



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

**Síntese de Catalisadores Bifuncionais para a  
Produção de Biodiesel**

**Autor: Maria Aparecida Vieira Carvalho  
Orientadora: Patrícia Regina Sobral Braga  
Coorientadora: Andréia Alves Costa**

**Brasília, DF  
2016**



**Maria Aparecida Vieira Carvalho**

**Síntese de Catalisadores Bifuncionais para a Produção de Biodiesel.**

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

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

Coorientador: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Andréia Alves Costa

**Brasília, DF  
2016**

**CIP – Catalogação Internacional da Publicação\***

Carvalho, Maria Aparecida Vieira.

Síntese de Catalisadores Bifuncionais para a Produção de Biodiesel / Maria Aparecida Vieira Carvalho. Brasília: UnB, 2016. 103 p. : il. ; 29,5 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília  
Faculdade do Gama, Brasília, 2016. Orientação: Patrícia Regina Sobral Braga.

1. Catalisadores. 2. Bifuncionais. 3. Biodiesel I. Braga, Patrícia Regia Sobral. II. Síntese de Catalisadores Bifuncionais para a Produção de Biodiesel.

CDU Classificação



## **Síntese de Catalisadores Bifuncionais para a Produção de Biodiesel.**

**Maria Aparecida Vieira Carvalho**

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia da Faculdade UnB Gama - FGA, da Universidade de Brasília, em 30 de novembro de 2016, apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

---

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

---

**Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Andreia Alves Costa, UnB/FGA**  
Coorientadora

---

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Roseany de V. V. Lopes, UnB/FGA**  
Membro Convidado

---

**Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Julio Lemos de Macedo, IQ/UnB**  
Membro Convidado

Brasília, DF  
2016

Esse trabalho é dedicado à minha mãe, Izabel, por sempre estar ao meu lado em todas as situações da vida.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado saúde e sabedoria, me possibilitado chegar até aqui.

Agradeço também a toda a minha família, pois sem eles não seria quem sou. Agradeço em especial à minha mãe Izabel, minha avó Maria, meu pai Paulo, e minhas irmãs Mariane e Ana Luisa por todo o carinho e apoio de sempre, vocês são meu porto seguro, as pessoas mais importantes do mundo pra mim.

Agradeço aos professores da FGA, em especial à professora Andreia Alves, minha orientadora desde meu ingresso na faculdade, e a professora Patrícia Braga por todo o ensinamento e paciência comigo em todos esses anos de pesquisa, muito obrigada por toda a confiança depositada em mim.

Agradeço a toda a equipe LabCat que sempre me deu suporte para o desenvolvimento de minhas pesquisas.

Por fim, agradeço a todos os meus amigos, em especial a Jéssica, Bárbara, Renatinha, Tyninho, Guga, Gabi, Igor e Marcella por me aguentar e ajudar sempre que precisei.

“Aqueles que se sentem satisfeitos sentam-se e nada fazem. Os insatisfeitos são os únicos benfeitores do mundo.” (*Walter S. Landor*).

## RESUMO

A crescente preocupação com o meio ambiente vem impulsionando a pesquisa e o desenvolvimento de novas fontes de energia. A grande dependência de combustíveis de origem fóssil levou, nas últimas décadas, a uma grande redução nas reservas mundiais de petróleo. Tendo em vista os aspectos econômicos e ambientais a busca para um substituto para o diesel derivado de petróleo é de extrema importância já que este é um dos principais combustíveis fósseis utilizados em veículos automotores em todo o mundo. Nesse contexto surge o biodiesel, combustível derivado de biomassa, renovável, biodegradável e com reduzidas taxas de emissão de poluentes. A principal matéria-prima para a produção de biodiesel no Brasil é o óleo de soja refinado, porém, o desenvolvimento de novos catalisadores que possibilitem o uso de matérias-primas de menor qualidade e valor agregado vem ganhando destaque no cenário atual. O óleo residual, atualmente utilizado na produção de sabão e outros produtos de menor valor agregado, é uma matéria-prima promissora tanto no aspecto econômico quanto no aspecto ambiental. Diante disso, o objetivo desse trabalho foi estudar a aplicação de catalisadores bifuncionais contendo zircônia e CaO ou MgO suportados na zeólita HUSY, em diferentes proporções (10% e 15%), na reação de transesterificação do óleo residual com etanol para a produção de biodiesel. As reações foram realizadas com uma razão molar de 1:24 (óleo:álcool) à 200 °C durante 4 h. O maior valor de conversão encontrado para o éster etílico, 17,58%, foi para o catalisador 15%Zr-Mg/HUSY.

**Palavras-chave:** biodiesel, catalisadores bifuncionais, zeólita HUSY, óleo residual



## ABSTRACT

The crescent concern with environment is increasing the research and the development of new technologies of energy sources. The great reliance on fossil fuels has led to the reduction of petroleum reserves worldwide in the recent decades. Considering economic and environmental aspects, the search for a substitute of diesel is extremely important since this one of the most important fossil fuel used in the vehicles around the world. In this context biodiesel emerged as a fuel derived from biomass, renewable, biodegradable and with lower emission rates of pollution. The main feedstock for biodiesel production in Brazil is the refined soybean oil, however, the development of new catalysts to enable the use of feedstocks with lower quality and aggregate value has been gaining increasing prestige in recent scenario. The waste cooking oil that is used to produce soap and other products with lower value is a promising material to produce biodiesel both on environmental and economical aspects. Therefore, the goal of this work was to study the application of bifunctional containing zirconium and CaO or MgO catalysts supported in the HUSY zeolite, in different proportions, in the transesterification reaction of the waste oil with ethanol for the production of biodiesel. Reactions were performed with a molar ratio of 1:24 (oil:alcohol) at 200 °C for 4 h. The highest conversion value for ethyl esters found, 17.58%, was for the 15%Zr-Mg/HUSY catalyst.

**Keywords:** biodiesel, bifunctional catalysts, HUSY zeolite, waste oil

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reação de Transesterificação .....	05
Figura 2. Evolução da produção de biodiesel B100 no Brasil 2005-1014.....	06
Figura 3. Estrutura da Zeólita Y .....	09
Figura 4. Matérias-primas utilizadas para a produção de Biodiesel no Brasil .....	11
Figura 5. Reator Multireactor System 5000.....	15
Figura 6. DRX da zeólita HUSY após a calcinação.....	17
Figura 7. DRX das zeólitas modificadas: 10%Zr-Ca/USY e 15% Zr-Ca/USY.....	18
Figura 8 DRX das zeólitas modificadas: 10%Zr-Mg/USY e 15% Zr-Mg/USY .....	18
Figura 9. Espectros de IV das zeólitas modificadas: 10%Zr-Ca/USY e 15% Zr-Ca/USY...	19
Figura 10. Espectros de IV das zeólitas modificadas: 10%Zr-Mg/USY e 15% Zr-Mg/USY..	19

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1. Percentual das matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel por região no mês de março de 2016.....	12
Tabela 2. Índice de acidez do óleo residual.....	20
Tabela 3. Resultados das reações de transesterificação do óleo residual.....	20

