária, fornecendo um caminho alternativo para a reação. Embora as reações catalisadas ocorram mais rapidamente, o catalisador não afeta a composição de equilíbrio da reação, sendo ambas as reações – direta e indireta – aceleradas no caminho catalisado, deixando, assim, a constante de equilíbrio inalterada [29]. Algumas das características que tornam o uso dessas substâncias atrativas são: diminuição da temperatura do meio reacional; necessidade de apenas pequenas porções nas reações e possibilidade de serem recuperadas intactas ao final da reação.

Um importante fator relacionado com o uso de catalisadores diz respeito ao número de fases existentes entre catalisadores e reagentes empregados durante a

reação de interesse, podendo-se, assim, classificar essas reações em dois tipos: catálise homogênea e catálise heterogênea.

### **3.4.1. Catálise homogênea**

Neste tipo de catálise, os reagentes e o catalisador utilizados na reação química encontram-se na mesma fase, proporcionando melhor interação entre os elementos reacionais e, por consequência, melhor rendimento da conversão dos reagentes em produtos [28].

A maioria dos processos catalíticos industriais é executada neste tipo de catálise, mais precisamente reações em meio líquido. Isso ocorre devido às boas vantagens que a catálise homogênea apresenta: não há limitação de acessibilidade ao catalisador por moléculas maiores no meio líquido; valor baixo dos catalisadores ácidos utilizados; custo de implementação de um processo em fase líquida substancialmente inferior que em fase heterogênea [30].

Outros pontos positivos desse tipo de catálise são a permissão do controle das transformações químicas, estereo e quimiosseletiva, bem como a ocorrência de transformações químicas de maneira mais branda. Contudo, a catálise homogênea também apresenta pontos negativos, podendo listar como principal dificuldade a recuperação do catalisador do meio reacional, limitando, assim, sua aplicação em escala industrial [28,31]. Não obstante os pontos negativos, a catálise homogênea é a mais utilizada durante o processo de transesterificação quando se é empregado óleos com baixos teores de ácidos graxos livres [20]. Nesse passo, a catálise homogênea realizada na reação de transesterificação pode ser executada usando tanto catalisadores ácidos quanto catalisadores básicos [19].

#### **3.4.1.1. Reações de transesterificação em meio catalítico ácido homogêneo**

Quando se é dada preferência ao uso dos catalisadores ácidos em meio homogêneo, os ácidos de Brønsted são os mais utilizados, destacando-se, dentre eles, o ácido clorídrico e o ácido sulfúrico (anidro), além dos ácidos sulfônicos [11,14].

Uma das vantagens proporcionadas pela catálise ácida homogênea consiste na possibilidade de serem utilizados reagentes lipídicos com elevados índices de ácidos graxos livres e/ou umidade, uma vez que ela não ocasiona as reações de saponificação verificadas nas reações alcalinas homogêneas [10,20]. Desse modo, a

catálise ácida empregada no processo de produção do biodiesel por transesterificação pode ser utilizada como alternativa de tratamento do óleo visando à obtenção de uma mistura com baixo teor de ácidos graxos livres, através da conversão deles em ésteres (esterificação), sendo esse resultado, em seguida, submetido à transesterificação em meio alcalino e, assim, proporcionando elevados rendimentos [13,20].

Porém, ainda que a reação de transesterificação executada em meio ácido proporcione elevados rendimentos, há preferência em executá-la em meio alcalino [26,27] devido às desvantagens que o meio ácido ocasiona: requer elevada razão molar entre os reagentes álcool/óleo [10,11]; é mais propensa a produzir resíduos mais tóxicos [20]; além de ser uma reação lenta, requerendo sua execução próxima da temperatura de ebulição do álcool utilizado como agente transesterificante e assim, necessita de longos períodos de síntese [12,13].

#### 3.4.1.2. Reações de transesterificação em meio catalítico básico homogêneo

Quando o mecanismo de obtenção de biodiesel por transesterificação via rota catalítica alcalina homogênea é executado, os catalisadores básicos mais utilizados são os hidróxidos e alcóxidos de sódio ou de potássio [11,19]. De fato, industrialmente, o biodiesel é ainda em grande parte produzido nessas condições de catálise [13,27]. Dentre os motivos que justificam o uso preferencial de catalisadores básicos ao invés de catalisadores ácidos no meio reacional de transesterificação, o principal deles consiste no fato de o rendimento ser elevado em meio alcalino. E isso ocorre até mesmo em temperatura ambiente, sendo, ainda, mais célere quando se compara com a catálise homogênea ácida [11].

Outros pontos positivos conferidos à catálise básica, provêm do fato dos catalisadores alcalinos serem manipuláveis mais facilmente e serem menos corrosivos [11]. Não obstante às vantagens favoráveis que o meio reacional alcalino ocasiona, a catálise básica apresenta alguns empecilhos como a ocorrência de reações secundárias, nas quais há a produção de sabão - seja pela neutralização dos ácidos graxos livres, seja pela saponificação dos glicerídeos e/ou dos ésteres monoalquílicos formados [11,27].

Dessa forma, ao final de reações de transesterificações básicas, as etapas subsequentes de purificação do biodiesel mostram-se demasiadamente onerosas em decorrência de contaminações ocasionadas por sais, sabões, acilgliceróis, entre

outros, presentes nos ésteres de interesse e, principalmente, na glicerina obtida como coproduto do processo [13,19]. Desse modo, verifica-se a necessidade de controle do teor de ácidos graxos livres na transesterificação alcalina.

Outro fator desfavorável na síntese do biodiesel via rota alcalina é a presença de água, pois esta pode hidrolisar o triglicerídeo do óleo reagente, produzindo mais ácidos graxos livres que, por sua vez, provoca a formação de sabões em meio alcalino [13]. Sendo assim, uma etapa de secagem do reagente lipídico mostra-se adequada quando se é utilizada catálise alcalina na transesterificação do biodiesel.

Outro inconveniente do uso de catalisadores básicos está na possibilidade de ocorrer reações secundárias, provocando uma diminuição do rendimento da transesterificação em meio alcalino, uma vez que uma parcela do catalisador (hidróxidos) pode ser consumida [20]. Assim, uma estratégia para contornar alguns dos problemas listados na síntese do biodiesel via catálise homogênea (ácida ou básica), pode ser a condução dessa síntese em meio reacional heterogêneo [10,14,16,19].

### **3.4.2. Catálise heterogênea**

Diversos relatos a respeito do uso de catalisadores heterogêneos têm sido demonstrados na literatura [2,9,13,16,27,32]. Nesse sentido, o emprego de catalisadores enzimáticos apresenta o maior interesse de exploração, aparecendo em seguida o interesse pelos catalisadores básicos e, por fim, os catalisadores ácidos [11].

A catálise heterogênea é caracterizada pela apresentação de fases distintas, na qual em uma delas está o reagente e na outra se encontra o catalisador. Reagentes e produtos, que se encontram nas fases líquida ou gasosa, permanecem ligados a uma superfície sólida (catalisador) em decorrência de interações covalentes ou ainda por meio de adsorção. Assim, a separação do produto formado em relação ao catalisador pode ser realizada mais facilmente, quando se leva em comparação essa etapa frente à catálise homogênea [28,31,33].

Os catalisadores heterogêneos mais comuns estão na fase sólida, finamente divididos ou porosos, sendo usados em reações em fase gasosa ou líquida. A forma física finamente dividida ou porosa proporciona grande área superficial, necessária para que as reações elementares sigam o caminho catalisado [29].

Durante as últimas décadas, uma forte tendência tem sido observada em tornar diversos processos industriais realizados com catálise homogênea em processos catalíticos heterogêneos em fase líquida, pois há maior facilidade operacional no tocante aos aspectos reacionais: facilidade de separação do produto; possibilidade de recuperação do catalisador utilizado; maior intervalo de temperatura reacional; maior seletividade; alta atividade; diminuição de problemas de corrosão e ambientais [30,34,35]. Dessa forma, não há dúvida de que os catalisadores heterogêneos, em substituição aos catalisadores ácidos líquidos, podem ser o elo para o desenvolvimento de processos que sejam ambientalmente menos agressivos [36].

Diante disso, a síntese do biodiesel via catálise heterogênea mostra-se bastante atraente, pois a purificação do biodiesel, bem como da glicerina, tornam-se facilitada, além de permitir a reciclagem do catalisador sólido ao longo de sua vida útil e possibilitar a minimização da geração de efluentes [13,26,34].

Atualmente, muitos esforços estão sendo direcionados para a síntese de catalisadores sólidos visando sua reutilização nos processos reacionais bem como para a produção de materiais que sejam menos agressivos ao ambiente [19,32,35]. A par disso, vários sólidos têm sido propostos como potenciais catalisadores passíveis de serem utilizados na síntese do biodiesel [13,14,19,27], os quais se destacam pela natureza de sítios ácidos ou básicos presentes na estrutura [13].

Entretanto, apesar dos esforços despendidos em pesquisas de catalisadores sólidos ácidos terem crescido nos últimos anos, há ainda desafios que são obstáculos às tentativas de heterogeneização: incremento e estabilização da acidez superficial; diminuição da formação de coque e caracterização de catalisadores no estado sólido [30].

#### 3.4.2.1. Catalisadores sólidos

##### 3.4.2.1.1. *Peneiras moleculares*

A definição de peneiras moleculares pode ser descrita como sólidos porosos que apresentam elevada capacidade de adsorção e troca iônica, capazes de distinguir moléculas por suas dimensões e geometrias [36,37].

O termo peneira molecular foi proposto por McBain em 1932, visando definir sólidos que se comportavam como “peneiras” em nível molecular, separando

componentes de uma mistura com base nas diferenças de tamanho e forma das moléculas [36].

Materiais porosos, conforme definição estipulada pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), podem ser reunidos em três classes, segundo o tamanho do diâmetro dos poros. A Tabela 1 mostra a relação existente entre o diâmetro dos poros e a classificação adotada pela IUPAC [38].

