



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

GABRIEL GOMES LEAL

**CATALISADORES DO TIPO H-BEA APLICADOS À  
GLICERÓLISE DE ÁCIDOS GRAXOS NA PRESENÇA DE  
GLICERINA BRUTA: UMA ALTERNATIVA DE PRÉ-  
TRATAMENTO DE MATÉRIAS-PRIMAS ÁCIDAS PARA  
PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Salvador  
2024

GABRIEL GOMES LEAL

**CATALISADORES DO TIPO H-BEA APLICADOS À  
GLICERÓLISE DE ÁCIDOS GRAXOS NA PRESENÇA DE  
GLICERINA BRUTA: UMA ALTERNATIVA DE PRÉ-  
TRATAMENTO DE MATÉRIAS-PRIMAS ÁCIDAS PARA  
PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Soraia Teixeira Brandão

Salvador

2024



## TERMO DE APROVAÇÃO

### GABRIEL GOMES LEAL

“CATALISADORES DO TIPO H-BEA APLICADOS À GLICERÓLISE DE ÁCIDOS GRAXOS NA PRESENÇA DE GLICERINA BRUTA: UMA ALTERNATIVA DE PRÉ-TRATAMENTO DE MATÉRIAS-PRIMAS ÁCIDAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL”

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** SORAIA TEIXEIRA BRANDAO  
Data: 01/04/2024 12:34:44-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Soraia Teixeira Brandão \_\_\_\_\_  
Doutorado em Engenharia Química, Università degli Studi di Milano (UNIMI)  
Universidade Federal da Bahia

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** LILIAN MARIA TOSTA SIMPLICIO RODRIGUES  
Data: 02/04/2024 12:41:37-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lilian Maria Tosta Símplicio Rodrigues \_\_\_\_\_  
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Federal da Bahia

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** MAURICIO BRANDAO DOS SANTOS  
Data: 01/04/2024 13:45:15-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Mauricio Brandão dos Santos \_\_\_\_\_  
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Federal da Bahia

Salvador, 22 de março de 2024.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Universitária de Ciências e  
Tecnologias Prof. Omar Catunda, SIBI - UFBA.

L435 Leal, Gabriel Gomes

Catalisadores do tipo H-BEA aplicados à glicerólise de ácidos graxos na presença de glicerina bruta: uma alternativa de pré-tratamento de matérias-primas ácidas para produção de biodiesel / Gabriel Gomes Leal. – Salvador, 2024.

70 f. 25 il.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Soraia Teixeira Brandão

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia.  
Instituto de Química, 2024.

1. Biodiesel. 2. Glicerina. 3. Petróleo. 4. Ácidos Graxos. I. Brandão, Soraia Teixeira. II. Universidade Federal da Bahia. III. Título.

CDU 543:662.7

Dedico este trabalho aos meus pais, meus avós, e ao meu amor, Igor, por todo suporte e carinho proporcionado, vocês são mais que especiais para mim.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a minha orientadora Soraia Brandão pelo suporte durante o trabalho, por ter me acolhido e aceitado ser minha orientadora.

A minha mãe, Vanessa, por sempre me apoiar e me incentivar e apostar em todas as minhas ideias e projetos, por ter feito o possível e o impossível para me oferecer as melhores oportunidades, acreditando e respeitando todas as minhas decisões e nunca deixando que as dificuldades acabassem com os meus sonhos, por me amar incondicionalmente e moldar o homem que sou hoje.

Ao meu grande amor, Igor, por tornar meus dias mais felizes, mudado a minha forma de viver e apreciar as coisas belas da vida. Te amo.

Ao meu pai, Robson, por todo o suporte e incentivo nos momentos mais difíceis, por acreditar em mim e ser o meu exemplo intelectual.

A minha avó Zina, pela ininterrupta torcida e fé de que as coisas dariam certo.

Ao meu avô Alexandre, que por muitas vezes se colocou em segundo plano para auxiliar nos meus sonhos e sanar as dificuldades, serei eternamente grato.

A minha avó Rosângela, por tornar a minha vida sempre mais alegre e divertida, por investir e acreditar em mim, além de me proporcionar momentos maravilhosos.

Ao meu tio Guilherme, por todo o apoio e parceria durante toda a minha vida.

Aos meus amigos da faculdade para a vida, Bruna, Jean e Vinícius pelas ótimas histórias vividas desde a graduação, pelas risadas, pela amizade e por ajudar a tornar a vida acadêmica muito mais divertida, vocês foram grandes presentes que a universidade me proporcionou.

Aos meus amigos de longa data, Igor e Breno, por todos os momentos sensacionais vividos ao longo destes anos.

Ao meu fantástico time do LCQ, que desde o início da minha jornada profissional acompanham e torcem pelo meu sucesso, em especial Briana, Jakson, Kenya, Lidiane, Maisa, Marília, Marta, Naiara, Robson, Ricardo e Tainara que estão desde o início acompanhando toda esta trajetória, sou muito grato por ter tido a oportunidade de trabalhar com vocês.

Agradeço à Binatural por todo o suporte dado com relação a matérias-primas, espaço físico e maquinário necessário para realização do trabalho.

Agradeço especialmente a Waneide, minha gerente, pelas oportunidades, por

ter acreditado em mim e apostado em meu potencial. Serei eternamente grato por todos os aprendizados.

Agradeço ao Programa de Pós-graduação em Química e ao CNPq pela bolsa de fomento.

A todas as pessoas do meu convívio que acreditaram e contribuíram, mesmo que indiretamente, para a conclusão deste mestrado, muito obrigado.

LEAL, Gabriel Gomes. Catalisadores do tipo H-BEA aplicados à glicerólise de ácidos graxos na presença de glicerina bruta: Uma alternativa de pré-tratamento de matérias-primas ácidas para produção de biodiesel. 70 f. 27 il. 2019. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2024.

## RESUMO

O cenário energético mundial é dominado pelo petróleo e outros combustíveis fósseis de fontes limitadas e que geram impactos ambientais associados às mudanças climáticas. Neste contexto, o biodiesel cresce como sendo uma fonte de energia alternativa renovável e sustentável, de propriedades muito similares ao diesel de petróleo. No processo de produção de biodiesel mundial matérias-primas oleaginosas são amplamente utilizadas na reação de transesterificação, produzindo ésteres alquílicos e grandes volumes de glicerina como coproduto da reação. Com a alta precificação das fontes oleaginosas faz-se interessante a busca por matérias-primas alternativas. Contudo, o maior desafio encontrado é a presença de altos teores de ácidos graxos livres, que impactam na reação de transesterificação e no rendimento do biodiesel. A glicerólise é uma reação de esterificação na presença de glicerina bruta com altas temperaturas que pode ser aplicada como etapa de pré-tratamento de matérias-primas ácidas reduzindo o teor de ácidos graxos livres, contudo, exige altas temperaturas. A catálise heterogênea surge como uma solução para tornar a glicerólise viável e melhorar suas performances em temperaturas inferiores à 220 °C. Dentre os catalisadores heterogêneos os zeólitos, cuja composição, estrutura e porosidade geram interesse em suas aplicações na glicerólise de ácidos graxos. Neste trabalho foram impregnados óxidos metálicos em zeólitos beta e avaliados suas performances frente a reação de glicerólise de ácidos graxos em diferentes condições reacionais. O catalisador Mo/H-BEA apresentou as maiores taxas de conversão dentre os catalisadores avaliados. As melhores condições reacionais observadas foram à 120 °C, razão molar óleo:glicerina 1:2 e 1,0% em massa de catalisador. Observou-se que a presença de impurezas na glicerina bruta como água, MONG e sais inorgânicos afeta a reação.