## LISTA DE ABREVIATURAS

Al – Alumínio

ANP – Agência Nacional do Petróleo

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

CaO – Óxido de Cálcio

DRX – Difração de Raio X

FCC – *Fluid Catalytic Cracking*

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformação de Fourier

IA – Índice de Acidez

IZA - *International Zeolite Association*

KBr – Brometo de Potássio

MgO – Óxido de Magnésio

PNPB – Política Nacional de Produção e Uso do Biodiesel

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

SrO – Óxido de Estrôncio

USY – *Ultra Stable – Y Zeolite*

WCO - *Waste Cooking Oil*

## SUMÁRIO

<b>Resumo.....</b>	<b>viii</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>ix</b>
<b>Lista de Figuras.....</b>	<b>x</b>
<b>Lista de Tabelas.....</b>	<b>xi</b>
<b>Lista de Abreviaturas.....</b>	<b>xii</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVO .....</b>	<b>3</b>
2.1 GERAL .....	3
2.2 ESPECÍFICOS .....	3
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>4</b>
3.1 BIODIESEL .....	4
3.2 PRODUÇÃO DO BIODIESEL .....	5
3.3 CATALISADORES .....	7
3.3.1 CATÁLISE HETEROGÊNEA.....	7
3.3.2 ZEÓLITA USY .....	8
3.3.3 CATALISADORES BIFUNCIONAIS .....	9
3.4 BIODIESEL DE ÓLEO DE SOJA REFINADO E DE ÓLEO RESIDUAL.....	10
3.5 CENÁRIO DO BIODIESEL NO BRASIL.....	11
<b>4 PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>13</b>
4.1 MATERIAIS .....	13
4.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	13
4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	13
4.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX).....	13
4.3.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (IV) .....	14
4.3.3 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (RMN DE <sup>1</sup> H) .....	14
4.3.4 ÍNDICE DE ACIDEZ DO ÓLEO RESIDUAL .....	14
4.4 REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO .....	15
4.5 ENSAIOS CATALÍTICOS - ANÁLISES DOS PRODUTOS DA REAÇÃO .....	16

<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>17</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS .....	17
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO .....	20
5.3 REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO .....	20
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>23</b>
<b>7 PERSPECTIVAS FUTURAS .....</b>	<b>24</b>
<b>8 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....</b>	<b>25</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A dependência na importação de petróleo bruto e seus derivados, oriunda do grande consumo dessa fonte de energia em todo mundo, se mostra como um problema econômico para diversos países [1].

Além do aspecto econômico, atualmente existe uma grande preocupação com a redução dos níveis de poluentes emitidos por automóveis. Essa redução pode ocorrer de duas formas: pelo uso de catalisadores automotivos ou pela melhoria na qualidade do combustível utilizado [2].

Tendo em vista os aspectos econômicos e ambientais, a busca por um substituto para o diesel derivado de petróleo que possua as mesmas características técnicas e possa ser utilizado sem danos em motores do ciclo diesel é algo que a ciência busca há décadas [1]. É importante também que esse combustível alternativo seja obtido através de uma matéria-prima abundante e renovável, propiciando uma oferta estável e, conseqüentemente, garantindo o abastecimento do mercado [1]. Nesse sentido, o biodiesel vem ganhando destaque no cenário mundial, pois surge como uma alternativa de diminuição da dependência de petróleo e como um novo mercado para oleaginosas [3].

A produção de biodiesel enfrenta alguns problemas, e dentre eles, pode-se citar dois: a busca por matéria-prima mais eficiente, que proporcione uma maior produtividade com um menor custo de produção, e também melhorias no processo produtivo desse biocombustível [4].

O desenvolvimento de novos catalisadores que possam ser utilizados no processo de transesterificação e, posteriormente, reaproveitados, a fim de diminuir a poluição ambiental causada pelo descarte do mesmo, é de extrema importância no critério de melhoria do processo [4]. Além disso, o uso de matérias-primas com menor valor agregado para produção do biocombustível é de extrema importância para que esse novo combustível seja economicamente viável [5].

A utilização do óleo residual de fritura ou *waste cooking oil* (WCO) na reação de transesterificação se mostra interessante tanto no aspecto econômico quanto no aspecto ambiental, com a reciclagem de um resíduo que ainda possui, em parte, um descarte inadequado [5].

Diversos programas de coleta e incentivo ao uso de óleos residuais para produção de biodiesel já estão implementados no país [6]. O Programa BIOGAMA é

um programa criado no campus da UnB Gama que visa levar conscientização ambiental às pessoas com relação ao descarte incorreto do óleo residual de fritura. Além da importância social, esse programa também tem como objetivo realizar o tratamento do material coletado, transformando o óleo residual em produtos de maior valor agregado, tais como sabão, vela e biodiesel. O óleo residual utilizado para os testes catalíticos realizados nesse trabalho foi fornecido pelo Programa BIOGAMA.



## **2. OBJETIVO**

### **2.1. Objetivo Geral**

O objetivo deste trabalho foi sintetizar catalisadores bifuncionais para serem aplicados na reação de transesterificação do óleo residual para obtenção de biodiesel.

### **2.2. Objetivos Específicos**

- síntese de catalisadores contendo a zeólita HUSY e óxidos metálicos: 10% Zr-Mg/HUSY, 15% Zr-Mg/HUSY, 10% Zr-Ca/HUSY e 15%Zr-Ca/HUSY;
- realização da caracterização dos catalisadores sintetizados, utilizando os métodos de DRX e IV;
- realização da reação de transesterificação do óleo residual utilizando os catalisadores bifuncionais sintetizados;
- verificação da atividade dos catalisadores sintetizados utilizando o método de RMN de  $^1\text{H}$ ;
- análise dos resultados obtidos nas reações, avaliando características e propriedades dos novos materiais.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Durante as últimas décadas, o consumo mundial de combustíveis fósseis tem aumentado constantemente e em uma proporção maior do que o ritmo de produção; isso se deve principalmente ao crescimento econômico mundial. Estima-se que até 2030 a demanda por energia cresça cerca de 60% em todo o mundo [5,7].

Tendo em vista que o petróleo é uma fonte de energia finita, não renovável e que está se tornando, rapidamente, mais escasso e mais caro, a busca por fontes alternativas de energia tem se mostrado de grande importância, bem como o investimento em pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias empregadas na substituição gradual dos combustíveis fósseis [5,7].

Apesar da matriz energética mundial ser composta principalmente por combustíveis de fontes fósseis como petróleo, carvão e gás natural, sendo estas responsáveis por cerca de 80% do consumo mundial de energia, as fontes de energia renovável assumiram, nos últimos anos, um papel crescente na constituição dessa matriz [5]. A matriz energética brasileira segue essa tendência, sendo cerca de 45% composta por fontes renováveis como hidrelétrica e biomassa [4].

Nesse cenário o biodiesel assumiu um papel importante para o Brasil, não só no aspecto econômico, reduzindo a dependência em relação ao petróleo, mas também fortalecendo o agronegócio e criando um novo mercado para óleos e gorduras vegetais e animais [5].

#### 3.1. Biodiesel

Biodiesel é definido como um combustível constituído de ésteres de monoalquila de ácidos graxos de cadeias longas derivados de óleos e gorduras vegetais ou animais, que satisfaçam os requerimentos da norma ASTM D 6751. É caracterizado como combustível biodegradável, renovável e ambientalmente correto, possuindo características físico-químicas muito semelhantes às do óleo diesel proveniente do petróleo [1,3,7,8].

Por possuir características semelhantes ao diesel de petróleo, o biodiesel pode ser utilizado puro ou misturado ao diesel nos motores de ignição a compressão sem a necessidade de nenhuma alteração [7].

Frente ao diesel de petróleo, o biodiesel apresenta diversas vantagens como: ser derivado de fontes renováveis; atóxico; biodegradável; apresentar alto ponto de fulgor; baixa emissão de poluentes; excelente lubrificidade; baixa viscosidade;

ausência de compostos aromáticos; gases de combustão não apresentam óxidos de enxofre; estabelecer um ciclo de carbono (já que a planta utilizada para extração do óleo absorve CO<sub>2</sub> que é liberado na combustão do biodiesel); diminuição da dependência de combustíveis fósseis, entre outros [3,5,9].