**Tabela 1.** Classificação de materiais porosos segundo a IUPAC.

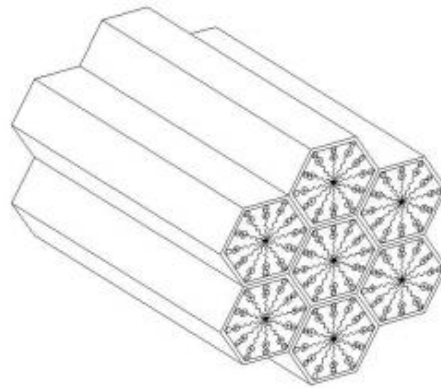
<b><i>Diâmetro do Poro</i></b>	<b><i>Classificação IUPAC</i></b>
$d < 2,0 \text{ nm}$	Microporoso
$2,0 \leq d \leq 50,0 \text{ nm}$	Mesoporoso
$d > 50,0 \text{ nm}$	Macroporosos

Um exemplo conhecido de peneira molecular é a zeólita, cuja classificação se enquadra em microporosa [39]. Já um exemplo de peneira molecular mesoporosa é a *Mobil Composition of Matter* – MCM-41 [32]. Quanto a um exemplo de peneira macroporosa, tem-se a MCM-9 [38].

#### 3.4.2.1.2. *Mobil Composition of Matter 41- MCM-41*

A MCM-41 é parte integrante da família de peneiras mesoporosas com diâmetros de poros regulares e constantes (2 a 10 nm) denominada M41S, descoberta em 1992 por pesquisadores da *Mobil Oil Research and Development* [40], que na ocasião procuravam resolver problemas difusórios que as zeólitas apresentavam devido aos microporos característicos que as impedem de reagir com moléculas maiores [38].

A família M41S consiste de peneiras que são diferenciadas entre si pelo arranjo estrutural [38]. A forma estrutural da MCM-41 consiste em um arranjo hexagonal de mesoporos unidimensionais com a constituição do material sendo puramente de silício com paredes amorfas em torno de canais ordenados, formando uma estrutura que apresenta ordenamento a longa distância (Figura 9) [32,37].



**Figura 9.** Arranjo estrutural hexagonal dos mesoporos da MCM-41 [38].

Particularmente, a MCM-41 é amplamente estudada devido as suas propriedades características [41]. Algumas dessas propriedades são: poros ordenados e uniformes; elevada área superficial ( $>1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ); alta estabilidade térmica ( $>900 \text{ }^\circ\text{C}$ ), hidrotérmica, química e mecânica; grande capacidade de adsorção; volume de poros que podem ser modificados pela mudança da razão Si/Al; acessibilidade de moléculas grandes aos sítios ativos no interior dos poros, entre outros [31,32,38,39].

Ainda como característica bastante vantajosa relacionada às peneiras moleculares mesoporosas é o fato delas poderem servir como suportes e/ou catalisadores para aplicações catalíticas e, por isso, denotam intensa atenção por parte de pesquisadores com o intuito de desenvolver novos materiais de grande utilidade na catálise [32,36,41].

Não obstante as suas propriedades interessantes e inúmeras pesquisas visando diversas aplicações no que tange à MCM-41 [31,32,40-43] esta apresenta uso limitado por causa da ocorrência de pouca quantidade de sítios ácidos ativos ou de oxirredução em suas matrizes. Isso ocorre com peneiras moleculares constituídas de estrutura puramente de silício [32], que são quimicamente inertes (carga elétrica nula) e assim ocasionam baixa força ácida [36].

Desse modo, o estudo da acidez nos materiais catalíticos é importante na medida em que a determinação da força dos sítios ácidos existentes na superfície do catalisador e também a distribuição, se apresenta como condição fundamental para análise da atividade e da seletividade do catalisador, relacionando estas análises com as propriedades ácidas. Seguindo esse raciocínio, essas propriedades devem



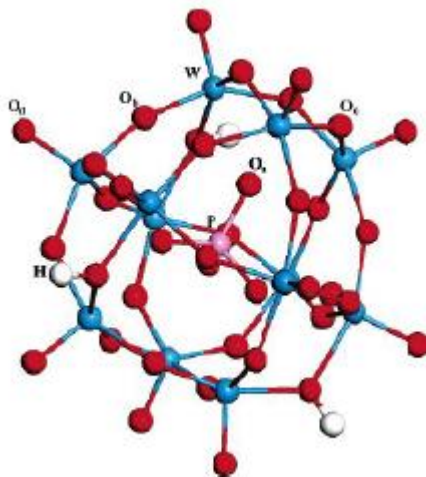
ser, principalmente, a natureza do sítio ácido (Brönsted e/ou Lewis), força e densidade [39].

Assim, trabalhos buscaram algumas maneiras de contornar a limitação do uso da MCM-41 (quantidade baixa de sítios ácidos), como por exemplo, através da modificação da estrutura da peneira molecular, ou ainda, usando-a como suporte para materiais que tenham pequena área superficial, mas elevada quantidade de sítios ácidos [31,32,42,43]. Nesse sentido, a utilização da MCM-41 como suporte para materiais como heteropoliácidos tem atraído atenção dos estudiosos [33,42,44].

#### 3.4.2.1.3. Ácido 12-Tungstofosfórico - HPW

O ácido 12-tungstofosfórico, cuja fórmula molecular é  $H_3PW_{12}O_{40}$  ou HPW, consiste em um composto formado pela condensação de dois ou mais oxoânions diferentes obtidos tipicamente em soluções aquosas ácidas, sendo considerado um dos ácidos mais fortes da série de heteropoliácidos [10,32,44].

A estrutura deste heteropoliácido é conhecida como estrutura de Keggin, (Figura 10). O ácido 12-tungstofosfórico, em particular, tem sido o catalisador alvo dentre os da série de heteropoliácidos por ser considerado o mais forte [31].



**Figura 10.** Representação do ânion de Keggin [32].

A utilização do HPW em reações de catálise vem despertando o interesse de pesquisadores devido algumas características vantajosas na área de catálise como forte acidez de Brönsted; fácil disponibilidade; possibilidade de ser reutilizado várias vezes; extrema estabilidade em solução e no estado sólido, bem como no meio reacional homogêneo ou heterogêneo [9,32].

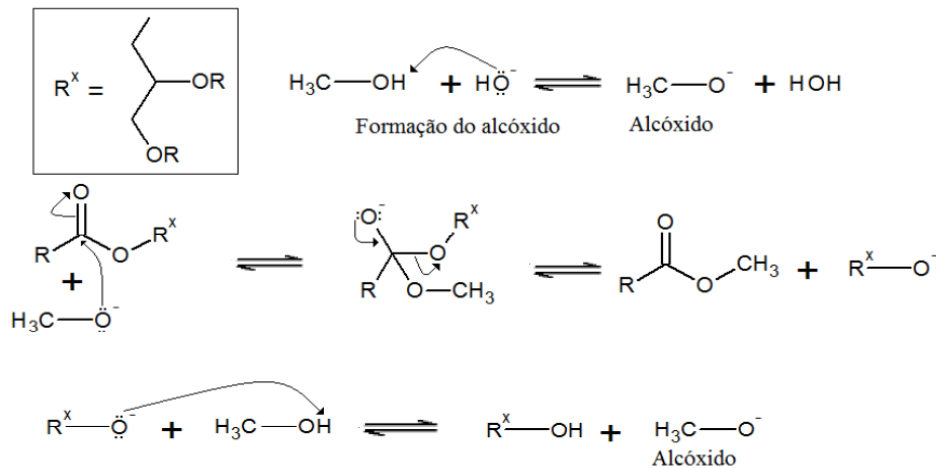
Porém, o HPW apresenta duas características que são inconvenientes para a catálise: baixa área superficial ( $<10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e instabilidade em solventes polares. Entretanto, é reportado na literatura que estes inconvenientes podem ser superados dispersando-o em suportes adequados [10,31,33,42-44].

De fato, o uso do HPW suportado em vários materiais catalíticos como MCM-41; carbono ativado; sílica; titânio; resina; argilas, entre outros também tem atraído o interesse de pesquisadores. Os motivos para isso decorrem da alta atividade que o catalisador suportado resultante apresenta, visto que o uso do suporte possibilita aumentar a acessibilidade aos poros ativos do catalisador ou do HPW, além de limitar, tanto quanto possível, a formação de resíduos volumosos em sua superfície [31,33]. Nesse sentido, tem crescido o interesse de suportar o HPW na peneira molecular do tipo MCM-41, surgindo, assim, um potencial catalisador ácido suportado com grande área superficial [31,42]. Por isso, a investigação desse catalisador suportado na síntese do biodiesel via etanolise, utilizando óleo de fritura como reagente lipídico, merece ser investigada.

### 3.5. ÁLCOOL REAGENTE

Um dos reagentes necessários no meio reacional visando à síntese do biodiesel consiste em um álcool. Esse é considerado o agente transesterificante, isto é, o responsável pelo ataque aos triglicerídeos presentes na estrutura do óleo reagente para, adiante, após algumas etapas reacionais, ser produzido o biodiesel.

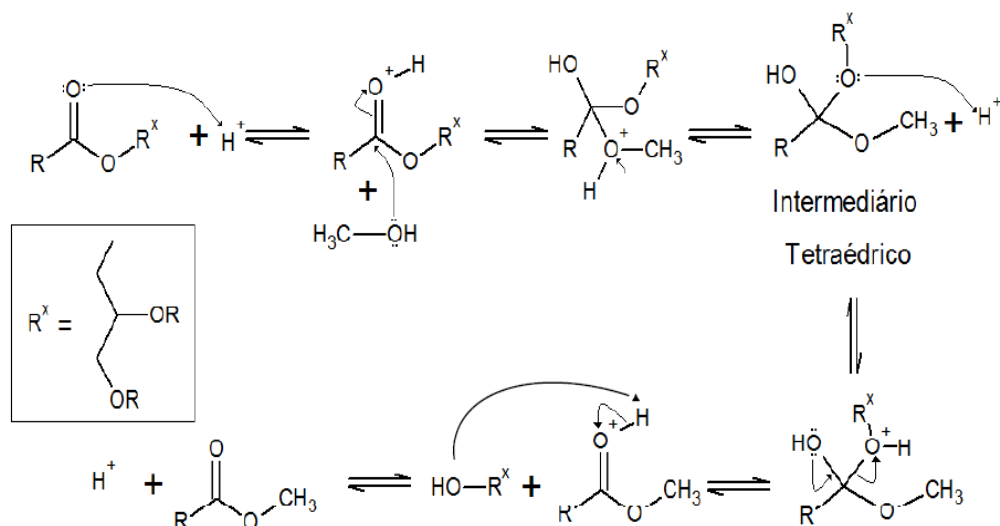
Um possível mecanismo de ataque aos triglicerídeos pode ser conduzido ou não por meio de interações diretas entre o álcool e o catalisador disposto no meio reacional [13,20]. Nesse sentido, quando são empregados catalisadores alcalinos, o mecanismo proposto para que ocorra a reação está mostrado na Figura 11.