*Palavras-chaves:* Biodiesel, Glicerina, Glicerólise, Zeólitos Beta, Ácidos Graxos.

LEAL, Gabriel Gomes. H-BEA type catalysts applied to the glycerolysis of fatty acids in the presence of crude glycerin: An alternative for pre-treatment of acidic raw materials for biodiesel production. 70 f. 27 ill. 2019. Dissertation (Master's in Chemistry) - Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2024.

## ABSTRACT

The global energy scenario is dominated by oil and other fossil fuels from limited sources that generate environmental impacts associated with climate change. In this context, biodiesel grows as a renewable and sustainable alternative energy source, with properties very similar to petroleum diesel. In the global biodiesel production process, oleaginous raw materials are widely used in the transesterification reaction, producing alkyl esters and large volumes of glycerin as a co-product of the reaction. With the high price of oilseed sources, the search for alternative raw materials is interesting. However, the biggest challenge encountered is the presence of high levels of free fatty acids, which impact the transesterification reaction and biodiesel yield. Glycerolysis is an esterification reaction in the presence of crude glycerin at high temperatures that can be applied as a pre-treatment step for acidic raw materials, reducing the content of free fatty acids, however, it requires high temperatures. Heterogeneous catalysis appears as a solution to make glycerolysis viable and improve its performance at temperatures below 220 °C. Among the heterogeneous catalysts the zeolites, whose composition, structure and porosity generate interest in their applications in the glycerolysis of fatty acids. In this work, metal oxides were impregnated in beta zeolites and their performance was evaluated in the glycerolysis reaction of fatty acids under different reaction conditions. The Mo/H-BEA catalyst presented the highest conversion rates among the catalysts evaluated. The best reaction conditions observed were at 120 °C, oil:glycerin molar ratio 1:2 and 1.0% by mass of catalyst. It was observed that the presence of impurities in crude glycerin such as water, MONG and inorganic salts affects the reaction.

Keywords: Biodiesel, Glycerin, Glycerolysis, Beta Zeolites, Fatty Acids.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b> - Número de publicações entre 2000 e 2023 relacionadas a biodiesel.....	18
<b>Figura 2</b> - Unidades acetato da molécula acetil coenzima A .....	21
<b>Figura 3</b> - Alguns dos ácidos graxos de maior ocorrência na natureza .....	22
<b>Figura 4</b> - Estrutura genérica para os mono, di e triacilglicerídeos, onde R = cadeia carbônica do ácido graxo precursor .....	22
<b>Figura 5</b> - Produção de biodiesel no Brasil nos últimos 10 anos .....	26
<b>Figura 6</b> - Principais matérias-primas utilizadas na produção nacional de biodiesel .....	26
<b>Figura 7</b> - Outras matérias-primas de menor percentual na produção nacional de biodiesel .....	27
<b>Figura 8</b> - Reação de transesterificação de triacilglicerídeos com metanol .....	28
<b>Figura 9</b> - Todas as reações envolvidas na transesterificação de triacilglicerídeos com metanol .....	28
<b>Figura 10</b> - Estrutura química do glicerol .....	29
<b>Figura 11</b> - Reação de esterificação ácida de ácidos graxos livres .....	30
<b>Figura 12</b> - Reação de glicerólise de ácidos graxos .....	31
<b>Figura 13</b> - Conversão completa de ácidos graxos livres em mono, di e triacilglicerídeos via glicerólise .....	32
<b>Figura 14</b> - a) Unidade básica do zeólito; b) Esquema da ligação entre as unidades básicas na estrutura de zeólitos .....	33
<b>Figura 15</b> - Tipos de seletividade em peneiras moleculares .....	35
<b>Figura 16</b> - Sequência de empilhamento dos polimorfos A e B dos zeólitos beta .....	37
<b>Figura 17</b> - Sistemas de canais no zeólito beta ao longo das direções a, b e c, respectivamente .....	37
<b>Figura 18</b> - Difrátogramas dos catalisadores H-BEA, Mo/H-BEA e NiMo/H-BEA .....	50
<b>Figura 19</b> - Catalisador H-BEA (a) Microscopia eletrônica de varredura; (b) Espectro de energia dispersiva de raios-X .....	52
<b>Figura 20</b> - Catalisador Mo/H-BEA (a) Microscopia eletrônica de varredura; (b) Espectro de energia dispersiva de raios-X .....	52

<b>Figura 21</b> - Catalisador NiMo/H-BEA (a) Microscopia eletrônica de varredura; (b) Espectro de energia dispersiva de raios-X .....	53
<b>Figura 22</b> - Resultados obtidos na glicerólise na presença de glicerina bruta para diferentes catalisadores a 100 °C, 1,0% cat. e razão óleo:glicerina 1:2 .....	55
<b>Figura 23</b> – Resultados obtidos na glicerólise na presença de glicerina bruta, utilizando o catalisador Mo/H-BEA variando a temperatura de reação, 1,0% cat. e razão óleo:glicerina 1:2 .....	57
<b>Figura 24</b> - Resultados obtidos na glicerólise na presença de glicerina bruta, utilizando o catalisador Mo/H-BEA variando o percentual de catalisador, a 100 °C. e razão óleo:glicerina 1:2 .....	58
<b>Figura 25</b> - Resultados obtidos na glicerólise na presença de glicerina bruta, utilizando o catalisador Mo/H-BEA variando razão molar óleo:glicerina, a 100 °C. e 1,0% cat .....	59
<b>Figura 26</b> - Reações secundárias à reação de glicerólise de ácidos graxos livres ..	60
<b>Figura 27</b> - Resultados obtidos na glicerólise na presença de glicerina bruta e P.A. utilizando o catalisador Mo/H-BEA a 100 °C, 1,0% cat., razão molar óleo:glicerina 1:2 .....	61

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Percentual de biodiesel obrigatório ao diesel fóssil .....	25
<b>Tabela 2</b> - Produtos obtidos a partir da glicerina, suas rotas sintéticas e aplicações .....	30
<b>Tabela 3</b> - Resumo dos testes catalíticos realizados .....	50
<b>Tabela 4</b> - Resultados dos ensaios de análise textural por adsorção física de N <sub>2</sub> ...	51
<b>Tabela 5</b> - Composição química e razões Si/Al dos catalisadores Mo/H-BEA e NiMo/H-BEA .....	53
<b>Tabela 6</b> - Composição da gordura animal ácida .....	54
<b>Tabela 7</b> - Composição da glicerina bruta .....	54

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Å	Angstroms
AGL	Ácidos Graxos Livres
Al	Alumínio
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BAS	Sítio Ácido de Bronsted
BEA	Zeólito Beta
BET	Brunauer-Emmet-Teller
C	Carbono
CH <sub>3</sub> CO	Grupo Acetato
COP	Conferência de Partes
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Energy Dispersive System
FRX	Fluorescência de Raios-X
GAA	Gordura Animal Ácida
H <sup>+</sup>	Próton
H <sub>2</sub> O	Água
H-BEA	Zeólito Beta Protonado
HMA	Hidrocarbonetos Monoaromáticos
HPA	Hidrocarbonetos Poliamoráticos
IUPAC	Internacional Union Of Pure And Applied Chemistry
IZA	Internacional Zeolite Association
KOH	Hidróxido de Potássio
LAS	Sítio Ácido de Lewis
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura

Mo	Molibdênio
MONG	Materia Orgânica Não Glicerizada
MoO <sub>3</sub>	Trióxido de Molibdênio (VI)
N <sub>2</sub>	Nitrogênio
NaOH	Hidróxido de Sódio
Ni	Níquel
NiO	Óxido de Níquel (II)
nm	Nanômetro
O	Oxigênio
OH	Hidroxila
ONU	Organização das Nações Unidas
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
RANP	Resolução da ANP
Si	Silício
T	Titânio
TEA <sup>+</sup>	Tetraetilamônio
V	Vanádio
ZnO	Óxido de Zinco

