

TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA SOBRE CATALISADORES HETEROGÊNEOS: INFLUÊNCIA DO SUPORTE

Thiago Rodrigo Barbosa Barros ¹
Thianne Silva Batista Barbosa ²
Erivaldo Genuíno Lima ³
Meiry Gláucia Freire Rodrigues ⁴

RESUMO

A busca por combustíveis sustentáveis tem aumentado substancialmente, o biodiesel que é produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais através da reação de transesterificação com álcool, surge como alternativa promissora, por ser biodegradável, derivado de fontes renováveis, não contribuir para o aumento do nível de dióxido de carbono na atmosfera, livre de enxofre. Os catalisadores heterogêneos apresentam certas vantagens que vão da elevada capacidade de reciclagem, recuperação simples, fácil separação, menor consumo de energia, condições de funcionamento mais limpo. O presente trabalho teve como objetivo preparar catalisadores heterogêneos MoO_3 /argila verde dura e MoO_3 /SBA-15 a partir da impregnação e avaliá-los na reação de transesterificação do óleo de soja. As condições utilizadas foram as seguintes: reator com agitação de 600 rpm; temperatura de 200 °C; tempo de reação de 4 horas. A deposição do molibdênio sobre os suportes SBA-15, argila esmectítica verde dura (VD) foi por via úmida. Os materiais obtidos foram calcinados e caracterizados por Difração de raios X (DRX), Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva EDX e Adsorção Física de N_2 . Após as reações, o biodiesel foi submetido à caracterização por determinação do teor de éster. Baseados nos resultados obtidos constatou-se que o processo de impregnação do óxido de molibdênio não alterou a estrutura da peneira molecular SBA-15 nem da argila verde dura. Os respectivos catalisadores apresentaram áreas superficiais específicas S_{BET} nos valores de 763 e 80 m^2g^{-1} e isotermas do tipo IV e tipo II, respectivamente. O catalisador MoO_3 /SBA-15 apresentou conversão em torno de 96,57 %.

Palavras-chave: Argila verde dura, SBA-15, Óxido de molibdênio, Óleo de soja, Biodiesel.

INTRODUÇÃO

O uso contínuo de combustíveis fósseis vem exaurindo rapidamente os reservatórios de petróleo, elevando a crise energética e o aquecimento global, devido as emissões incontroláveis de gases de efeito estufa (CARDOSO et al., 2019). As fontes renováveis de energia, como os biocombustíveis, vêm tornando-se alternativas economicamente benéficas, ecológicas e com

¹ Doutorando do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, thiagojdbarbosa@gmail.com;

² Doutorando do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, thianne.silva@gmail.com;

³ Doutor, Pesquisador do INSA, erigenuino@hotmail.com;

⁴ Professor orientador: Doutor em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, meirygfr@hotmail.com.

potencial para atender a demanda mundial de energia e reduzir os efeitos ambientais negativos dos combustíveis fósseis (FALOWO et al., 2019).

Atualmente o biodiesel vem recebendo atenção devido as suas vantagens tais como: baixas emissões de gases de efeito estufa, renovabilidade, baixa toxicidade, biodegradabilidade, miscibilidade com óleo diesel, lubricidade intrínseca, além de ser uma opção adequada capaz de substituir parcialmente o diesel produzido a partir de fonte fóssil (KNOTHE e RAZON, 2016). Este biocombustível é convencionalmente produzido por reações de transesterificação de catálise homogênea ou heterogênea de óleos vegetais (comestíveis e não comestíveis) com álcoois de cadeia curta, mais comumente metanol ou etanol, gerando uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos correspondentes, liberando glicerol como subproduto (ROCHA et al., 2019).

A catálise homogênea alcalina como por exemplo hidróxido de potássio (KOH) ou hidróxido de sódio (NaOH) é amplamente utilizadas para produção de biodiesel, no entanto, esta transesterificação convencional apresenta alguns inconvenientes como longos períodos de processamento, promover a solubilidade parcial do glicerol produzido na fase éster imiscível, exigindo assim que essas fases sejam ainda purificadas, ou seja, requer grande quantidade de solventes para extração de óleo e grande quantidade de água para neutralizar os ésteres metílicos ou etílicos para eliminar o catalisador, emulsões e sabões do meio reacional, resultando em grandes quantidades de águas residuais, que por sua vez exigem que o tratamento seja adequadamente reutilizado ou descartado (MARDHIAH et al., 2016; MARTÍNEZ et al., 2019).

Ao contrário, a catálise heterogênea oferece muitas vantagens, como reciclabilidade, ecologia, separação fácil, menor contaminação dos produtos, facilidade de separação do catalisador do meio reacional, diminuição dos problemas de corrosão e reaproveitamento do catalisador. Além de provocar uma redução do impacto ambiental decorrente dos rejeitos líquidos oriundos da reação de transesterificação (BARROS, 2017; ROCHA et al., 2019; MARTÍNEZ et al., 2019).

