

COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO DOS CATALISADORES $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SBA-15}$ E $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2\text{-SBA-15}$ NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Joyce Salviano Barros de Figueiredo ¹

Ruth Nóbrega Queiroz ²

Bruno Taveira da Silva Alves ³

Bianca Viana de Sousa Barbosa ⁴

RESUMO

O aumento do consumo dos combustíveis fósseis e os consequentes danos ambientais causados por estes tem motivado a busca de alternativas de fontes energéticas renováveis que diminuam a poluição ao meio ambiente. A produção de biocombustíveis torna-se uma rota promissora por gerar uma grande quantidade de energia e menor impacto ambiental. Dentre as fontes energéticas renováveis, o biodiesel tem se destacado por ser um combustível alternativo para motores a diesel, biodegradável e não tóxico que pode ser produzido pela reação de transesterificação na presença de um catalisador. A SBA-15 tem sido utilizada como suporte catalítico na reação de transesterificação por possuir características como elevada área superficial e boa estabilidade térmica. A incorporação de óxidos metálicos, como o trióxido de alumínio, dióxido de cério e trióxido de molibdênio na estrutura da SBA-15 potencializam seu desempenho catalítico e a seletividade na reação de transesterificação. O objetivo deste trabalho é avaliar e comparar o desempenho catalítico dos catalisadores heterogêneos $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SBA-15}$ e $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2\text{-SBA-15}$ na produção de biodiesel, corroborando assim, com o desenvolvimento de alternativas de fontes energéticas renováveis. Os catalisadores sintetizados foram caracterizados através da difratometria de raios X onde foi possível identificar picos característicos referente ao molibdênio. Os óleos obtidos foram avaliados conforme a norma estabelecida pela Resolução dada pela ANP N° 45 de 25/08/2014. A partir dos resultados de conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos verificou-se que o catalisador $10\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SBA-15}$ obteve melhor desempenho catalítico.

Palavras-chave: Meio ambiente, Biodiesel, Catálise heterogênea.

INTRODUÇÃO

Diante da necessidade de substituir as fontes de combustíveis fósseis devido a fatores econômicos, políticos e sociais alinhado à crescente preocupação com os impactos ambientais causados por estes faz com que as energias provenientes de fontes renováveis estejam cada vez mais presentes na matriz energética brasileira (PINHO *et al.*, 2016).

¹ Graduanda do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, joyce.barros24@hotmail.com;

² Graduanda do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, ruth.queiroz14@hotmail.com;

³ Doutorando do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, brunotdsa@gmail.com;

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

O uso de combustíveis que reduzam a poluição é uma alternativa promissora para diminuição do efeito estufa. Os combustíveis fósseis são recursos que causam poluição ao meio ambiente. Diante disso, os combustíveis provenientes de fontes renováveis são ambientalmente benignos e sustentáveis uma vez que podem ser produzidos a partir de óleos vegetais. Neste contexto, o biodiesel tem se destacado por ser um biocombustível renovável livre de enxofre pois tem 99% das emissões de SO_x menor do que o combustível diesel (GOYAL *et al.*, 2008; MA e HANNA, 1999; RANGANATHAN *et al.*, 2008).

O biodiesel é obtido principalmente a partir da transesterificação dos triglicerídeos e/ou esterificação dos ácidos graxos presente nos óleos vegetais e gordura animal (VIEIRA, 2011). Um fato a ser observado quando se fala em biodiesel, está relacionado às matérias-primas utilizadas em sua produção. Fatores como a geografia, o clima e a economia são determinantes na escolha do tipo de óleo vegetal utilizado na produção dos biocombustíveis. No Brasil, os óleos vegetais mais comuns são soja, milho, amendoim, algodão, babaçu e palma. A soja é considerada a rainha das leguminosas que dispõe de uma oferta muito grande do óleo, pois quase 90% da produção de óleo no Brasil provém dessa leguminosa (FERRARI, 2005).

Industrialmente, o biodiesel é produzido por meio da catálise homogênea. No entanto, a catálise homogênea apresenta a impossibilidade de reutilização do catalisador e a elevada geração de efluentes e resíduos. Neste cenário, a catálise heterogênea surge com o objetivo de superar as limitações do processo industrial, tendo como vantagens a facilidade de separação e recuperação dos produtos, além de permitir a produção de biodiesel com elevada pureza (DONATO *et al.*, 2016).