**Figura 11.** Mecanismo de transesterificação: interações entre o álcool, óleo e catalisador alcalino [20].

A Figura 11 mostra que inicialmente o álcool interage com a base originando um alcóxido. Em um segundo momento, ocorre o ataque por parte do alcóxido (nucleófilo) ao grupo carbonila do triglicerídeo, resultando em um composto intermediário tetraédrico. Este, por sua vez, forma um éster, além de um ânion correspondente ao triglicerídeo. Posteriormente, o ânion subtrai um próton do álcool, gerando desse modo um íon alcóxido que irá posteriormente desprotonar o catalisador, regenerando a base. Em seguida, uma segunda molécula de álcool dá início a um novo ciclo catalítico até que os diglicerídeos e os monoglicerídeos sejam convertidos no éster desejado além da glicerina [20].

Quando se dispõe de catalisadores ácidos, as interações não ocorrem dessa maneira. As justificativas para isso decorrem da não formação do alcóxido, uma vez que é o ácido presente no catalisador que protona a carbonila do triglicerídeo, deixando-a mais eletropositiva, favorecendo o ataque do álcool (Figura 12) [20].



**Figura 12.** Mecanismo de transesterificação: função do álcool na presença de catálise ácida [20].

Para o desempenho satisfatório dos mecanismos propostos de ataque é requerido o emprego de excesso do agente transesterificante no meio reacional, dado o caráter de reversibilidade da reação de transesterificação. Geralmente, conduz-se o processo de obtenção do biodiesel na presença de álcool de cadeia curta, sendo o metanol e o etanol os preferidos [26]. De fato, a literatura também tem mostrado o uso de outros álcoois na produção do biodiesel, como o iso-propanol [12].

Entretanto, quase todos os processos comerciais de produção do biodiesel, ensaios em laboratório, testes em motores estacionários, testes de campos e demonstrações práticas são conduzidos diante do uso do metanol [1,12,18]. Os argumentos que justificam o emprego deste álcool ao invés do etanol se dão em função de o processo de separação da glicerina ser espontâneo; a cinética reacional ser mais célere; os rendimentos mais elevados; o teor de umidade ser inferior ao do etanol; necessidade de menor quantidade no meio reacional; fatores econômicos, entre outros [1,11,26,34].

Contudo, em relação aos fatores econômicos, os quais conferem margem preferencial ao uso do metanol, torna-se imperioso informar que isso se deve ao fato dele ser o álcool de menor custo em grande parte do mundo [12]. Todavia, em algumas regiões, notavelmente no Brasil, a disponibilidade de matéria-prima e tecnologia torna viável economicamente a produção de etanol por processos fermentativos, tendo como resultado desses processos um produto que é mais barato que o metanol. Por isso, nessas regiões, o biodiesel de natureza etílica

apresenta-se de forma potencial [12]. Ainda assim, torna-se importante avaliar o uso do metanol diante da produção de biodiesel sob o prisma da sustentabilidade, visto que o mesmo tem como matéria-prima o gás natural, que é um combustível de origem fóssil. Sendo assim, privilegiar o uso do etanol proporciona aspectos de sustentabilidade do biodiesel, uma vez que o mesmo tem origem renovável [1,34]. Outro ponto que merece ser avaliado diz respeito à elevada toxicidade do metanol, adicionando, assim, um manuseio adequado [11].

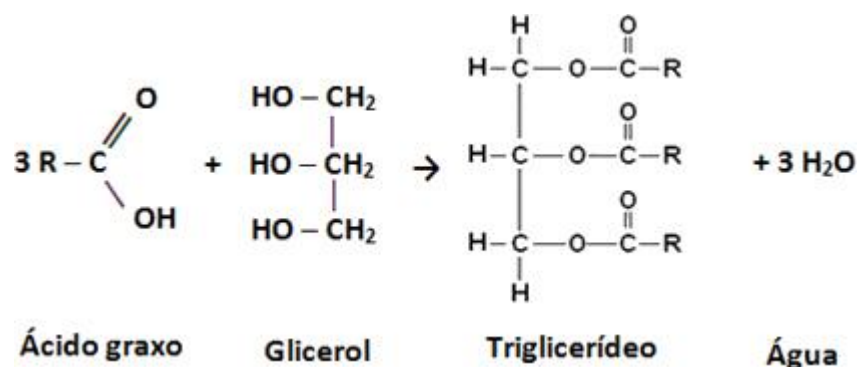
### 3.6. MATÉRIA-PRIMA

#### 3.6.1. Óleos e gorduras

As matérias-primas passíveis de serem utilizadas no processo de obtenção do biodiesel são os óleos e as gorduras. Essas matérias-primas são substâncias classificadas como lipídeos, com ocorrência em tecidos de origem vegetal ou animal, sendo diferenciadas entre si com base nas suas propriedades físicas [20].

Os lipídeos apresentam constituição química que corresponde a uma mistura de vários compostos, destacando-se em importância os ácidos graxos e seus derivados, tais como os monoglicerídeos, os diglicerídeos, os triglicerídeos e os fosfatídeos. Dentre estes, os triglicerídeos são os compostos majoritários, com possibilidade de alcançar valores superiores a 95% em massa na mistura [4].

Quimicamente, os triglicerídeos são constituídos de ésteres de diferentes ácidos graxos ligados ao glicerol [12], conforme ilustrado na Figura 13.



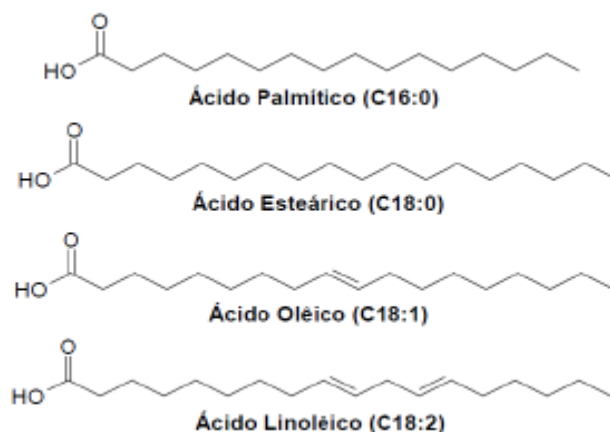
**Figura 13.** Formação de um triglicerídeo.

O grupo “R” demonstrado na Figura 13 corresponde a longas cadeias carbônicas, podendo ou não ser iguais. Dessa forma, os óleos e gorduras podem apresentar diferentes tipos de ácidos graxos existentes em seus triglicerídeos (Tabela 2).

**Tabela 2.** Principais ácidos graxos encontrados na natureza [4].

<b>Ácido Graxo</b>	<b>Nome Sistemático</b>	<b>Símbolo</b>	<b>Fórmula Mínima</b>	<b>P.F. (°C)</b>
Láurico	Dodecanóico	C12 ou C12:0	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	44,8
Palmítico	Hexadecanóico	C16 ou C16:0	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	62,9
Palmitoleico	cis-9-hexadecenóico	C16:1 (n9)	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	0,50
Estearíco	Octadecanóico	C18 ou C18:0	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	70,1
Oléico	cis-9-octadecenóico	C18:1 (n9)	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	16,0
Linoléico	cis-9, cis-12-Octadecadienóico	C18:2 (n9,12)	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	-5,0
Linolênico	cis-9, cis-12, cis-15-Octadecatrienóico	C18:3 (n9,12,15)	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	-17,0

Do ponto de vista químico, os ácidos graxos correspondem a ácidos orgânicos de cadeia linear, diferenciados entre si pelo número de carbonos, e também pela existência e quantidade de insaturações, ou ainda, pela presença de algum grupo funcional na cadeia carbônica (Figura 14) [19].

**Figura 14.** Alguns exemplos de ácidos graxos.

Uma das consequências inerentes aos diferentes perfis de ácidos graxos existentes nesses lipídeos diz respeito à influência que os mesmos ocasionarão nas propriedades físico-químicas [45]. Por exemplo, ésteres preparados com muitos ácidos graxos insaturados mostram-se com baixo número de cetano e sofrem mais facilmente o fenômeno da oxidação [19]. Desse modo, torna-se imperioso conhecer

adequadamente a matéria-prima que será submetida ao processo de produção do biodiesel.

### 3.6.2. Aspectos importantes para a escolha da matéria-prima

A escolha sobre qual matéria-prima será empregada para a obtenção do biodiesel não é uma tarefa simples. De fato, há uma diversidade de matérias-primas oleaginosas capazes de serem empregadas no processo de síntese do biodiesel [24], como por exemplo: babaçu, algodão, nabo forrageiro, óleo de dendê, soja, amendoim, canola, mamona, milho, pinhão-manso, entre outros (Figura 15).



**Figura 15.** Exemplos de fontes disponíveis para síntese do biodiesel.

Com uma extensão territorial de âmbito continental, implicando numa variedade climática, o Brasil detém uma disponibilidade muito variável de matérias-primas que se mostram adequadas à síntese do biodiesel, tornando o nosso País privilegiado. Dessa forma, exemplos relacionados com as principais espécies de oleaginosas permissíveis à síntese do biodiesel no Brasil, considerando-se sua divisão regional, estão demonstrados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Regiões brasileiras e disponibilidade de óleos vegetais possíveis de serem usados na síntese do biodiesel [11].