Nos processos catalíticos existem vários fatores importantes, porém pode-se destacar dois fatores cruciais, que são a influência do método de preparação dos catalisadores e a combinação de metais no suporte. Dentre os diversos métodos de preparação de catalisadores heterogêneos, destaca-se a impregnação que é bastante utilizada, por ser simples e rápida. Esse método é dividido em dois modos: A impregnação incipiente cujo volume de solvente adicionado ao suporte é igual ao seu volume de poro, de modo que após adição da solução, o suporte parece estar apenas úmido. Enquanto na impregnação por via úmida, a quantidade de

solvente adicionado excede o volume de poro do suporte (MEIRELES et al., 2003; CIOLA, 1981).

Dentre a classe de silicatos mesoporosos tem a peneira molecular SBA-15 que é caracterizada pelos poros tubulares uniformes e arranjo de canais ordenados hexagonalmente e interligados por microporos tubulares, estabilidade térmica mais elevada em comparação com a família M41S, elevado grau de ordenação estrutural, com área superficial elevada de 500-1000 m².g⁻¹. Tais características possibilita a esse material ser usado como suporte catalítico em diversas reações, como exemplo a transesterificação (MEYNEN et al., 2009; ZHAO et al., 1998).

As argilas têm despertado interesse nas pesquisas de síntese de peneiras moleculares, por serem materiais que não agredem o meio ambiente, ter baixo custo, abundância e ser fonte de sílica (DU et al., 2011). Estes minerais podem apresentar em suas propriedades a acidez de Bronsted e Lewis dependendo da eletronegatividade dos cátions interlamelares trocáveis ligados a estrutura dos aluminosilicatos. Tipicamente, a maior forte acidez do catalisador é atribuída a maior densidade de cátions presentes dentro dos sítios eletronegativos do catalisador. Consequentemente, a troca de cátions ou tratamento ácido são utilizados para aumentar a quantidade e força de sítios de ácido de Bronsted e de Lewis presentes nas argilas (SHELDON e BEKKUM, 2001; VALKENBERG e HOLDERICH, 2002).

Os catalisadores de molibdênio mais convencionais estão associados a processos de redução e oxidação na maioria dos casos. Pesquisas mais recentes têm defendido que o alto estado de oxidação deste tipo de metal possibilita a sua atuação, dependendo das suas características físico-químicas, como precursor de sítios ácidos de Bronsted-Lowry ou como ácido de Lewis (BAIL, 2012; PINTO et al., 2019).

Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo preparar sistemas MoO₃/argila verde dura e MoO₃/SBA-15 a partir da impregnação e avalia-los na reação de transesterificação do óleo de soja.

METODOLOGIA

Os experimentos foram desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), localizado na Unidade Acadêmica de Engenharia Química, no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG), Paraíba, Brasil.

Nosso grupo de pesquisa (Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, UFCG, Brasil) tem publicado uma série de trabalhos (LIMA et al., 2013; RODRIGUES et al., 2015; BARBOSA et al., 2016; DE PAULA et al., 2016; LIMA et al., 2015; LIMA et al., 2015(a); SILVA et al., 2015; LIMA et al., 2016; SILVA et al., 2019; SILVA et al., 2019; LIMA et al., 2019) sobre a preparação de catalisadores para aplicação na reação de transesterificação do óleo de soja.

Síntese da peneira molecular SBA-15

Para a Síntese da peneira molecular SBA-15 foram utilizados os seguintes reagentes: Pluronic P123 (poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno), PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀) como direcionador, ácido clorídrico 37%, água destilada, tetraetilortosilicato (TEOS) como fonte de sílica, baseado no método hidrotérmico proposto por (ZHAO et al 1998). Estes reagentes foram misturados em ordem para obter um hidrogel reativo com composição molar: 1,0 TEOS: 0,017 P123: 5,7 HCl: 193 H₂O. A síntese foi realizada da seguinte forma: dissolveu-se o direcionador P123 em água destilada e HCl, com agitação e aquecimento até 35°C. Atingida a temperatura, adicionou-se a fonte de sílica (TEOS). A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento a 35 °C por 24 horas (pH = 1) para obter um gel homogêneo. Depois deste período o gel de síntese foi transferido para autoclave e acondicionado em, previamente aquecida a 100 °C. O material foi retirado da estufa e lavado com uma solução de lavagem de 2 % HCl/Etanol e seco a 60 °C por 24 horas. Após esse processo o material obtido foi calcinado, em uma mufla, da temperatura ambiente até 550 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min permanecendo nesta temperatura por 24 horas.

Preparação dos catalisadores

Para a preparação dos catalisadores foram utilizados uma argila proveniente do município de Boa Vista- PB, denominada argila verde dura (VD) e a peneira mesoporosa SBA-15 como suportes catalíticos. Os catalisadores Mo/VD e Mo/SBA-15 foram preparados pelo processo de impregnação via úmida do sal heptamolibdato de amônio (Merck) como fonte de molibdênio. As deposições do metal sobre os suportes foram realizadas com um percentual de 5% pelo método de impregnação. A solução manteve-se em agitação durante 30 minutos a temperatura ambiente, em seguida foi seca a 100°C por 24 horas em estufa e calcinada a uma temperatura de 550°C durante 4 horas (RODRIGUES et al., 2011).

Difração de raios X (DRX):

Os dados coletados das amostras utilizando o método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2θ e tempo por passo de 1,000s, com velocidade de varredura de $2^\circ(2\theta)/\text{min}$, com ângulo 2θ percorrido de 2° a 70° para a argila e $0,5^\circ$ a 10° para a SBA-15.