Entre os catalisadores heterogêneos existentes, a peneira molecular mesoporosa SBA-15 tem se destacado por ter características atrativas como poros tubulares uniformes, arranjos de canais hexagonais, além de possuir uma alta estabilidade hidrotérmica, área superficial elevada, espessura de paredes e diâmetros de poros maiores quando comparados a outros tipos de materiais mesoporosos (MEYNEN *et al.*, 2009). Devido a isso, a SBA-15 é considerada como uma classe promissora de materiais para a catálise e separação.

No entanto, esta peneira apresenta baixa reatividade devido ao caráter amorfo de suas paredes. Diante disso, estudos tem mostrado que a sílica mesoporosa dopada com alumínio exibe forte acidez de Brønsted e é uma alternativa para a catálise ácida (KOEKKOEK *et al.*, 2012). A peneira molecular mesoporosa SBA-15 tem sido utilizada em diversas aplicações,

pois os poros grandes da SBA-15 combinados com a acidez das paredes contendo alumínio tornam o material um bom catalisador para a síntese de biodiesel (CORMA, 1997).

Os óxidos de cério também têm sido amplamente investigados em catalisadores como promotores estruturais e eletrônicos para melhorar a atividade, seletividade, estabilidade térmica dos catalisadores e favorecer a dispersão do metal sobre os suportes catalíticos. O CeO_2 tem grande importância industrial devido as suas propriedades de oxirredução e a sua elevada mobilidade de oxigênio (DAI, 2007; TROVARELLI *et al.*, 1999).

Os catalisadores de trióxido de molibdênio (MoO_3) estão associados a processos de redução e oxidação, uma vez que o alto estado de oxidação deste tipo de metal pode possibilitar a sua atuação tanto como sítios ácidos de Lewis quanto de Brønsted-Lowry, e tal característica, teoricamente, permite o uso destes na obtenção de biodiesel. A presença destes sítios ácidos em MoO_3 permite inferir que, teoricamente, a adição destes óxidos metálicos à estrutura de um suporte catalítico promoverá a reação de transesterificação e esterificação (SILVA, 2011).

Neste contexto, a realização deste trabalho permitirá avaliar e comparar o desempenho catalítico dos catalisadores heterogêneos $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -SBA-15 e $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2$ -SBA-15 no rendimento dos ésteres metílicos obtidos a partir da reação de transesterificação metílica do óleo de soja para produção de biodiesel, corroborando assim, com estudos no desenvolvimento de fontes alternativas de combustíveis renováveis.

METODOLOGIA

Síntese direta das peneiras moleculares Al_2O_3 -SBA-15 e CeO_2 -SBA-15

A peneira molecular Al_2O_3 -SBA-15 foi sintetizada por meio da adaptação da metodologia descrita por Li *et al.* (2016) e Zhao *et al.* (1998). O gel obtido apresenta a composição molar: 1SiO_2 : $0,017\text{P}_{123}$: $4,96\text{HCl}$: $0,054\text{Al}_2\text{O}_3$: $35,42\text{EtOH}$. Inicialmente, dissolveu-se o copolímero tribloco Pluronic P123 em uma solução aquosa de HCl (1,6M) a uma temperatura de $35\text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação até a completa dissolução. Após obter a mistura homogênea, adicionou-se o tetraetilortosilicato (TEOS) de forma gotejada ao meio reacional. Em outro recipiente, dissolveu-se o nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) em etanol e uma solução de HCl (1,6M), onde manteve-se sob agitação à $35\text{ }^\circ\text{C}$. Misturou-se as duas soluções e levou-se para o rotoevaporador, onde permaneceu por 24 horas à $40\text{ }^\circ\text{C}$. O gel obtido foi

levado para a estufa para o processo de cristalização a uma temperatura de 100 °C durante 48 horas. Após este período, o material foi resfriado até a temperatura ambiente e em seguida foi lavado com água deionizada, para remover o excesso de direcionador. A lavagem foi finalizada quando o filtrado atingiu o pH=7. A secagem do material foi realizada em uma estufa a 60 °C, durante 24 horas. A ativação do precursor catalítico foi realizada por meio de um processo de calcinação sob fluxo de ar sintético, da temperatura ambiente até 550 °C, com taxa de fluxo de 150 mL.min⁻¹ e rampa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹, permanecendo nestas condições por 6 horas.

