



PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO ZEÓLITA MCM-22 MODIFICADA COM AMÔNIA E ÓXIDO DE LANTÂNIO.

Jackson de Souza Moreira ¹
Vitória de Andrade Freire ²
José Jaílson Nicácio Alves ³
Bianca Viana de Sousa Barbosa ⁴

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar as condições reacionais de transesterificação via catálise heterogênea para obtenção de biodiesel a partir do óleo de soja utilizando a zeólita modificada com amônia e óxido de lantânio. A zeólita amoniacal foi obtida por troca iônica, e em seguida, o óxido de lantânio com percentuais de (5, 15 e 20%) foram incorporados a sua estrutura por saturação por volume de poros. Os difratogramas indicaram a formação da estrutura zeolítica cristalina na forma precursora e sódica. Assim como, após a troca iônica amoniacal não houve modificação da estrutura. Os picos cristalinos referentes ao óxido de lantânio foram observados para o catalisador 5La/H-MCM-22 no difratograma identificados através da carta cristalográfica. A partir dos resultados dos óleos transesterificados verificou-se que o aumento do teor de lantânio saturou os sítios ativos e diminuiu as conversões dos ésteres metílicos devido a impedimentos estéricos. Provavelmente, os ácidos graxos livres conferiram ao óleo obtido utilizando a zeólita protônica, maior acidez e menor densidade.

Palavras-chave: Transesterificação, Catálise heterogênea, Zeólita MCM-22, Óxido de lantânio.

INTRODUÇÃO

O petróleo foi o principal precursor da geração de energia por combustíveis à combustão. A limitação deste recurso preocupa a economia. Outro fator que contribui para o efeito negativo do uso de petróleo como fonte de combustíveis é o aumento das emissões de CO₂, que é um dos gases responsáveis pelo efeito estufa. Então, a escassez de petróleo soma-se aos danos ao meio ambiente e caracteriza a busca de uma alternativa, preferencialmente, renovável de custo compatível (CAVALHEIRO *et al.*, 2019).

O biodiesel surge como uma alternativa em comparação ao diesel convencional obtido a partir do petróleo, devido à sua renovabilidade, biodegradabilidade, perfis de baixa emissão,

¹ Graduando do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, jacksonsm24@hotmail.com;

² Doudorando pelo Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de campina Grande - UFCG, vtoriaqil14@gmail.com;

³ Doutor pelo Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, jailson@deq.ufcg.edu.br

⁴ Professora orientadora: Doutora, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, biancavianaeq@gmail.com;



alto ponto de inflamação e excelente lubrificação (MARDHIAH *et al.*, 2017). O biodiesel consiste em um combustível biodegradável, formado por ésteres de ácidos graxos de longa cadeia, derivados de lipídios renováveis como, óleos vegetais ou gorduras animais. Por possuir características semelhantes ao diesel de petróleo, o qual pode ser utilizado em motores de compressão apresentando desempenho semelhante ao diesel (BERRIOS *et al.*, 2007).

A reação de transesterificação é o método mais comumente utilizado para a obtenção de biodiesel. Tem muitas vantagens sobre outros processos, por exemplo, é realizado em temperaturas brandas (~ 60 °C) e pressão atmosférica (1 atm) e retorna bom rendimento de biodiesel dentro das especificações exigidas na resolução nº 798/2019 da ANP. Industrialmente, a produção consiste na utilização de um óleo vegetal ou gordura animal que reage com um álcool em excesso de cadeia curta, comumente o metanol, utilizando o catalisador homogêneo, geralmente KOH e NaOH (SHAHID E JAMAL, 2011).

Catalisadores homogêneos são muito eficazes e frequentemente usados para produção do biodiesel. Os principais problemas deste processo é a separação dos ésteres metílicos, que necessitam ser excessivamente lavados. Muita energia, água e tempo são consumidos, além disso, esses catalisadores não podem ser reutilizados. Em contraste a isso, os catalisadores de base heterogêneos (sólidos) sendo insolúveis, são separados simplesmente com filtragem e pode ser reutilizado várias vezes (SHAHID E JAMAL, 2011).