<i>Região</i>	<i>Óleos Vegetais Disponíveis</i>
Centro-Oeste	algodão, dendê, girassol, mamona, nabo forrageiro e soja
Nordeste	algodão, babaçu, coco, dendê, mamona e soja
Norte	babaçu, dendê e soja
Sudeste	algodão, girassol, mamona forrageiro e soja e soja
Sul	algodão, canola, girassol, nabo

Nesse contexto, diversos fatores poderão influenciar na escolha da fonte lipídica, como: questões referentes à competitividade técnica, econômica e socioambiental; teor em óleo; produtividade por unidade de área; adequação a diferentes sistemas produtivos; incentivos governamentais, sazonalidade; eficiência energética; aspectos inerentes ao ciclo de vida da planta, entre outros [3,11,12].

Nesse cenário, uma interessante fonte de matéria-prima é o uso de gorduras animais e os óleos vegetais residuais decorrentes de processos de fritura por imersão [3], não obstante características indesejadas mostrarem-se inconvenientes tanto nos óleos residuais quanto nas gorduras animais, como teor de acidez caracterizado pela presença de ácidos graxos livres e umidade, além da presença de certos contaminantes [10,11].

Por isso, frequentemente torna-se necessário que haja alterações no procedimento de transesterificação quando a matéria-prima é óleo de fritura, visto que os mesmos apresentam presença de água e de ácidos graxos livres [12]. Nesse sentido, visando minimizar o problema relacionado à presença de contaminantes, oriundas do processo de cocção dos alimentos, é aconselhável realizar uma pré-purificação e secagem dos óleos residuais antes de submetê-los ao processo de síntese do biodiesel [15].

Contudo, o uso de gorduras animais e de óleos vegetais residuais tem merecido atenção especial de pesquisadores, pois a reutilização deles é uma alternativa de redução de custos de produção [3,8,9,12,16], contribuindo, ainda, para a solução do problema ambiental de descarte, o qual, não raramente, consiste em



despejá-lo no sistema de esgoto, ocasionando poluição do meio aquático e o encarecimento dos processos das estações de tratamento [46].

Diante dessa problemática do descarte de óleos e gorduras residuais, a comunidade acadêmica vem estudando alternativas para esses resíduos, seja por meio de publicações científicas [15], seja por meio do desenvolvimento de Programas de Extensão relacionados a esse tema dentro das Universidades [46], como o Programa BioGama. De fato, atenta aos malefícios ambientais que o descarte inadequado do óleo de cozinha residual ocasiona ao meio ambiente, a Universidade de Brasília, exercendo o seu papel como centro produtor e difusor de conhecimento, visando estimular mudança de comportamento social inerente à destinação final desse óleo, criou o Programa BioGama.

O referido Programa, com o objetivo de despertar a consciência ambiental nas comunidades acadêmica, escolar e em geral, bem como em estabelecimentos comerciais, tem buscado promover ações que estimulem a população a descartar corretamente o óleo de fritura. Além disso, o Programa visa reaproveitar o óleo residual para a obtenção de produtos de alto valor de mercado como por exemplo o biodiesel. Ciente disso, esse trabalho conduziu a reação de síntese do biodiesel a partir da matéria-prima de óleo de fritura, gentilmente cedido pela Equipe de Desenvolvimento e Execução do Programa BioGama.

### 3.7. MÉTODO ANALÍTICO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO – RMN <sup>1</sup>H

Os principais procedimentos analíticos para a determinação da qualidade do combustível e o monitoramento da produção de biodiesel incluem métodos cromatográficos e métodos espectroscópicos [12,18]. Dentro desse cenário, as técnicas cromatográficas são mais utilizadas e mais adequadas, uma vez que as mesmas conseguem identificar componentes minoritários com precisão geralmente elevada [12,34].

Todavia, a condução de análises pautando-se em métodos espectroscópicos apresentam características vantajosas como: rapidez na análise; confiabilidade; simplicidade; adaptação frente a outros processos de análises; possibilidade de mensurações não destrutivas das amostras; quantidade pequena de amostra bem como a obtenção de informações quantitativas a respeito das substâncias existentes no meio reacional [11,18,34]. Em adição a isso, particularmente, o método

denominado espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ) é considerada uma das mais poderosas técnicas analíticas, sendo capaz de monitorar o andamento da reação de transesterificação, além de investigar e identificar a estrutura de compostos químicos, permitindo, assim, estimar a conversão de reagentes em produtos [12,18,45].

#### 4. METODOLOGIA EMPREGADA

A metodologia descrita nesta seção consiste no detalhamento da forma como foi conduzido o processo reacional de síntese do biodiesel via transesterificação por etanolise do óleo de fritura perante o emprego dos catalisadores sólidos ácidos heterogêneos (MCM-41, HPW e 20%HPW-MCM-41). Os materiais utilizados, a descrição dos catalisadores, o aparato experimental, as condições operacionais da síntese e a técnica utilizada para análise da conversão serão apresentados.

##### 4.1. MATERIAIS UTILIZADOS

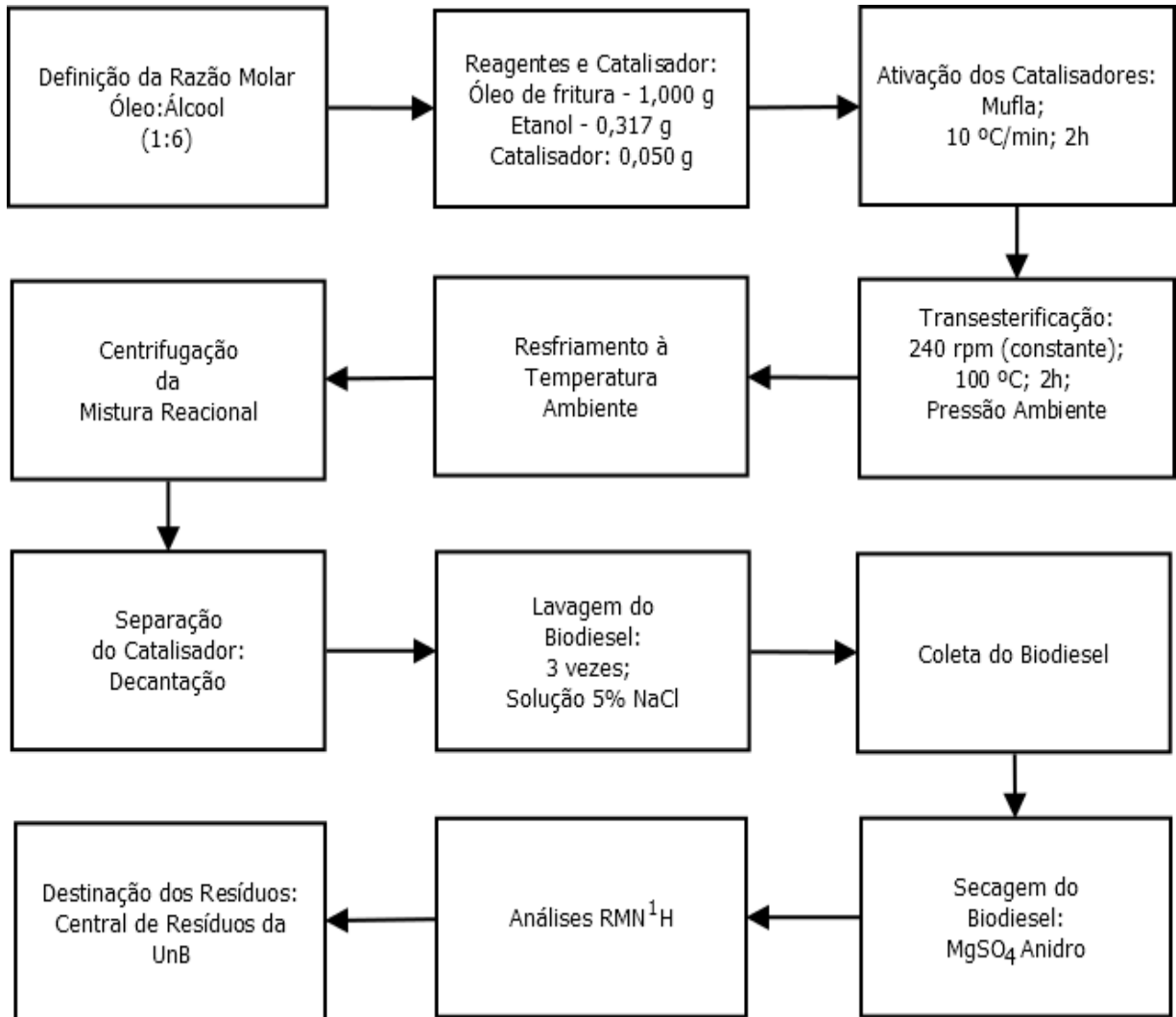
- Óleo de Fritura obtido junto ao Programa BioGama
- Etanol,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , pureza  $\geq 99,8\%$ , Vetec
- Ácido 12-tungstofosfórico,  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , HPW, Sigma- Aldrich
- MCM-41
- 20%HPW/MCM-41
- Cloreto de sódio,  $\text{NaCl}$ , pureza  $\geq 99,5\%$ , Vetec
- Sulfato de magnésio,  $\text{MgSO}_4$  anidro, Vetec

##### 4.2. CATALISADORES SÓLIDOS

Os materiais utilizados como catalisadores foram sintetizados segundo Braga *et al.* [47]. A síntese da MCM-41 foi realizada pelo método de coprecipitação enquanto o catalisador suportado foi preparado pelo método de impregnação. O HPW foi utilizado diretamente do frasco sem nenhum tratamento prévio.