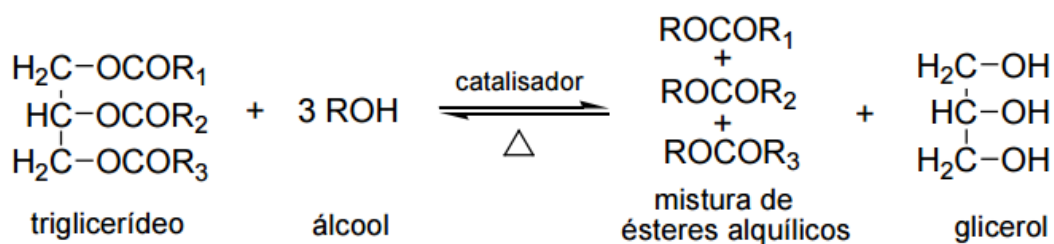
As desvantagens apresentadas por esse biocombustível são: a necessidade de grandes plantações para produção em larga escala; o aumento no custo de grãos e gorduras animais utilizados no processo (soja, carne, ovo e ração animal) e a grande quantidade de glicerina produzida, principal subproduto da reação de transesterificação [5].

O biodiesel pode ser obtido através dos processos de mistura direta, pirólise, microemulsão e transesterificação. O processo de transesterificação é o mais utilizado atualmente na produção de biodiesel, pois proporciona um biocombustível com propriedades muito semelhantes ao diesel de petróleo, além de ser um processo relativamente simples [7].

### 3.2. Produção do Biodiesel

O uso de óleos vegetais como combustíveis para motor não é uma novidade. Em 1900, o alemão Rudolf Diesel apresentou um motor abastecido com óleo de amendoim. Apesar de se mostrarem energeticamente favoráveis, óleos vegetais apresentam problemas quando utilizados diretamente nos motores devido principalmente a sua elevada viscosidade e baixa volatilidade [7].

A reação de transesterificação constitui na substituição da parte alcoólica de um éster por outro álcool, e é um processo bastante utilizado para a redução da viscosidade de óleos vegetais. Nessa reação, mostrada na Figura 1, um triglicerídeo reage com um álcool na presença ou não de um catalisador, tendo como produtos ésteres monoalquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol [7,9].



**Figura 1.** Reação de transesterificação [10].

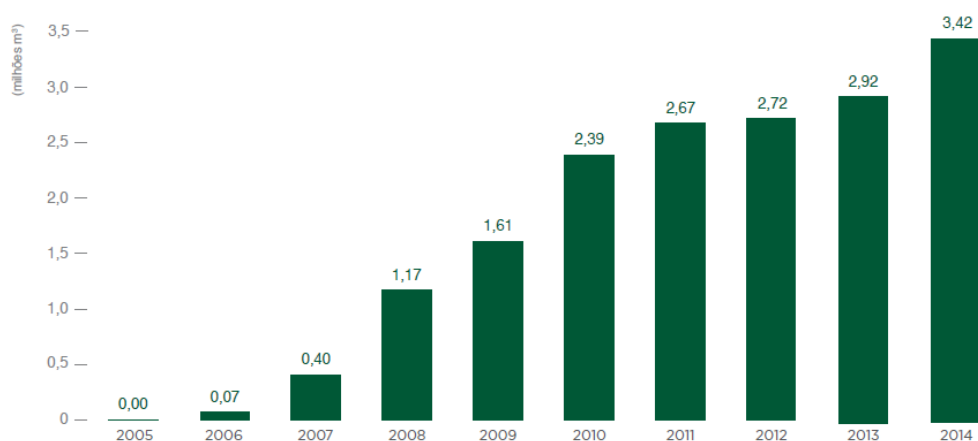
O biodiesel produzido através da reação de transesterificação apresenta propriedades similares ao diesel derivado de petróleo, como número de cetano, viscosidade, massa molecular e densidade, não demandando nenhuma alteração nos motores do ciclo diesel [9].

A síntese do biodiesel na indústria é realizada tradicionalmente por catalisadores homogêneos básicos, principalmente hidróxidos e alcóxidos de sódio e de potássio. A catálise homogênea básica, apesar de proporcionar bons resultados de conversão apresenta alguns problemas, como a necessidade do uso de matéria-prima refinada e uma maior dificuldade no processo de separação do glicerol e na purificação do biodiesel, necessitando de uma maior quantidade de lavagens do produto, logo, gerando uma maior quantidade de resíduos de lavagem [1,7].

O uso de catalisadores heterogêneos é uma alternativa ao processo de catálise homogênea. Os catalisadores heterogêneos apresentam diversas vantagens frente aos catalisadores homogêneos como (i) obtenção de produtos mais puros, (ii) possibilidade de reutilização do catalisador e (iii) facilidade na separação dos produtos da reação [1].

As principais desvantagens apresentadas pelos catalisadores heterogêneos são: menores taxas de conversão quando comparados aos catalisadores homogêneos e necessidade de condições experimentais mais severas, como altas temperaturas e maiores tempos de reação para atingir os mesmos valores de conversão obtidos em processos homogêneos [11].

A produção de biodiesel, tanto no âmbito nacional como internacional, vem crescendo cada vez mais e no Brasil já foram produzidos mais de 3 milhões de m<sup>3</sup> em 2014 desse biocombustível como pode ser visto na Figura 2.



**Figura 2.** Evolução da produção de biodiesel B100 no Brasil 2005-2014 [12].

O grande aumento notado do ano de 2006 para o ano de 2015 se deve, em grande parte, ao aumento gradual da proporção de biodiesel adicionada ao óleo diesel obrigatório no Brasil. Comparando somente os últimos dois anos, o aumento foi de 17,2% da produção de biodiesel B100 [12].

### 3.3. Catalisadores

#### 3.3.1. Catálise Heterogênea

Catalisadores heterogêneos apresentam, além da possibilidade de recuperação e tratamento do catalisador utilizado na reação de produção do biodiesel, vantagem também por permitirem uma melhor utilização da glicerina, principal coproduto da reação. Isso acontece porque, em geral, os catalisadores heterogêneos, por estarem em uma fase diferente do combustível (líquido), fornecem uma glicerina com uma menor taxa de impurezas que podem afetar sua conversão em produtos de maior valor agregado [4].

Na literatura há dados relevantes sobre a utilização de novos catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel. Materiais como sais metálicos de aminoácidos, misturas de óxidos, zircônia sulfatada, zeólitas e óxidos de metais, como óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO) apresentaram bons resultados de conversão [7,13-16].

Farooq *et al.* [17] apresentaram catalisadores bifuncionais (Mo-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-x, onde x representa a porcentagem de MgO, que variava de 5% a 15%), os quais apresentaram conversões superiores a 90% em reações de 4 h a 100 °C, utilizando metanol e óleo residual de fritura com razão molar de 27:1. Lee *et al.* [18] reportaram catalisadores à base de óxidos metálicos mistos de Zn e Mg (catalisadores com razões de Mg/Zn que variavam de 0,5% a 10%) com atividade catalítica de cerca de 80% em reações de transesterificação com metanol. Já Li *et al.* [19] obtiveram conversão de aproximadamente 98% com catalisadores à base de CaO e SrO (catalisadores de Sr/Ca com porcentagem de aproximadamente 47% de CaO) em reações de transesterificação utilizando metanol e óleo de palma.

Outros trabalhos que se destacaram com o uso de catalisadores contendo óxidos metálicos foram: Dehkordi *et al.* [13] que utilizaram catalisadores heterogêneos de CaO e ZrO<sub>2</sub> na reação de transesterificação do WCO com metanol, obtendo 92,1% de conversão com o catalisador de razão 1:2 (Ca:Zr) em reações de 2 h, à 65 °C, com razão molar de 1:30 (óleo:álcool) e 10% de catalisador em massa.

Teo *et al.* [20] obtiveram 99% de conversão do óleo de palma com metanol utilizando catalisadores de CaO e MgO em reações de 6 h à 60 °C.