Análise Química através do Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED):

A composição química das amostras foi analisada em um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva EDX-700 Shimadzu.

Adsorção Física de N_2 :

As características texturais das amostras analisadas foram investigadas mediante isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a -196°C , utilizando equipamento Micromeritics ASAP 2020.

Teor de éster:

A análise dos ésteres metílicos foi determinada por cromatografia gasosa, utilizando um cromatógrafo a gás Varian450c com detector de ionização de chama, fase estacionária da coluna capilar Varian Ultimetal "Select Biodiesel Glycerides + RG" (0,32 mm x 15m x 0,45 μm).

Testes Catalíticos:

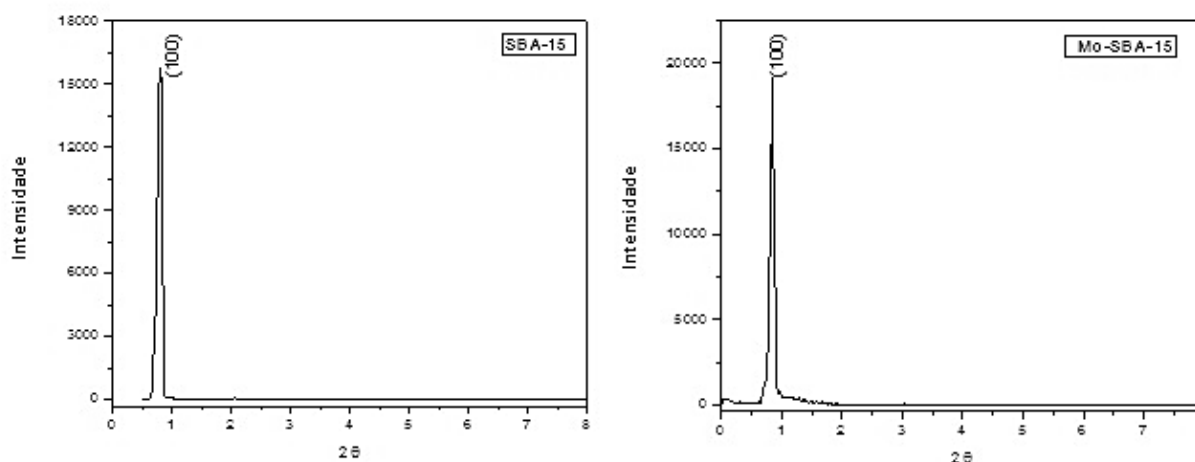
Os catalisadores preparados foram submetidos aos testes reacionais para verificar a eficiência dos mesmos na reação de transesterificação do óleo de soja, utilizando um reator de alta pressão com agitação de 600 rpm. As condições reacionais estudadas foram às mesmas utilizadas por Rodrigues et al., (2013), utilizando temperatura igual a 200°C com 4 horas de reação, com uma razão molar óleo/metanol de 1/12 e 5 % de catalisador referente à massa de óleo utilizada. Após a reação, a mistura foi lavada e o produto final submetido à cromatografia gasosa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas da peneira molecular SBA-15 e do catalisador Mo/SBA-15 estão apresentados na Fig.1. É possível verificar os picos característicos da estrutura hexagonal ordenada da peneira molecular mesoporosa SBA-15 de acordo com a literatura (CRUZ et al., 2011; MORALES et al., 2011).

Este fato evidencia que ao dissolver o direcionador Pluronic P123 em água e ácido clorídrico sob agitação e aquecimento brando (35 °C) são formadas as interações copolímero/solvente. Com a adição da fonte de sílica formam-se interações sílica/solvente para em seguida originar as interações sílica/copolímero. O gel obtido quando submetido ao processo de envelhecimento por 24 h sob agitação, pode formar dependendo das condições da solução (temperatura, pH) uma fase siloxana pela condensação das espécies de sílica sobre as micelas direcionadoras do copolímero, e assim, o gel pode ser submetido a um tratamento hidrotérmico, para que aumente a espessura da parede de sílica, formando a peneira molecular SBA-15 (CRUZ et al., 2011; MORALES et al., 2011).