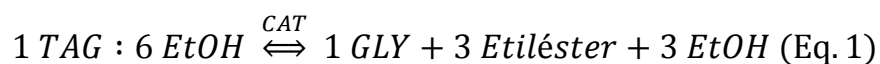
##### 4.3. APARATO EXPERIMENTAL E CONDIÇÕES OPERACIONAIS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A dinâmica experimental foi realizada conforme esquema demonstrado na Figura 16, sendo executada no Laboratório de Catálise do Instituto de Química da Universidade de Brasília.



**Figura 16.** Metodologia empregada na transesterificação do óleo de fritura com etanol.

Inicialmente, a proporção dos reagentes empregados no meio reacional foi definida e a razão molar escolhida entre o reagente lipídico (óleo de fritura) e o álcool utilizado (etanol) foi de 1:6, conforme estabelecido na Equação 1.



onde TAG = triacilglicerídeo ou óleo de fritura; EtOH = álcool etílico; GLY = glicerol; Etiléster = biodiesel ou éster etílico de ácidos graxos; CAT = catalisador.

Após definida a estequiometria dos reagentes com base na Equação 1, os valores quantitativos da massa lipídica e do álcool foram calculados. A massa do catalisador correspondeu a 5% em massa do valor total do reagente lipídico. Assim, os valores em massa correspondentes aos reagentes e aos catalisadores utilizados na reação de transesterificação estão mostrados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Massa dos reagentes e dos catalisadores utilizados na transesterificação do óleo de fritura via etanolise.

<b>Reagentes e Catalisadores</b>	<b>Massa</b>
Óleo de fritura	1,000 g
Álcool Etanol	0,317 g
Catalisador*	0,050 g

\* MCM-41, HPW e 20%HPW/MCM-41.

Em seguida, os catalisadores foram ativados, permitindo que seus sítios ácidos estivessem disponíveis para a reação. A ativação dos catalisadores foi executada em mufla, cujas condições operacionais estão listadas na Tabela 5.

**Tabela 5.** Condições operacionais da ativação dos catalisadores em mufla.

<b>Condições Operacionais</b>	
Taxa de Aquecimento	10 °C/min
Temperatura Final	200 °C
Tempo de Permanência na Temperatura Final	2 h

A reação de transesterificação foi realizada adicionando ao catalisador, o óleo de fritura sem nenhuma etapa prévia de tratamento, e o etanol após resfriamento. As condições experimentais estão mostradas na Tabela 6 bem como o aparato reacional (Figura 17).

**Tabela 6.** Condições operacionais da síntese do biodiesel.

<b>Condições Operacionais</b>	
Velocidade de Agitação	240 rpm
Temperatura Reacional	100 °C
Tempo de Permanência na Temperatura Reacional	2 h
Pressão	Autógena



**Figura 17.** Aparato experimental para a transesterificação do óleo de fritura com etanol.

Após o tempo reacional, a mistura foi resfriada e centrifugada para a separação do catalisador por decantação. Em seguida, o biodiesel foi lavado três vezes com solução 5% de NaCl. Após a lavagem do biodiesel, este foi coletado e adicionado  $\text{MgSO}_4$  anidro. Em seguida as amostras foram analisadas por Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  (RMN  $^1\text{H}$ ).

Os resíduos oriundos da lavagem do biodiesel foram encaminhados para a Central de Resíduos da Universidade de Brasília.

#### 4.4. ANÁLISES DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO – RMN $^1\text{H}$

As amostras oriundas da síntese do biodiesel foram analisadas em um espectrômetro Avance III HD 600 da Brüker, utilizando clorofórmio deuterado como solvente e nas seguintes condições de trabalho: duração de pulso de 4,9  $\mu\text{s}$ , intervalo entre pulsos de 5 s e 16 varreduras. Os espectros foram referenciados ao TMS ( $\delta = 0,0$  ppm) duração. As análises foram realizadas pelo Instituto de Química da Universidade de Brasília.

Após a aquisição dos espectros, os sinais referentes aos ésteres etílicos (EE) e ao triglicerídeo (TAG) foram integrados com auxílio do software OPUS e a Equação 2 foi utilizada para a quantificação da conversão.

$$\% \text{Convers\~{a}oEE} = 100x \left( \frac{I_{TAG+EE} - I_{TAG}}{I_{TAG+EE} + 2I_{TAG}} \right) \text{ (Eq. 2)}$$

onde  $I_{TAG+EE}$  = sobreposiç~{a}o da \~{a}rea integrada referente aos hidrog\~{e}nios metil\~{e}nicos do gliceril e hidrog\~{e}nios do  $-OCH_2$  do et\~{o}xi na regi~{a}o de 4,10-4,20 ppm;  $I_{TAG}$  = \~{a}rea integrada referente aos hidrog\~{e}nios metil\~{e}nicos do gliceril na regi~{a}o de 4,25-4,35 ppm.

## 5. RESULTADOS E DISCUSS~{A}O

Nesta seç~{a}o ser~{a}o apresentados e discutidos os resultados relacionados \~{a} convers~{a}o do \~{o}leo de fritura em biodiesel a partir das reaç~{o}es de transesterificaç~{a}o desse \~{o}leo via etanolise na presenç~{a} dos catalisadores MCM-41, HPW e 20%HPW/MCM-41. Tamb\~{e}m ser~{a}o abordadas algumas informaç~{o}es referentes \~{a} preparaç~{a}o dos catalisadores que contribuir~{a}o para a an\~{a}lise da convers~{a}o.

### 5.1. CATALISADORES MCM-41, HPW E 20%HPW/MCM-41

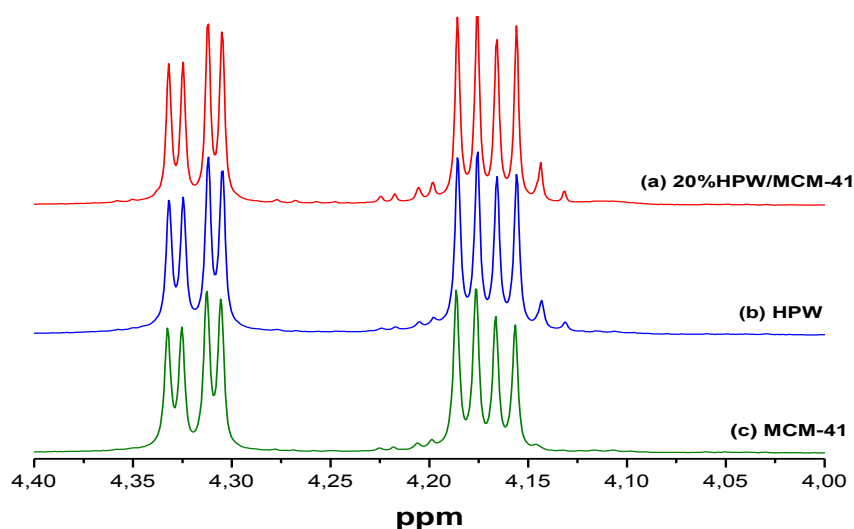
Os materiais utilizados nesse trabalho, MCM-41 e 20%HPW/MCM-41, foram preparados por Braga *et al.* [47]. De acordo com os autores [47], a s\~{i}ntese da MCM-41 e a do catalisador suportado 20%HPW/MCM-41 demonstraram, por diversas t\~{e}cnicas, a formaç~{a}o de materiais caracter\~{i}sticos de peneiras moleculares. O HPW foi utilizado diretamente do frasco.

Uma caracter\~{i}stica interessante desse catalisador suportado \~{e} que a impregnaç~{a}o de 20% de HPW na matriz mesoporosa diminuiu a \~{a}rea superficial da MCM-41 pura, evidenciando que esp\~{e}cies do heteropoli\~{a}cido foram distribu\~{i}das na superf\~{i}cie e principalmente dentro dos poros do suporte [47].

A acidez \~{e} outra importante caracter\~{i}stica a ser avaliada nesses catalisadores, a qual contribuir~{a} diretamente para a reaç~{a}o de transesterificaç~{a}o. O material 20%HPW/MCM-41, segundo Braga *et al.* [47], apresentou novos s\~{i}tios \~{a}cidos quando da inserç~{a}o do heteropoli\~{a}cido. A presenç~{a} dos \~{a}nions de Keggin na estrutura permitiu uma melhora total na acidez do catalisador suportado, devido ao aumento da quantidade de s\~{i}tios \~{a}cidos de Br\~{o}nsted provenientes do HPW [48], frente aos fracos s\~{i}tios de ligaç~{a}o hidrog\~{e}nio da MCM-41 [49].

## 5.2. ANÁLISES QUALITATIVAS E QUANTITATIVAS DOS ESPECTROS DE RMN $^1\text{H}$ ORIUNDOS DAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A aplicação da técnica de RMN  $^1\text{H}$  nas amostras de biodiesel possibilitou a obtenção de espectros (Figura 18), os quais puderam ser utilizados para analisar qualitativamente e quantitativamente as reações de transesterificação aqui executadas. Desse modo, a região espectral utilizada para as análises referenciadas, que permite verificar adequadamente a presença dos ésteres etílicos (biodiesel), além de outros produtos intermediários da reação de transesterificação, foi compreendida entre 4,00 e 4,40 ppm [11,18,50].

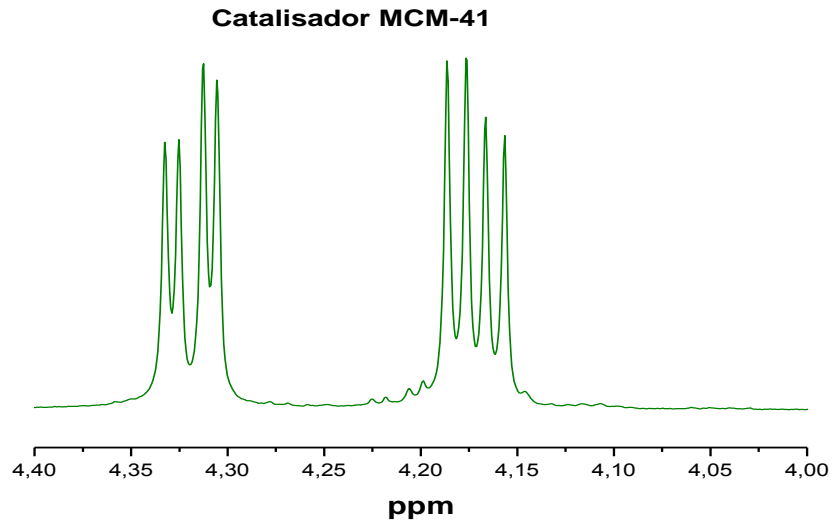


**Figura 18.** Espectros de RMN  $^1\text{H}$  (sobrepostos) gerados para análises qualitativa e quantitativa das reações de transesterificação.