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	17
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	20
2.1	OBJETIVO GERAL.....	20
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	20
<b>3</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	21
3.1	ÓLEOS E GORDURAS: .....	21
<b>3.1.1</b>	<b>Características físico-químicas dos óleos e gorduras</b> .....	23
3.2	BIODIESEL .....	24
<b>3.2.1</b>	<b>Matérias-primas para a produção de biodiesel</b> .....	26
<b>3.2.2</b>	<b>Síntese do biodiesel via transesterificação</b> .....	27
3.3	GLICERINA .....	29
3.4	PRÉ-TRATAMENTO DE MATÉRIAS-PRIMAS .....	30
<b>3.4.1</b>	<b>Esterificação ácida</b> .....	30
<b>3.4.2</b>	<b>Glicerólise</b> .....	31
3.5	CATALISADORES ZEOLÍTICOS .....	32
<b>3.5.1</b>	<b>Acidez em zeólitos</b> .....	35
<b>3.5.2</b>	<b>Zeólitos beta</b> .....	36
<b>3.5.3</b>	<b>Zeólitos impregnados com Níquel e Molibdênio</b> .....	38
<b>3.5.4</b>	<b>Zeólitos aplicados à glicerólise de ácidos graxos</b> .....	39
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTAL</b> .....	40
4.1	OBTENÇÃO DOS CATALISADORES.....	40
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	41
<b>4.2.1</b>	<b>Difração de Raios-X (DRX)</b> .....	41
<b>4.2.2</b>	<b>Análise Textural por Adsorção Física de N<sub>2</sub> (BET)</b> .....	41
<b>4.2.3</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b> .....	42
<b>4.2.4</b>	<b>Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS)</b> .....	42
<b>4.2.5</b>	<b>Fluorescência de Raios X (FRX)</b> .....	43
4.3	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA .....	43
<b>4.3.1</b>	<b>Teor de ácidos graxos livres (AGL)</b> .....	43
<b>4.3.2</b>	<b>Teor de água</b> .....	44
<b>4.3.3</b>	<b>Índice de Iodo</b> .....	44
<b>4.3.4</b>	<b>Teor de Fósforo</b> .....	44

4.3.5	Teor de sedimentos.....	45
4.3.6	Massa específica à 20 °C .....	45
4.4	CARACTERIZAÇÃO DA GLICERINA .....	45
4.4.1	Teor de glicerol.....	46
4.4.2	Teor de água .....	46
4.4.3	Umidade e materiais voláteis (UMV).....	46
4.4.4	Massa específica .....	47
4.4.5	Teor de cloretos .....	47
4.4.6	Teor de cinzas .....	47
4.4.7	Matéria orgânica não glicerinada (MONG) .....	48
4.5	TESTES CATALÍTICOS .....	48
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	50
5.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) .....	50
5.2	ANÁLISE TEXTURAL POR ADSORÇÃO FÍSICA DE N <sub>2</sub> (BET) .....	51
5.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDS) .....	51
5.4	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX).....	53
5.5	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA E GLICERINA .....	54
5.6	TESTES CATALÍTICOS .....	55
6	<b>CONCLUSÃO</b> .....	62
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	64

## 1. INTRODUÇÃO

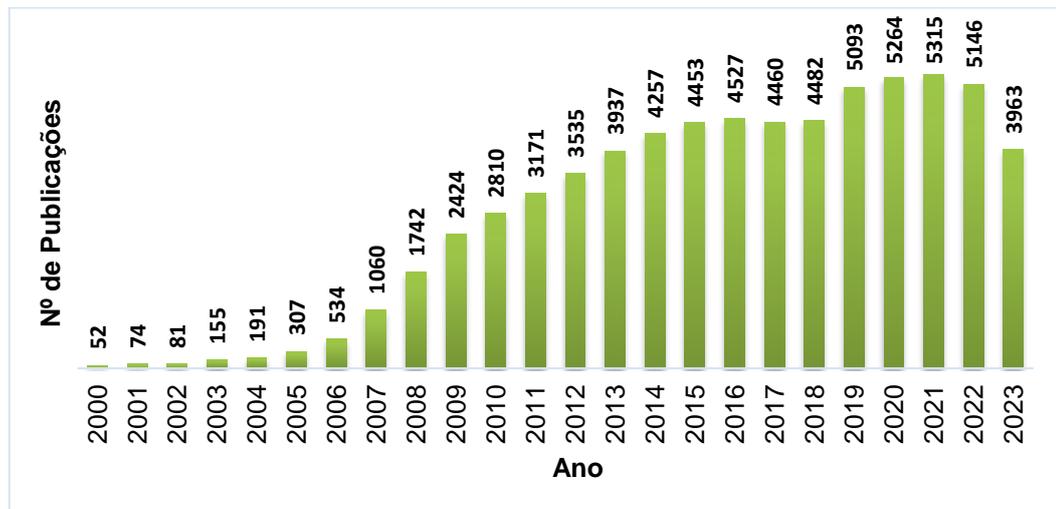
A sociedade moderna foi moldada em cima de uma dependência energética baseada em combustíveis fósseis, em destaque para o petróleo, o carvão e o gás natural, que exerceram por muitos anos grande influência sobre o desenvolvimento tecnológico dos diversos setores industriais, agrícolas, de transportes e, conseqüentemente, no modelo econômico mundial (CARVALHO, 2008).

A Conferência das Partes (COP) realizada pela Organização das Nações Unidas (ONU) para discutir sobre alterações climáticas teve a sua 28ª Edição (COP28) realizada em 13 de dezembro de 2023, nesta ocasião, em acordo histórico, representantes de diversos países concordaram em realizar de uma forma justa, ordenada e equitativa, a transição energética de todos os combustíveis fósseis, a fim de permitir que até 2050 as emissões líquidas referentes a estes combustíveis sejam nulas (UNITED NATIONS, 2023). Em um contexto de mudanças climáticas e segurança energética, cresce a demanda por energias alternativas que contrastem com as conseqüências do uso indiscriminado de combustíveis fósseis.

Neste contexto o biodiesel, um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação ou esterificação de matérias graxas, de origem vegetal ou animal (RANP Nº 920, 2023), surge como uma alternativa renovável, biodegradável, de grande impacto para a redução de emissão de poluentes na atmosfera e muito similar ao diesel de petróleo (KARMAKAR; HALDER, 2019).

A Figura 1 traz o número de publicações no mundo entre os anos 2000 e 2023 relacionadas ao biodiesel. Um aumento significativo no número de estudos relacionados a este biocombustível é observado em 2008, coincidindo com o ano onde no Brasil passou a ser obrigatória a adição de 2% de biodiesel à mistura do diesel de petróleo (MILANEZ *et al.*, 2022). De 2008 até 2022, com o aumento progressivo do percentual de biodiesel à mistura no país, notou-se um aumento de 195% no número de trabalhos publicados neste tema, indicando um interesse internacional em paralelo às mudanças no cenário energético brasileiro. Hoje o Brasil conta com um percentual de 14% do biodiesel adicionado ao óleo diesel.

