

UTILIZAÇÃO DE CATÁLISADOR HETEROGÊNEA NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO ÓLEOS DE SOJA REFINADO E DE RESIDUAL

Carlos Eduardo Pereira¹
Mateus Andrade Santos da Silva²
Ítalo Barros Meira Ramos³
José Jailson Nicacio Alves⁴
Bianca Viana de Sousa Barbosa⁵

RESUMO

Vem intensificando o desenvolvimento de novas tecnologias energéticas, como a produção de biocombustíveis, se destacando o biodiesel, sendo um combustível sintético produzido a partir de óleos vegetais, residuais ou gordura animal. Um dos processos de produção de biodiesel é através da reação de transesterificação que utiliza catalisadores homogêneos ou heterogêneos e um álcool de cadeia curta sendo, etanol ou metanol. Este trabalho teve como objetivo avaliar a produção de biodiesel a partir de óleo refinado de soja e óleo residual de fritura e metanol utilizando a peneira molecular MCM-41 suportada com zircônia sulfatada como catalisadores heterogêneos. A inserção de óxidos de zircônia na peneira molecular foi realizada através do método de impregnação via úmida. Por meio da difratometria de raios X foi possível observar a formação da estrutura mesoporosa da peneira molecular MCM-41 e identificar as fases tetragonal na zircônia sulfatada. Através da espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier foi possível detectar picos referentes a presença de íons sulfatos bidentados ligados a superfície da zircônia. O catalisador contendo 20% de zircônia sulfatada obteve uma conversão em ésteres metílicos de 93,6 % utilizando o óleo residual de fritura. No entanto, esta conversão não especifica o óleo obtido de acordo com as especificações.

Palavras-chave: Peneira molecular, Zircônia sulfatada, Biodiesel, Óleo de soja, Óleo residual.

INTRODUÇÃO

O aumento em massa da população no país requer uma grande demanda de energia e acarreta um aumento da poluição atmosférica. O combustível derivado do petróleo mais consumido no Brasil é o diesel. Em contrapartida, o biodiesel surge com uma fonte

¹ Graduando do Curso de Licenciatura em Química da Universidade de Uberaba - UF, dudaduda5@gmail.com;

² Graduando pelo Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, mateusandradesantos@hotmail.com ;

³ Graduado do Curso de Engenharia Química da Universidade Estadual Campina Grande- UFCG, italobmr@gmail.com ;

⁴ Professor orientador: Doutor da Universidade Federal Campina Grande- UFCG, jailson@eq.ufcg.edu.br ;

⁵ Professor orientador: Doutor, da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, biancavianaeg@gmail.com

alternativa que contribui de maneira significativa na redução da poluição do ar e da diminuição do efeito estufa com emissões de compostos sulfurados, nitrogenados, CO₂ e CO.

O processo de obtenção de biodiesel pode ocorrer por reações de esterificação ou transesterificação de qualquer triglicerídeo com um álcool de cadeia curta na presença de catalisadores homogêneo ou heterogêneo. Comercialmente, o biodiesel é produzido a partir de óleos vegetais comestíveis, incluindo canola, soja, milho, girassol, mamona, algodão. Estes óleos são tipicamente compostos de triglicerídeos de ácidos graxos C14 – C20, constituindo 90 – 95% do óleo em peso. Além dos óleos vegetais e gordura animal, outra matéria-prima empregada neste processo pode ser os óleos e gorduras residuais (CORMA *et al.*, 1997).

O uso do óleo de fritura residual é essencial na redução do custo da matéria-prima utilizada na produção de biodiesel. Do aspecto ambiental, o descarte desses óleos usados quando feito de forma incorreta pode contaminar rios e mares. A reciclagem permite a geração de uma fonte de energia alternativa, renovável e menos poluente, constituindo-se, assim, em um forte apelo ambiental (GEORGOGIANNI *et al.*, 2009).