O precursor catalítico CeO₂-SBA-15 foi obtido a partir do método hidrotérmico proposto por ZHAO *et al.* (1998), com adaptações de COSTA (2015) e DAI *et al.* (2007). O gel obtido apresenta a seguinte composição molar: 1SiO₂: 0,0125CeO₂: 0,017P₁₂₃: 5,7HCl: 173H₂O: 40EtOH. O processo inicia-se com a diluição dos precursores de cério e silício na solução de HCl em agitação contínua a uma temperatura de 35 °C até completa diluição e em outro béquer ocorre concomitantemente a dissolução do copolímero tribloco Pluronic P123 juntamente com o ácido clorídrico e o co-solvente etanol, sendo misturados à água deionizada na mesma condição utilizada para a diluição dos precursores. Após completa homogeneização, as duas soluções são transferidas para um rotoevaporador onde são misturadas, permanecendo sob agitação a temperatura constante de 35 °C por 20 horas, para a formação do gel de síntese. O gel obtido foi levado para a estufa para o processo de cristalização a uma temperatura de 100 °C durante 48 horas, Decorrido o tempo de cristalização, o material obtido foi resfriado a temperatura ambiente e em seguida lavado com água deionizada em um sistema de filtração a vácuo para a remoção do excesso de direcionador orgânico, até que a solução filtrada atinja pH=7. O material foi levado para a estufa e seco a 60 °C, durante 24 horas. A ativação do precursor catalítico foi realizada por meio de um processo de calcinação sob fluxo de ar sintético, da temperatura ambiente até 550 °C, com taxa de fluxo de 150 mL.min⁻¹ e rampa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹, permanecendo nestas condições por 6 horas.

Impregnação do trióxido de molibdênio nas peneiras moleculares Al₂O₃-SBA-15 e CeO₂-SBA-15

A incorporação do sal heptamolibdato de amônio [(NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O] às peneiras moleculares Al₂O₃-SBA-15 e CeO₂-SBA-15 foi realizada através do método de impregnação

por saturação de volume de poro (impregnação via seca). O percentual de MoO_3 adotado para a incorporação foi de 10% em massa para os dois catalisadores. Inicialmente, pesou-se a massa de sal requerida em relação ao percentual de óxido de molibdênio desejado e dissolveu-se em um volume de água deionizada. O volume de água utilizado na diluição do sal foi proporcional ao volume de poros do material mesoporoso. Em seguida, dispersou-se a solução no suporte até atingir a saturação dos poros do mesmo. Após a impregnação, os materiais foram secos em estufa na temperatura de $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas. A ativação dos catalisadores foi realizada por meio de um processo de calcinação sob fluxo de ar sintético, da temperatura ambiente até $550\text{ }^\circ\text{C}$, com taxa de fluxo de $150\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e rampa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, permanecendo nestas condições por 6 horas.

Caracterização dos catalisadores $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SBA-15}$ e $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2\text{-SBA-15}$

Difratometria de Raios-X: Foi realizada a partir do método de pó, utilizado o equipamento SHIMADZU XRD-6000® com radiação $\text{CuK}\alpha$, operando à uma tensão de 40 kV, uma de corrente 30 mA, tempo por passo de 0,60s e varredura de $2\theta = 10^\circ$ à 60° .

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 $1000\text{ }^\circ\text{C}$, a uma taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e uma taxa de fluxo de ar de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Reação de Transesterificação Metílica do Óleo de Soja

Na reação de transesterificação foram utilizadas como variáveis operacionais fixas para ambos os catalisadores o percentual de 3% de catalisador na reação, temperatura de $150\text{ }^\circ\text{C}$, razão óleo/álcool de 1:20 e tempo reacional de 3 horas.

