

PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO CATALISADORES HETEROGÊNEOS HÍBRIDOS

Núbia Barbosa de Siqueira¹
André Miranda da Silva²
Vitória de Andrade Freire³
Bianca Viana de Sousa Barbosa⁴

RESUMO

A procura por fontes energéticas limpas e sustentáveis que provoquem menor impacto ambiental, fez com que os biocombustíveis surgissem como uma alternativa ao petróleo. Sua principal rota de produção é a reação de transesterificação na presença de um catalisador homogêneo. Porém, devido a dificuldades em relação à separação de reagentes e produtos e, consequentemente reutilização o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos se destaca devido a sua eliminação de etapas de separação. O objetivo deste trabalho foi identificar as melhores condições reacionais da transesterificação etílica do óleo de soja para a obtenção do biodiesel utilizando o catalisador heterogêneo híbrido MCM-22/MCM-41 suportado com o óxido de molibdênio A zeólita MCM-22 foi sintetizada pelo método hidrotérmico estático e o material híbrido MCM-22/MCM-41 através de semente. A incorporação de diferentes percentuais (10, 15 e 20%) de MoO₃ foi realizada através da impregnação por saturação de poros. As propriedades estruturais e texturais, indicaram a obtenção de uma estrutura micro-mesoporosa. A partir dos difratogramas foi possível perceber a formação do trióxido de molibdênio na peneira molecular híbrida MCM-22/MCM-41. Os catalisadores foram empregados na reação de transesterificação etílica do óleo de soja, utilizando um planejamento fatorial 2²+3PtCt, onde fatores estudados foram tempo reacional, percentual do trióxido de molibdênio a variável resposta foi o percentual de ésteres. Os óleos obtidos foram caracterizados através das técnicas de cromatografia gasosa, densidade e índice de acidez. Verificou-se que a melhor conversão em ésteres etílicos obtida foi de 83%, com 3 horas de reação e 15% de MoO₃ suportado no material micro-mesoporoso.

Palavras-chave: Molibdênio , Biodiesel, Catalisadores heterogêneos.

INTRODUÇÃO

O petróleo é amplamente utilizado na indústria, como matéria prima e como fonte de combustíveis, porém a sua queima libera gases contribuintes para o efeito estufa e para formação de chuvas ácidas. Havendo assim a necessidade de busca por fontes energéticas

¹ Graduanda do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, nubiasiqueira93@gmail.com;

² Doutor, Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, andre.equfcg@gmail.com;

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

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

limpas e sustentáveis que provoquem menor impacto ao meio ambiente, como os biocombustíveis, que são produzidos a partir de fontes renováveis e biodegradáveis. O biodiesel pode substituir de forma parcial ou total o diesel de origem mineral resultando em uma redução de monóxido de carbono e de hidrocarbonetos devido a sua combustão, sendo considerado um produto ecológico devido as suas características biodegradáveis e devido à quase ausência de enxofre e aromáticos (BIODIESELBR, 2006).

O biodiesel é formado por uma mistura de ésteres e ácidos graxos podendo ser produzidos a partir de diferentes processos químicos como o craqueamento térmico, esterificação e transesterificação sendo este último método o mais utilizado no Brasil e no mundo, no qual um óleo de origem animal ou vegetal reage com um álcool na presença de um catalisador homogêneo. Alguns parâmetros podem influenciar a reação de transesterificação tais como o tipo de catalisador, razão molar álcool/óleo, temperatura, agitação e pureza dos reagentes (GARCIA, 2006; PETROBRAS, 2007; RAMOS, 2011).

O metanol geralmente é o álcool mais utilizado para a produção de biodiesel devido ao seu custo menor, alta conversão de triglicerídeos em ésteres, tempo reacional reduzido e separação espontânea de glicerina e ésteres. Porém apresenta algumas desvantagens como alta toxicidade, ser um produto de origem fóssil e por último o Brasil não possui auto suficiência do mesmo. Apesar das desvantagens técnicas do etanol, como maior tempo reacional, dificuldade de separação e maior custo, o uso de etanol torna-se atrativo no contexto econômico e ambiental devido a sua baixa toxicidade, ter origem renovável e devido ser ao Brasil ser o segundo maior produtor mundial do mesmo (COSTA, 2011).