Na transesterificação de óleos, a catálise homogênea alcalina é o método de obtenção mais utilizado, sendo que os catalisadores comumente empregados são os metóxido de sódio (CH₃NaO) e metóxido de potássio (CH₃KO). Pesquisas desenvolvidas utilizando catalisadores heterogêneos têm mostrado eficiência e atividade na reação de transesterificação por facilitar a separação das diferentes fases, reutilização e não produzir sabão. A utilização de sistemas catalíticos heterogêneos na transesterificação dos triglicerídeos implica na eliminação de várias etapas como lavagem, recuperação do catalisador, garantindo assim maior eficiência e rentabilidade do processo, bem como reduzindo os custos operacionais de produção.

Na catálise heterogênea, as peneiras moleculares mesoporosas tem recebido muita atenção por apresentar elevada área de superfície específica, estrutura mesoporosa e unidirecional, propriedades de adsorção e excelente estabilidade térmica e hidrotérmica (CORMA *et al.*, 1997; TAGUCHI e SCHÜTH, 2005; CAI *et al.*, 2011). Os diâmetros de poros maiores simplificam a difusão dos reagentes em canais de poros, conseqüentemente, aumenta a acessibilidade dos reagentes à maior parte dos sítios ativos (SOLTANI *et al.*, 2017).

No entanto, as peneiras moleculares são materiais basicamente constituídos por silício, alumínio e oxigênio. Devido à baixa reatividade destes elementos, faz-se necessário a incorporação de heteroátomos e/ou óxidos metálicos que favoreçam suas propriedades ácidas ou básicas (WU *et al.*, 2004).

A incorporação da zircônia sulfatada na estrutura da peneira molecular favorece suas propriedades de acidez. Dependendo da condição de preparação, a zircônia sulfatada (SZ) possui dois sítios ácidos, Brönsted e de Lewis. No entanto, os catalisadores de ácidos de Bronsted tem a vantagem de promover, simultaneamente, a esterificação e transesterificação de óleos vegetais que empregam temperaturas elevadas de reação e razão molar metanol/óleo, sem lixiviação da fase ativa (MORENO e RAJAGOPAL, 2009). No entanto, existem poucos estudos relacionados a reação de transesterificação heterogênea ácida e altas concentrações de ácidos graxos livres.

Este trabalho teve como objetivo avaliar a viabilidade do uso da peneira molecular MCM-41 suportada com zircônia sulfatada como catalisadores heterogêneos, para produção de biodiesel a partir do óleo de soja refinado e óleo residual de fritura na reação de transesterificação utilizando a rota metílica.

METODOLOGIA

Síntese da peneira molecular MCM-41

A preparação do gel de síntese foi baseada na metodologia de Grün *et al.*, 1999 . Inicialmente, adicionou-se lentamente o direcionador estrutural (CTABr) em água destilada a 50 °C sob agitação por 30 min. A solução foi resfriada até 25 °C e adicionou-se o agente mineralizante (NH₄OH), que permaneceu sob agitação por 15 min. A fonte de sílica (TEOS) adicionada ao meio reacional, foi agitada por 2 horas. O gel formado foi seguido para tratamento térmico em autoclaves, por 24 horas a 30 °C. Em seguida, foi lavado, seco a 60 °C por 24 h e calcinado sob fluxo de nitrogênio e ar sintético.

Obtenção do óxido de zircônia

O óxido de zircônia foi obtido por hidrólise do oxicloreto de zircônia (ZrOCl₂.8H₂O) com hidróxido de amônio (25%) e água destilada. A solução coloidal produzida foi maturada por 24 h, sob agitação constante. O gel obtido foi lavado com água destilada para eliminação de cloretos e seco em estufa a 120 °C por 12 h. O material foi calcinado sob fluxo de ar sintético em condições estáticas de 550 °C por 4 h (RAIA, *et al.*, 2013).

Processo de sulfatação do óxido de zircônia

O óxido de zircônia calcinado foi tratado com uma solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) à 0,5 mol.L⁻¹ por 30 min, sem agitação. A relação entre os íons sulfatos e o óxido de zircônia é de 5 mL.1 g⁻¹. O material obtido seco por 12h, temperatura de 120 °C e calcinado (RAIA, *et al.*, 2013).