Inicialmente, adicionou-se o catalisador, o metanol e o óleo de soja e deixou-se sob agitação em um reator PAAR modelo 4848. Posteriormente, a mistura foi transferida para funil de decantação, onde permaneceu por 24 horas. Logo após, observou-se a formação de duas fases distintas, a fase menos densa contendo o biodiesel e a outra composta de glicerina, excesso de catalisador e álcool. Separou-se as duas fases, sendo o biodiesel obtido lavado em dois ciclos, primeiramente com uma solução de HCl à 10% e em seguida com água deionizada até atingir $\text{pH}=7$. Por último o material foi deixado em repouso com o agente

dessecante, $MgSO_4$ em excesso por 24 horas. E após esse tempo o material foi centrifugado para separar o biodiesel da água.

DESENVOLVIMENTO

Os materiais de estruturas mesoporosas sempre foram de grande interesse da indústria e da comunidade acadêmica, principalmente para a catálise, por possuírem propriedades desejáveis como tamanho de poros uniformes, ampla área superficial e estruturas que podem ser modificadas de diversas formas (CORMA *et al.*, 1995).

Zhao *et al* (1998) relataram a síntese do material mesoporoso SBA-15, utilizando o copolímero tribloco Pluronic (P_{123}) como agente direcionador estrutural e o tetraetilortossilicato (TEOS) como fonte de sílica.

A peneira molecular mesoporosa SBA-15 é uma classe de silicato mesoporoso que tem características importantes como poros tubulares uniformes e arranjos de canais ordenados de forma hexagonal. Possui uma alta estabilidade hidrotérmica, elevado grau de ordenação estrutural, área superficial elevada, além de espessura de paredes e diâmetros de poros maiores quando comparados a materiais mesoporosos, como a MCM-41 (MEYNEN *et al*, 2009).

A SBA-15 é um material sintetizado na forma silícica e devido a isso o seu uso é limitado para aplicações catalíticas por não apresentar sítios superficiais reativos aos quais podem ser gerados através da incorporação de heteroátomos na estrutura (CORMA *et al*, 1994). Por isso, estudos têm sido realizados com objetivo de obter diferentes formas de introduzir heteroátomos via síntese direta na SBA-15 visando superar a limitação força ácida (ZANATTA *et al*, 2014).

É possível introduzir heteroátomos isomorficamente numa posição de silício. Quando um heteroátomo trivalente (M^{3+}) é incorporado, a exemplo do alumínio na estrutura das peneiras mesoporosas MCM-41/SBA-15, uma densidade de carga negativa é gerada em torno do mesmo, o que faz necessário ter um cátion de compensação extra-estrutural. Ao se utilizar um cátion como contra-íon ocorre a acidez de Brønsted (PEREIRA, 2010).

Trovarelli *et al.* (1999) estudaram formas de dispersar alguns óxidos de metais e metais de terras raras na superfície da estrutura mesoporosa da SBA-15, pois os óxidos de terras raras são amplamente investigados em catalisadores como promotores estruturais e eletrônicos para melhorar a atividade, seletividade e estabilidade térmica dos catalisadores.

Dentre estes óxidos destaca-se o CeO_2 , devido as suas propriedades de oxirredução e a sua elevada mobilidade de oxigênio.

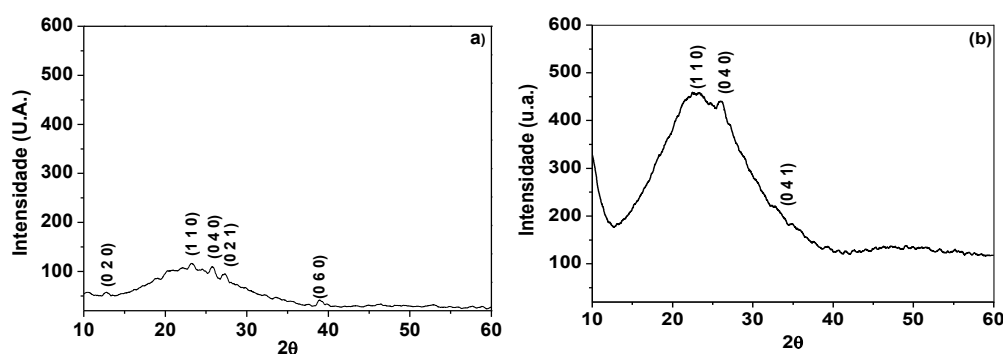
Os catalisadores a base de molibdênio estão associados a processos de redução e oxidação. Os estudos mais recentes têm defendido que o alto estado de oxidação deste tipo de metal possibilita a sua atuação como um ácido de Lewis ou precursor de sítios ácidos de Brönsted -Lowry, dependendo das suas características físico-químicas (BAIL, 2012). Andrade (2017) obteve uma conversão de 100% em ésteres metílicos ao utilizar o catalisador MCM-41 impregnado com 10% em massa de MoO_3 . Os catalisadores foram testados na reação de transesterificação do óleo de soja por rota metílica à 150°C durante 4 horas com uma razão óleo/ álcool de 1:20 e com uma porcentagem mássica de catalisador de 3%.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difratometria de Raios X das peneiras moleculares Al_2O_3 -SBA-15 e CeO_2 -SBA-15 impregnadas com MoO_3