**Figura 1.** Número de publicações entre 2000 e 2023 relacionadas a biodiesel.



Fonte: Web of Science (<https://www.webofknowledge.com/>)

No processo de produção do biodiesel tem-se a produção da glicerina, um coproduto da reação de transesterificação da classe dos álcoois majoritariamente absorvido pelas indústrias farmacêuticas, cosméticas e alimentícias como matéria-prima para os mais diversos seguimentos comerciais (QUISPE; CORONADO; CARVALHO JR., 2013). Em 2022, a produção nacional de biodiesel foi equivalente a 6,2 milhões de m<sup>3</sup> e, juntamente com este volume, 551,9 mil m<sup>3</sup> de glicerina bruta foram gerados no país (ANP, 2023).

Atualmente, grande parte da produção mundial de biodiesel utiliza como matéria-prima oleaginosas como os óleos de palma, soja, canola e milho (MAMTANI; SHAHBAZ; FARID, 2021), contudo, com a alta precificação destes *commodities* na última década, faz-se necessário a busca por matérias-primas alternativas.

O grande desafio na busca por fontes alternativas de material graxo para a produção de biodiesel é a qualidade destas matérias-primas, em especial o teor de ácidos graxos livres, um parâmetro físico-químico interferente para a reação de transesterificação (AMBAT; SRIVASTAVA; SILLANPÄÄ, 2018). Trabalhar com matérias-primas ricas em ácidos graxos livres, para a indústria, leva a custos voltados para o tratamento destes produtos.

Dentre as etapas de pré-tratamento de matérias-primas temos a esterificação ácida, processo que visa a redução do teor de ácidos graxos livres com a utilização de grandes quantidades de álcool, como metanol, na presença de um ácido forte, geralmente ácido sulfúrico (ENCINAR *et al.*, 2011).

Uma alternativa ao uso de excessivas quantidades de metanol e ácidos inorgânicos corrosivos como o ácido sulfúrico é realizar o pré-tratamento de matérias-primas pela glicerólise, reação de esterificação de ácido graxo mediada pela presença de glicerina (NOUREDDINI; MEDIKONDURU, 1997). Contudo, limitações relacionadas à necessidade de altas temperaturas reacionais torna a reação energeticamente custosa (MAMTANI; SHAHBAZ; FARID, 2021). O uso de catalisadores para esta reação surge na literatura como uma solução para reduzir as temperaturas de reação e obter conversões de altos rendimentos e seletividade (MACHADO *et al.*, 2000; SINGH; GANESH; MAHAJANI, 2015; UMRIGAR; CHAKRABORTY; PARIKH, 2019).

Entre os catalisadores heterogêneos ácidos estão os zeólitos, aluminossilicatos cristalinos microporosos amplamente utilizados em reações envolvendo moléculas orgânicas cuja atividade catalítica está diretamente correlacionada a sua composição, estrutura, porosidade (SÁNCHEZ-LÓPEZ *et al.*, 2021) e outros parâmetros como a inserção de espécies químicas que proporcionem melhorias em suas performances (BORDONHOS, 2016).

Levando em consideração a alta produção de glicerina bruta em paralelo ao biodiesel e a busca por matérias-primas alternativas mencionadas anteriormente, este trabalho tem como proposta a obtenção de catalisadores heterogêneos baseados em zeólitos do tipo beta (H-BEA) impregnados com os metais de transição Níquel (Ni) e Molibdênio (Mo) e avaliar suas aplicações na glicerólise de ácidos graxos, como etapa de pré-tratamento de matérias-primas ácidas para a produção de biodiesel.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a aplicação do zeólito H-BEA impregnados com os metais Níquel e Molibdênio como catalisadores frente a reação de glicerólise de ácidos graxos na presença de glicerina bruta como etapa de pré-tratamento de matérias-primas ácidas para a produção de biodiesel.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i) Obter catalisadores zeolíticos do tipo H-BEA impregnados com óxidos metálicos de Níquel e Molibdênio;
- ii) Efetuar a caracterização dos catalisadores obtidos;
- iii) Caracterizar, quanto aos seus parâmetros de qualidade, a matéria-prima ácida e a glicerina bruta utilizadas no estudo;
- iv) Avaliar a atividade dos catalisadores de estudo frente a reação de glicerólise de ácidos graxos livres.

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

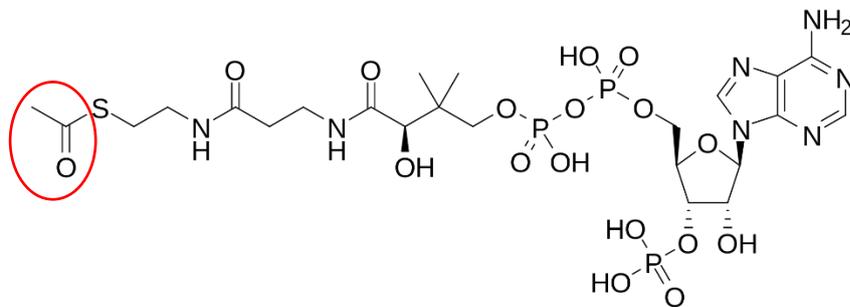
#### 3.1 ÓLEOS E GORDURAS

Os óleos e gorduras são moléculas hidrofóbicas lipídicas de origem vegetal, animal ou microbiana de grande abundância na natureza. São constituídos principalmente de ácidos graxos livres e seus derivados acilglicerídeos e fosfatídeos. A classificação da espécie lipídica como óleo ou gordura está diretamente ligada ao ponto de fusão das substâncias, considerando como gorduras os lipídeos com ponto de fusão superior à 20°C e os óleos com ponto de fusão inferior a esta temperatura (RAMOS *et al.*, 2017).

Os ácidos graxos fazem parte do grupo de compostos orgânicos conhecidos como ácidos carboxílicos, compostos de diferentes tamanhos de cadeia carbônica unidos por ligações simples (ácido graxo saturado) ou duplas (ácido graxo insaturado) e um grupo carboxil (MANHEZI; BACHION; PEREIRA, 2008), são representados pela simbologia Cx:y, em que Cx indica o número de átomos de carbono que forma a cadeia linear e y indica a quantidade de ligações duplas presentes na molécula.

A maioria dos ácidos graxos naturais apresenta um número par de átomos de carbono (4 a 30) e não apresenta ramificações, devido a rota bioquímica de síntese que se inicia a partir de unidades acetato (CH<sub>3</sub>CO-) da acetil coenzima A (Figura 2). Existem ácidos graxos que apresentam um número ímpar de átomos de carbono, estes são classificados como incomuns (MORETTO; FETT, 1989). Estas diferenças estruturais influenciam diretamente nas propriedades físicas e químicas dos óleos (SILVA, 2010).

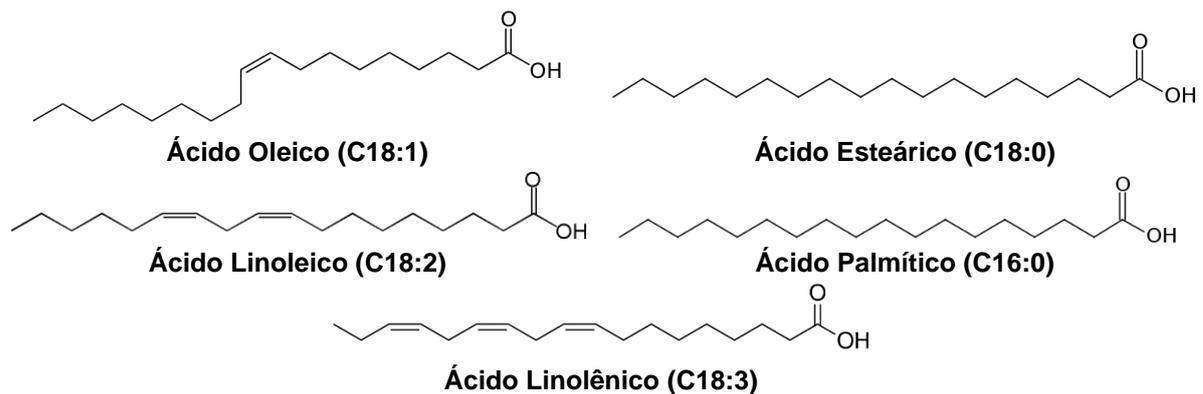
**Figura 2.** Unidades acetato da molécula acetil coenzima A.