### 5.2.1. ANÁLISES QUALITATIVAS

Segundo Garcia [11] e Ghesti *et al.* [18], o espectro de RMN  $^1\text{H}$  do biodiesel puro (éster etílico) apresenta picos na faixa de 4,09 a 4,16 ppm, observado na forma de quarteto. Já o óleo de soja refinado evidencia sinais relativos à região de 4,11 a 4,17 ppm e 4,27 a 4,32 ppm, evidenciados na forma de duplo dubleto.

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  resultante da reação de transesterificação realizada na presença da peneira mesoporosa MCM-41 (Figura 19), apresentou sinais nas regiões compreendidas entre 4,10 e 4,20 ppm e 4,25 a 4,35 ppm, indicando que houve a conversão do óleo de fritura em biodiesel [11,18,50].



**Figura 19.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da reação de transesterificação na presença de MCM-41 na região de 4,0 a 4,4 ppm.

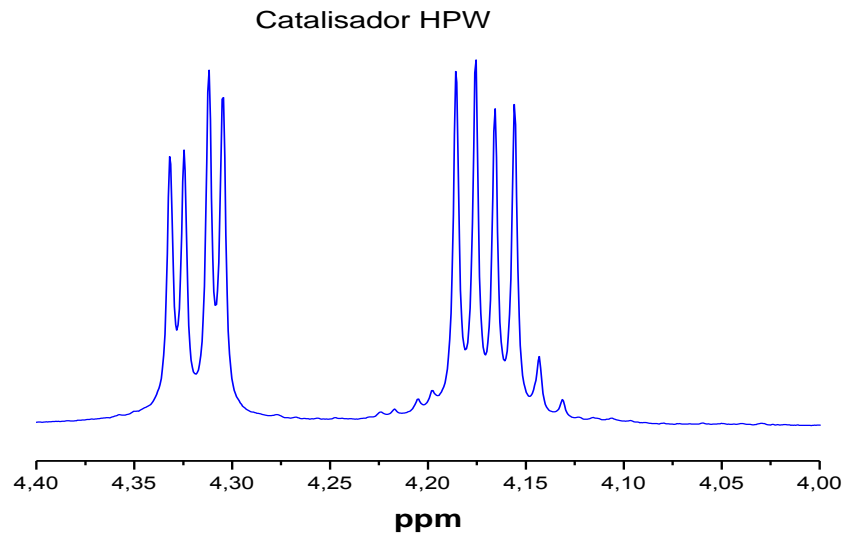
Na Figura 19 pode-se observar que os picos relacionados à transesterificação do óleo de fritura estão um pouco deslocados para regiões maiores (4,15 a 4,20 ppm), podendo estar relacionados à qualidade do óleo usado, uma vez que a matéria lipídica não foi previamente purificada, podendo esta possuir água, resíduos do cozimento dos alimentos ou mesmo elevada acidez proveniente dos ácidos graxos livres [2,10,11].

Dessa forma, o pico em aproximadamente 4,14 ppm se mostra como um leve ombro na qual pode ser atribuído a presença do hidrogênio do éster etílico formado [11,18]. Contudo, devido à sobreposição de sinais nessas regiões, pode-se inferir que o biodiesel obtido não foi puro, em virtude também da presença de compostos intermediários, tais como triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos. Ainda considerando a presença de impurezas no biodiesel, podem-se observar picos na região aproximada de 4,20-4,22, provavelmente pela presença de glicerina [11].

Em relação ao espectro de RMN  $^1\text{H}$  quando o meio reacional ocorre na presença do HPW (Figura 20), identificou-se a presença de sinais nas regiões localizadas aproximadamente entre 4,10 e 4,22 ppm e entre 4,25 e 4,35 ppm, os quais possibilitaram concluir que o produto final da reação de transesterificação consistiu em uma mistura composta de biodiesel e produtos intermediários [11,18,50]. Já o sinal em 4,14 ppm se mostrou mais intenso, permitindo concluir que provavelmente houve maior produção de biodiesel que com a MCM-41 pura. A

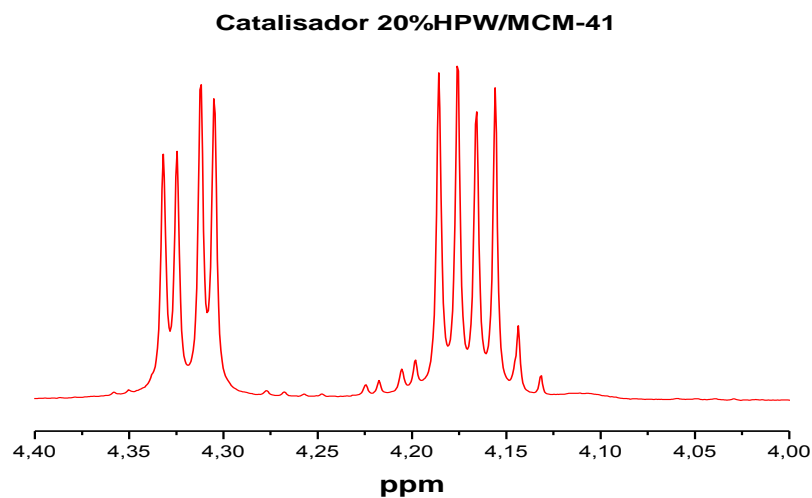


análise da sobreposição dos sinais evidenciou que o biodiesel produzido não foi tão puro.



**Figura 20.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da reação de transesterificação na presença de HPW na região de 4,0 a 4,4 ppm.

A análise da reação de transesterificação conduzida diante de 20%HPW/MCM-41, apresentada na Figura 21, mostrou também que o espectro de RMN  $^1\text{H}$  apresenta sinais nas mesmas regiões. Porém, o pico em 4,14 ppm se apresentou ainda mais intenso que nas amostras anteriores, permitindo inferir que a conversão desse catalisador foi maior que os demais.



**Figura 21.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da reação de transesterificação na presença de 20%HPW/MCM-41 na região de 4,0 a 4,4 ppm.

### 5.2.2. ANÁLISES QUANTITATIVAS

A quantificação dos compostos presentes no resultado final de cada ensaio da transesterificação foi efetuada a partir da integração dos sinais detectados nos espectros de RMN  $^1\text{H}$  gerados, sendo que a faixa espectral considerada para a determinação dos reagentes lipídicos não convertidos em biodiesel, bem como a da mistura composta de biodiesel e reagentes lipídicos foi estipulada conforme [18]. Nesse sentido, os resultados dos sinais integrados e dos valores de conversão estão mostrados na Tabela 7.

**Tabela 7.** Composição das amostras analisadas a partir dos espectros de RMN  $^1\text{H}$ .

<i>Amostra</i>	<i>I<sub>TAG</sub></i>	<i>I<sub>TAG+EE</sub></i>	<i>Conversão (%)</i>
20%HPW-MCM-41	476261	593257	7,6
HPW	512856	616070	6,3
MCM-41	476761	509822	2,3

Ao analisar os resultados pertinentes à integração das regiões (Tabela 7), constatou-se que os mesmos corroboraram as afirmações despendidas nas análises qualitativas, concernentes à existência de conversão parcial do óleo de fritura em biodiesel, visto à existência não nula de  $I_{TAG}$ .

Quanto à conversão das reações do óleo de fritura via etanolise almejando a produção de biodiesel, a quantificação das mesmas foi processada com auxílio de da Equação 2 [18].

Analisando as conversões obtidas (Tabela 7), pode-se observar que o emprego da MCM-41 pura no meio reacional estudado deteve o menor rendimento dentre os catalisadores sólidos. Esse resultado pode estar associado à baixa quantidade de sítios ativos existente em sua estrutura ou ainda à presença de pequenas quantidades de sítios de Lewis em sua matriz [32,36,49]. Ademais, devido a não purificação do óleo de fritura disposto no meio reacional, acarretando provavelmente na existência de elevada acidez da matéria lipídica empregada, proveniente de ácidos graxos livres, associada à baixa quantidade de sítios ativos da MCM-41, pode justificar a pequena conversão calculada [2,10,11].

Em relação à conversão alcançada pelo HPW (Tabela 7), pode-se perceber que a utilização desse catalisador diante das brandas condições reacionais (100 °C

por 2 h) apresentou maior conversão que a MCM-41, o qual pode ser atribuído à forte acidez de Brønsted que o mesmo apresenta [10,31,32,44]. Outra característica interessante que pode justificar o aumento na conversão para o heteropoliácido pode estar associada a sua capacidade de realizar a transesterificação e esterificação simultaneamente devido a baixa qualidade do óleo de fritura, visto que o reagente lipídico utilizado pode apresentar alto teor de ácidos graxos livres [2,9-11].

No tocante à conversão do catalisador suportado 20%HPW/MCM-41 (Tabela 7), este apresentou o melhor desempenho na conversão do óleo de fritura via etanólise em biodiesel. Esse resultado, ao ser comparado com os obtidos pela MCM-41 e pelo HPW puros, pode ser justificado pela maior acessibilidade aos poros ativos do HPW após este ter sido suportado na MCM-41, implicando, como consequência, maior atividade catalítica [31,33]. Devido à combinação da grande capacidade de adsorção que a MCM-41 apresenta com a forte acidez de Brønsted do HPW, o catalisador suportado pode ter favorecido a etanólise do óleo de fritura [32]. Além disso, a maior densidade de sítios ácidos existente neste catalisador localizada tanto na superfície como dentro dos poros do suporte demonstrou ser valioso para o incremento da atividade catalítica, indicando a possibilidade de aplicação do mesmo na síntese de biodiesel por transesterificação, mesmo diante da presença de matérias lipídicas com alto teor de ácidos graxos livres [47].