Incorporação do óxido de zircônia (ZrO_2) e da zircônia sulfatada (ZS) a peneira molecular MCM-41

Com base na literatura de Wang *et al.*, 2008, a incorporação da ZS na peneira molecular foi realizada por via úmida, que consiste em uma mistura em metanol e água sob agitação durante 1 h a temperatura ambiente. Os catalisadores foram secos em estufa a 100 °C por 12 h. A percentagem, em massa, de ZS incorporada foi de 10, 20 e 30% em relação a massa a peneira molecular MCM-41.

Caracterizações

Difratometria de raio X (DRX)

As difrações de raios X (DRX) foram realizadas utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com Cu K α , um tamanho de passo de 0,020, 2 θ e tempo de contagem por passo de 1.000s ao longo de um intervalo de 1,5° a 80°. As distâncias interplanares (d_{hkl}) foram obtidas utilizando a Lei de Bragg.

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

O FTIR foi realizada em espectrômetro Spectrum 400 Perkin Elmer FT-IR/FT-NIR. Os espectros foram obtidos no infravermelho médio na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com o objetivo de identificar qualitativamente as frequências vibracionais e suas respectivas atribuições referentes aos grupos funcionais e identificação da incorporação da zircônia sulfatada na peneira molecular MCM-41.

Avaliação catalítica – Reação de Transesterificação

A reação de transesterificação metílica do óleo de soja e o óleo residual de fritura foi realizada em um reator PAAR, modelo 4848 de alta pressão, do tipo batelada, utilizando uma razão óleo/álcool de 1:10, 3% de catalisador e 4 h. O óleo obtido foi separado da glicerina, lavado e seco. Após a reação de transesterificação, o óleo obtido foi especificado por cromatografia gasosa, densidade, viscosidade cinemática e índice de acidez de acordo com as normas da ANP N°51, de 25/11/2015.

Densidade

Os dados de densidade foram determinados no equipamento Density Master DMA 4100 M. A densidade foi especificadas pela Resolução nº 14 de 2012 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), em que a densidade tem limites de 850 a 900 kg/m^3 .

Índice de acidez

Em um erlenmeyer 2 gramas de Biodiesel e adicionou 25 mL de solução de éter etílico e álcool etílico (2:1). Agitou-se a mistura e adicionou-se duas gotas do indicador fenolftaleína. Titulou-se a amostra com NaOH 0,1 M até a mudança de coloração. A partir do volume de KOH gasto na titulação, calculou-se o índice de acidez.

Cromatografia gasosa - CG

As análises por CG foram realizadas em um cromatógrafo gasoso Shimadzu modelo CG 2010 Plus, equipado com injetor split/splitless, detector por ionização em chama (FID), autoinjeter AOC-20i e coluna RTX-WAX 30m x 0,32mm x 0,25 μ m (Restek Corporation). As seguintes condições de operação: FID em 250 °C, temperatura inicial da coluna em 210 °C e final de 250 °C, velocidade linear do H₂ em 50 cm/s e injeção em modo split na razão de 1:50. A análise qualitativa e quantitativa dos ésteres de ácidos graxos foi utilizando o método por comparação ao padrão interno (heptadecanoato de metila 1 mg.mL⁻¹ em hexano), e área normalizada pelo programa GC Solution Postrum, sendo os resultados expressos em porcentagem. O desenvolvimento da pesquisa contém a revisão bibliográfica, as principais discussões teóricas e a trajetória da mesma ao longo do recorte estudado.

DESENVOLVIMENTO

A peneira molecular mesoporosa MCM-41 pertence a família da M41S que têm sido estudada desde sua descoberta em 1992, devido as suas matrizes hexagonais de canais uniformes, com sistema de poros unidirecional com diâmetro medindo de 1,5 - 10 nm, uma área superficial elevada e grande volume de poro (KRESGE et al. 1992). A utilidade desses materiais é em sua estrutura, as quais permitem que moléculas tenha acesso às grandes superfícies e cavidades internas, realçando a atividade catalítica e adsortiva (VARTULI et al., 1994).