Fonte: Adaptado de (MORETTO; FETT, 1989).

Entre os ácidos graxos de maior frequência na natureza estão os ácidos insaturados: oléico (C18:1), linoléico (C18:2), linolênico (C18:3), araquidônico (C20:4); e os saturados: burítico (C4:0), cáprico (C10:0), láurico (C12:0), mirístico (C14:0), esteárico (C18:0) e palmítico (C16:0) (SHAHIDI; AMBIGAIPALAN, 2020). A Figura 3 traz alguns exemplos de ácidos graxos de ocorrência natural.

**Figura 3.** Alguns dos ácidos graxos de maior ocorrência na natureza.



Fonte: Autoria Própria

Os ácidos graxos encontram-se na natureza de maneira não associada, nomeados de ácidos graxos livres ou de maneira associada formando derivados químicos. Um dos principais derivados são os acilglicerídeos, ésteres formados pela reação entre ácidos graxos e glicerol que podem ser classificados em mono, di ou triacilglicerídeos (Figura 4), a depender da quantidade de moléculas de ácido graxo precursoras a reagirem com a molécula de glicerol. A composição dos óleos e gorduras e os tipos de ácidos graxos dependerá principalmente da matéria-prima e das condições em que foi produzida e/ou processada (MORETTO; FETT, 1989).

**Figura 4.** Estrutura genérica para os mono, di e triacilglicerídeos, onde R = cadeia carbônica do ácido graxo precursor.



Fonte: Autoria Própria

Uma fonte oleagenosa frequentemente apresenta mais de 10 ácidos graxos diferentes, constituindo aos óleos uma quantidade expressiva de derivados de ácidos graxos. Outras substâncias lipídicas tais como: impurezas, outros lipídios como os esteróides, carotenóides e ceras também podem ser encontrados. Além destes, substâncias não lipídicas, como glicosídeos, isoflavonas e complexos metálicos como a clorofila também fazem parte da constituição dos óleos. Derivados de ácidos graxos não têm cor, odor ou sabor, sendo essas propriedades conferidas pelas impurezas, sendo, assim, características da fonte do óleo ou gordura (RAMALHO; SUAREZ, 2013).

### 3.1.1 Características físico-químicas dos óleos e gorduras

#### a) *Massa Específica*

A massa específica ( $\rho$ ) de um corpo homogêneo é a razão entre sua massa e seu volume. Para os óleos vegetais e gorduras essa é sempre menor que a unidade e, com isso, eles são menos densos que a água. A massa específica pode ser expressa em quilograma por metro cúbico ( $\text{kg/m}^3$ ) ou grama por centímetro cúbico ( $\text{g/cm}^3$ ) (OLIVEIRA; MELO FILHO; AFONSO, 2013). Além disso, a densidade dos óleos vegetais e gorduras cresce com o aumento do número de átomos de carbono na cadeia, diminui com o número de insaturações, e, em geral, diminui linearmente com o aumento da temperatura (GOODRUM; EITEMAN, 1996; RODENBUSH; HSIEH; VISWANATH, 1999).

#### b) *Acidez*

Dentre as várias características inerentes aos óleos vegetais e gorduras destaca-se a acidez, responsável por majoritariamente conferir qualidade aos mesmos. A acidez é definida como a quantidade de hidróxido de potássio (KOH) em mg necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em um grama de óleo ou gordura. Reações de hidrólise e degradação térmica dos triacilglicerídeos contribuem efetivamente para o aumento da acidez, porém, o principal fator é o tratamento dado a estes *commodities* e o armazenamento. Assim, a acidez está diretamente relacionada com a qualidade da matéria-prima, com o processamento e, principalmente, com as condições de conservação dos óleos e gorduras (RAMALHO; SUAREZ, 2013).

### c) *Índice de Iodo*

O índice de iodo de um óleo ou gordura é a medida do grau de insaturação pela absorção de iodo nas cadeias graxas e é expresso em termos de número de centigramas de iodo absorvido por grama de amostra (% de iodo absorvido). O uso desse método é importante para indicar possível desenvolvimento de degradação da matéria graxa. O método de Wijs é aplicado a todos os óleos e gorduras que apresentem duplas ligações não conjugadas. A adição de iodo ocorre nas duplas ligações dos óleos e gorduras (ZENEBO; PASCUET; TIGLEA, 2008).

Quanto maior a insaturação de um ácido graxo, maior será a sua capacidade de absorção de iodo e, conseqüentemente, maior também será o índice. Valores elevados para o índice de iodo podem indicar maior propensão à ocorrência de processos oxidativos na molécula do ácido graxo insaturado (COSTA, 2006; MELO, 2010).

## 3.2 BIODIESEL

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), órgão regulador das atividades que integram as indústrias de biocombustíveis no Brasil, define o biodiesel como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação ou esterificação de matérias graxas, de origem vegetal ou animal (RANP Nº 920, 2023).

Com grande destaque nas últimas décadas, as origens do biodiesel remetem à meados do século XIX, quando Rudolf Diesel, inventor do motor diesel, utilizou óleo de amendoim como combustível para um de seus motores apresentados na Feira de Paris de 1900, o que gerou discussões sobre alternativas para o uso dos óleos e gorduras como combustível, devido principalmente à escassez de petróleo proveniente das Primeira e Segunda Guerras Mundiais (COELHO, 2007).

No Brasil, observa-se desde 1975 incentivos à pesquisa e desenvolvimento de tecnologias voltadas para o uso do biodiesel, com a criação do Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (PROÓLEO), que tinha como objetivo garantir a adição de óleos vegetais e seus derivados ao óleo diesel em 30% com possibilidade de substituição total a longo prazo (PINHO; SUAREZ, 2017).

Com a descontinuidade do PROÓLEO em 1986, devido à normalização dos preços do petróleo e seus derivados (MANZONI; BARROS, 2021), somente em 2004 o

país deu passos expressivos no que se refere a legislação com o lançamento do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), administrado pelo Ministério da Agricultura cujo objetivo era apoiar e estimular a produção do biocombustível por diversas fontes oleaginosas de forma sustentável, levando em consideração também a inclusão produtiva da agricultura familiar e o desenvolvimento rural sustentável (ANP, 2019).

Apesar dos diversos incentivos, foi com a criação da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, que se observou o fortalecimento da produção no país, com a definição da adição obrigatória de 2% de biodiesel (B2) ao diesel de petróleo até 2008 (MILANEZ *et al.*, 2022). A Lei 11.097/2005 foi crucial para que o percentual de biodiesel no diesel de petróleo passasse por incrementos ao longo dos anos, descritos na Tabela 1.