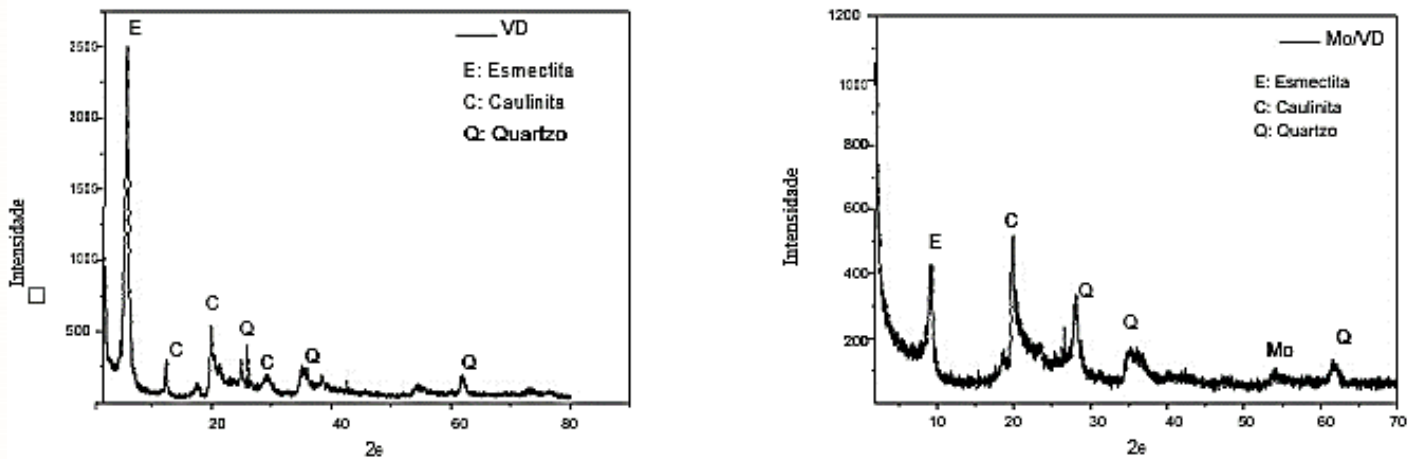
Figura 1. Difratomogramas de raios X da peneira molecular SBA-15 e do catalisador (Mo/SBA-15).



Constata-se a partir dos difratogramas que o processo de impregnação do metal e calcinação não comprometeram a estrutura do material mesoporoso SBA-15, devido a visualização do pico principal de difração referente ao plano cristalino, cujos índices de miller são (100).

Os difratogramas da argila natural e do catalisador Mo-VD são apresentados na Fig.2. A partir da análise da Figura 2 verifica-se que a argila em estudo se refere a um mineral da classe das esmectíticas apresentando o pico em 5,79° referente ao material esmectítico, nos ângulos (12,52°; 19,98° e 24,76°) as fases predominantes do grupo da caulinita e em (35,58 e 61,84°) os picos que fazem referência ao quartzo.

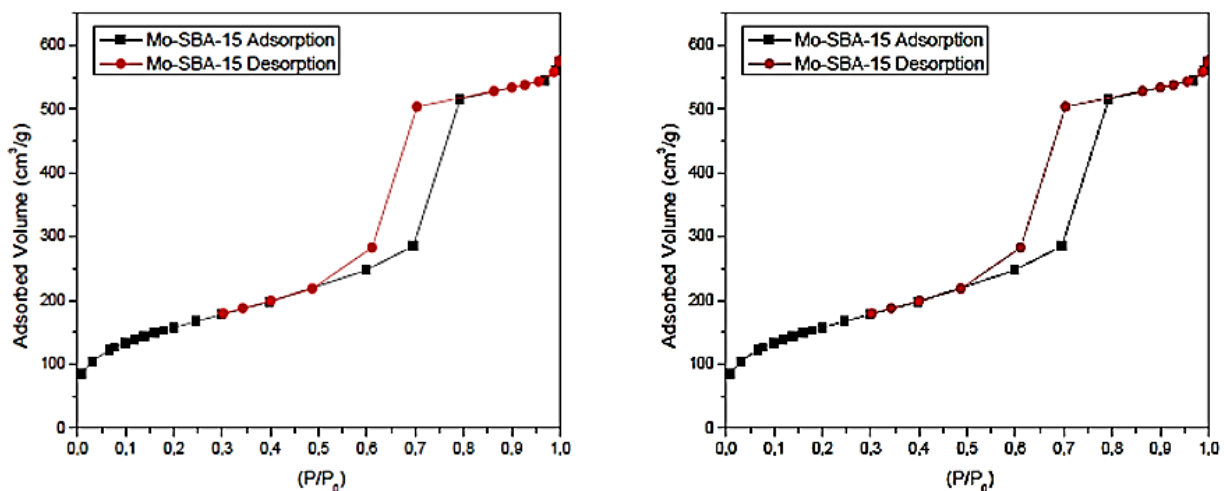
Figura 2. Difratomogramas de raios X da argila natural (VD) e do catalisador (Mo-VD).



Após o tratamento térmico, para a inserção do molibdênio na estrutura do suporte, observa-se reduções significativas e deslocamento do pico referente a fase principal constituinte da esmeclítita, esse ocorrido pode ser explicado pelo aquecimento (calcinação) do material para a deposição do metal na superfície da argila verde dura, sendo assim ocorre um empilhamento das lamelas constituintes pela retirada das moléculas de água reduzindo o espaçamento basal. No catalisador Mo-VD foram observados pela análise do difratograma os picos característicos da argila, e aparência em 54,21° relacionado ao pico do óxido de molibdênio.

Na Fig.3 estão apresentadas as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a -196 °C referente ao suporte SBA-15 e do catalisador Mo/SBA-15.

Figura 3. Isotermas de adsorção e dessorção das amostras, da peneira molecular SBA-15 e do catalisador Mo/SBA-15.