Os materiais mesoporoso (como MCM-41, SBA-15) tem atraído interesse crescente como catalisadores heterogêneos. No entanto, são materiais basicamente constituídos por silício e oxigênio. Devido às paredes dos tubos serem amorfas, os grupos hidroxilas superficiais, pode facilitar a modificação isomórfica da sua estrutura e a superfície do material. Para que os materiais de sílica mesoporosas apresentem métodos de funcionalização devem passar por uma dopagem estrutural e a modificação superficial. Durante o processo de síntese hidrotermal, tipos de íons metálicos têm se introduzidos ao quadro de sílica

mesoporosa, tais como Al^{+3} , Ti^{+4} , Zr^{+4} , Mn^{+2} , Ni^{+2} e Ga^{+3} , gerando sítios ativos, tais como sítios ácidos (CAI et al., 2011).

Uma atenção especial tem sido voltada a acidez do ZrO_2 uma característica que revela muito sobre o potencial catalítico, bem como sua efetividade em meio reacional. Essa acidez pode aumentar na zircônia com a inserção de um grupo químico. A modificação da zircônia com a inserção de íons sulfatos faz com que a mesma adquira uma atividade catalítica superior ao óxido quando aplicado na forma pura (GANAPATI et al., 1999).

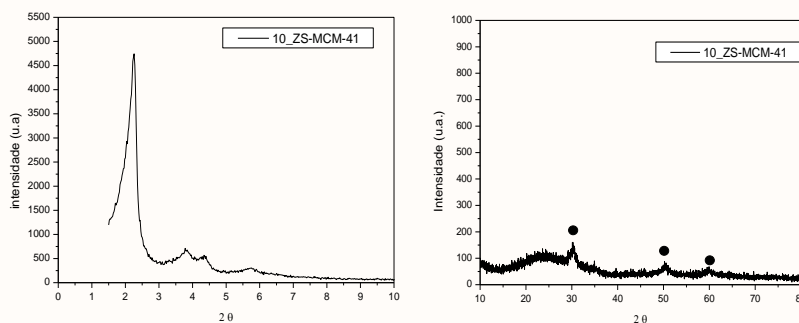
Para melhorar as propriedades textuais da zircônia sulfatada e dispersá-la em um suporte com alta área superficial. Por sua estabilidade térmica elevada, área superficial e diâmetro de poros, as peneiras moleculares mesoporosas destacam-se como excelentes suportes para a zircônia sulfatada, apresentando assim atividade e seletividade superiores ao uso de sílica amorfa, alumina e zeólitas (CORMA et al., 1997).

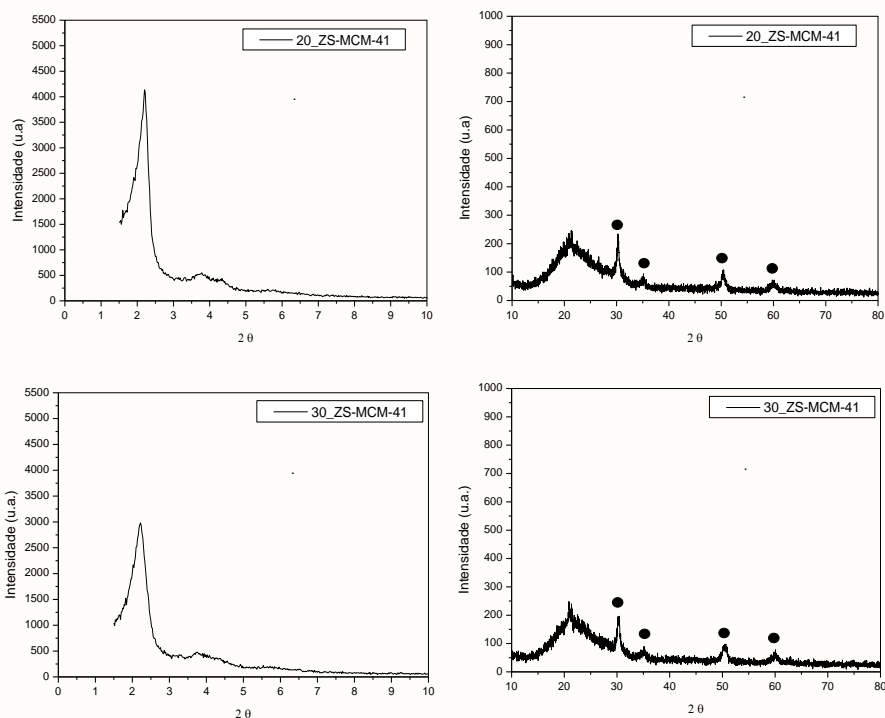
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos catalisadores X_ZS/MCM-41