Nesse sentido, Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados formados por canais e cavidades ordenadas e interligadas. Sua estrutura é constituída por átomos de alumínio e silício ligados por átomos de oxigênio formando unidades tetraédricas denominadas TO_4 (BECK, 1974). São amplamente utilizadas como adsorventes, além de mostrarem-se extremamente úteis como catalisadores no refino de petróleo, e também utilizadas como suporte para vários tipos de metais (SHELDON E DAKKA, 1994). Com isso, surge a definição de peneiras moleculares que são sólidos com capacidade de distinção de moléculas baseada nas suas dimensões. Esta propriedade resulta da estrutura cristalina rígida de um material com poros de dimensões homogêneas e periodicamente distribuídos (MASCARENHAS, 2001).

Dentre o grupo Mobil Composition of Matter (MCM) A zeólita MCM-22 apresenta alta atividade catalítica, devido à presença de sítios ácidos de Brønsted, porém possui baixa seletividade atribuída a sua estrutura de poros, devido à presença de dois tipos de poros, médios e grandes (BERLIER *et al.*, 2005), O primeiro sistema consiste em canais sinusoidais e bidimensionais de anéis de 10 membros levemente elípticos, enquanto o segundo sistema consiste em grandes supercavidades delimitadas por anéis de 12 membros.



Segundo Gomes (2011) a obtenção da propriedade de acidez em uma zeólita é possibilitada por dois mecanismos sendo um deles o método indireto, em que ocorre uma troca entre os cátions de compensação presentes na zeólita e os íons amoniacais (NH_4^+) oriundos da dissociação do cloreto de amônia (NH_4Cl) em solução aquosa. A troca iônica amoniacal realizada na zeólita consiste na troca dos cátions alcalinos ou alcalinos terrosos presentes no interior das cavidades de modo a preservar a eletro neutralidade da zeólita, esses íons de compensação estão fracamente ligados à estrutura por isso são substituídos por íons NH_4^+ , que depois de aquecidos (calcinados), se decompõem originando os sítios ácidos de Bronsted.

Além da acidez presente na zeólita ainda é possível suportar metais na sua estrutura como por exemplo; o uso de elementos terras raras (La^{3+}) ou uma mistura (La^{3+}) e (Ce^{3+}) na forma de óxidos ou cloretos são adicionados às zeólitas com o propósito de melhorar sua estabilidade térmica e hidrotérmica. Os íons de terras-raras atuam como contra íons, compensando a carga eletrônica e proporcionando estabilidade estrutural à zeólita. Além disso, incrementam a acidez no sistema através da dissociação protônica das moléculas de água coordenadas ao íon no interior das cavidades zeolíticas, evitando assim a desaluminação da zeólita e, conseqüentemente, aumentando a atividade catalítica (LUZ, 1995).

O uso do óxido de lantânio (La_2O_3) tem sido relatado na produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação de óleos vegetais via catálise heterogênea, sendo também utilizado na reação de esterificação, tanto na forma pura, como associado com outros óxidos ou suportado em materiais porosos (Yan *et al.*, 2009a). Baseado nesse contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar os parâmetros do biodiesel produzido a partir da reação de transesterificação do óleo de soja/etanol usando o óxido de lantânio suportado na zeólita MCM-22 na forma ácida, catalisador do tipo $\text{La}_2\text{O}_3/\text{H-MCM-22}$.

METODOLOGIA

Síntese da zeólita MCM-22(P)

A síntese da MCM-22 (P) foi realizada a partir de adaptações da metodologia desenvolvida por Rubin e Chu (1990) a partir das seguintes relações molares: $1\text{SiO}_2:0,501\text{HMI}:0,094\text{NaOH}:0,033\text{Al}_2\text{O}_3:45\text{H}_2\text{O}$. Inicialmente, o hidróxido de sódio (NaOH) foi dissolvido e completamente homogeneizado em água deionizada à temperatura ambiente. Após esta dissolução, o aluminato de sódio (NaAlO_2) foi homogeneizado por 20 min; em seguida, o



direcionador estrutural HMI gotejado e homogeneizado. Posteriormente, a fonte de sílica SiO_2 foi adicionada e homogeneizada por um tempo de 30 min. Ao término do período envelhecimento, o gel obtido é transferido para cadinhos de teflon e inseridos em autoclaves de inox, sendo levado à estufa a uma temperatura de $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 9 dias para etapa de cristalização. O material resultante foi lavado com água deionizada até alcançar $\text{pH}=7$ e seco a uma temperatura de $60\text{ }^\circ\text{C}$ por um tempo de 24 h obtendo-se o precursor zeolítico MCM-22 (P).