Li *et al.* [21] realizaram o craqueamento catalítico do óleo residual (WCO) utilizando a zeólita HUSY obtendo conversão de 64% em reações de 100 min a 430°C. Borges *et al.* [22] realizaram a transesterificação do óleo de soja com etanol utilizando a zeólita HUSY pura e modificada com cério (Ce/HUSY) com razão molar de 1:30 (óleo:álcool) à 200 °C em ciclos reacionais de 24 h, obtendo conversões superiores a 96%. Costa *et al.* [23] utilizaram catalisadores com WO<sub>3</sub> incorporado na HUSY em reações de esterificação do ácido oleico com etanol obtendo cerca de 74% de conversão em reações de 2 h à 200 °C.

### 3.3.2. Zeólita USY

Zeólitas, de um modo geral, podem ser utilizadas como trocadores iônicos, como materiais adsorventes ou como catalisadores, dependendo da aplicação desejada [7,24].

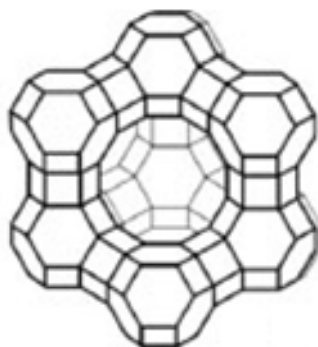
São materiais porosos, naturais ou sintéticos, com estrutura cristalina, e que possuem um esqueleto tridimensional de tetraedros unidos através de átomos de oxigênio comum. São empregadas em diversos ramos na indústria, se destacando no papel de catalisadores sólidos ácidos em várias reações de conversão de hidrocarbonetos [9,24,25].

Com seu intrincado sistema de canais, as zeólitas permitem a adsorção de grandes quantidades de moléculas na sua superfície. Aliando isso com a possibilidade de moldar propriedades que são essenciais para os processos catalíticos, como tipos de sítios ácidos e características hidrofílicas/hidrofóbicas, esses materiais tornam-se um modelo único de catalisador, se apresentando como materiais inovadores [24].

Modificações de zeólitas adicionando características ácidas e/ou básicas em suas estruturas se mostram cada vez mais atrativas para os pesquisadores, uma vez que, através de métodos de preparação (como troca iônica ou impregnação aquosa), esses materiais se tornam muito ativos devido à variação na força, quantidade e distribuição de novos sítios ativos [24].

A zeólita USY é uma forma ultra estabilizada da zeólita Y (Figura 3), ou seja, a zeólita Y após passar por um processo de desaluminização, e se apresenta de grande interesse industrial devido ao aumento da sua atividade catalítica e

estabilidade, sendo o catalisador sólido ácido mais utilizado no mundo, pois é o componente principal do processo de craqueamento fluidizado de petróleo, conhecido como FCC (*fluid catalytic cracking*) [26,27].



**Figura 3.** Estrutura da zeólita Y [28].

A possibilidade de moldar propriedades nesses materiais modificando-os através de processos e transformações, como por exemplo, a impregnação de metais, tornam as zeólitas muito atraentes para uma série de aplicações industriais, principalmente catalíticas, sendo o catalisador ácido, básico, redox ou bifuncional [24].

### 3.3.3. Catalisadores Bifuncionais

Os catalisadores bifuncionais são aqueles que possuem dois tipos de sítios ativos. Podem apresentar uma função ácida e uma hidro-desidrogenante; uma função básica e uma função redox ou podem apresentar também as funções ácido-base. Nesse contexto, as zeólitas podem ser moldadas a fim de atender a um certo tipo de reação, e a reação de transesterificação se enquadra bem nesse modelo [2,29].

Geralmente, catalisadores bifuncionais são constituídos de um metal de transição suportado em suporte ácido, como alumina, zeólitas ou óxidos mistos. Destacam-se quando aplicados em processos industriais de refino de petróleo ou na indústria petroquímica geral e são preferencialmente utilizados em detrimento de catalisadores puramente ácidos devido à relação favorável de eficiência e custo [30]. Catalisadores heterogêneos com sítios ácidos e básicos se mostram como alternativas para superar os problemas encontrados em outros catalisadores. Um

catalisador bifuncional pode atuar tanto como um catalisador ácido quanto como um catalisador básico ao mesmo tempo, podendo assim, realizar reações de esterificação e transesterificação simultaneamente, característica desejada no processo de transesterificação do óleo residual [17,18].

### **3.4. Biodiesel de Óleo de Soja Refinado e de Óleo Residual**

A transesterificação de óleos vegetais é o processo mais comumente utilizado para a produção de biodiesel. No Brasil, o óleo de soja é a principal matéria-prima dessa reação, pois, além de ser produzido em grande escala no território nacional, ainda oferece um biodiesel com características físico-químicas semelhantes ao diesel de petróleo [1].

Os óleos vegetais apresentam em sua composição, principalmente, triglicerídeos, ácidos graxos livres, fosfolípidios e esteróis. Na reação de transesterificação, são os triglicerídeos presentes no óleo que reagem com o álcool para a formação dos ésteres alquílicos (biodiesel) [7].

A composição do óleo vegetal influencia diretamente no processo de produção e na qualidade do biodiesel obtido, porém, o custo da matéria-prima é de extrema importância, já que a maior porcentagem do preço final do produto depende da matéria-prima utilizada. Por essa razão, o uso de óleo residual tem ganhado destaque e atenção dos pesquisadores, já que seu custo é bem inferior ao custo do óleo refinado [1].

Além do aspecto econômico, o biocombustível obtido através da utilização do óleo residual se mostra mais vantajoso ambientalmente, por aproveitar um resíduo que seria descartado [5].

Durante o processo de fritura de alimentos o óleo vegetal sofre alterações em suas características. Nesse processo, ocorre formação de produtos como ácidos graxos livres, triglicerídeos polimerizados e material sólido residual, que podem afetar a reação de transesterificação via catálise homogênea básica. Nesse sentido, a aplicação de catalisadores heterogêneos bifuncionais, capazes de realizar a esterificação dos ácidos graxos livres e a transesterificação do óleo simultaneamente se mostra bastante interessante [17,24].

Atualmente, em alguns estados brasileiros, há iniciativas de produção de biodiesel através de óleos residuais de fritura, tais como Refinaria de Manguinhos



(RJ), Indaiatuba (SP), Volta Redonda (RJ), Pontifícia Universidade Católica (RS), Veranópolis (RS) [31].

### 3.5. Cenário do Biodiesel no Brasil

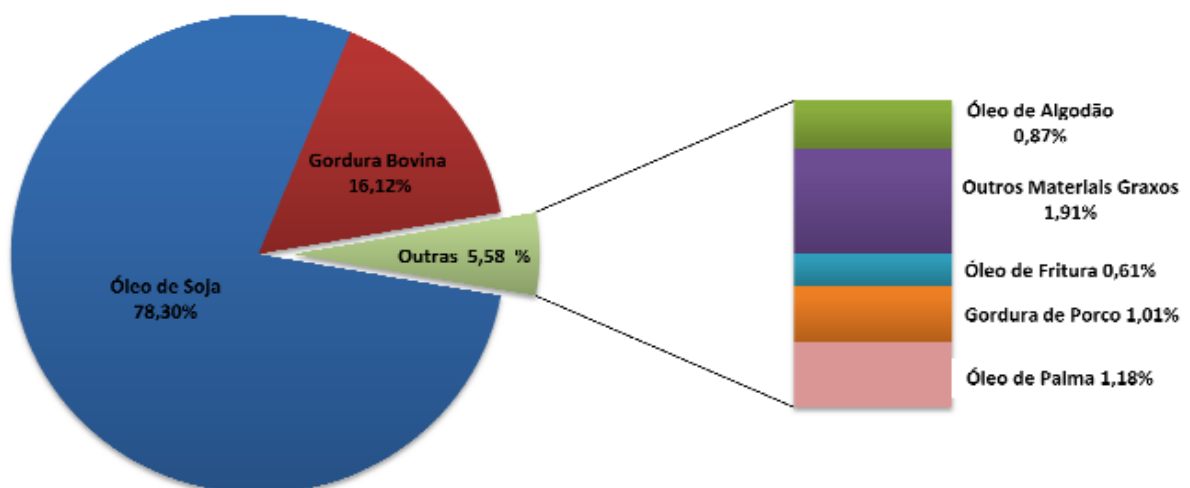
Nas últimas décadas a produção de biodiesel (B100) no Brasil vem crescendo rapidamente. Isso se deve a proporção de biodiesel adicionada ao óleo diesel comercializado para o consumidor final que, em novembro de 2014, passou a ser de 7% de acordo com a Lei nº13.033/2014 [5,12].