A partir da Figuras 1 dos difratogramas apresentados a em $2\theta = 1,5 - 10^\circ$, verifica-se que a incorporação da zircônia sulfatada na peneira molecular MCM-41 preencheu a fase hexagonal (1 0 0) e mesoporosa (1 1 0), visto que, as intensidades destes picos diminuíram com o aumento do percentual de zircônia sulfatada. De acordo com o difratogramas obtido em $2\theta = 10-80^\circ$ é possível observar os picos referentes às fases tetragonais próximos de $2\theta = 30,43^\circ$ (1 0 1), $50,36^\circ$ (1 1 2) e $59,98^\circ$ (2 1 1), onde foram indexadas conforme cartas padrão nº 88-1007 do banco de dados JCPDS.

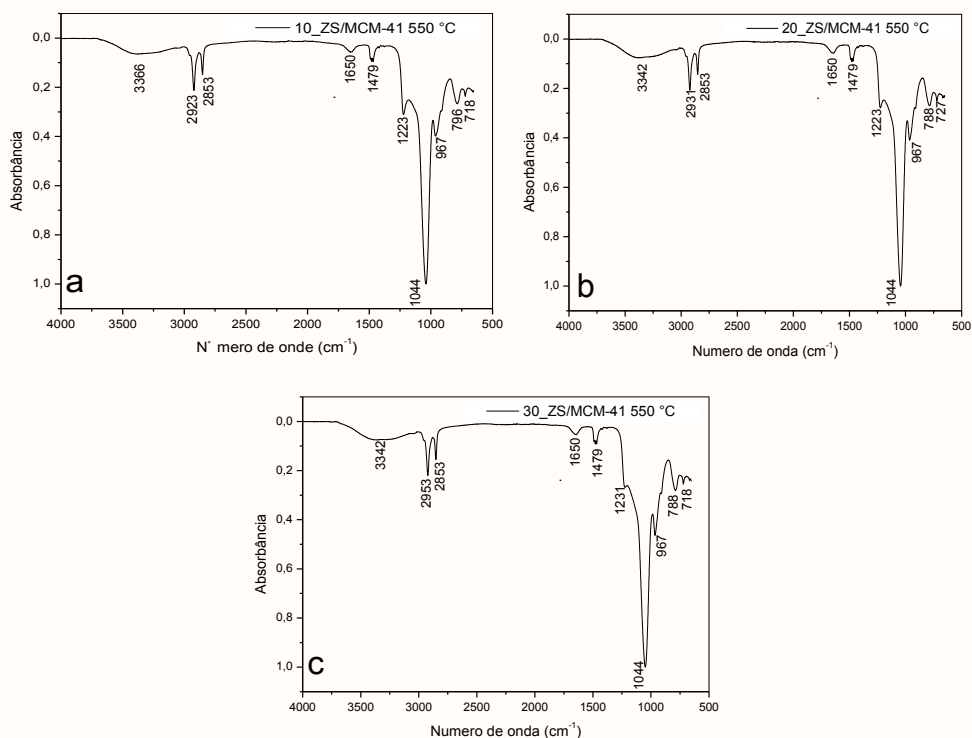
Figura 1. Difratogramas da peneira molecular MCM-41 incorporada com diferentes percentuais de zircônia sulfatada a baixo e em alto ângulo.





Os resultados dos espectroscopias de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos catalisadores X_ZS/MCM-41 estão apresentados na Figura 2.