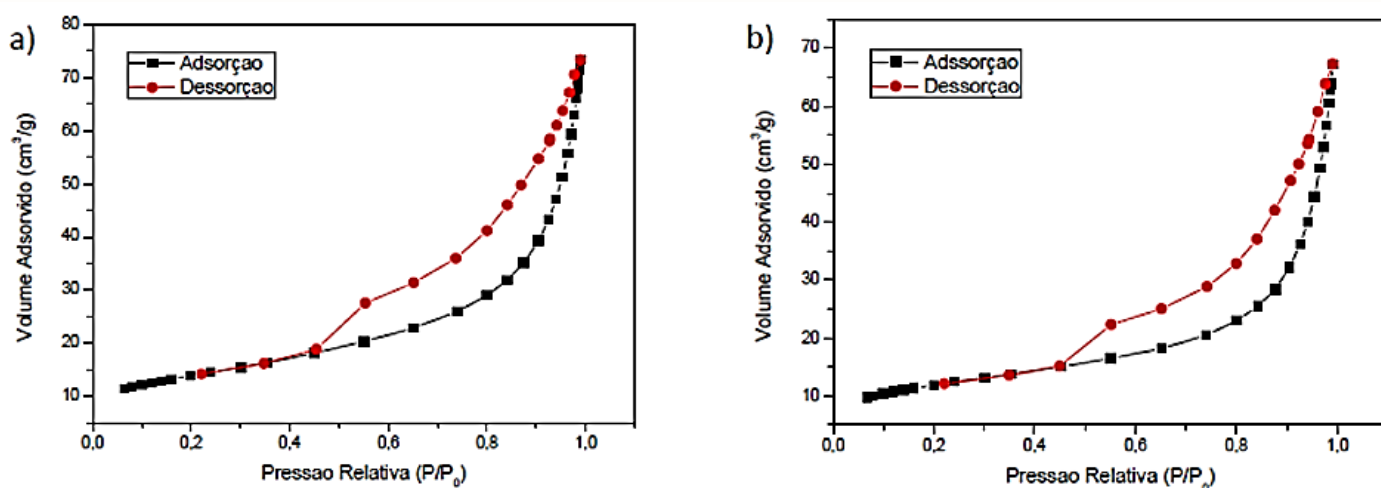


As isotermas para a peneira molecular SBA-15 calcinada foram do tipo IV e exibiram um loop de histerese H1 bem definido de acordo com a classificação IUPAC em relação aos

materiais mesoporosos (MORALES et al., 2011). As isotermas para o catalisador Mo/SBA-15 também mostra perfil semelhante, tipicamente do tipo IV. A curva de dessorção para este catalisador também mostrou um loop de histerese H1 para pressões parciais (P / P_0) entre 0,6 e 0,8, que pode ser atribuído à condensação capilar e evaporação na estrutura mesoporosa interna dos tubos (JACOBSON et al., 2008; MORALES et al., 2011).

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ referentes à argila verde dura (VD) e ao catalisador (Mo/VD) são apresentadas na Fig.4, respectivamente (a) e (b).

Figura 4. Isotermas de adsorção e dessorção das amostras, a) Argila verde dura (VD) e b) catalisador (Mo/VD).



De acordo com a IUPAC (1972) as isotermas apresentadas pela argila e pelo catalisador Mo/VD, podem ser classificadas como isoterma do tipo II e histerese tipo H3 característica de materiais macroporosos, onde a baixa pressão relativa ocorre a formação de monocamada de moléculas adsorvidas, ao passo que a alta pressão relativa ocorre a formação de multicamadas. A histerese do tipo H3 é normalmente encontrada em sólidos onde a macroporosidade é resultado de agregados ou aglomerados de partículas amontoados que formam poros em forma de fenda (LOFANTI et al., 1998).

Na Tab.1 estão apresentadas as propriedades texturais das amostras VD e SBA-15 e dos catalisadores Mo/VD e Mo/SBA-15.

Tabela 1. Propriedades texturais das amostras.

Amostras	Área superficial específica (m²g⁻¹)
SBA-15	763
Argila dura verde (VD)	80
Mo/SBA-15	484
Mo/VD	42

A peneira molecular SBA-15 calcinada apresenta área superficial específica de 763 m²g⁻¹ típica desse material sintetizadas sob condições similares (ZHAO et al., 1998). Após o processo de impregnação e calcinação do catalisador verificou-se que a área específica reduziu. Isso pode ter sido causado pelo bloqueio dos poros da peneira SBA-15 pela aglomeração do óxido de molibdênio (GHAMPSON et al., 2010; PRIETO et al., 2009).

A argila verde dura apresenta uma área específica de 80 m²g⁻¹, valor típico da argila esmectítica, que está de acordo com os resultados da Fig.4 (a) e (b), mostrando que a porosidade do material é devido a macroporos formados por aglomerados de partículas amontoadas aleatoriamente (RODRIGUES, 2003; SILVA et al., 2009; LIMA et al., 2012). A área específica do catalisador Mo/VD apresentou uma redução em comparação com a argila esmectítica verde dura (VD), devido o preenchimento parcial dos poros do suporte com as espécies de óxidos de molibdênio.

Os valores referentes à composição química dos suportes argila (VD) e peneira molecular (SBA-15) e dos catalisadores Mo/VD e Mo/SBA-15 estão apresentados na Tab.2.

Tabela 2. Composição Química das amostras.