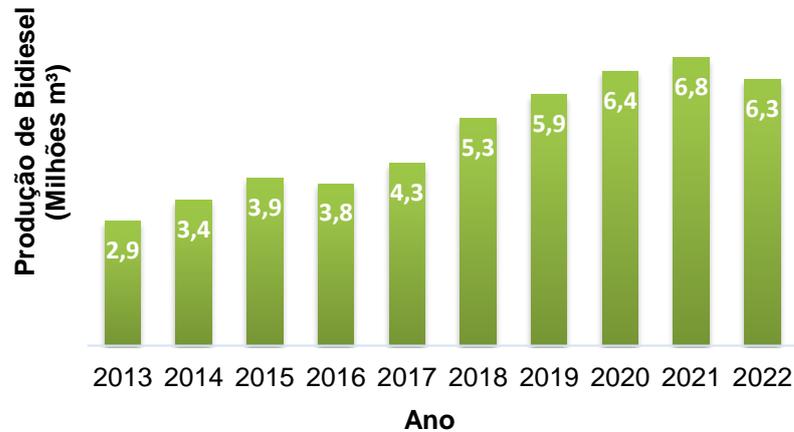
**Tabela 1.** Percentual de biodiesel obrigatório ao diesel fóssil.

Período	Percentual
JAN/2008	2%
JUL/2008	3%
JUL/2009	4%
JAN/2010	5%
AGO/2014	6%
NOV/2014	7%
MAR/2017	8%
MAR/2018	10%
MAR/2019	11%
MAR/2020	12%
MAR/2021	13%
DEZ/2021	10%
ABR/2023	12%
MAR/2024	14%

Fonte: Adaptado de (MILANEZ *et al.*, 2022).

A Figura 5 traz a produção de biodiesel no Brasil, em milhões de m<sup>3</sup>, nos últimos 10 anos. Entre 2013 e 2021 tivemos um aumento de 134,5% na produção no país, com uma queda de 7,4% em 2022, provavelmente devido o retrocesso do percentual de biodiesel adicionado ao diesel ocorrido em 2021, de 13% para 10%. Ainda que o Brasil tenha avançado nos últimos anos no que se refere a produção de biodiesel, no ano de 2022, o total produzido não passou de 46,4% da capacidade produtiva do país (ANP, 2023).

**Figura 5.** Produção de biodiesel no Brasil nos últimos 10 anos.



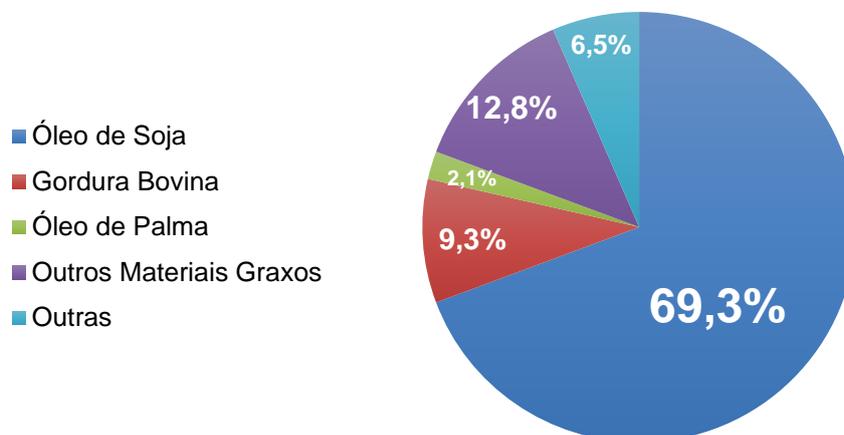
Fonte: Adaptado de (ANP, 2023).

No atual cenário mundial, onde os combustíveis fósseis ainda permanecem como fonte principal de energia, o biodiesel aparece como uma excelente alternativa energética à eminente escassez do petróleo e seus derivados e como aliado na redução da emissão de gases causadores do efeito estufa (PUQUEVICZ *et al.*, 2008).

### 3.2.1 Matérias-primas para a produção de biodiesel

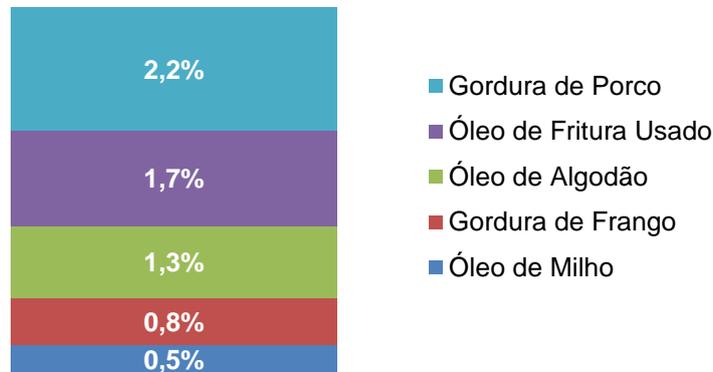
Atualmente, a principal fonte de matéria-prima para a produção de biodiesel é derivada de oleaginosas, em específico da soja. As Figura 6 e 7 apresentam as principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil.

**Figura 6.** Principais matérias-primas utilizadas na produção nacional de biodiesel.



Fonte: Adaptado de (ANP, 2023).

**Figura 7.** Outras matérias-primas de menor percentual na produção nacional de biodiesel.



Fonte: Adaptado de (ANP, 2023).

O cenário mundial de matérias-primas segue um comportamento muito parecido com o brasileiro, com uma grande dependência ao óleo de soja. Apesar de possuírem bons rendimentos para a produção de biodiesel, outros óleos vegetais como o óleo de algodão, milho, girassol e palma, competem como matéria-prima para outros seguimentos, principalmente para as indústrias alimentícias, o que reduz suas participações no cenário energético do biodiesel (ORSI, 2021).

Um dos objetivos propostos pelo PNPB foi descentralizar a produção de biodiesel, reduzindo custos com transportes tanto de matéria-prima como de combustível. No entanto, com o passar dos anos a produção se concentrou nas regiões Sul e Centro-Oeste, devido principalmente a presença forte de cooperativas formadas por agricultores familiares que possibilitaram a expansão da soja nestas regiões, com destaque para o Centro-Oeste (MILANEZ *et al.*, 2022).

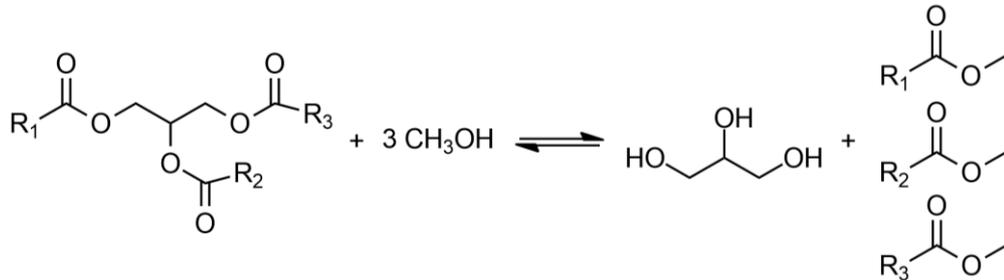
Uma maior diversificação nas matérias-primas corroboraria para uma maior dispersão produtiva pelo país, hoje concentrada nos estados líderes na produção de soja.

### 3.2.2 Síntese do biodiesel via transesterificação

Atualmente, a transesterificação é a rota sintética mais utilizada para a produção de biodiesel. O processo de transesterificação consiste na reação entre triacilglicerídeos, presentes nos óleos vegetais e gorduras animais, com um álcool de cadeia curta como etanol ou metanol na presença ou não de um catalisador (PINTO *et al.*, 2005). A Figura 8 apresenta o esquema da reação de transesterificação de

triacilglicerídeos.