Figura 2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos catalisadores X_ZS/MCM-41



Os espectros de FTIR dos catalisadores apresentou uma banda larga entre 3366 e 3342 cm^{-1} , atribuído à hidratação da amostra. Os picos de absorção em 2953, 2931, 2923, 2853 e 2846 cm^{-1} , são atribuídos aos estiramentos entre C-H dos grupos CH_2 e CH_3 relacionadas às moléculas do surfactante. Os picos 1650 e 1635 cm^{-1} correspondem à deformação angular da ligação de H-OH da água fississorvida. Os picos presentes em 1223 e 1231 cm^{-1} são característicos de um íon sulfatado bidentado coordenado, onde os íons sulfatos estão ligados à superfície dos átomos de Zr indicando uma sulfatação eficaz na superfície de óxido de zircônia. Essa estrutura é responsável pelo aumento da acidez de Lewis do Zr^{+4} , devido ao efeito indutivo enxofre-oxigênio. Os picos em 1052 e 1044 cm^{-1} , estão relacionados com os estiramentos assimétricos da ligação Si-O.

No pico de absorção 976 cm^{-1} é atribuído às vibrações de alongamento dos grupos Si-O ligados a átomos de metal. No entanto, Salam et al. (2005), relatam que os grupos silanóis n(Si-OH) presentes na estrutura mesoporosa, também podem exibir vibrações. Assim, esses picos podem ser interpretados em termos da sobreposição das vibrações das ligações Si-O-Si e M-O-Si (TANG *et al.*, 2004). Assim, uma observação cuidadosa dos espectros, mostra que pode ocorrer um aumento na intensidade dos picos em torno 970 cm^{-1} devido uma maior quantidade de Zr^{+4} sendo introduzida na estrutura. A ausência das características de pico de vibração de Zr^{+4} que aparecem em torno de 425 cm^{-1} pode ser devido à sobreposição de picos com os picos de sílica. A ausência desta banda indica que o ZrO_2 está altamente disperso ou incorporado na estrutura de sílica (DERYLO-MARCZEWSKA *et al.*, 2006 e 14). Os picos 796 e 788 cm^{-1} são referidos ao elevado número de grupos silanóis na sua estrutura. Os picos em 727 e 718 cm^{-1} atribuídas a ligação Zr-O-Zr (MIRANDA *et al.*, 2015).

Caracterização do óleo obtido

O potencial catalítico da ZS suportada na peneira molecular MCM-41 em diferentes percentuais foi avaliado na reação de transesterificação do óleo de soja comercial e do óleo residual de fritura. Os resultados obtidos estar apresentado na Tabela 1 para os resultados de cromatografia gasosa.

Tabela 1. Resultados de cromatografia gasosa.

Catalisadores	Cromatografia gasosa (%)	
	Óleo de soja	Óleo residual de fritura
10_ZS/MCM-41	68,5	53,5
20_ZS/MCM-41	77,5	93,6
30_ZS/MCM-41	75,6	66,2

Verifica-se que a união das fases da zircônia sulfatada com a estrutura da peneira molecular favoreceu a conversão de ésteres metílicos para o óleo de soja e óleo residual de fritura utilizando a rota metálica, obtendo uma conversão máxima 77,5% para óleo de soja e 93,6 % para o óleo residual de fritura, respectivamente, para o catalisador 20_ZS/MCM-41. Os ésteres obtidos não especificam o óleo obtido como biodiesel de acordo com a resolução da ANP N°51, de 25/11/2015 que estabelece normas para uso, produção e comercialização, as taxas mínimas de conversão aceitáveis de ésteres metílicos para a produção de biodiesel são de 96,5 %.

Verifica-se que o teor de zircônia sulfatada de 20% suportada na peneira molecular MCM-41, favoreceu a conversão das moléculas de triglicerídeos e permitiram a difusão dos ésteres metílicos formados. Este fato ocorre devido ao catalisador apresentar uma acidez proveniente da formação dos sítios ácidos de Brönsted e Lewis. Os sítios de Lewis aparecem devido ao efeito indutor exercido pelo sulfato em relação ao íon metálico que fica deficiente de elétrons. Assim como, os sítios de Brönsted são formados pela presença de água durante processo de sulfatação. Este processo, também, favorece a um aumento de área superficial, do volume e diâmetro médio dos poros (NODA *et al.*, 2005). Além disso, um maior índice de ácidos graxos favoreceu a obtenção de ésteres.

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados de densidade a 20 °C dos ésteres obtidos.