Amostras	SiO₂ %	Al₂O₃ %	Fe₂O₃ %	CaO %	Mo %	Impurezas %
SBA-15	99,3	-	-	-	-	0,70
Argila (VD)	52,7	30,26	11,39	0,38	-	5,27
Mo/SBA-15	91,4				4,90	3,70
Mo/VD	47,63	28,09	9,90	0,34	5,01	9,03

A partir dos resultados da Tab.2, percebe-se que a porcentagem de molibdênio é semelhante ao valor pré-estabelecido (5% em peso). Como também pode observa-se a composição química da argila natural que tem como composição principal, os óxidos de silício, alumínio e cálcio, que são características de minerais argilosos. Observa-se que o processo de

impregnação foi efetivo na argila, pois resultou em 5,01 % do metal (Molibdênio) no suporte, indicando a eficiência do processo de impregnação utilizado.

Após a caracterização dos catalisadores os mesmos foram submetidos aos testes catalíticos para verificar a eficiência dos mesmos na reação de transesterificação do óleo de soja. Os resultados do teor de éster metílico e das condições dos testes catalíticos estão apresentados na Tab.3.

Tabela 3. Teor de éster e condições reacionais dos catalisadores.

catalisador	Temperatura (°C)	tempo (h)	Conversão (%)
MoO₃/SBA-15	200	4	96,57
MoO₃/VD	200	4	85,68

O limite de teor de éster metílico presente no biodiesel é no mínimo de 96,50 % (KNOTHE, 2005). Os testes resultaram em valores de conversão de 96,57 % e 86,68 % para os catalisadores MoO₃/SBA-15 e MoO₃/VD, respectivamente. Portanto, o catalisador MoO₃/VD apresentou conversão próxima do estabelecido pela ANP, devido a melhora da atividade catalítica da argila pelo aumento dos seus sítios ativos provenientes do molibdênio no suporte (SILVA, 2011; KARTHIKEYAN et al., 2008). Os valores de conversão de éster para o catalisador MoO₃/SBA-15 foi satisfatório de acordo com os valores permitido pela ANP, proveniente da presença de fortes sítios ácidos de Bronsted e de Lewis presente na estrutura do molibdênio (SILVA, 2011). Portanto, o catalisador MoO₃/SBA-15 pode ser potencialmente útil para aplicação na reação de transesterificação para produção de biodiesel.

Ao comparar os valores de conversão dos catalisadores, identifica-se que o catalisador MoO₃/SBA-15 foi mais ativo do que o catalisador MoO₃/VD. Este fato pode ser explicado pelas diferentes propriedades estruturais dos suportes. Neste estudo, os suportes foram a argila verde dura esmectita que pertence a uma classe de argilominerais com unidade estrutural em lamelas tipo 2:1 enquanto a peneira molecular SBA-15 é uma classe de silicato mesoporoso, caracterizada pelos poros tubulares uniformes e arranjo de canais ordenados hexagonalmente.

Além das estruturas serem diferentes, há uma interação diferente entre o óxido de molibdênio e os suportes. Portanto, essas propriedades estruturais juntamente com a interação entre o óxido de molibdênio e os suportes contribuem para a atividade de transesterificação. Estudos realizados por (González et al., 2018) mostraram que o suporte pode modificar significativamente as propriedades catalíticas do molibdênio. Outros fatores tais como, tamanho de partícula, e estado de oxidação encontrado pelo metal suportado pode afetar e

interferir na atividade dos catalisadores. Estes fatores podem ser controlados pelas condições de preparação dos catalisadores e pela acidez do suporte. A acidez elevada favorece a formação de partículas menores de metal com a maior interação com o suporte, promovendo, assim, estabilidade na dispersão dos metais.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A estrutura da argila verde dura foi preservada após a impregnação do óxido de molibdênio. A preservação da estrutura do poro da peneira molecular SBA-15 durante a síntese, impregnação do óxido de molibdênio foi conseguida, a partir do controle cuidadoso do pH.

Os resultados obtidos para conversão para o catalisador $\text{MoO}_3/\text{SBA-15}$, corresponde a um valor de 96,57 %, enquanto o catalisador MoO_3/VD apresentou uma conversão 86,68 %. O catalisador $\text{MoO}_3/\text{SBA-15}$ é mais ativo na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol do que o catalisador MoO_3/VD .

A peneira molecular SBA-15 apresenta interessantes propriedades texturais que a tornam atrativo como suportes catalisadores de transesterificação, em escala laboratorial. Assim, o desafio é tornar a síntese de catalisadores de transesterificação baseados em SBA-15 mais economicamente viáveis.

REFERÊNCIAS

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em março de 2015.

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 p. Tese (doutorado em Química). UFPR, Curitiba – PR.

BARBOSA, T. L A; LIMA, E. G; RODRIGUES, M. G. F. **Preparação dos catalisadores (zeólita NaA e MoNaA) aplicados na reação de transesterificação do óleo de soja**. In anais do 25° Congresso Iberoamericano de Catalysis, Montevideo- Uruguay, 2016.

BARROS, T. R. B. **Produção de biodiesel a partir da transesterificação do óleo de soja utilizando o catalisador $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$** . 2018. 90f. Dissertação (Engenharia Química) - Universidade Federal Campina Grande - Campina Grande - PB.