Outro fator importante na reação de transesterificação é o tipo de catalisador utilizado. Os catalisadores homogêneos possuem maior eficiência catalítica, por estarem na mesma fase de reagentes, porém as dificuldades de separação dos produtos limitam sua utilização industrial. Com isso o uso de catalisadores heterogêneos se destaca por não necessitar recuperação possibilitando sua reutilização e a simplificação nas etapas de tratamento dos produtos (BOURNAY *et al.*, 2005; CHEN *et al.*, 2018).

Portanto o desenvolvimento desta pesquisa tem como objetivo identificar as melhores condições reacionais da transesterificação etílica do óleo de soja para a obtenção do biodiesel utilizando o catalisador heterogêneo híbrido MCM-22/MCM-41 suportada com o óxido de molibdênio

METODOLOGIA

Síntese do catalisador heterogêneo MoO₃/MCM-22/MCM-41

A síntese da zeólita MCM-22 foi realizada através do método hidrotérmico estático, seguindo adaptações do método desenvolvido por Marques et al., (2000). O material híbrido foi sintetizado conforme a metodologia adaptada por Xue (2010), seguindo o método de semente, adicionando a zeólita MCM-22 ao gel de síntese da peneira molecular mesoporosa MCM-41. Em seguida secaram-se os suportes a 60 °C durante 24 horas. Após esse tempo, pesou-se a massa do sal requerida em relação ao percentual de óxido de molibdênio desejado (10, 15 e 20% de MoO₃) 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 suporte. Com o auxílio de uma pipeta de Pasteur dispersou-se a solução no suporte até atingir a saturação dos poros do mesmo. A amostra impregnada foi seca a 60 °C durante 24 horas. A ativação foi realizada em uma única etapa sob fluxo de ar da temperatura ambiente até 550 °C, a uma taxa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹, permanecendo nesta temperatura por 5 horas.

Caracterizações dos materiais sintetizados

A análise térmica foi realizada utilizando um Thermogravimetric Analyzer TGA51 Shimadzu. As amostras foram analisadas a uma faixa de temperatura de 30 a 1000 °C a uma taxa de 5 °C·min⁻¹ para o suporte impregnado com sal e fluxo de 100 mL·min⁻¹, sob atmosfera de ar sintético.

Na difratometria de Raios X (DRX) foi utilizado o método de varredura, que consiste na incidência dos raios X sobre uma amostra em forma de pó, compactada sobre um suporte. O aparelho utilizado foi XRD 6000 da marca Shimadzu, com radiação K do cobre, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 e tempo por passo de 1,000 s. A amostra foi varrida na faixa de 2θ de 1,5 a 50°.

Planejamento fatorial b^k

As Tabelas 1 e 2 apresentam um planejamento fatorial 2² com a adição de 3 repetições do ponto central (3PtCt) sendo 2 o número de fatores: tempo reacional e % de MoO₃ no catalisador; os níveis utilizados são 2 (-1 e +1) e o ponto central é codificado como 0 (zero).

Tabela 1. Faixa experimental e níveis das variáveis independentes.

Variáveis	Símbolo	Níveis e fatores
-----------	---------	------------------

		-1	0	+1
Tempo (h)	A	2	3	4
%MoO ₃	B	10	15	20

Tabela 2. Matriz de ensaios do planejamento 2²+3PtCt.

Ensaio	Tempo de reação (h)	%MoO ₃
1	2	10
2	2	20
3	4	10
4	4	20
5	3	15
6	3	15
7	3	15

Análise dos dados foi realizada através da utilização do software estatístico Minitab 17.0[®], a partir do qual foram obtidos a Análise de Variância (ANOVA), o modelo matemático que representa os dados experimentais, os efeitos sobre a variável resposta e o gráfico de curva de nível. Foi adotado um valor de α igual a 0,05 ou 5% de probabilidade de erro ou 95% de probabilidade de confiança. A Tabela 3 apresenta a saída dos resultados obtidos através da ANOVA.