Tabela 2. Resultados de densidade das amostras de biodiesel.

Catalisadores	Densidade 20 °C (kg/m ³)	
	Óleo de soja	Óleo residual de fritura
10_ZS/MCM-41	893,2	896,0
20_ZS/MCM-41	888,3	890,0
30_ZS/MCM-41	890,0	891,3

Na Tabela 2, encontram-se os valores da densidade para o biodiesel obtido mostrando que se encontra em conformidade de acordo com o órgão de regulamentador que avalia a qualidade do biodiesel segundo a ANP N° 14 (2012), apresenta densidade entre 850–900 kg.m⁻³.

Lôbo *et al.*, (2005) relata que a densidade está ligada com a estrutura molecular de suas moléculas, quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a densidade, sendo assim, esse valor decrescerá quando apresentar maior número de insaturações presentes na molécula. A presença de impureza como o álcool, pode afetar a

densidade como. Assim, valores fora da especificação de densidade do combustível podem afetar diretamente as características de desempenho do motor, ou seja, poderá que irá influenciar a potência de saída do motor devido a uma diferença de massa injetada de combustível.

A Tabela 3 apresenta os valores de índice de acidez para o biodiesel obtido utilizando o óleo de soja e óleo residual de fritura utilizando os catalisadores X_ZS/MCM-41 na reação transesterificação.

Tabela 3. Índice de acidez para do biodiesel.

Catalisadores	Índice de acidez (mg KOH/g)	
	Óleo de soja	Óleo residual de fritura
10_ZS/MCM-41	1,38	1,63
20_ZS/MCM-41	1,62	2,12
30_ZS/MCM-41	1,40	1,87

De acordo com a resolução da ANP, tem-se que o índice de acidez deve ter o máximo de 0,5 mg KOH/g. Verifica-se que os óleos obtidos apresentaram valores acima da especificação estabelecida pela norma, o que pode ser atribuídos a lixiviação dos íons SO_4^{2-} para o meio reacional.

Sendo assim, observou-se que os ésteres obtidos para os óleos residuais de fritura apresentaram maior índice de acidez comparada ao óleo de soja. Isso se deve ao processo de fritura, onde a água proveniente dos alimentos submetida à alta temperatura favorece a hidrólise dos triglicerídeos, resultando na liberação de ácidos graxos livres (REDA e CARNEIRO, 2005). Além disso, a hidrólise também é favorecida quando os óleos e gorduras são submetidos a longos períodos de aquecimento.

Quanto maior o índice de acidez, maior a quantidade de ácidos graxos livres, isso pode acarretar em reações indesejadas como a saponificação dos ácidos graxos livres presente no biodiesel. Além de provocar corrosão do motor sobre os componentes metálicos ou deterioração do biocombustível.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos difratogramas de raios X dos catalisadores obtidos, foi possível observar a incorporação de diferentes teores de óxidos de metal no suporte, observou-se que a estrutura hexagonal e mesoporosa da peneira molecular MCM-41, foi preenchida com a zircônia sulfatada nas fases, tetragonal. Através dos espectros na região do infravermelho foram observados picos referentes aos íons sulfatados bidentados coordenados ligados à superfície

dos átomos de zircônia. Em escala laboratorial, foram estudados os processos de transesterificação dos óleos de soja e residual fritura através da rota metálica. Foi observado que o óleo residual de fritura apresenta uma vantagem sobre o óleo de soja, com 93,6 % na conversão em ésteres metílicos. Os valores de densidades para todos os óleos apresentam-se dentro das especificações. Para os resultados de índice de acidez, apresenta valores superiores de acordo com especificação. No entanto, estas conversões obtidas em única batelada não específica o biodiesel de acordo com a norma da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis (ANP).

REFERÊNCIAS

CAI, C.; WANG, H.; HAN, J. Synthesis and characterization of ionic liquid functionalized alumino-silicate MCM-41 hybrid mesoporous materials, **In: Applied Surface Science**, V. 257, P. 9802– 9808, 2011.

CORMA, A., From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. **Chemical Reviews**, V. 97, P. 2373, 1997.