CARDOSO, C. M. M; ZAVARIZE, D. G; VIEIRA, G. E. G. **Transesterification of Pequi (*Caryocar brasiliensis* Camb.) bio-oil via heterogeneous acid catalysis: Catalyst preparation, process optimization and kinetics**. *Industrial Crops and Products*, v. 139, p. 111485, 2019.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. Ed. Moderna, Ed. da Universidade, de São Paulo, SP, 1981.

CRUZ, A. E. B; BANDA, J. A. M; MENDOZA, H; GALVANA, C. E. R; MELO, M. A. M; ESQUIVEL, D. **Pt and Ni supported catalysts on SBA-15 and SBA-16 for the synthesis of biodiesel**. *Catalysis Today*, v. 166, p. 111-115, 2011.

DU, E.; YU, S.; ZUO, L.; ZHANG, J.; HUANG, X.; WANG, Y. **Pb(II) sorption on molecular sieve analogues of MCM-41 synthesized from kaolinite and montmorillonite**. *Applied Clay Science*, v. 51, p. 94–101, 2011.

FALOWO, O. A; OLOKO-OBA, M. I; BETIKU, E. **Biodiesel production intensification via microwave irradiation-assisted transesterification of oil blend using nanoparticles from elephant-ear tree pod husk as a base heterogeneous catalyst**. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, v.140, p.157-170, 2019.

GHAMPSON, I. T; NEWMAN, C; KONK, L; PIER, E; HURLEY, K. D; POLLOCK, R. A; WALSH, B. R; GOUNDIE, B; WRIGHT, J; WHEELER, M. C; MEULENBERG, R. W; DESISTO, W. J; FREDERICK, B. G; AUSTIN, R. N. **Effects of pore diameter on particle size, phase, and turnover frequency in mesoporous silica supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts**. *Applied Catalysis A: General*, v. 388, p. 57-67, 2010.

GONZÁLEZA, J; WANGA, J An; CHENA, L; MANRÍQUEZA, M; SALMONESA, J; LIMASA, R; ARELLANO, U. **Quantitative determination of oxygen defects, surface lewis**

acidity, and catalytic properties of mesoporous MoO₃/SBA-15 catalysts, Journal of Solid State Chemistry, v. 263, p. 100–114, 2018.

GUSTAVO, M. DE P. **Transesterificação de óleo de soja sobre catalisadores (Ni, Co, Mo/SBA-15)**. In anais do 25° Congresso Iberoamericano de Catálisis, Montevideo- Uruguay, 2016.

IUPAC – **International Union of Pure and Applied Chemistry**. Manual of Symbols and Terminology for Physico-Chemical Quantities and Units; Butterworth: Londres, 1972.

JACOBSON, K; GOPINATH, R; MEHER, L. C; DALAI, A. K. **Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil**. Applied Catalysis B: Environmental. v. 85, p. 86-91, 2008.

KNOTHE, G. **Dependence of Biodiesel Fuel Properties on the Structure of Fatty Acid Alkyl Esters**. Fuel Processing Technology, v.86, p.1059-1070, 2005.

KNOTHE, G; RAZON, L. F. **Biodiesel fuels**. Progress in Energy and Combustion Science, v. 58, p.36-59, 2017.

LEOFANTI, G; PADOVAN, M; TOZZOLA, G; VENTURELLI, B. **Surface Area and Pore Texture of Catalysts**. Catalysis Today, v.41, p.207-219, 1998.

LIMA, E. G; BARBOSA, T. L. A; VASCONCELOS, P. N. M; RODRIGUES, M. G. F. **Comparison of catalysts (VD and MoO₃/VD) in the transesterification of soybean oil for biodiesel production**, The Journal of Engineering and Exact Science – JCEC, v. 5, N. 3, 2019 (on line).

LIMA, E. G; DE PAULA, G. M; SILVA, F. M. N; BARBOSA, A. S; RODRIGUES, M. G. F. **Síntese e caracterização do catalisador (Mo/VD) preparado a base de argila esmectítica verde dura para a produção de éster metílico**. In anais do 25° Congresso Iberoamericano de Catalysis, Montevideo-Uruguay, 2016.

LIMA, E. G; EDUARDO, R. S; BARBOSA, A. S; RODRIGUES, M. G. F. **Preparation and Characterization of Mo Catalysts supported on clay for the transesterification of soybean oil.** In Anais do 12° European Congress on Catalysis, Kazan- Rússia, 2015.

LIMA, E. G; RODRIGUES, J. J; DE PAULA, G. M; BARBOSA, A. S; RODRIGUES, M. G. F. **Síntese e Caracterização de catalisadores do tipo (Mo/VD e Mo/SBA-15) destinados a aplicação na reação de transesterificação do óleo de soja.** In anais do 19° Congresso Argentino de Catálise, Bahía Blanca, Argentina, 2015(a).

LIMA, E. G; RODRIGUES, J. J; MARINHO, J. C; BARBOSA, A. S; RODRIGUES, M. G. F. **Síntese e caracterização de catalisadores do tipo (co/sba-15 e co/vd) aplicados na reação de transesterificação do óleo de soja.** In anais do 8° Congresso Internacional de Bioenergia, São Paulo -SP, 2013.