Na Figura 1 estão apresentados os difratograma de raios X das peneiras moleculares Al_2O_3 -SBA-15 e CeO_2 -SBA-15 impregnadas com 10% de MoO_3 em massa.

Figura 1. Difratograma de raios X da impregnação do MoO_3 na peneira a) Al_2O_3 -SBA-15 e b) CeO_2 -SBA-15.



Através dos difratogramas de raios-X da Figura 1 foram identificadas às espécies de óxidos de molibdênio cristalinos formados após o processo de calcinação das amostras impregnadas com o sal precursor $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

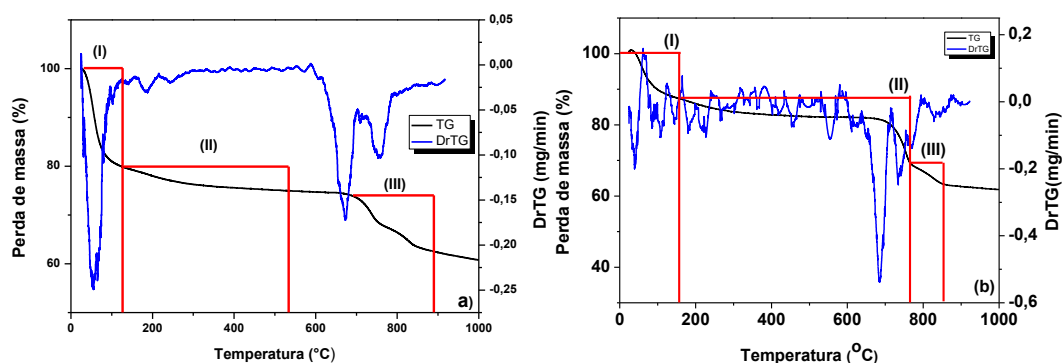
É possível perceber na Figura 1 (a) e (b) que foram identificadas as espécies de óxidos de molibdênio cristalinos nos dois catalisadores. Os referentes picos que indicam as espécies

de trióxido de molibdênio foram identificados de acordo com a biblioteca do International Center for Diffractional Data (JCPDS), com o auxílio da carta cristalográfica N° JCPDS 00-005-0508.

Análise termogravimétrica (TG/DrTG) dos catalisadores MoO₃/Al₂O₃-SBA-15 e MoO₃/CeO₂-SBA-15

A Figura 2 apresenta a curva termogravimétrica do catalisador MoO₃/Al₂O₃-SBA-15 e MoO₃/CeO₂-SBA-15, a partir da qual foi possível determinar a temperatura de decomposição dos sais precursores do alumínio, cério e molibdênio.

Figura 2 - Curva termogravimétrica dos catalisadores: a) MoO₃/Al₂O₃-SBA-15; b) MoO₃/CeO₂-SBA-15



É possível observar através da análise termogravimétrica representada na Figura 2 (a) que ocorrem três eventos de perdas de massa. No primeiro evento (I), na faixa de temperatura entre 28 °C e 124 °C há uma perda de massa de 20,27% que corresponde a dessorção de água fisissorvida e materiais voláteis. O segundo evento (II) ocorre na faixa de temperatura que vai de 124 °C até 533 °C onde há uma perda de massa de 4,83% decorrente da decomposição do sal heptamolibdato de amônio tetrahidratado. O terceiro evento ocorre na faixa de temperatura de 691 °C até 889 °C em que a perda de massa é de 12,22% e corresponde ao processo de fusão do óxido de molibdênio (ALVES, 2018).