Ativação por calcinação do precursor zeolítico MCM-22 (P)

O precursor zeolítico MCM-22(P) foi ativado em forno tipo mufla em duas etapas seguidas. Inicialmente, aqueceu-se o material da temperatura ambiente até $250\text{ }^\circ\text{C}$ com uma rampa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ permanecendo nesta temperatura pelo período de 1 hora. Em seguida, a temperatura foi elevada para $550\text{ }^\circ\text{C}$, na mesma taxa de aquecimento, permanecendo por mais 6 horas nesta nova temperatura. Dessa forma foi obtida a zeólita Na-MCM-22.

Troca iônica amoniacal

O procedimento de troca iônica amoniacal foi realizado a partir da metodologia adotada por Gomes (2011). Inicialmente, foi preparada uma solução de cloreto de amônio NH_4Cl com concentração 1 M para troca de cátions amônio utilizando uma razão entre o volume da solução e massa da zeólita de $R\left(\frac{V_{\text{solução}}}{m_{\text{zeólita}}}\right) = 14\text{ mL/g}$. O sistema ficou sob agitação constante por 24 h à temperatura ambiente. O material obtido foi lavado com água deionizada para remover os íons cloretos presentes na solução. A zeólita amoniacal ($\text{NH}_4^+\text{-MCM-22}$) foi seca em estufa a $110\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h.

Incorporação do óxido de lantânio La_2O_3 na zeólita $\text{NH}_4^+\text{-MCM-22}$

A técnica de incorporação do óxido de lantânio La_2O_3 adotada foi a de saturação de volume de poros. A partir do volume de poros total da zeólita e dos teores de lantânio adotados (5, 15, 20%) foi calculada a massa do nitrato de lantânio hexahidratado [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] e o volume de água deionizada que foi posteriormente disperso na zeólita e misturado. Após esta etapa, a amostra foi seca por 24 h na temperatura de $60\text{ }^\circ\text{C}$ para remoção do excesso de água.



Processo de calcinação da zeólita NH₄-La-MCM-22

A zeólita suportada La/NH₄-MCM-22 foi calcinada em um reator de calcinação para a obtenção da forma La₂O₃/H-MCM-22, a partir de adaptações da metodologia adotada por Carrero *et al.*, (2017). Os precursores catalíticos (X-La₂O₃/H-MCM-22, onde X = 5, 15, 20%), foram aquecidos sob fluxo de ar sintético da temperatura ambiente até 700 °C com uma taxa de aquecimento de 2 °C/min, permanecendo nesta temperatura por 5 h. A vazão do gás foi ajustado de acordo com a razão 100 mL/g_{cat}.min.

Reação de transesterificação

Os Catalisadores sintetizados foram aplicados na reação de transesterificação por rota metálica do óleo de soja (Liza). As reações ocorreram em um reator de bancada da Parr Instruments Inc. – Modelo 4842 do tipo batelada, de alta pressão, foram utilizadas como variáveis operacionais fixas: 3% em massa de catalisador, temperatura de 150 °C e razão óleo/álcool de 1:20, com o tempo reacional de 4 horas. A mistura reacional final foi transferida para um funil de decantação permanecendo em repouso por cerca de 24 horas para total separação dos componentes. Posteriormente, foi realizada a lavagem do óleo. A primeira etapa foi realizada em meio ácido, a partir de uma solução de ácido clorídrico HCl (10%). A segunda etapa da lavagem foi realizada com água deionizada até a obtenção de um pH igual a 7. O óleo recuperado foi transferido para um erlenmeyer, permanecendo em contato com o sulfato de magnésio MgSO₄ por 24 h.

Caracterização dos catalisadores e do óleo produzido

Análise termogravimétrica (TG/DrTG): A análise térmica foi realizada utilizando um Thermogravimetric Analyzer TGA-51 Shimadzu acoplado a um computador monitorado pelo Software TA-60 WS Collection Monitor. As amostras foram analisadas na escala de 30 a 1000 °C, a uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ e uma taxa de fluxo de ar de 50 mL.min⁻¹.