Tabela 3. ANOVA para o planejamento fatorial 2² + 3 PtCt.

Fonte de variação	Graus de liberdade (GL)	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado médio ajustado (QM)	Valor de F	Valor de P
A	GL _A	SQ _A	QM _A	F _A	P _A
B	GL _B	SQ _B	QM _B	F _B	P _B
AxB	GL _{AxB}	SQ _{AxB}	QM _{AxB}	F _{AxB}	P _{AxB}
Curvatura	GL _{Curvatura}	SQ _{Curvatura}	QM _{Curvatura}	F _{Curvatura}	P _{Curvatura}
Erro	GL _{Erro}	SQ _{Erro}	QM _{Erro}	-	-
Total	GL _{Total}	SQ _{Total}	-	-	-
R²	R				

Avaliação catalítica (reação de transesterificação)

Os catalisadores sintetizados foram avaliados na reação de transesterificação etílica do óleo de soja, utilizando a temperatura de 150 °C, percentual de 3 % de catalisador e razão óleo/álcool de 1:20 como condições reacionais fixas.

Inicialmente foram inseridos o catalisador $\text{MoO}_3/\text{MCM-22}/\text{MCM-41}$, o etanol e o óleo de soja no reator, que foi fechado e programado conforme as condições de operação desejadas. Concluída a reação o óleo obtido foi transferido para um funil de decantação, onde permaneceu durante 24 horas, tempo necessário para que aconteça a completa separação entre as fases (óleo, glicerina e catalisador). Posteriormente a glicerina e o catalisador foram removidos por escoamento. A lavagem do biodiesel aconteceu em duas etapas, primeiramente com uma solução de ácido clorídrico a 10% e em seguida com água deionizada até que o pH neutro fosse atingido. A amostra seguiu para secagem, onde permaneceu em contato com o sulfato de magnésio. O óleo transesterificado foi centrifugado e encaminhado para análise.

Caracterizações dos óleos transesterificados

As análises por Cromatografia gasosa foram realizadas em um cromatógrafo gasoso Shimadzu modelo CG 2010 Plus, equipado com injetor split/splitless, detector por ionização em chama (FID), autoinjeter AOC20i e coluna RTX-WAX. A análise qualitativa e quantitativa dos ésteres de ácidos graxos foi utilizando o método por comparação ao padrão interno (heptadecanoato de metila $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ em heptano), e área normalizada pelo programa GC Solution Postrum, sendo os resultados expressos em percentagem de ésteres.

Os dados de densidade foram determinados através do equipamento da marca Anton Paar Density Master DMA 4100 M. O densímetro digital é formado por um tubo de amostra oscilante em forma de U e um sistema para excitação eletrônica, frequência contínua e visor. O resultado de densidade foi feito com precisão de $5 \times 10^{-5} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a temperatura de 20°C .

Para a realização do teste de índice de acidez, pesa-se 2 gramas da amostra de biodiesel, em seguida, em um erlenmeyer adiciona-se 25 ml da solução de éter etílico + álcool etílico, na proporção 2:1. Agita-se a mistura e adiciona-se duas gotas do indicador fenolftaleína. Titula-se a mistura com hidróxido de potássio (KOH) à 0,1M, até a mudança de coloração. A partir do volume de KOH gasto na titulação calcula-se o índice de acidez.