Os resultados obtidos podem ser comparados com alguns trabalhos disponíveis na literatura, cujos estudos foram direcionados à síntese de biodiesel por transesterificação na presença de catalisadores heterogêneos. A par disso, o intuito dessas comparações consistiu em buscar justificativas que poderão auxiliar no incremento da conversão de óleo de fritura com etanol, visto que o emprego do HPW suportado na MCM-41 tem sido qualificado como potencial catalisador sólido ácido com elevada atividade catalítica para outras aplicações [31,33,42].

Nesse sentido, Hindrywati *et al.* [16] obtiveram conversões na faixa de 96,5% a 98,2% ao realizar a metanólise de óleo de fritura na presença de catalisadores heterogêneos sólidos metálicos alcalinos (Li, Na, K) suportados em cinza de casca de arroz, visando produzir biodiesel. As condições reacionais que proporcionaram essa elevada conversão foram: temperatura reacional de 65 °C, duração da transesterificação igual a 1 h, condução à pressão atmosférica, emprego de 3% de catalisador e razão molar óleo para metanol igual a 1:9. Ainda como ressalva, os

autores informaram que os catalisadores empregados são capazes de tolerar a quantidade de ácidos graxos livres e umidade de até 1,25% e 1,75%, respectivamente. Ao tentar comparar o resultado da transesterificação do óleo de fritura proveniente do Programa BioGama via etanólise com o trabalho realizado por Hindrywati *et al.* [16], verificou-se que estes utilizaram uma alta razão molar óleo:álcool (1:9), o qual favorece a formação de produto visto que a reação de transesterificação é uma reação em equilíbrio. Outra importante consideração que pode ter influenciado na pequena conversão do catalisador 20%HPW/MCM-41 foi à falta de um pré-tratamento da matéria-prima utilizada, uma vez que impurezas como umidade ou ácidos graxos livres podem influenciar a reação [2,10,11].

Talebian-Kiakalaieh *et al.* [9] investigaram a reação de transesterificação de óleos de fritura com metanol na presença de HPW a fim de indicar as melhores condições para a reação. Os autores obtiveram conversão de 88,6% diante das seguintes condições reacionais: 14 h; 65 °C; razão molar óleo de fritura:metanol igual a 1:70; 10% de catalisador e reuso de quatro ciclos. O resultado de conversão (88,6%) obtido pelos autores [9] demonstraram a utilização de parâmetros experimentais muito elevados como razão molar óleo:álcool e tempo reacional, os quais não permitem seguir a ideia de economicidade da Química Verde.

Outros estudos como os de Amani *et al.* [26] e Pukale *et al.* [7] demonstraram a utilização de diferentes catalisadores na transesterificação de óleo usado com metanol para a produção de biodiesel com conversões de 93% e 92%, respectivamente. Esses valores elevados de conversão puderam ser atribuídos à alta razão molar utilizada nos trabalhos bem como o uso de ultrassom para a agitação. Esses fatores podem ter facilitado à conversão do óleo de fritura, porém não foram realizados nesse trabalho.

Os resultados observados para a reação de transesterificação do óleo de fritura sem pré-tratamento com razão óleo:álcool de 1:6, tempo de reação de 2 h e 100 °C apresentaram valores bem inferiores quando comparados com os da literatura [7,9,16,26]. Contudo, diante das condições experimentais estipuladas, esses valores demonstraram que o catalisador 20%HPW/MCM-41 (conversão de 7,6%) pode ser promissor na produção de biodiesel, visto que a conversão foi obtida com matéria-prima de baixa qualidade e com etanol, álcool que atualmente tem se mostrado como reagente de interesse sustentável.

## 6. CONCLUSÃO

Os objetivos que nortearam este trabalho: produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação de óleo de fritura via etanólise; avaliação dos catalisadores ácidos heterogêneos MCM-41, HPW e 20%HPW/MCM-41; cálculo das conversões das reações de transesterificações bem como a comparação dos resultados obtidos com os observados na literatura foram alcançados.

As condições experimentais brandas realizadas (razão molar óleo:álcool de 1:6, 5% de catalisador, 100 °C por 2 h) permitiram a produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação via etanólise empregando-se matéria-prima de baixa qualidade e utilizando a espectroscopia de RMN <sup>1</sup>H para análise. Nesse sentido, a aplicação da técnica de RMN <sup>1</sup>H provou ser valiosa na identificação do biodiesel produzido, visto que se pode determinar nos espectros obtidos a presença de sinais característicos do éster etílico e do óleo de fritura utilizado na região de 4,0 a 4,4 ppm.

Diante do catalisador do tipo MCM-41, apenas 2,3% de conversão do reagente lipídico foi observada, provavelmente devido à pequena quantidade de sítios ácidos presentes nessa matriz mesoporosa. Em relação à atividade do HPW (6,3% de conversão), devido a forte acidez de Brønsted que o mesmo apresenta, sua conversão foi superior à da MCM-41 pura. Já a conversão do catalisador suportado 20%HPW/MCM-41 foi superior aos demais materiais (7,6%), possivelmente pela melhor dispersão dos ânions de Keggin na superfície da MCM-41.

Quanto à avaliação dos catalisadores utilizados na condução da reação de transesterificação, pode-se observar que o emprego de uma etapa de pré-tratamento do óleo de fritura poderia melhorar as conversões para a produção de biodiesel, visto que a provável presença de impurezas poderia ter influenciado nos baixos valores de conversão. Outros fatores que poderiam ser levados em consideração seriam a modificação da razão molar óleo:álcool bem como a elevação dos teores de heteropoliácido suportados na matriz mesoporosa.

Contudo, não obstante as baixas conversões obtidas, o fato de se ter conseguido produzir biodiesel a partir de reagentes sustentáveis (óleo de fritura e etanol), principalmente por meio da utilização do catalisador 20%HPW/MCM-41 (conversão de 7,6%), mostrou-se uma rota possível para o desenvolvimento futuro

de um novo catalisador capaz de obter biodiesel como fonte alternativa de energia às tradicionais fontes fósseis existentes atualmente.

## 7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Diante dos resultados observados para a reação de transesterificação do óleo de fritura sem pré-tratamento via etanolise, algumas recomendações podem ser seguidas para a melhoria desse trabalho:

- quantificar o teor de acidez do óleo utilizado;
- purificar o óleo de fritura antes de submetê-lo a reação de transesterificação na presença desses catalisadores;
- testar os catalisadores sólidos variando a razão molar óleo:álcool (1:9 e 1:12);
- realizar a reação óleo + álcool sem catalisador (100°C/2h);
- empregar metanol como álcool;
- melhorar a purificação do biodiesel produzido;
- estudar o impacto da agitação por ultrassom;
- avaliar o efeito da reutilização dos catalisadores;
- preparar catalisadores com novos teores de HPW suportado na MCM-41;
- identificar os compostos obtidos ao final da transesterificação através de cromatografia gasosa (CG).

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CORTEZ, L.A.B.; LORA, E.E.S.; GÓMEZ, E.O. *Biomassa para Energia*. 1. Ed, Campinas: Editora da Unicamp, 2008. 735 p.
2. GAIO, L.M. *Preparação, Caracterização e Uso de Dolomita Mineral como Catalisador Heterogêneo na Produção de Biodiesel via Reação de Transesterificação de Óleo de Fritura*. 2014. 72 f. Tese (Mestrado em Tecnologias Químicas e Biológicas) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília.
3. SILVA, P. R. F.; FREITAS, T. F. S. *Biodiesel: o Ônus e o Bônus de Produzir Combustível*. *Ciência Rural*, v. 38, n. 3, p. 843-851, maio/jun., 2008.
4. OLIVEIRA, F.C.C.; SUAREZ, P.A.Z.; SANTOS, W.L.P. *Biodiesel: Possibilidades e Desafios*. *Química Nova na Escola*, n. 28, p. 3-8, maio, 2008.

5. [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm). Acesso em 16 de outubro de 2014.
6. [http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/o\\_biodiesel.html](http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/o_biodiesel.html). Acesso em 16 de outubro de 2014.
7. PUKALE, D.D.; MADDIKERI, G.L.; GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B.; PRATAP, A.P. *Ultrasound Assisted Transesterification of Waste Cooking Oil Using Heterogeneous Solid Catalyst*. Ultrasonics Sonochemistry, v. 22, p. 278–286, 2015.
8. LAM; M.K; LEE, K.T.; MOHAMED, A.R. *Homogeneous, Heterogeneous and Enzymatic Catalysis for Transesterification of High Free Fatty Acid Oil (Waste Cooking Oil) to Biodiesel: a Review*. Biotechnology Advances, v. 28, p. 500-518, mar., 2010.
9. TALEBIAN-KIAKALAIEH, A.; AMIN, N.A.S.; ZAREI, A.; NOSHADI, I. *Transesterification of Waste Cooking Oil by Heteropoly Acid (HPA) catalyst: Optimization and Kinetic Model*. Applied Energy, v. 102, p. 283-292, 2013.
10. KULKARNI, M.G; GOPINATH, R.; MEHER, L.C.; DALAI, A.K. *Solid Acid Catalyzed Biodiesel Production by Simultaneous Esterification and Transesterification*. Green Chem., v. 8, p. 1056-1062, set., 2006.
11. GARCIA, C.M. *Transesterificação de Óleos Vegetais*. 2006. 120 f. Tese (Mestrado em Química na área de Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
12. KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KRAL, J.; RAMOS, L. P. *Manual de Biodiesel*. 1. ed. São Paulo: Editora Blucher, 2006. 340 p.
13. CORDEIRO, C.S.; SILVA, F.R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L.P. *Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Monoésteres Graxos (Biodiesel)*. Química Nova, v. 34, n. 3, p. 477-486, jan. 2011.
14. DALL’OGLIO, E.L.; SOUSA JR., P.T.; OLIVEIRA, P.T.J.; VASCONCELOS, L.G.; PARIZOTTO, A.; KUHNEN, C.A. *Use of Heterogeneous Catalysts in Methyllic Biodiesel Production Induced by Microwave Irradiation*. Química Nova, v. 37, n. 3, p. 411-417, fev. 2014.
15. ROSSI, L.F.S.; NETO, P.R.C; RAMOS, L.P.; ZAGONEL, G.F. *Produção de Biocombustível Alternativo ao Óleo Diesel através da Transesterificação de Óleo de Soja Usado em Frituras*. Química Nova, v. 23, n. 4, p. 531-537, set. 1999.
16. HINDRYAWATI, N.; MANIAM, G.P.; KARIM, M.R.; CHONG, K.F. *Transesterification of Used Cooking Oil over Alkali Metal (Li, Na, K) Supported Rice Husk Silica as Potential Solid Base Catalyst*. Engineering Science and Technology, an International Journal, v. 17, p. 95-103, mai., 2014.
17. RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L.L.; ROSSI, A.V.; SCHUCHARDT, U. *Síntese de Biodiesel: Uma Proposta Contextualizada de Experimento para Laboratório de Química Geral*. Química Nova, v. 30, n. 5, p. 1374-1380, abr., 2007.