Difratometria de Raios-X: O difratograma foi realizado pelo equipamento SHIMADZU XRD-6000 com radiação CuK α operando com a tensão 40 Kv com a corrente de 30 mA com tempo por passo de 0,6 s e varredura 2 θ = 1,5 a 50° para a zeólita: MCM-22 (P), Na-MCM-22,



NH_4^+ -MCM-22 e H-MCM-22. Para os catalisadores (XLa/MCM-22), a varredura $2\Theta = 1,5$ a 80°

Adsorção física de N_2 : Os materiais sintetizados foram caracterizados a partir da adsorção e dessorção de N_2 à aproximadamente 77 K, utilizando o equipamento Quantachrome® version 3.01, a adsorção e dessorção de N_2 foi analisada pelo método de BET.

Microscopia Eletronica de Varredura: As micrografias foram obtidas com o uso do equipamento SHIMADZU SSX-55. A metalização da amostra foi realizada a partir de seu recobrimento com uma camada fina de ouro, permanecendo sob amperagem de 10 mA por 3 min.

Densidade: Foi determinada utilizando o equipamento Density Meter DMA 35 da marca Anton Paar na temperatura ambiente.

Índice de acidez: O óleo foi titulado com uma solução de hidróxido de potássio 0,1 M anteriormente padronizada. O índice de acidez foi obtido a partir do volume de KOH utilizado na titulação da amostra de óleo.

Teor de ésteres: Os teores de ésteres (%) foram determinados a partir da técnica de cromatografia gasosa (CG), com o uso do cromatógrafo gasoso da marca Shimadzu, modelo CG 2010 Plus, equipado com injetor zeólita/splitless, detector por ionização em chama (FID), auto injetor AOC-20i e coluna capilar 100% dimetil-polisiloxano RTX-WAX 30 m, 0,32 mmID, 0,25 μm df (Restek Corporation).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difratometria de Raios-X

Nos difratogramas apresentados na Figura 1 foi possível observar a formação da peneira molecular zeolítica MCM-22 na forma precursora (MCM-22(P)), sódica (Na-MCM-22), amoniacal (NH_4^+ -MCM-22) e protônica (H-MCM-22). Na Figura 2 é apresentado os difratogramas dos catalisadores 5 La/H-MCM-22, 15 La/H-MCM-22 e 20 La/H-MCM-22.

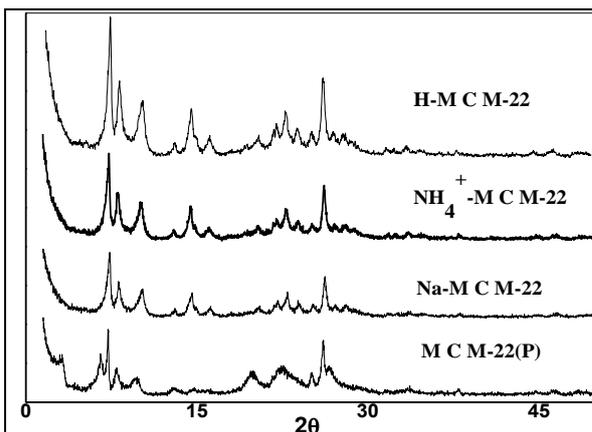


Figura 1. Difratoogramas do precursor zeolítico MCM-22 (P); zeólita Na-MCM-22; NH_4^+ -MCM-22; H-MCM-22

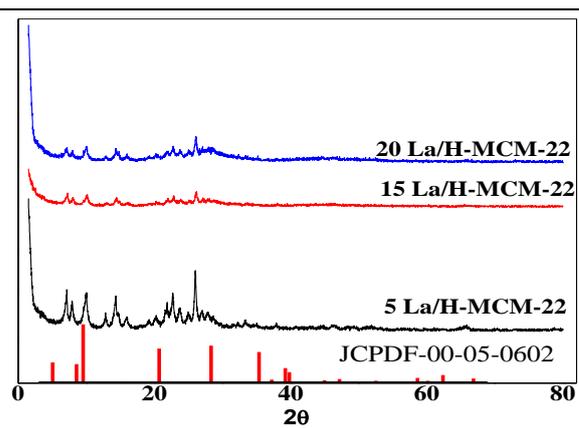


Figura 2. Difratoogramas dos catalisadores (5, 15, 20%) La/H-MCM-22.