Atualmente são 52 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP para operação no país, totalizando 20.310,11 m<sup>3</sup>/dia de capacidade nominal instalada [11].

Em 2014 a produção nacional desse biocombustível foi de 3,42 milhões de m<sup>3</sup>, o que corresponde a 44,3% da capacidade nominal de produção. Dentre todas regiões do país, o centro-oeste se mostra como maior produtor nacional, responsável por cerca de 1,5 milhão de m<sup>3</sup> [12].

A matéria-prima mais utilizada na produção de biodiesel no país é o óleo de soja com cerca de 78% (Figura 4), seguido pela gordura bovina, com cerca de 16%. O óleo de fritura aparece com 0,61% das matérias-primas utilizadas no país [6].

março/ 2016



**Figura 4.** Matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel no Brasil (mês de referência: março de 2016) [6].

O Boletim Mensal do Biodiesel divulgado pela ANP em março de 2016, apresentado na Tabela 1, mostra a produção do biocombustível por matéria-prima e por região do país. Esses dados permitem mapear a produção e as matérias-primas utilizadas em todo o território nacional [6].

**Tabela 1.** Percentual das matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel por região no mês de março de 2016 [6].

Matéria-Prima	Região				
	Norte	Nordeste	Centro-Oeste	Sudeste	Sul
Óleo de Soja	92,12%	71,72%	88,04%	31,29%	74,78%
Gordura Bovina	----	19,12%	7,12%	58,46%	20,48%
Óleo de Algodão	----	1,42%	1,62%	0,59%	----
Outros Materiais Graxos	7,87%	----	1,76%	1,19%	2,02%
Óleo de Fritura Usado	0,01%	0,16%	0,03%	8,22%	0,12%
Gordura de Porco	----	----	0,08%	----	2,59%
Óleo de Palma/Dendê		7,58%	1,34%	0,26%	

Apesar do óleo de fritura ser responsável por uma pequena parcela da produção nacional, ele ganhou destaque na região sudeste, onde foi responsável por 8,22% da produção no mês de março de 2016. Essa porcentagem já se mostra bem maior que a soma da produção utilizando óleo de algodão, óleo de dendê e outros materiais graxos disponíveis no mercado interno [6].

Dessa forma, esses dados revelam a possibilidade do desenvolvimento de novas técnicas que explorem matérias-primas diferenciadas presentes no mercado, mostrando que a crescente demanda de produção de biodiesel no Brasil fomenta também esses desafios tecnológicos.

## **4. PARTE EXPERIMENTAL**

### **4.1. Materiais**

Os materiais utilizados foram: etanol anidro 98% (Vetec); óleo residual (fornecido pelo Programa Biogama); zeólita NH<sub>4</sub>USY (CBV 500, Zeolyst), cloreto de sódio (NaCl) 99,5% (Vetec); água deionizada; cloreto de zirconila octahidratado (ZrOCl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O) (Sigma-Aldrich); cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>) 96% (Vetec); cloreto de magnésio hexahidratado (MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) 99% (Vetec); clorofórmio deuterado (CDCl<sub>3</sub>) 99,9% (Merck); brometo de potássio (KBr) 99,5% (Merck).

### **4.2. Preparação dos Catalisadores**

A zeólita NH<sub>4</sub>USY, em sua forma amoniacal foi previamente calcinada a 550 °C por 8 h para remoção do NH<sub>3</sub>, obtendo a forma protônica pura (HUSY).

Os materiais foram preparados utilizando o método de impregnação aquosa. Inicialmente, soluções contendo os precursores foram preparadas com quantidades pré-determinadas dos metais desejados e adicionadas a zeólita HUSY. As misturas foram vigorosamente agitadas a uma temperatura entre 80 e 100 °C até a evaporação total da água. Os catalisadores sólidos foram sintetizados nas proporções de 10% (5% de óxido de zircônia e 5% CaO ou MgO) e 15% (7,5% de óxido de zircônia e 7,5% CaO ou MgO), sendo posteriormente calcinados a 550 °C, por 8 h em atmosfera ambiente. Após a síntese, os materiais foram caracterizados por técnicas de difração de raios X (DRX) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (IV).

### **4.3. Técnicas de Caracterização**

#### **4.3.1. Difração de Raios X (DRX)**

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro Bruker modelo D8 Focus com radiação Cu-K $\alpha$  de 1,5418 Å (40 kV e 30 mA). A faixa de varredura do ângulo de Bragg variou de 1 a 50° com uma taxa de 1° min<sup>-1</sup>. Com as análises de DRX foi possível analisar a estrutura cristalina dos materiais sintetizados.

#### 4.3.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (IV)

Os espectros de IV foram obtidos em um espectrômetro da Varian (modelo Varian-640) equipado com um detector TA dLaTgS, usando-se pastilhas de KBr 1:100 (amostra:KBr). Os espectros foram adquiridos a  $4\text{ cm}^{-1}$  de resolução após o acúmulo de 128 varreduras. Com as análises de IV foi possível realizar a identificação das bandas características da zeólita pura e se houve a inserção dos óxidos.

#### 4.3.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de $^1\text{H}$ )

As amostras dos produtos obtidos na síntese do biodiesel foram analisadas por RMN de  $^1\text{H}$  em um espectrômetro de 600 MHz da marca Bruker, modelo Magneto Ascend 600. Foram realizadas 16 varreduras com duração de pulso de  $10,4\ \mu\text{s}$  e intervalo de 2 s entre os pulsos. O solvente utilizado foi o clorofórmio deuterado, referenciado ao TMS ( $\delta = 0,0\text{ ppm}$ ).

#### 4.3.4. Índice de Acidez do Óleo Residual

O índice de acidez permite quantificar os ácidos graxos livres provenientes dos triglicerídeos presentes na amostra [3]. O método utilizado para caracterização foi o *AOCS Cd-63 Official Method*, mesmo método aplicado por Aricetti *et al* [32].

Esse método consistiu em submeter o óleo a uma titulação de solução padrão de  $0,1\text{ mol L}^{-1}$  de KOH em álcool isopropílico. Parte da amostra é dissolvida em 125 mL de solvente (1:1 tolueno com álcool isopropílico), e essa mistura foi previamente neutralizada com a solução de KOH utilizando fenolftaleína até o aparecimento de uma coloração rosada.

Posteriormente, 1,0 g de amostra foi adicionada a solução e titulada sob agitação constante até que a coloração rosada persista durante 30 segundos. A Equação 1 fornece o cálculo do índice de acidez.

$$\text{Índice de acidez}(IA) = \frac{((A - B) \times C \times 56,1)}{m} \text{ (mg(KOH) g}^{-1}\text{(amostra)) (Equação 1)}$$

onde:

A: volume da solução titulante da amostra (mL);

B: volume da solução titulante do branco (mL);

C: concentração do titulante ( $\text{mol L}^{-1}$ );

M: massa da amostra (g);

56,1: massa molar do KOH.

#### 4.4. Reações de Transesterificação

As reações de transesterificação foram realizadas com óleo residual proveniente do Programa Biogama e etanol, numa razão molar de 1:24 (óleo:álcool), em reator de batelada da Parr (Multireactor System Series 5000), o qual pode ser visto na Figura 5.