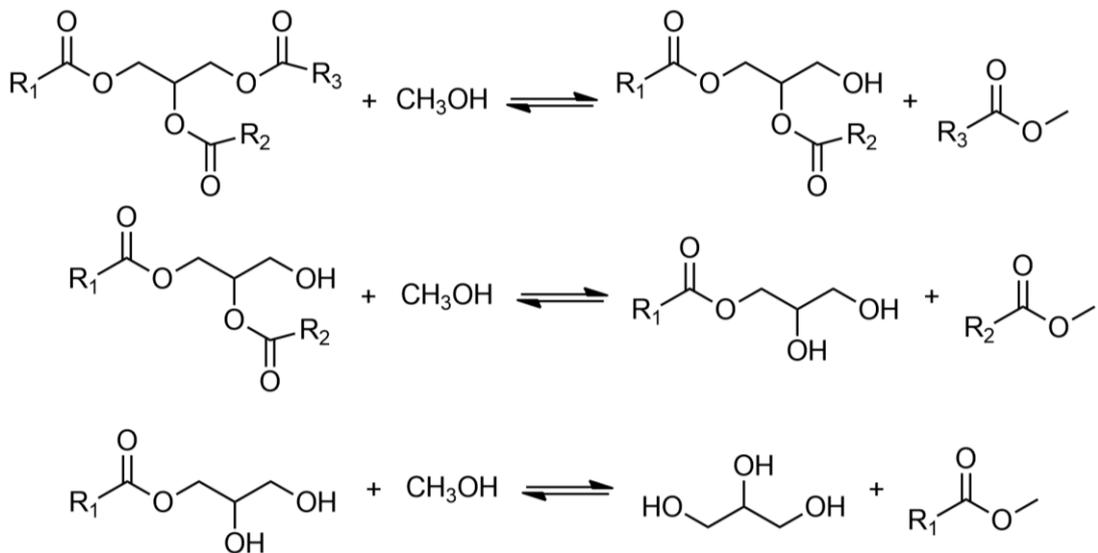
**Figura 8.** Reação de transesterificação de triacilglicerídeos com metanol.



Fonte: Autoria Própria.

Durante a transesterificação ocorrem simultaneamente reações reversíveis e consecutivas nas quais são formados o mono e o diacilglicerídeo como produtos intermediários. A Figura 9 apresenta um esquema com estas reações. Uma molécula de triacilglicerídeo reage com o álcool formando diacilglicerídeos, monoacilglicerídeos e por último o glicerol, coproduto da reação de transesterificação, além de formar alquil ésteres em cada reação (DALAI; ISSARIYAKUL; BAROI, 2012). Devido a reversibilidade das reações, um excesso de álcool é geralmente necessário para forçar o sentido da reação para a formação dos produtos.

**Figura 9.** Todas as reações envolvidas na transesterificação de triacilglicerídeos com metanol



Fonte: Autoria Própria.

Vários fatores influenciam no fluxo da transesterificação, incluindo o tipo de

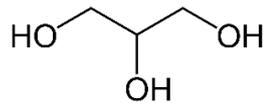
catalisador (ácido ou básico), relação molar álcool/óleo vegetal, temperatura, pureza dos reagentes, presença de umidade e de ácidos graxos livres no meio reacional (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998).

O uso de matérias-primas com altos teores de ácidos graxos livres dificulta a reação de transesterificação via catálise básica, visto que moléculas de AGL reagem com catalisadores básicos levando a formação de sabões no processo produtivo, que minimizam o rendimento do biodiesel formando emulsões que interferem em etapas como a lavagem e separação das fases óleo/glicerina (RAMADHAS; JAYARAJ; MURALEEDHARAN, 2005), sendo necessária um pré-tratamento para a remoção destes compostos previamente a etapa de transesterificação.

### 3.3 GLICERINA

A glicerina ou glicerol (Figura 10) é um composto orgânico da classe dos álcoois, de nome IUPAC propano-1,2,3-triol, obtido como coproduto durante o processo de transesterificação na produção de biodiesel. O nome glicerina é comumente aplicado a soluções aquosas comerciais do glicerol, que pode variar desde 70-80% de glicerol (glicerina bruta) até o produto em sua forma quase pura (95-99%) (PLAGIARO; ROSSI, 2008).

**Figura 10.** Estrutura química do glicerol.



Fonte: Autoria própria.

É um líquido viscoso, inodoro, de sabor adocicado e extremamente hidrosscópico, graças a presença de três grupos funcionais hidroxila (-OH), possuindo alta solubilidade em água e aplicações variadas nas indústrias alimentícias, farmacêuticas, de cosméticos e higiene pessoal (TAN; ABDUL AZIZ; AROUA, 2013).

Considerado um produto químico versátil, a glicerina é utilizada em diversos processos químicos para a obtenção de produtos de alto valor agregado (RADZI *et al.*, 2023), conforme resumido na Tabela 2 a seguir.

**Tabela 2.** Produtos obtidos a partir da glicerina, suas rotas sintéticas e aplicações.

Produto	Rota Sintética	Aplicações
1,3-Propanodiol	Hidrogenólise	Utilizado como anticongelante no ramo alimentício e como matéria-prima para produção de filmes e resinas de poliéster.
Acroleína	Desidratação	Utilizado como intermediário na síntese de ácido acrílico aplicável em tintas e revestimentos.
Hidrogênio	Oxidação Parcial	Utilizado como combustível alternativo às fontes fósseis.
Ácido Lático	Oxidação	Utilizado na indústria de cosméticos.
Monoglicerídeos	Esterificação	Utilizados como agentes emulsificantes nas indústrias alimentícias, farmacêuticas e cosméticas.
Poligliceróis	Esterificação	Utilizados como agentes estabilizantes de viscosidade e emulsões na indústria cosmética.

Fonte: Adaptado de (RADZI *et al.*, 2023).

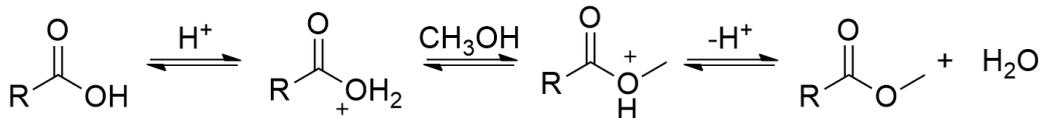
### 3.4 PRÉ-TRATAMENTO DE MATÉRIAS-PRIMAS

#### 3.4.1 Esterificação ácida

Matérias-primas com grandes quantidades de ácidos graxos livres precisam passar por um processo de pré-tratamento antes de serem transesterificadas em alquil ésteres. A esterificação ácida é, segundo a literatura, um dos métodos de pré-tratamento mais eficazes na redução da acidez de matérias-primas, sendo realizada na presença de um álcool em temperaturas próximas à 65°C (CHAI *et al.*, 2014).

A reação de esterificação ácida de ácidos graxos livres é ilustrada pela Figura 11. Inicialmente os ácidos graxos são protonados levando a formação de íon oxônio que reage com metanol formando uma espécie química intermediária. O composto intermediário perde um próton visando maior estabilidade e regeneração do catalisador, levando a formação do éster de ácido graxo. (ABOMOHRRA *et al.*, 2020).

**Figura 11.** Reação de esterificação ácida de ácidos graxos livres.



Fonte: Adaptado de (ABOMOHRRA *et al.*, 2020).

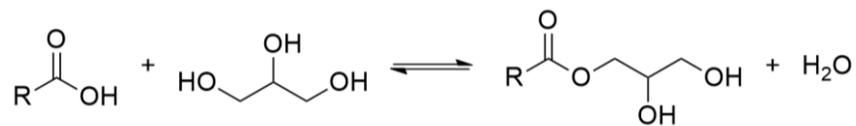
Por se tratar de uma reação reversível, a esterificação ácida necessita de um excesso de metanol para aumentar a reação no sentido direto. A alta demanda do solvente orgânico e a utilização de catalisadores ácidos inorgânicos como o ácido sulfúrico e o fosfórico sem a possibilidade de recuperação (ENCINAR *et al.*, 2011) são pontos discutidos quanto a viabilidade econômica e ambiental desta metodologia de pré-tratamento de matérias-primas ácidas.