A partir da Figura 1 é possível perceber no difratograma da zeólita Na-MCM-22 que os picos referentes aos planos (0 0 1) e (0 0 2) associados à estrutura de topologia MWW do precursor zeolítico MCM-22 (P) desaparecem após a eliminação do direcionador estrutural HMI presente nos espaçamentos intralamelares do precursor zeolítico, formando um pico mais intenso correspondente ao plano (1 0 0) (CARRIÇO, 2013). Este fato indica a redução no parâmetro de célula unitária c e ordenamento mais regular das lamelas. Estas estruturas cristalográficas se assemelham com os apresentados na patente desenvolvida por Rubin e Chu (1990). Verifica-se que o processo de troca iônica amoniacal e ativação, não indicaram mudanças das fases cristalinas da zeólita Na-MCM-22.

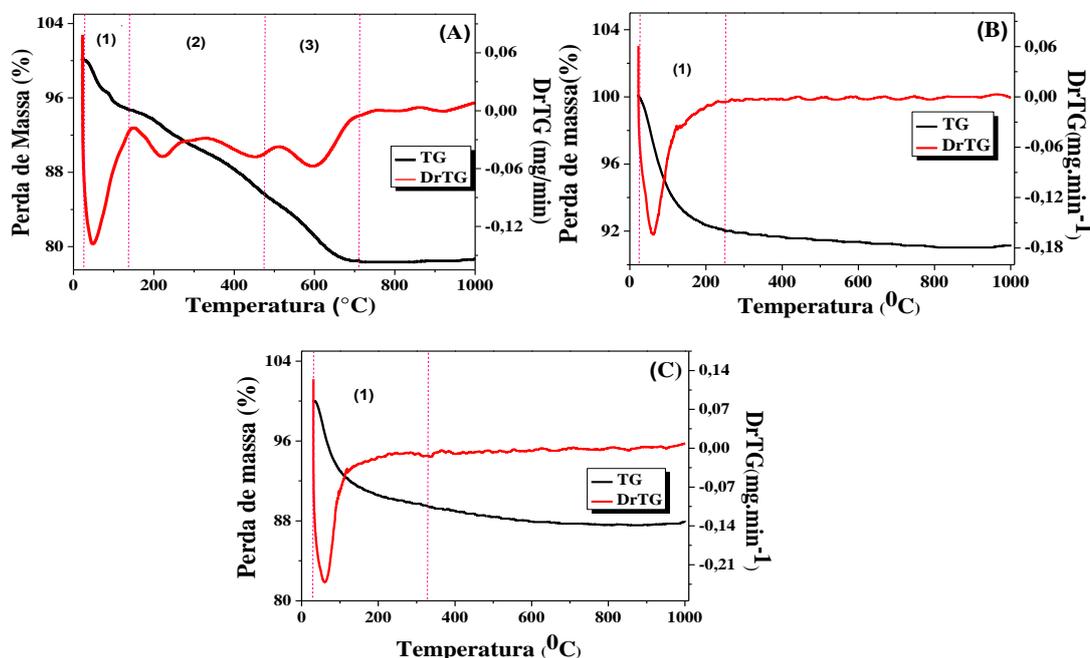
Através dos difratogramas da Figura 2, foi detectado o óxido de lantânio cristalino formado após o processo de calcinação do material impregnado com o sal precursor. Com o auxílio da carta cristalográfica JCPDF padrão de No. 005-0602, os picos referentes ao óxido de lantânio foram identificados no catalisador 5La/H-MCM-22 em $2\theta = 9,5 - 13,2$ e $2\theta = 26,3$. Para os catalisadores 15 La/H-MCM-22 e 20 La/H-MCM-22 não foi possível detectar a presença dos picos do óxido de lantânio cristalino. Este fato pode ser atribuído à uma alta dispersão do La_2O_3 no interior dos canais microporosos ou à uma sobreposição dos picos do óxido de lantânio pelos picos da zeólita como relatado por Freire *et al.*, (2019).

Análise termogravimétrica e derivada da termogravimétrica (TG/DrTG)

A Figura 3 apresenta as curvas de termogravimétrica e derivada da termogravimétrica para os materiais MCM-22(P), Na-MCM-22, NH_4^+ -MCM-22.