LIMA, W. S; BRITO, A. L. F; RODRIGUES, M. G. F. **Adsorção de zinco a partir de soluções aquosas usando argila Brasgel.** Scientia plena, v.8, 2012.

MARDHIAH, H. H; ONG CHYUAN, H; MASJUKI, H. H; LIM STEVEN; LEE, H. V. **A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.67, p.1225-1236, 2017.

MARTÍNEZ, A; MIJANGOS, G. E; ROMERO-IBARRA, I. C; HERNÁNDEZ-ALTAMIRANO, R; MENA-CERVANTES, V. Y. **In-situ transesterification of Jatropha curcas L. seeds using homogeneous and heterogeneous basic catalysts.** Fuel, v.235, p.277-287, 2019.

MEIRELES, T. P.; RODRIGUEZ, C. E.; JIMENEZ, L. A. J. Mol. Catal. v.193, p. 185-196, 2003.

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

MORALES, I. J; GONZALEZ, J. S; TORRES, P. M; LOPEZ, A. J. **Aluminum doped SBA-15 silica as acid catalyst for the methanolysis of sunflower oil.** Applied Catalysis B: Environmental, v.105, p.199- 205, 2011.

PINTO, B. F; GARCIA, M. A. S; COSTA, J. C. S; MOURA, C. V. R; ABREU, W. C; MOURA, E. M. **Effect of calcination temperature on the application of molybdenum trioxideacid catalyst: Screening of substrates for biodiesel production.** Fuel, v.239, p.290-296, 2019.

PRIETO, G; MARTÌNEZ, A; MURCIANO, R; ARRIBAS, M. A. **Cobalt supported on morphologically tailored SBA-15 mesostructures: The impact of pore length on metal dispersion and catalytic activity in the Fischer–Tropsch synthesis.** Applied Catalysis A: General, v. 367, p. 146-156, 2009.

ROCHA, P. D; OLIVEIRA, L. S; FRANCA, A. S. **Sulfonated activated carbon from corn cobs as heterogeneous catalysts for biodiesel production using microwave-assisted transesterification.** Renewable Energy, v.143, p.1710-1716, 2019.

RODRIGUES, J. J ; LIMA, L. A ; LIMA, W. S ; RODRIGUES, M. G. F ; FERNANDES, F. A. N. **Fischer-tropsch synthesis in slurry-phase reactors using Co/sba-15 catalysts.** Brazilian Journal of Petroleum and Gas, v. 5, p.149-157, 2011.

RODRIGUES, J. J; LIMA, E. G; MARINHO, J. C; RODRIGUES, M. G. F. in anais do 17º Congresso Brasileiro de Catálise, Gramado – RS, 2013.

RODRIGUES, J. J; MARINHO, J. C; EDUARDO, R. S; LIMA, E. G; RODRIGUES, M. G. F. **Study of the application of mo/sba-15 and ni/sba-15 catalysts, prepared by microwave heating, in the synthesis of biodiesel.** Brazilian Journal of Petroleum and Gas, v.9, p.11-18, 2015.

RODRIGUES, M. G. F. **Physical and catalytic characterization of smectites from Boa-Vista, Paraíba, Brazil.** Cerâmica, v.49, p.146-150, 2003.

SHELDON, R. A; VAN BEKKUM, H. **Fine Chemicals Through Heterogeneous Catalysis**, p.636, 2001.

SILVA, A. S. **Avaliação de catalisadores de NiO e MoO₃, suportados em MCM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão**. 2011, p. 142. Tese de Doutorado em Engenharia de Processos, UFCG, Campina Grande – PB.

SILVA, F. M. do N; LIMA, E. G; BARBOSA, T. L. de A; RODRIGUES, M. G. F. **Evaluation of Catalysts Mordenite and MoO₃/Mordenite in the Production of Biodiesel**, Materials Science Forum, v. 958, p. 11-16, 2019.

SILVA, F. M. N; LIMA, E. G; BARBOSA, T. L. de A; RODRIGUES, M. G. F. **Characterization and Application of Catalysts Hard Green Clay and MoO₃/Hard Green Clay in Transesterification Reaction of Soybean Oil**. Materials Science Forum, v. 958, p. 29-34, 2019.

SILVA, F. M. N; LIMA, E. G; RODRIGUES, M. G. F. **Preparation and Characterization of MOR catalysts, Mo- MOR Ni-MOR and for application in the transesterification of soybean oil**. In anais do 12^o European Congress on Catalysis, Kazan- Rússia, 2015.

SILVA, M. L. P; RODRIGUES, M. G. F; SILVA, M. G. C. **Characterization of National Clays after Acid Treatment and Thermal**. Cerâmica, v.55, p.11-17, 2009.

VALKENBERG, M. H; HÖLDERICH, W. F. **Preparation and use of hybrid organic–inorganic catalysts**. Catalysis Reviews Science and Engineering, v.44, p.321–374, 2002.

ZHAO, E; FENG, J; HUO, Q; FENG, J. G. H; CHMELKA, B. F; STUCKY, G. D. **Nonionic triblock copolymer and oligameric surfactant syntheses of highly ordered hydrothermally stable, mesoporous sílica structures**. Journal of the American Chemical Society, v. 120, p. 6024-6036, 1998.