DESENVOLVIMENTO

O biodiesel é obtido industrialmente através da reação de transesterificação homogênea, por apresentarem condições reacionais brandas e uma cinética de reação rápida (ZANETTE, 2010). Oliveira (2010) utilizou os catalisadores homogêneos KOH e H_2SO_4 na

transesterificação do óleo de soja via rota metálica e etílica e estudou o efeito da variação do tipo do catalisador, da porcentagem do catalisador, razão molar óleo/álcool, temperatura e tempo de reação. Peruzzolo *et al.* (2014) empregou o catalisador heterogêneo KOH na reação de transesterificação etílica do óleo de soja, com o objetivo de avaliar os parâmetros de maior impacto na conversão em ésteres utilizando um planejamento fatorial 2^2 com 3 pontos centrais onde as variáveis estudadas foram a influência do tempo de pré-mistura, razão molar óleo/álcool e concentração do catalisador. Celante *et al.* (2018) estudaram o efeito das variáveis de reação temperatura, razão molar de DMC/óleo e concentração de catalisador na reação de transesterificação metálica do óleo de soja catalisada por metóxido de potássio.

Devido à dificuldade de separação dos produtos e conseqüentemente, não poderem ser reutilizados o uso de catalisadores homogêneos vem sendo limitado e a aplicação da catalise heterogênea tem sido estudada como alternativa para tornar o processo mais limpo, com maior viabilidade econômica e ambiental e melhor eficiência (COSTA, 2011). Sankaranarayanan *et al.* (2011) sintetizaram catalisadores heterogêneos do tipo $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, com diferentes percentuais de MoO_3 (8, 12 e 16 % em peso), os mesmos foram calcinados com as temperaturas de 800, 950 e 1100 K e aplicados na reação de transesterificação metálica do óleo de girassol. Foram avaliados a influência das variáveis % de MoO_3 , temperatura reacional e razão molar metanol/óleo. Tavares *et al.* (2013) realizaram um estudo comparativo entre a reação de transesterificação do óleo de soja, pelas rotas etílica e metálica na presença do catalisador heterogêneo óxido de magnésio dopado com hidróxido de potássio, utilizando um planejamento fatorial 2^2 com 3 pontos centrais, onde as variáveis independentes foram temperatura de reação e massa de catalisador (m/m).

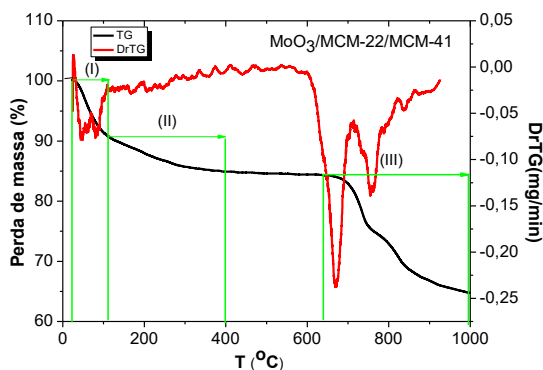
Gondim *et al.* (2017) sintetizaram o catalisador heterogêneo ($\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$) o qual foi empregado na reação de transesterificação etílica do óleo de algodão e foi avaliada a influencia do tempo reacional na conversão em ésteres etílicos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterizações dos materiais sintetizados

A Figura 1 apresenta o termograma referente ao óxido de molibdênio incorporado no material micro-mesoporoso.

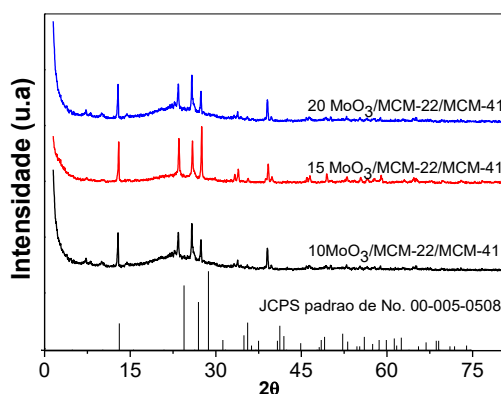
Figura 1. Termograma para o óxido de molibdênio incorporado no material micro-mesoporoso



Através da análise do termograma, Figura 1, verificou-se a presença de 3 eventos de perdas de massa: o primeiro (I) de 25 a 111 °C com perda de massa de 9%, associada a dessorção de água fisissorvida, o segundo (II) de 111 a 396 °C com perda de 6%, referente a decomposição do sal de molibdato de amônio tetra hidratado e formação do MoO_3 , e o terceiro (III) entre 637 e 1000 °C, com perda de 19%, relacionada ao processo de fusão do trióxido de molibdênio.