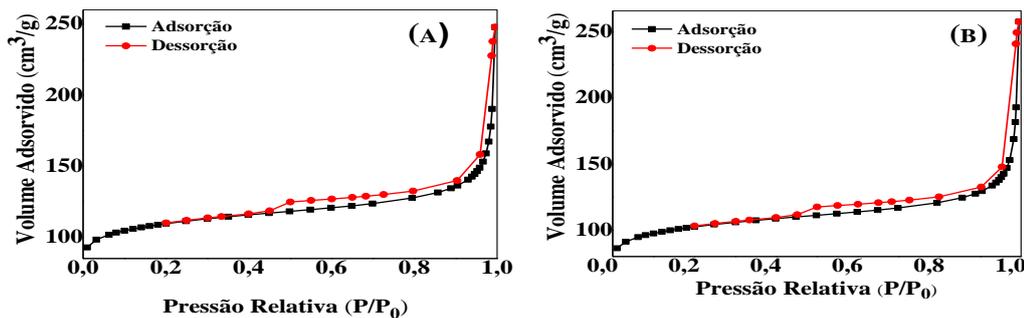
Figura 3. Termograma do material precursor, sódico e após a troca iônica: (A) MCM-22 (P), (B) Na-MCM-22 e (C) NH_4^+ -MCM-22.



A partir das curvas da Figura 3 (A) é possível identificar 3 eventos distintos. O primeiro evento, que se encontra no intervalo de temperatura entre 23 e 150 °C, apresentou perda de massa de 8,7%; o segundo evento, no intervalo de temperatura entre 150 e 460 °C, apresentou perda de massa de 10,68%; e o terceiro evento, no intervalo de temperatura entre 460 e 723 °C apresentou perda de massa de 7,7%. Na Figura 3 (B) é possível observar um único evento que se encontra no intervalo 23 a 232°C que apontou uma perda de massa de 7,85%. Já na Figura 3 (C) ao examiná-la é visto um único evento de 31 a 311 °C que denotou uma perda mássica de 10,22%.

Adsorção física de nitrogênio

A Figura 4 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção para a peneira molecular zeolítica MCM-22 na forma sódica e após a troca iônica.



A partir da Figura 4 (A, B) foi possível identificar a isoterma de adsorção do tipo I e histerese do tipo H3, sendo esta configuração característica de materiais microporosos com poros de tamanho uniforme (ARAÚJO, 2011). Pode-se distinguir 2 regiões, a primeira, correspondente a pressões relativas $(P/P_0) < 0,45$, está associada à adsorção de N_2 na monocamada da zeólita; a segunda região, que corresponde à pressões relativas no intervalo de $0,45 < (P/P_0) < 1$, é caracterizada pela presença do “loop” de histerese e está associada à condensação capilar que ocorre no interior dos poros, assim como à formação de mesoporos secundários, principalmente na superfície externa (CARRIÇO, 2013). A Tabela 1 apresenta os resultados relativos a análise adsorção física de nitrogênio.

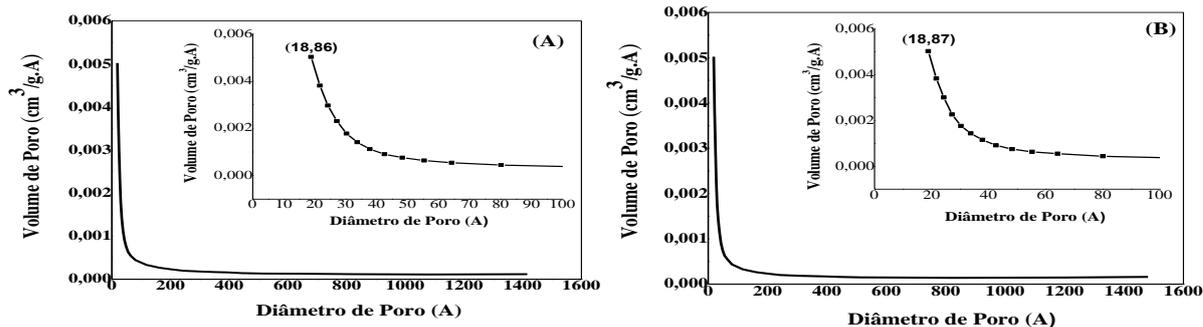
Tabela 1. Parâmetros texturais da zeólita Na-MCM-22 e NH_4^+ -MCM-22.