Na Figura 2 (b) verificou-se a presença de três eventos de perda de massa ocorrendo em diferentes intervalos de temperatura. Sendo o evento da temperatura de 25 até 155 °C havendo uma perda de 12,4% em massa; onde essa perda é referente a dessorção de água fisissorvida e materiais voláteis. O evento (II) da temperatura de 155 °C até 766,8 °C com perda de 18,44% em massa, decorrente da decomposição do sal heptamolibdato de amônio

tetrahidratado. O evento (III) ocorre entre 766,8 °C e 853,6 °C, com perda de 5,58% em massa, e é atribuída ao processo de fusão do óxido de molibdênio (ALVES *et al.*, 2017).

Cromatografia Gasosa, Densidade e Índice de Acidez

A Tabela 1 apresenta os resultados das conversões, densidade e índice de acidez dos óleos obtidos a partir da reação de transesterificação do óleo de soja.

Tabela 1 - Conversão, densidade e índice de acidez dos óleos obtidos.

Catalisador	Conversão (%)	Densidade (kg.m ⁻³)	Índice de acidez (mg.KOH.g ⁻¹)
MoO ₃ /Al ₂ O ₃ -SBA-15	100	879,0	0,8820
MoO ₃ /CeO ₂ -SBA-15	81,7	883,0	1,20
Óleo de soja	-	920	0,000

Resolução ANP N° 45: Conversão de ésteres (%): >96,5; Densidade(Kg.m⁻³): 850 – 900; Índice de acidez (mg.KOH.g⁻¹): 0,50.

A partir da Tabela 1, é possível observar que apesar das condições operacionais de reação serem iguais para os dois catalisadores, verifica-se que o catalisador MoO₃/Al₂O₃-SBA-15 teve um melhor desempenho catalítico do que o apresentado pelo catalisador MoO₃/CeO₂-SBA-15, visto que a conversão em ésteres metílicos apresentou um aumento de 22,4%. De acordo com as normas estabelecidas pela ANP N° 45 de 25/08/2014 a especificação de densidade para o biodiesel deve estar entre 850 kg.m⁻³ e 950 kg.m⁻³. Sendo assim, os valores de densidade encontram-se dentro dos padrões estabelecidos e corroboram com os resultados obtidos para a conversão de ésteres metílicos. Em relação ao índice de acidez, a Resolução da ANP estabelece que a especificação para o biodiesel deve ser de 0,5 mg KOH.g⁻¹, pelos valores apresentados na Tabela 1, percebe-se que as duas amostras estão acima do permitido. Uma possível causa dos altos valores de índice de acidez pode ser devido a lixiviação do MoO₃ para o meio reacional, pois tal molécula apresenta acidez elevada (ALVES, 2018).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os difratogramas de raios X apresentados confirmam a identificação dos picos característicos referente ao MoO₃ na superfície da estrutura mesoporosa dos catalisadores MoO₃/Al₂O₃-SBA-15 e MoO₃/CeO₂-SBA-15. A análise termogravimétrica indica que a

temperatura de calcinação deve ser de até 550 °C. Os óleos obtidos alcançaram altas concentrações de ésteres metílicos. O catalisador contendo trióxido de alumínio foi o que melhor obteve desempenho catalítico nas condições operacionais adotadas. Os valores de densidade dos ésteres metílicos encontram-se dentro dos padrões estabelecidos pela ANP (2014) e o índice de acidez para as duas reações encontram-se fora das normas da ANP.