A Figura 2 apresenta os difratogramas do óxido de molibdênio suportado nos materiais micro-mesoporos, com diferentes porcentagens do óxido de molibdênio.

Figura 2. Difratogramas do óxido de molibdênio suportado no material micro-mesoporoso para (a) 10 MoO_3 (b) 15 MoO_3 e (c) 20 $\text{MoO}_3/\text{MCM-22/MCM-41}$.



Através dos difratogramas, Figura 2, foi detectado o trióxido de molibdênio cristalino formado após o processo de calcinação do material micro-mesoporoso impregnado com o sal precursor. Com auxílio da carta cristalográfica JCPDS padrão de No. 00-005-0508, os picos referentes ao trióxido do molibdênio foram identificados nos catalisadores 10 $\text{MoO}_3/\text{MCM-}$

22/MCM-41, 15 MoO₃/MCM-22/MCM-41 e 20 MoO₃/MCM-22/MCM-41 em $2\theta = 12,86 - 46,42^\circ$, $2\theta = 12,98 - 64,78^\circ$ e $2\theta = 12,86 - 64,52^\circ$, respectivamente.

Caracterização dos ésteres etílicos

Os resultados das análises de cromatografia gasosa, densidade e acidez e os parâmetros estabelecidos pela ANP N° 51 DE 25/11/2015 são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados das análises de cromatografia gasosa, densidade e acidez e os valores dos parâmetros estabelecidos pela ANP N° 51 DE 25/11/2015.

Catalisador	Tempo (h)	Conversão (%)	Densidade (Kg/m ³)	Índice de acidez (mgKOH/g)
10 MoO ₃ /MCM-22/MCM-41	2	56,5	893,6	0,8826
20 MoO ₃ /MCM-22/MCM-41	2	52,8	890,7	0,6895
10 MoO ₃ /MCM-22/MCM-41	4	57,2	889,7	0,9199
20 MoO ₃ /MCM-22/MCM-41	4	59,6	879,3	0,6909
15 MoO ₃ /MCM-22/MCM-41	3	76,4	892,5	1,0420
15 MoO ₃ /MCM-22/MCM-41	3	74,0	891,5	1,0490
15 MoO ₃ /MCM-22/MCM-41	3	83,0	890,0	1,0300

Resolução ANP N° 51: Conversão de ésteres (%): >96,5; Densidade (Kg·m⁻³): 850 – 900; Índice de acidez (mgKOH/g): 0,50.

Com base na Tabela 4, é possível observar que a maior conversão foi obtida com o tempo reacional de 3 horas e com o catalisador 15 MoO₃/MCM-22/MCM-41. Verifica-se que o catalisador com maior percentual de molibdênio apresenta pequena variação de conversão de ésteres. Este fato pode ser atribuído a saturação de sítios ativos devido o trióxido de molibdênio ter migrado para pequenas cavidades onde as moléculas de triglicerídeos não são acessíveis. Este fato corrobora para o índice de acidez. Nenhuma das reações obteve o percentual mínimo de ésteres conforme as especificações da ANP. Tal fato pode ter acontecido devido a grande capacidade de hidratação do álcool etílico o que diminui o rendimento do biodiesel ademais à cadeia carbônica do álcool utilizado ocasiona um maior impedimento espacial do álcool com o triglicerídeo, desfavorecendo o ataque nucleófilico á cadeia carbônica, portanto devido à reatividade relativa do etanol, há necessidade de altas temperaturas e altos tempos para esse tipo de reação (SUAREZ, 2008; VIOMAR, 2013). Porém, a densidade atingiu a especificação da resolução.

Análise Estatística dos dados

A Tabela 5 os resultados obtidos com auxílio do software Minitab 17.0®, referentes a ANOVA, com nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$), onde foi considerado que A = Tempo e B = % de MoO₃.