Zeólita	S_{BET} (m^2/g)	S_{meso} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	V_p^{micro} (cm^3/g)	V_p^{meso} (cm^3/g)	V_p^{Total} (cm^3/g)
Na-MCM-22	371	264	107	0,12	0,15	0,27
NH_4^+ -MCM-22	371	264	107	0,12	0,22	0,35

Através dos parâmetros texturais pode-se observar um aumento no volume mesoporoso da NH_4 -MCM-22 devido a maior troca iônica acontecer nas supercavidades que confere aos anéis de 12 membros (MR).

As Figuras 5 (A, B) apresentam a distribuição de diâmetro de poros das zeólita, Na-MCM-22 e NH_4^+ -MCM-22, calculado por BJH. Pode-se perceber uma distribuição estreita e uniforme com de diâmetro máximo de poros em torno de 18 Å para ambas amostras, evidenciando a similaridade da estrutura com uma média de diâmetro de poros constante antes e depois da troca iônica.

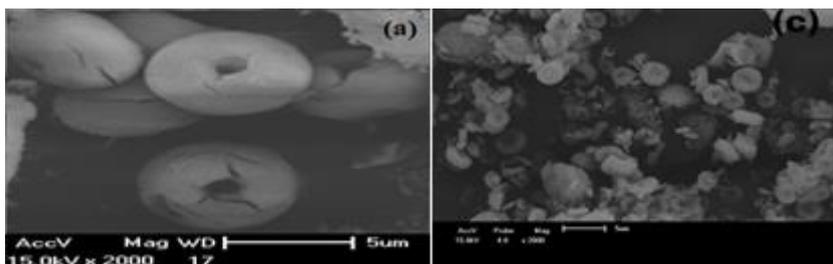
Figura 5. Distribuição de diâmetro de poros da zeólita (A) Na-MCM-22 e (B) NH_4^+ -MCM-22.



Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 6 apresenta as micrografias obtidas para a peneira molecular zeolítica Na-MCM-22 e NH₄⁺-MCM-22 com amplitudes de (a, c) 2000X.

Figura 6. Micrografias da zeólita Na-MCM-22 e NH₄⁺-MCM-22 com amplitudes de (a, c) 2000X.



Observa-se na Figura 6 (a, c) que a zeólita Na-MCM-22 e NH₄⁺-MCM-22 apresentam morfologia esférica, com uma pequena depressão central, assemelhando-se à uma hemácia (CARRIÇO, 2013). A partícula da Na-MCM-22 apresentou um diâmetro médio de aproximadamente 6 µm, intervalo característico da zeólita sintetizada por este método já a partícula da NH₄⁺-MCM-22 apresentou um diâmetro médio de aproximadamente 4 µm.

Caracterização do óleo obtido da reação de transesterificação

Na Tabela 2 são apresentados a densidade, índice de acidez e teor de ésteres metílicos referentes aos óleos obtidos da reação de transesterificação por rota metílica.

Tabela 2. Densidade, índice de acidez e teor de ésteres metílicos.

Catalisador	Densidade (Kg/m ³) 20 °C	Índice de acidez (gKOH/góleo)	Teor de ésteres (%)
Na-MCM-22	918,0	0,88	7,0
H-MCM-22	911,0	1,02	19,9
%5La	918,7	0,25	25,9
%15La	917,5	0,25	21,8
%20La	917,6	0,20	15,8



Através da Tabela 4 verifica-se que a densidade para todas as amostras estão acima das exigidas pelas normas ABNT NBR 7148 e ABNT NBR 14065. Como pode observado, todos os valores de densidade são próximo, porém para o óleo recuperado da amostra 5 La/H-MCM-22 como foi obtido uma maior conversão de ésteres existe a possibilidade através do tratamento correto a obtenção de um óleo com a densidade dentro dos valores estipulados pela norma.

Com relação ao índice de acidez, os óleos obtidos na presença do catalisador H-MCM-22 e Na-MCM-22 estão fora do padrão estabelecido pela norma ABNT NBR 14448 que estabelece o limite de acidez em 0,5 gKOH/g_{óleo}. Este fato pode ser atribuído aos ácidos graxos livres não convertidos em ésteres no meio.