**Figura 5.** Reator Multireactor System Série 5000 Parr.

Imediatamente após saírem da estufa ( $300\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{ h}$ ), os catalisadores receberam a adição do óleo residual e após resfriamento a adição do etanol. O sistema foi fechado e colocado sob agitação magnética a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 4 h. Após reação, a fase líquida foi submetida a um processo de separação, com repetidas lavagens do produto com uma solução de NaCl 5%. Os produtos foram analisados por RMN de  $^1\text{H}$ .

#### 4.5. Ensaios Catalíticos – Análises dos Produtos da Reação

Os sinais obtidos do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  foram analisados pelo software *ACD/SpecManager* versão 10.08 para o cálculo das taxas de conversão das reações. Foram integrados os sinais referentes aos ésteres etílicos (EE) e aos triglicerídeos (TAG). Os valores de conversão foram obtidos através da Equação 2, proposta por Ghesti *et al.* [33].

$$\%C_{EE} = \left[ \frac{4x(I_{TAG+EE} - I_{TAG})}{4x(I_{TAG+EE} - I_{TAG}) + 6x(2xI_{TAG})} \right] \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

onde:

$I_{TAG}$ : Integração de hidrogênios metilênicos do glicerol entre 4,25-4,35 ppm;

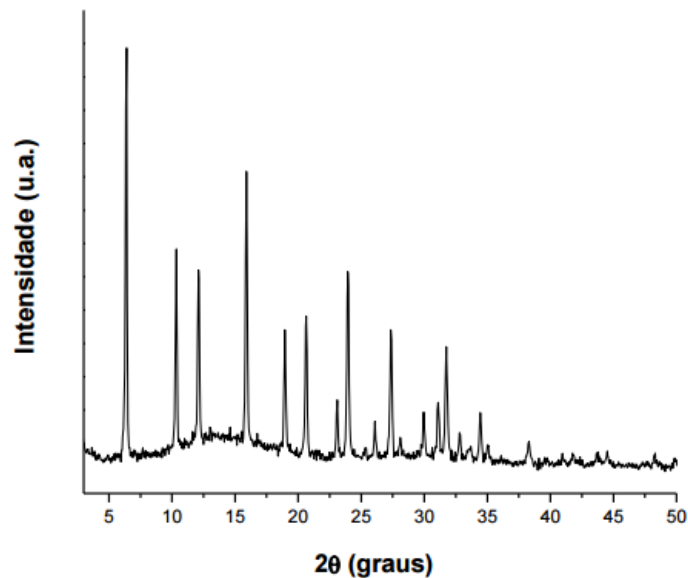
$I_{TAG+EE}$ : Integração de hidrogênios metilênicos do glicerol e do grupo  $-\text{CH}_2$  de hidrogênios etóxi entre 4,10-4,20 ppm.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Caracterização dos Materiais Sintetizados

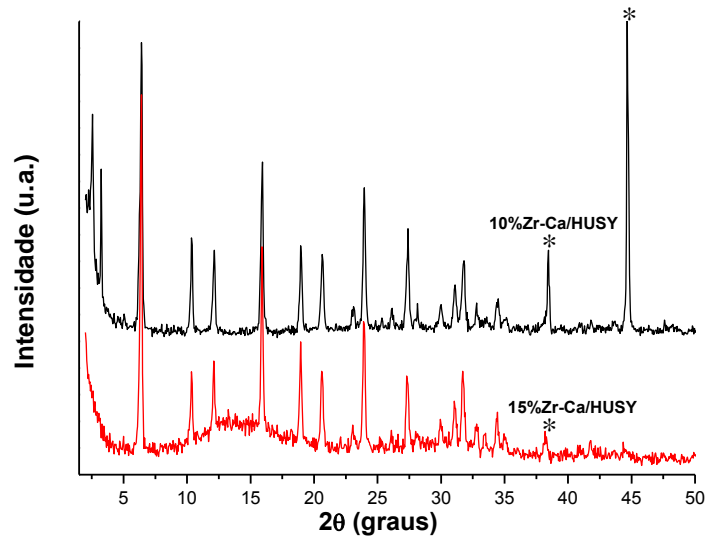
A caracterização estrutural dos materiais sintetizados ocorreu através das técnicas de DRX e IV.

O perfil de difração da zeólita HUSY pura pode ser observado na Figura 6, onde é demonstrado a presença do sistema cristalino cúbico, descrito anteriormente pelos dados cristalográficos no banco de dados da *International Zeolite Association* (IZA) [34].



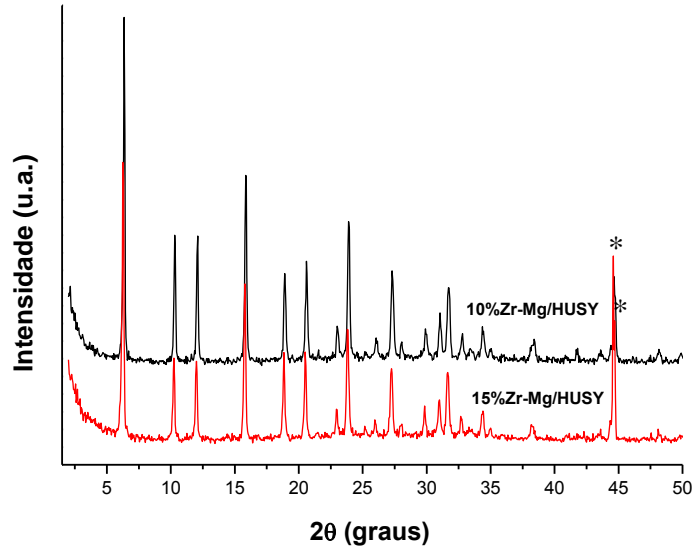
**Figura 6.** DRX da zeólita HUSY após calcinação a 550 °C por 8 h.

Em comparação com os difratogramas das zeólitas modificadas com zircônia e cálcio (Figura 7), pode-se observar que não houve alterações significativas na estrutura da zeólita. Não se observou os picos referentes aos óxidos de Ca ( $2\theta = 32,32^\circ; 37,47^\circ$ ) [19] e de Zr ( $2\theta = 24,28^\circ; 30,1^\circ; 31,5^\circ; 35,3^\circ$ ) [35]. Essas reflexões podem estar sobrepostas pelos picos característicos da HUSY bem como evidenciar a boa dispersão dos óxidos na superfície da zeólita.



**Figura 7.** DRX das zeólitas modificadas: 10%Zr-Ca/HUSY e 15% Zr-Ca/HUSY (Os sinais marcados com \* estão relacionados ao porta-amostra de Al metálico utilizado durante a análise).

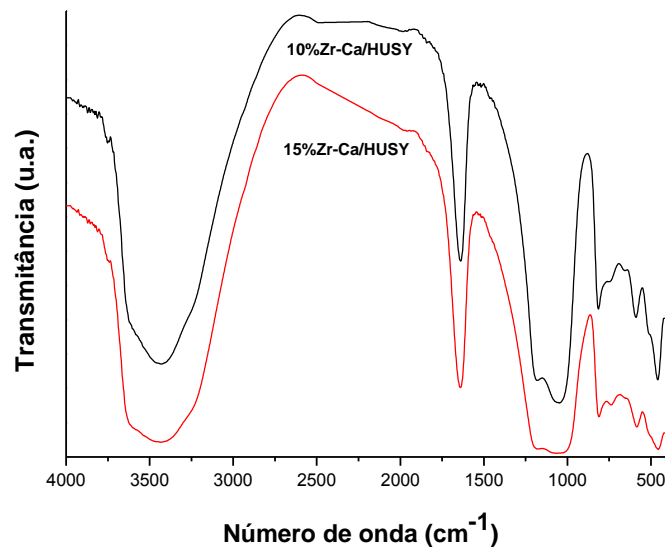
Os materiais modificados com zircônia e magnésio também não evidenciaram mudanças no perfil zeolítico conforme mostrado na Figura 8.