18. GHESTI, G.F.; MACEDO, J.L.; RESCK, I.S.; DIAS, J.A.; DIAS, S.C.L. FT-Raman Spectroscopy Quantification of Biodiesel in a Progressive Soybean Oil Transesterification Reaction and Its Correlation with  $^1\text{H}$  NMR Spectroscopy Methods. *Energy & Fuels – An American Chemical Society Journal*, v. 21, n. 5, p. 2475-2480, set./out., 2007.
19. PINTO, A.C.; GUARIEIRO, L.L.N.; REZENDE, M.J.C; RIBEIRO, N.M.; TORRES, E.A.; LOPES, E.A.; PEREIRA, A.P.P.; ANDRADE, J.B. *Biodiesel: an overview*. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 16, n. 6b, p. 1313-1330, nov./dec., 2005.
20. SILVA, T.A.R. *Biodiesel de Óleo Residual: Produção através da Transesterificação por Metanólise e Etanólise Básica, Caracterização Físico-Química e Otimização das Condições Reacionais*. 2011. 152 f. Tese (Doutorado em Química) – Programa Multi-Institucional de Doutorado em Química – UFG/UFMS/UFU, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.
21. [http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/programa/objetivos\\_diretrizes.html](http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/programa/objetivos_diretrizes.html). Acesso em 12 de outubro de 2014.
22. [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_Ato2011-2014/2014/Lei/L13033.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2011-2014/2014/Lei/L13033.htm). Acesso em 18 de outubro de 2014.
23. <http://www.canalbioenergia.com.br/biodiesel-e-biogas/lei-no-13-033-publicada-no-dou-estabelece-em-7-a-adicao-do-biodiesel-ao-oleo-diesel-a-partir-de-1o-de-novembro/>. Acesso em 18 de outubro de 2014.
24. EPE – Empresa de Pesquisa Energética. *Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis – Ano de 2013*. Rio de Janeiro, 2014. p. 64.
25. RABU, R.A; JANAJREH, I.; HONNERY, D. *Transesterification of Waste Cooking Oil: Process Optimization and Conversion Rate Evaluation*. *Energy Conversion and Management*, v. 65, p. 764-769, 2013.
26. AMANI, H.; AHMAD, Z.; ASIF, M.; HAMEED, B.H. *Transesterification of Waste Cooking Palm Oil by MnZr with Supported Alumina as a Potential Heterogeneous Catalyst*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 20, p. 4437–4442, fev., 2014.
27. GEORGOGIANNI, K.G.; KATSOULIDIS, A.K.; POMONIS, P.J.; MANOS, G.; KONTOMINAS, M.G. *Transesterification of Rapeseed Oil for the Production of Biodiesel Using Homogeneous and Heterogeneous Catalysis*. *Fuel Processing Technology*, v. 90, p. 1016-1022, mar. 2009.
28. DIAS, F.R.F.; FERREIRA, V.F.; CUNHA, A.C. *Uma Visão Geral dos Diferentes Tipos de Catálise em Síntese Orgânica*. *Revista Virtual de Química*, v. 4, n. 6, p. 840-871, dez., 2012.
29. ATKINS, P.; JONES, L. *Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. 965 p.
30. MORENO, E.L; RAJAGOPAL, K. *Desafios da Acidez na Catálise em Estado Sólido*. *Química Nova*, v. 32, n. 2, p. 538-542, jan., 2009.



31. JUAN, J.C.; ZHANG, J.; YARMO, M.A. *12-Tungstophosphoric Acid Supported on MCM-41 for Esterification of Fatty Acid under Solvent-Free Condition*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 267, p. 265-271, 2007.
32. BRAGA, P.R.S. *Desenvolvimento de Catalisadores para a Utilização em Química Industrial*. 2011. 120 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília.
33. TROLLIET, C.; COUDURIER, G.; VÉDRINE, J.C. *Influence of the Nature and Porosity of Different Supports on the Acidic and Catalytic Properties of  $H_3PW_{12}O_{40}$* . Topics in Catalysis, v. 15, n. 1, p.73-81, 2001.
34. YAAKOB, Z.; MOHAMMAD, M.; ALHERBAWI, M.; ALAM, Z.; SOPIAN, K. *Overview of the Production of Biodiesel from Waste Cooking Oil*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 18, p. 184–193, 2013.
35. COUTINHO, F.M.B.; APONTE, M.L.; BARBOSA, C.C.R.; COSTA, V.G.; LACHTER, E.R.; TABAK, D. *Resinas Sulfônicas: Síntese, Caracterização e Avaliação em Reações de Alquilação*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 13, n. 3, p. 141-146, jul./set., 2003.
36. FASOLO, W.V. *Peneiras Moleculares MCM-41 Apresentando Propriedades Ácidas Obtidas por várias técnicas*. 2006. 54 f. Tese (Mestrado em Ciências em Engenharia Química, Área de concentração em Cinética, Catálise Heterogênea e Cálculo de Reatores) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
37. MASCARENHAS, A.J.S.; OLIVEIRA, E.C.; PASTORE, H.O. *Peneiras Moleculares: Selecionando as Moléculas por seu Tamanho*. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, ed. especial, p. 25-34, mai. 2001.
38. SILVA, J.C.M. *Preparação e Caracterização de Catalisadores Mesoporosos Modificados do Tipo MCM-41*. 2009. 72 f. Tese (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília.
39. CASTRO, K.K.V. *Síntese, Caracterização e Aplicação do MCM-41 e Al-MCM-41 na Pirólise do Resíduo Atmosférico de Petróleo*. 2009. 140 f. Tese (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
40. MELÉNDEZ-ORTIZ, H.I.; GARCÍA-CERDA, L.A.; OLIVARES-MALDONADO, Y.; CASTRUITA, G.; MERCADO-SILVA, J.A.; PERERA-MERCADO, Y.A. *Preparation of Spherical MCM-41 Molecular Sieve at Room Temperature: Influence of the Synthesis Conditions in the Structural Properties*. Ceramics International, v. 38, p. 6353-6358, 2012.
41. YANG, G.; DENG, Y.; WANG, J. *Non-Hydrothermal Synthesis and Characterization of MCM-41 Mesoporous Materials from Iron Ore Tailing*. Ceramics International, v. 40, p. 7401-7406, 2014.

42. CHEN, Y.; CHEN, X.; DONG, B.; WANG, G.; ZHENG, X. *Facile Synthesis and Characterization of 12-Tungstophosphoric Acid Anchoring MCM-41 Mesoporous Materials*. *Materials Letters*, v. 114, p. 72-75, 2014.
43. LI, B.; MA, W.; LIU, J.; ZUO, S.; LI, X. *Preparation of MCM-41 Incorporated with Lacunary Keggin Polyoxometalate and its Catalytic Performance in Esterification*. *Journal of Colloid and Interface Science* p.42-49, out. 2011.
44. BHATT; N.; PATEL, A. *Esterification of 1° and 2° Alcohol Using an Ecofriendly Solid Acid Catalyst Comprising 12-Tungstosilicic Acid and Hydrous Zirconia*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 238, p. 223-228, jul., 2005.
45. KNOTHE, G. *<sup>1</sup>H-NMR Spectroscopy of Fatty Acids Quantification by <sup>1</sup>H-NMR – Quantification by <sup>1</sup>H-NMR*. jan., 2006.
46. UnB - Universidade de Brasília. *Proposta de Ação de Extensão: 53657/2014*. Brasília, 2014. p. 24.
47. BRAGA, P.R.S.; COSTA, A.A.; FREITAS, E.F.; ROCHA, R.O.; MACEDO, J.L.; ARAÚJO, A.S.; DIAS, J.A.; DIAS, S.C.L. *Intramolecular Cyclization of (+)-Citronellal Using Supported 12-Tungstophosphoric Acid on MCM-41*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 358, p. 99-105, jan., 2012.
48. DIAS, J.A.; CALIMAN, E.; DIAS, S.C.L; PAULO, M.; SOUZA, A.T.C.P. *Preparation and Characterization of Supported H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> on Silica Gel: a Potential Catalyst for Green Chemistry Processes*. *Catalysis Today*, v. 85, p. 39-48, 2003.
49. BRAGA, P.R.S.; COSTA, A.A.; MACEDO, J.L.; GHESTI, G.F.; SOUZA, M.P.; DIAS, J.A.; DIAS, S.C.L. *Liquid Phase Calorimetric-Adsorption Analysis of Si-MCM-41: Evidence of Strong Hydrogen-Bonding Sites*. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 139, p. 74-80, 2011.
50. SILVA, R.; GUZATTO, R.; SAMIOS, D.; ALBORNOZ, L. *Estudo da Conversão do Óleo de Soja em Biodiesel em Função do Tempo, Utilizando a Metodologia TDSP*. In: *Simpósio Nacional de Biocombustíveis, 6., 2013, Canoas. Anais do 6º Simpósio Nacional de Biocombustíveis, 2013.*