REFERÊNCIAS

- ALVES, B. T. S.; ALBUQUERQUE, J. S.; QUEIROZ, R. N.; SOUSA, B. V.; ALVES, J. J. N.; BRITO, A. L. F. **Síntese direta do catalisador CeO₂-SBA-15 para reação de transesterificação do óleo de soja.** In: IX Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2017, Maceió. 9º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2017.
- ALVES, B. T. S. **Síntese direta do catalisador CeO₂-SBA-15 dopado com MoO₃ para aplicação na reação de transesterificação do óleo de soja.** 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande. 2018.
- ANDRADE, M. R. A. **MoO₃ suportado na MCM-41 como catalisador heterogêneo reutilizável na reação de transesterificação.** 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande. 2017.
- BAIL, A. **Utilização de sólidos contendo molibdênio na catálise heterogênea para a obtenção de ésteres metílicos e etílicos a partir da esterificação de ácidos graxos e transesterificação de óleos vegetais.** 2012. 128 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.
- CORMA, A., FORNES, V., NAVARRO, M., PÉREZ-PARIENTE, J. Acidity and stability of MCM-41 crystalline aluminosilicates. **Journal of Catalysis**, v. 148, p. 569 - 574, 1994.
- CORMA, A.; MARTINEZ, A.; MARTINEZ-SORIA, V.; MONTON, J. B. Hydrocracking of vacuum gasoil on the novel mesoporous MCM-41 aluminosilicate catalyst. **Journal of Catalysis**, v.153, p.25-31, 1995.
- CORMA, A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 97, p. 2373, 1997.
- COSTA, F. O. **Otimização das propriedades estruturais da peneira molecular SBA-15 por meio de diferentes rotas de síntese.** 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande. 2015.
- DAI, Q; WANG, X; CHEN, G; ZHENG, Y; LU, G. **Direct synthesis of Cerium (III)-incorporated SBA-15 mesoporous molecular sieves by two-step synthesis method.** *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 100, n. 3, p.268-275, 2007.

DONATO, Alexandre. **Produção do Biodiesel empregando a tecnologia de destilação reativa**. In: MENEZES, R. S. (Organizador). Biodiesel no Brasil: Impulso Tecnológico. Minas Gerais: Lavras, 68p, 2016.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 18, p. 19-23, 2005.

GOYAL, H. B.; SEAL, D.; SAXENA, R. C. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, p. 504-517, 2008.

KOEKOEK, A. J. J.; VEEN, J. A. R. V.; GERTISEN, P. B.; GILTAY, P.; MAGUSIN, P. C.M.M.; HENSEN, E. J. M. Bromaste aceita of Al/SBA-15. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 151, p. 34–43, 2012.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p.1-15. 1999.

LI, M.; LIU, N.; WU, Z.; LI, Y.; LI, S.; XU, W.; LUO, Z.; LIU, Y. A facile and novel route for dual-template method synthesis of mesoporous silica material Al-Ce-SBA-15. **Material Letters**, v.185, p.85-88, 2016.

MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E. F. Verified synthesis of mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 125, p.170-223, 2009.

PEREIRA, F. A. R. **Síntese, caracterização e avaliação catalítica do aluminossilicato Mesoestruturado Al-MCM-41 na Transesterificação de Óleos Vegetais**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 2010.

PINHO, D. M. M.; SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; RANGEL, E. T. Problemas de formação de borras durante a estocagem verificados após a obrigatoriedade do biodiesel e as possíveis causas. **Armazenagem e uso de biodiesel: problemas associados e formas de controle**. Brasília: Centro de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico - CDT, UnB. p. 12- 26, 2016.

RANGANATHAN, S.V.; NARASIMHAN, S. L.; MUTHUKUMAR, K. An overview of enzymatic production of biodiesel. **Bioresource Technology**, v.99, p. 3975-3981, 2008.

SILVA, A. S. **Avaliação de catalisadores de NiO e MoO₃, suportados em MCM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão**. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2011.

TROVARELLI, A.; LEITENBURG, C. de; BOARO, M.; DOLCETTI, G. **The utilization of ceria in industrial catalysis**. Catalysis Today, Elsevier, v.50, p.353-367, 1999.

VIEIRA, S. S. **Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos**. 2011. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais. 2011.

ZANATTA, E. R.; SILVA, L. S.; RAIA, R. Z.; MARCUCCI, S. M. P.; ARROYO, P.A. **Síntese direta da peneira molecular mesoporosa Al-SBA-15**. Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014.

ZHAO, D.; FENG, J.; HOU, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. **Science**, v. 279, p.548 - 552, 1998.