DERYLO-MARCZEWSKA A., GAC W., POPIVNYAK N., ZUKOCINSKI G., PASIECZNA S., The influence of preparation method on the structure and redox properties of mesoporous Mn-MCM-41 materials, **Catalysis Today**, V. 114, P. 293-306, 2006.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J.; VARTULI, J. C.; BECK, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, V. 359, P. 710-712, 1992.

GANAPATI, D. Y.; YADAV, G.; NAIR, J. J., Sulfated zircônia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes, **Microporous and Mesoporous Materials**, V. 33, P.1-48, 1999.

GEORGOGIANNI K. G., KATSOULIDIS A. P., POMONIS P. J., KONTOMINAS M. G., Transesterification of Soybean Frying Oil to Biodiesel Using Heterogeneous Catalysis, **Fuel Processing Technology**, V. 90, P. 671-676, 2009.

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

SOLTANI S., RASHID U., YUNUS R., TAUFIQ-YAP Y. H., Mesoporous Catalysts for Biodiesel Production: A New Approach, **Clean Energy for Sustainable Development**, P. 487-506, 2017.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, L. C.; CRUZ, R. S., Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos, **Química Nova**, V. 32, P. 1596- 1608, 2009.

MIRANDA, C. D. M.; RAMÍREZ A. E. S.; JURADO, S. G.; VERA, C. R., Superficial effects and catalytic activity of $ZrO_2-SO_4^{2-}$ as a function of the crystal structure, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, V. 398, P. 325–335, 2015.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K., Desafio da acidez na catálise em estado sólido. Escola de Química, Centro de Tecnologia, Universidade do Rio de Janeiro, Ilha do Fundão, 2009.

NODA, L. K.; ALMEIDA, R. M.; PROBST, L. F. D.; GONÇALVES, N. S., Characterization of sulfated TiO_2 prepared by the sol-gel method and its catalytic activity in the n-hexane isomerization reaction, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, V. 225, P. 39–46, 2005.

RAIA, R. Z., PALÁCIO, P. I. S., MARCUCCI, S. M. P., SILVA, L. S. Da, SILVEIRA, C., Arroyo, P. A. in Anais III Encontro Paranaense de Engenharia e Ciência, Toledo – Paraná, 2013.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Óleos e gorduras: Aplicações e implicações. Revista Analytica, V. 27, P. 60-67, 2007.

SALAM, M. S. A.; BETIHA, M. A.; SHABAN, S. A.; ELSABAGH, A.M.; EL-AAL, R. M. A., EL KADY, F. Y., Synthesis and characterization of MCM-41- supported nano zirconia catalysts, **Egyptian Journal of Petroleum**, V. 24, P. 49–57, 2015.

TANG X., ZHANG B., LI Y., XU Y, XIN Q. W., Shen, Carbon monoxide oxidation over CuO/CeO_2 catalysts, **Catalysis Today**, V. 93, P. 191-198, 2004.

TAGUCHI A., SCHÜTH F., Ordered mesoporous materials in catalysis, **Microporous and Mesoporous Materials**, V. 77, P. 1-45, 2005.

VARTULE, J. C., SCHMITT, K. D., KERESGE, Effect of surfactant/silica molar ratios on the formation of mesoporous molecular sievers: Inorganic mimicry of surfactant liquid-crystal phases and mechanistic implications, **Chemical Materials**, V. 6, P. 2317-2326, 1994.

WANG, L., KONG A., CHEN, B., DING, H., SHAN, Y., HE. M., Direct synthesis, characterization of $CuSBA-15$ and its high catalytic activity in hydroxylation of phenol by H_2O_2 , **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 230: 143–150, (2005).

WANG, J.; MOU, C., Characterizations of aluminum-promoted sulfated zirconia on mesoporous mcm-41 silica: butane isomeration, **Microporous and Mesoporous Materials**, V. 110, P. 260-270, 2008.

WU, S., HAN, Y., ZOU, Y. C., SONG, J. W., ZHAO, L., DI, Y., LIU, S. Z., XIAO, F. S., “Synthesis of heteroatom substituted SBA-15 by the “ph-adjusting” method”. **Chemistry of Materials**, V. 16, P. 486–492, 2004.