O teor de ésteres indica o grau de pureza do biodiesel e a eficiência do processo de produção. Com relação a conversão dos ésteres metílicos obtidos, observa-se que o catalisador com %5La apresentou maior conversão, este fato pode estar relacionado a seletividade ao triglicerídeo, com o aumento da porcentagem de lantânio pode haver o impedimento estérico dos sítios ativos da zeólita resultando em uma baixa conversão de ésteres.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos difratogramas verificou-se que o processo de troca iônica e incorporação do óxido de lantânio não modificou a formação da estrutura zeolítica precursora. Por meio das curvas termogravimétricas foi possível identificar que a temperatura de calcinação sem modificar a estrutura na zeólita é de 250 °C. Mediante a fisissorção de N₂ verificou-se que o processo de troca iônica aumentou o volume de mesoporos, mas o diâmetro de partículas foi semelhante.

Em relação aos óleos transesterificados ficou nítido que, após a troca iônica e ativação do material houve uma maior conversão de ésteres metílicos na reação, porém, o catalisador retornava o óleo com uma grande quantidade de ácidos graxos livres. Em comparação com os catalisadores suportados de lantânio, deu-se uma maior conversão de ésteres e retornavam um óleo com baixa acidez. Pode-se notar que com o aumento da quantidade de lantânio suportado o rendimento em relação a conversão de ésteres diminuiu esse efeito pode ser explicado pela diminuição da seletividade do catalisador ao triglicerídeo, com o aumento da concentração de lantânio nos poros da zeólita menor o espaço para passagem de massa e consequentemente a diminuição do rendimento da reação.



REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, L. C. F. C de. **Síntese, Caracterização e Aplicação de LaSBA-15 como catalisador para Obtenção de Biodiesel de Soja via Rota Eólica**. 109f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2011.
- BECK, D. W. **Zeolite molecular sieves**. Wiley. Nova York. 1974.
- BERRIOS, M.; SILES, J.; MARTÍN, M. A.; MARTÍN, A. A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil. **FUEL**, v. 86, p.2383–2388, 2007.
- BERLIER, G.; POURNY, M.; BORDIGA, S.; SPOTO, G.; ZECCHINA, A.; LAMBERTI, C. Coordination and oxidation changes undergone by iron species in Fe-MCM-22 upon template removal, activation and red–ox treatments: an in situ IR, EXAFS and XANES study. *Journal of Catalysis*, 229, p.45-54, 2005.
- CARRIÇO, C. S. **Desidratação de glicerol a acroleína, em fase gasosa, sobre catalisadores derivados do precursor lamelar de estrutura MWW**. 108f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Bahia. 2013.
- CAVALHEIRO, L. F.; MISUTSU, M. Y.; RIAL, R. C.; VIANA, L. H.; OLIVEIRA, L. C. S. Characterization of residues and evaluation of the physico chemical properties of soybean biodiesel and biodiesel: Diesel blends in different storage conditions. **Renewable Energy**. 2019.
- FREIRE, V. A. Avaliação do catalisador La₂O₃-H-MCM-22 na produção de biodiesel. In: **7º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia e Inovação de Biodiesel**. 2019 Florianópolis, Santa Catarina.
- LUZ, A. B. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995.
- MARDHIAH, H. H.; CHYUAN, O. H.; MASJUKI, H. H.; STEVEN L.; LEE H.V. A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 67, p. 1225-1236, 2017.
- MASCARENHAS, A. J. S., OLIVEIRA, E. C., PASTORE, H. O. Peneiras Moleculares: Seleccionando as Moléculas por seu Tamanho. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, Ed. Especial 25, p. 1-10, Universidade de Campinas, 2001.
- SHAHID, E. M.; JAMAL, Y. Production of biodiesel: a technical review. **Renewable and sustainable energy reviews**. v.15, p. 4732-4745, 2011.
- SHELDON, R. A.; DAKKA, J. Heterogeneous catalytic oxidations in the manufacture of fine chemicals. **Catalysis today**, v.19, n.2, p.215-245, 1994.
- YAN, S.; KIM, M.; SALLEY, S. O.; SIMON, K. Y. Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum. **Applied Catalysis A: General**, p.163-170, 2009a.