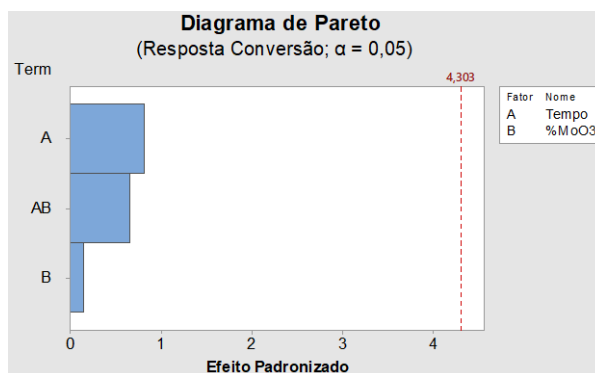
Tabela 51. ANOVA para planejamento fatorial 2² + 3 PtCt.

Fonte de variação	Graus de liberdade (GL)	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado médio ajustado (QM)	Valor de F	Valor de P	Significância
A	1	14,063	14,063	0,65	0,505	Não significativo
B	1	0,423	0,423	0,02	0,902	Não significativo
AxB	1	9,302	9,302	0,43	0,580	Não significativo
Curvatura	1	775,930	775,930	35,72	0,027	Significativo
Erro	2	43,440	21,720	-	-	-
Total	6	843,157	-	-	-	-
R² = 94,85		R = 0,9739		F_{Tabelado} = 18,51		

A partir da Tabela 5 referente à ANOVA, verificou-se que o fator A e B, bem como a interação A x B apresentaram um valor de P maior que 0,05, portanto não foram significativos a um nível de significância $\alpha = 0,05$ ou não influenciaram na variável resposta. Com relação ao teste de curvatura, observou-se que o valor de P é menor que 0,05, conseqüentemente houve curvatura na região avaliada e o modelo adotado é quadrático.

Com relação ao valor de R² é igual a 94,85%, esse valor representa a variação explicável pelo modelo. Ademais, o coeficiente de correlação (R) encontrado foi de 0,9739, o que indica que a correlação entre os dados é forte. O Gráfico 1 apresenta o Diagrama de Pareto, o qual exibe a significância dos fatores em relação a probabilidade normal dos efeitos.

Gráfico 1. Diagrama de Pareto - nível de significância $\alpha = 0,05$.



A partir do Diagrama de Pareto é possível comprovar que os fatores A, B e a interação A x B não foram significativos na variável resposta, fato que havia sido comprovado através do valor de p. No Gráfico 1, observou-se que a variável A correspondente ao tempo reacional tem maior influência sobre os resultados de conversão em ésteres etílicos. Assim, o modelo com os coeficientes reais é representado pela Equação 7:

$$\text{Conversão} = 65,6 + 21,28CtPt \quad (1)$$

Para se determinar os termos quadraticos do modelo, faz se necessario ampliar o planejamento fatorial por meio da adição de pontos axiais. Assim sendo, como foram analisados dois fatores, tempo reacional e percentual de metal no catalisador, é necessario realizar mais 4 ensaios, obtendo-se um planejamento rotacional ou estrela.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por meio dos difratogramas foi possível comprovar a formação do trióxido de molibdênio suportado na estrutura híbrida do tipo MCM-22/MCM-41. Através da cromatografia gasosa, verificou-se que com 15 % de MoO₃ e tempo reacional de 3 horas, obteve-se um maior percentual de conversão de triglicerídeos em ésteres etílicos, 83 % de conversão. Verificou-se que as densidades dos óleos obtidos encontram-se dentro das especificações estabelecidas da ANP (2015), enquanto que os índices de acidez dos ésteres etílicos encontram-se fora destas especificações. De acordo com a análise estatística nenhum dos fatores estudados influenciou significativamente a variável resposta e a partir da curvatura da região analisada, o modelo sugerido é quadrático.

AGRADECIMENTOS

Os autores do trabalho agradecem a CAPES / LACCBIO / UAEQ / UFCG.