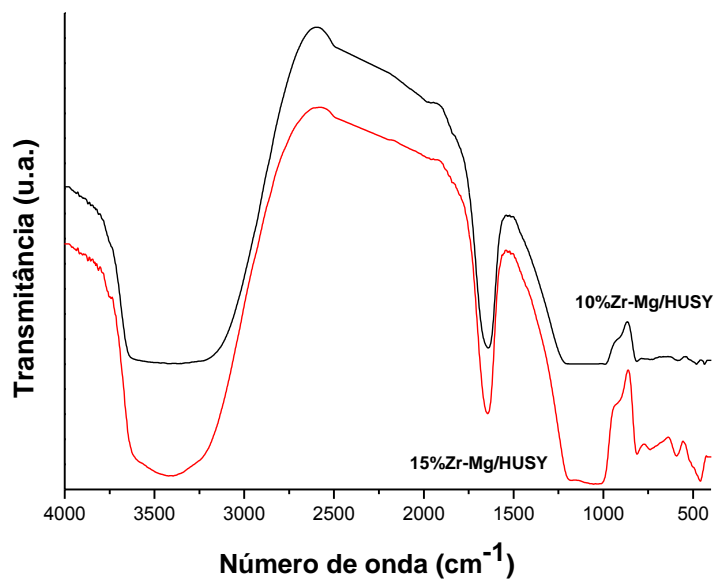
**Figura 8.** DRX das zeólitas modificadas: 10%Zr-Mg/HUSY e 15% Zr-Mg/HUSY (Os sinais marcados com \* estão relacionados ao porta-amostra de Al metálico utilizado durante a análise).



Os espectros de IV das amostras, observados nas Figuras 9 e 10, mostraram uma intensa e larga banda na região de aproximadamente  $3400\text{ cm}^{-1}$ ; que pode estar associada ao estiramento OH e pode ser atribuída a presença de água nas amostras. A banda presente em  $1640\text{ cm}^{-1}$  está relacionada ao modo vibracional, sendo associada à deformação angular O-H-O também da água [36]. A ausência do pico em  $1408\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento de N-H mostrou que o material se encontra na forma protônica.



**Figura 9.** Espectros de IV das zeólitas modificadas: 10%Zr-Ca/HUSY e 15%Zr-Ca/HUSY.



**Figura 10.** Espectros de IV das zeólitas modificadas: 10%Zr-Mg/HUSY e 15%Zr-Mg/HUSY.

Outras observações relacionadas aos espectros de IV são: (i) manutenção das bandas da zeólita HUSY pelo estiramento assimétrico dos grupos tetraédricos internos e a ligação dos tetraedros (região entre 1250 e 950  $\text{cm}^{-1}$ ) (ii) presença dos óxidos que podem ter provocado pequenas perturbações referentes às interações entre os tetraedros da zeólita, causando modificações no padrão de vibração dessas estruturas [35].

## 5.2. Caracterização do Óleo

O processo de titulação foi realizado em triplicata e os dados são apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2:** Índice de acidez do óleo residual.

<b>Amostra</b>	<b>Massa de óleo (g)</b>	<b>Volume de KOH (mL)</b>	<b>Índice de Acidez (<math>\text{mg KOHg}^{-1}</math>)</b>
1	1,013 $\pm$ 0,001	0,6 $\pm$ 0,05	2,77
2	1,009 $\pm$ 0,001	0,5 $\pm$ 0,05	2,22
3	1,006 $\pm$ 0,001	0,6 $\pm$ 0,05	2,79
Média	1,009 $\pm$ 0,001	0,5 $\pm$ 0,05	2,59

A média do índice de acidez (IA) foi de 2,59  $\text{mg KOHg}^{-1}$ . De acordo com Felizardo *et al.* [37], o óleo pode ser considerado com alta concentração de AGL's quando apresenta um IA maior que 2,00  $\text{mg KOHg}^{-1}$ . Assim, o valor de IA obtido evidencia a degradação do óleo residual utilizado no experimento.

## 5.3. Reações de Transesterificação

Os resultados obtidos nas reações de transesterificação do óleo residual estão apresentados na Tabela 3. Pode-se observar que os valores variaram de 3,54% a 17,58%.

**Tabela 3:** Resultados das reações de transesterificação do óleo residual.

<b>AMOSTRAS</b>	<b>%C<sub>EE</sub><sup>a,b</sup></b>
10%Zr-Ca/HUSY	14,04
15%Zr-Ca/HUSY	6,83
10%Zr-Mg/ HUSY	3,54
15%Zr-Mg/HUSY	17,58

<sup>a</sup> rendimento do éster de etila calculado por RMN de  $^1\text{H}$ .

<sup>b</sup> condições experimentais: razão 1:24 (óleo:álcool), temperatura da reação = 200 °C; 10% de catalisador.

Através dos valores indicados na Tabela 3 pode-se notar que, para os catalisadores modificados com Zr e Mg a maior conversão ocorreu para o catalisador com maior quantidade de óxido, 15%Zr-Mg/USY, enquanto que, para os catalisadores modificados com Zr e Ca a maior conversão foi verificada para o catalisador com menor quantidade de óxido, 10%Zr-Ca/USY. Essa diferença entre os valores de conversão pode ser associada à diferença de dispersão de CaO, MgO e ZrO<sub>2</sub> na matriz zeolítica ocorrida no processo de síntese dos catalisadores.

Souza [38] utilizou catalisadores 5%Ca/HUSY, 7,5%Ca/HUSY, 5%Mg/HUSY e 7,5%Mg/HUSY em reações de transesterificação do óleo residual com etanol em condições experimentais semelhantes (4 h, 200 °C, razão molar 1:24 óleo:álcool), encontrando valores de conversão de 11,50%, 10,98%, 18,48% e 5,06% , respectivamente. Pode-se observar que a inclusão de espécies de zircônio nos catalisadores 10%Zr-Ca/HUSY e 15%Zr-Mg/HUSY promoveu um aumento da conversão interessante na faixa de 22% e de 128%, nesta ordem. Contudo a presença de ZrO<sub>2</sub> nos catalisadores 10%Zr-Mg/HUSY e 15%Zr-Ca/HUSY promoveu uma diminuição nas conversões, provavelmente devido a nova distribuição dos sítios ativos do catalisador e da dispersão dos óxidos na estrutura zeolítica [23].

Além da dispersão dos óxidos, os baixos valores de conversão podem estar associados às condições experimentais utilizadas, como: razão molar, tempo de reação, tipo de álcool usado, proporção entre os óxidos dos catalisadores sintetizados e óleo de partida [13,17-23]. Trabalhos da literatura mostraram reações com conversões superiores a 90%. Farooq *et al.* [17] obtiveram conversões de 91,4% utilizando o catalisador Mo-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-15% nas condições experimentais de 4 h, 100 °C, metanol, óleo residual de fritura, razão molar de 1:27 (óleo:álcool). Já Dehkordi *et al.* [13] utilizaram catalisadores heterogêneos de CaO e ZrO<sub>2</sub> obtendo 92,1% de conversão na reação de transesterificação do WCO com metanol em reações de 2 h, 65 °C, razão molar de 1:30 (óleo:álcool) e 10% de catalisador em massa. Esses autores trabalharam com razão do catalisador 1:2 (Ca:Zr) favorecendo as propriedades ácidas pela maior presença de zircônia. Segundo Carvalho *et al.* [39], reações de transesterificação utilizando a zeólita HUSY mostraram valores de conversão de 61,94% com razão molar 1:24 (óleo:álcool), 200 °C, 4 h e óleo refinado.