REFERÊNCIAS

BOURNAY, L.; CASANAVE, D.; DELFORT, B. ; HILLION, G.; CHODORGE, J.A. New heterogeneous process for biodiesel production :A way to improve the quality and value of crude glycerin produced by biodiesel plants. **Catalysis Today**, vol. 106, p.190-192, 2005.

CELANTE, D.; SCHENKEL, J. V. D.; CASTILHOS, F. Biodiesel production from soybean oil and dimethyl carbonate catalyzed by potassium methoxide. **Fuel**, v. 212, p. 101-107, 2018.
CHEN, F.; JIANG, X.; ZHANG, L.; LANG, R.; QIAO, B. Single-atom catalysis: Bridging the homo- and heterogeneous catalysis. **Chinese Journal Of Catalysis**, vol. 39, n. 5, p.893-898, 2018.

Costa, Patrícia Pinto Kalil Gonçalves. **Catalisadores químicos utilizados na síntese de biodiesel**. Brasília: Embrapa Agroenergia, 2011.

GARCIA, Camila Martins. **Transesterificação de óleos vegetais**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

GONDIM, A. D.; SANTOS, M. F. V.; OLIVEIRA, T. P.; PEIXOTO, C. G. D.; BATISTA, A. C. M., FERNANDES V. J.JR. Produção de biodiesel por transesterificação utilizando catalisador heterogêneo (KOH/Al₂O₃). **Holos**, v. 1, p.241-254, 2017.

MARQUES, Ana Lúcia. Santos. **Preparação de MCM-22 em sistemas estático e agitado**. 2000. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

OLIVEIRA, Erica Vanessa Albuquerque de. **Síntese de biodiesel a partir da transesterificação do óleo de soja por catalises homogênea e heterogênea**. 2010. **Dissertação (Mestrado em Química)**- Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

O Que é Biodiesel ?. **Biodieselbr**. 2006. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/biodiesel/definicao/o-que-e-biodiesel>>. Acesso em 28 outubro 2019.

PERUZZOLO, T. M.; WIGGERS, V. R. ; MEIER, H. F.; SIMIONATTO, E. L.; SCHARF, D. R.; ENDER, L. **Produção de biodiesel por transesterificação homogênea via coluna de destilação reativa**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 20,2014,Florianopolis. Anais[...]. Florianópolis, 2014. p.1-7.

PETROBRAS. Biocombustíveis: 50 perguntas e respostas sobre este novo mercado. Disponível em:<[http://livroaberto.ibict.br/bitstream/1/594/1/Biocombust%C3%ADveis% 20 50 %20perguntas%20e%20respostas%20sobre%20este%20novo%20mercado.pdf](http://livroaberto.ibict.br/bitstream/1/594/1/Biocombust%C3%ADveis%2050%20perguntas%20e%20respostas%20sobre%20este%20novo%20mercado.pdf)>. Acesso em :22/02/2019.

RAMOS, L. P.;Silva, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v.3, p. 385-405, 2011.

SANKARANARAYANAN, T. M.; PANDURANGAN, A.; BANU, M.; SIVASANKER, S. Transesterification of sunflower oil over MoO₃ supported on alumina. **Applied Catalysis A: General**, v. 409-410, p. 239-247, 2011.

SUAREZ, Paulo. Metanol ou Etanol: algumas considerações. **Biodieselbr**. 2008. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/noticias/colunistas/suarez/metanol-ou-etanol-consideracoes-20-02-08>>. Acesso em 25 maio 2019.

VIOMAR, Aline. **Estudo das variáveis da produção de biodiesel**. 2013. Dissertação (Mestre em Bioenergia) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2013.

XUE, B.; XU, J.; XU, C.; WU, R.; LI, Y.; ZHANG, K. A novel shape-selective HMCM-22/MCM-41 composite catalyst: Synthesis, characterization and catalytic performance. **Catalysis Communications**, v. 12, p. 95-99, 2010.

ZANETTE, A. F. **Estudo da transesterificação do óleo de pinhão manso empregando catalisadores heterogêneos**. 2010. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2010.