Outros fatores que podem contribuir para a baixa conversão são: (i) presença de água no meio reacional proveniente do WCO, uma vez que zeólitas com baixa razão Si/Al sofrem desativação na presença de água devido à sua natureza hidrofílica [24]; (ii) elevada acidez e ausência de processos de tratamento do óleo do Programa BIOGAMA; (iii) formação de sabão tendo em vista o nível de degradação do óleo utilizado; (iv) provável mudança na distribuição dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis nos catalisadores, desfavorecendo as reações de transesterificação [23] e (v) razão 1:1 (Ca:Zr ou Mg:Zr), a qual pode ter desfavorecida a característica ácida dos catalisadores.

## 6. CONCLUSÃO

Os resultados da caracterização dos catalisadores mostraram que o padrão zeolítico da HUSY foi mantido mesmo após a inserção dos óxidos de zircônia, cálcio e magnésio. Para todos os catalisadores sintetizados pode-se observar uma boa dispersão dos óxidos na superfície da zeólita. Os espectros de IV apresentaram as bandas relacionadas aos grupos tetraédricos da zeólita mesmo após a inserção dos óxidos.

As reações de transesterificação com o óleo residual apresentaram dados de conversão que variaram de 3,54% a 17,58%. O catalisador 15%Zr-Mg/HUSY foi o material que apresentou maior valor de conversão.

Os baixos valores de conversão encontrados podem estar associados às condições reacionais utilizadas: baixo tempo de reação (4 h), temperatura (200 °C), a razão molar 1:24 (óleo:álcool), etanol como reagente, presença de água no meio reacional e alta concentração de AGL's presentes no óleo ( $IA = 2,59 \text{ mg KOH g}^{-1}$ ).

Acredita-se que o desempenho dos materiais sintetizados possa ser melhorado utilizando condições reacionais otimizadas como: maior razão molar, maior tempo de reação, maior quantidade de catalisador e óleo de partida com menor índice de acidez. Assim, pode-se concluir que os catalisadores modificados com Zr, Ca e Mg apresentam potencial para investigação na produção de biodiesel utilizando óleo residual como matéria-prima.

## 7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Como proposta de continuidade da pesquisa pode-se sugerir um melhoramento da caracterização dos catalisadores, a fim de determinar a característica ácida e/ou básica dos materiais sintetizados. Além disso, recomenda-se a otimização dos parâmetros reacionais, bem como os estudos de reuso dos catalisadores e lixiviação.

## 8. REFERÊNCIAS

1. R. J. Brugnago, Tese de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2011.
2. A. M. G. P. de Souza, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007.
3. G. F. Ghesti, Tese de Mestrado, Universidade de Brasília, 2006.
4. Mota, C. J. A.; Monteiro, R.S. *Quim. Nova.* 2013,36, No. 10, 1483-1490.
5. T. A. R. da Silva, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia, 2011.
6. Boletim Mensal do Biodiesel. Abril de 2016. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?pg=80941&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&1465236830922> acessado em junho de 2016.
7. C. M. Garcia, Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2006.
8. Resolução ANP nº45/2014, 25 de Agosto de 2014.
9. Ghesti, G.F.; Macedo, J.L.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L. *Quim. Nova.* 2012, 35, No. 1, 119-123.
10. P. P. K. G. Costa. Catalisadores Químicos Utilizados na Síntese de Biodiesel. Brasília – DF. Embrapa Agroenergia, 2011.
11. M. C. G. Albuquerque, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará, 2008.
12. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2015. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?pg=78136&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&1465236571876> acessado em junho de 2016.
13. Dehkordi, A. M.; Ghasemi, M. *Fuel Processing Technology.* 2012, 97,45–51.
14. Reyero, I.; Moral, A.; Bimbela, F.; Radosevic, J.; Sanz, O.; Montes, M.; Gandía, L. M. *Fuel.* 2016, 182, 668-676.
15. Marinkovic, D. M.; Stankovic, M. V.; Velickovic, A. V.; Avramovic, J. M.; Miladinovic, M. R.; Stamenkovic, O. O.; Veljkovic, V. B.; Jovanovic, D. M. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2016, 56, 1387-1408.
16. Colombo, K.; Ender, L.; Barros, A. A. C. *Egypt. J. Petrol.* 2016.
17. Farooq, M.; Ramli, A.; Subbarao, D. *Journal of Cleaner Production.* 2013, 59, 131-140.

18. Lee, H. V.; Taufiq-Yap, Y. H.; Hussein, M. Z.; Yunus, R. *Energy*. 2013, 49, 12-18.
19. Li, H.; Niu, S.; Lu, C.; Li, J. *Fuel*. 2016, 176, 63-71.
20. Teo, S. H.; Rashid, U.; Choong, S. Y. T.; Taufiq-Yap, Y. H. *Energy Conversion and Management*. 2016.
21. Li, L.; Ding, Z.; Li, K.; Xu, J.; Liu, F.; Liu, S.; Yu, S.; Xie, C.; Ge, X. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2016, 117, 268-272.
22. Borges, L. D.; Moura, N. M.; Costa, A. A.; Braga, P. R. S.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Macedo, J. L.; Ghesti, G. F. *Applied Catalysis A: General*. 2013, 450, 114-119.
23. Costa, A. A.; Braga, P. R. S.; Macedo, J. L.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012, 147, 142-148.
24. A. A. Costa, Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, 2011.
25. L. D. Borges, Tese de Mestrado, Universidade de Brasília, 2011.
26. Ministério do Desenvolvimento Agrário – MDA. Disponível em: <http://www.mda.gov.br/sitemda/noticias/aumento-de-biodiesel-no-diesel-traz-vantagem-para-produ%C3%A7%C3%A3o-familiar>. Acessado em: 29 de abril de 2016.
27. J. L. de Macedo, Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, 2007.
28. Mota, C. J. A.; Jr, N. R. J. *Braz. Chem. Soc.* 2011, 22, No 7, 1197-1205.
29. Ramos, L. P.; Brugnago, R. J.; Silva, F. R.; Cordeiro, C. S.; Wypych, F. *Quim. Nova*. 2015, 38, No. 1, 46-54.
30. A. M. G. Pedrosa; A.M.A. Melo; A. S. Araújo; M. J. B. Souza; A. O. S. Silva. Desenvolvimento de Catalisadores Bifuncionais para Isomerização de N-Parafinas. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador, 2005.
31. L. L. Silva, Tese de Mestrado, Universidade Federal de Alagoas, 2008.
32. Aricetti, J. A.; Tubino, M. A Visual Method for Determination of Acid Number of Oils and Fats: a Green Alternative. *Chem. Soc.* (2012) 89: 2013-2115.
33. G. F. Ghesti, Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, 2009.
34. <http://www.iza-online.org/> acessado em agosto de 2016.
35. Silva-Rodrigo, R.; Cruz-Domínguez, E. L.; Lugo-del Angel, F. E.; Navarrete-Bolaños, J.; García-Alamilla, A.; Olivas-Sarabia, A.; Melo-Banda, J. A.; Cruz-Netro, L. C.; Zamora-Ramírez, G.; Castillo-Mares, A. A. *Catal. Today* 2015, 250, 197-208.



36. Pereira, A.L.C.; Marchetti, Albornoz, A.; Reyes, P.; Oportus, M.; Rangel, M.C. *Appl. Catal. A: Gen.* 2008, 334, 187-198.
37. Felizardo, P; *et al. Waste management*, 2005, 26, 487-494.
38. A. A. de M. Souza, Monografia (Graduação), Universidade de Brasília, 2016.
39. Carvalho, M. A. V.; Melo, C. C.; Costa, A. A. Aplicação de Zeólitas Modificadas na Transesterificação do Óleo de Soja Puro. 21º Congresso de Iniciação Científica da UnB e 12º Congresso de Iniciação Científica do DF, Brasília, 2016.