### 3.4.2 Glicerólise

A glicerólise, também conhecida como re-esterificação do glicerol, é um método alternativo de pré-tratamento de matérias primas ácidas baseado na utilização de glicerina como álcool para a reação de esterificação (TU; LU; KNOTHE, 2017).

A Figura 12 traz um esquema da reação principal do processo de glicerólise. A glicerina reage com os ácidos graxos levando a formação de monoacilglicerídeo e água (MAMTANI; SHAHBAZ; FARID, 2021).

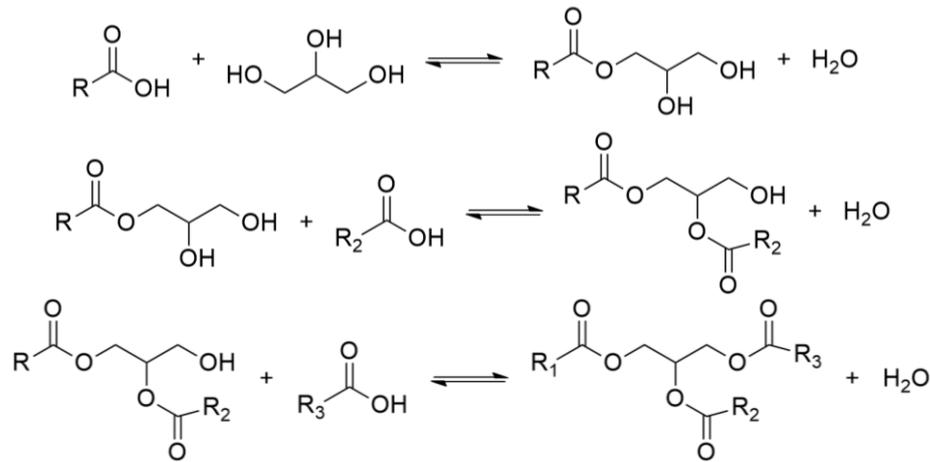
**Figura 12.** Reação de glicerólise de ácidos graxos.



Fonte: Adaptado de (MAMTANI; SHAHBAZ; FARID, 2021).

A partir da formação do monoacilglicerídeo, o processo de glicerólise continua em outras duas reações intermediárias, levando a formação de di e triacilglicerídeos (SURIAINI *et al.*, 2021), conforme ilustrado pela Figura 13.

**Figura 13.** Conversão completa de ácidos graxos livres em mono, di e triacilglicerídeos via glicerólise.



Fonte: Adaptado de (ABOMOHRRA *et al.*, 2020).

O pré-tratamento de matérias-primas via glicerólise possui algumas vantagens quando comparado à esterificação ácida:

- Não existe utilização de metanol em excesso como no tratamento ácido, visto que a glicerina se torna a fonte de grupos hidroxila (-OH) necessários para a reação de esterificação ocorrer (FELIZARDO *et al.*, 2011);
- É uma metodologia de pré-tratamento mais segura de ser implementada em processos industriais, visto que não faz uso de ácidos corrosivos como catalisadores e não inclui etapas de remoção de solventes orgânicos (FREGOLENTE *et al.*, 2008).

Devido à baixa miscibilidade entre glicerina e óleos vegetais/gorduras animais, a temperatura de reação aparece como um limitante da reação, sendo necessário aplicar temperaturas superiores a 220-250 °C para aumentar a solubilidade entre as fases óleo/glicerina, o que adiciona um custo energético ao processo (MAMTANI; SHAHBAZ; FARID, 2021).

### 3.5 CATALISADORES ZEOLÍTICOS

Os catalisadores são espécies químicas utilizadas em muitos processos industriais e proporcionam ao sistema um novo percurso reacional com uma menor energia de ativação, aumentando a velocidade de reação para atingir o equilíbrio químico. De modo geral, a catálise pode ser classificada em homogênea e

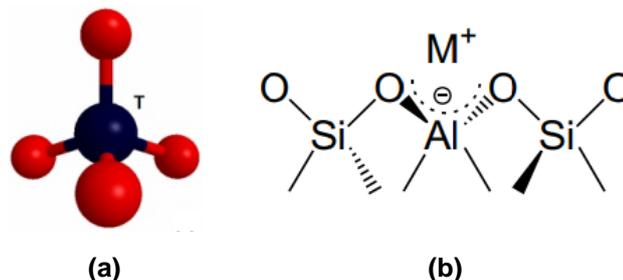
heterogênea, dependendo das fases envolvidas no processo (GUISNET; RIBEIRO, 2004).

A aplicação industrial na catálise homogênea normalmente é limitada, e apresenta desvantagem dentre as quais podemos citar: custos elevados nos procedimentos de separação e recuperação do catalisador, problemas de corrosão em algumas reações que utilizam solventes ácidos como catalisadores e a possibilidade de contaminação do produto pelo catalisador. Na catálise heterogênea, onde reagente e produtos encontram-se em estado físico diferentes do estado físico do catalisador tem-se como vantagem uma maior facilidade em separar o catalisador, eliminação dos problemas de corrosão e de tratamentos de efluentes (CHEN *et al.*, 2018).

Dentre a vasta gama de catalisadores heterogêneos existentes os zeólitos, aluminossilicatos cristalinos microporosos descobertos em 1756, quando o mineralogista sueco Axel Frederick identificou o primeiro zeólito mineral, a estilbita (PLOTTEGHER; RIBEIRO, 2009). O termo zeólito (*zeo* e *líthos*) vem do grego e significa “pedra que ferve”, devido à eliminação de vapor de água retida nos microporos dos minerais (FLANIGEN, 2001).

A estrutura dos zeólitos possui um arranjo tridimensional de tetraedros  $TO_4$ , onde os átomos T, que podem ser tanto silício (Si) quanto alumínio (Al), ocupam a posição central do tetraedro, enquanto nos vértices os átomos de oxigênio (O) (Figura 14a). As unidades básicas tetraédricas são ligadas entre si pelos átomos de oxigênio, cada átomo associado a dois tetraedros vizinhos (Figura 14b), desta forma é possível afirmar que sempre existirá duas vezes mais átomos de oxigênio que átomos T (Al ou Si) na estrutura dos zeólitos (GUISNET; RIBEIRO, 2004).

**Figura 14.** a) Unidade básica do zeólito; b) Esquema da ligação entre as unidades básicas na estrutura de zeólitos.



Fonte: (GUISNET; RIBEIRO, 2004).

Enquanto os tetraedros com átomos de silício ocupando a posição central ( $\text{SiO}_4$ ) são neutros, os com átomos de alumínio ( $\text{AlO}_4$ ) possuem uma carga negativa devido à valência dos átomos que compõem os tetraedros. Assim, como ilustrado na Figura 14b, para cada átomo de Alumínio que compõe a rede cristalina, existirá um cátion fora da rede para compensar a carga negativa (MARTINS; CARDOSO, 2006).

A fórmula química por célula unitária é  $M_{x/n} [(\text{AlO}_2)_x (\text{SiO}_2)_y ] \cdot m \text{H}_2\text{O}$  onde “m” equivale ao número de moléculas de água, “x+y” ao número de tetraedros por célula unitária e “M” a um cátion de valência “n”, cátion este que podem ser  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  e etc. Por estarem situados fora da rede cristalina, estes cátions podem ser trocados por outros em solução, o que proporciona aos zeólitos propriedades de trocas iônicas (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002; LUZ, 1994).

A estrutura dos zeólitos apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, esse tipo de estrutura microporosa confere aos zeólitos uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa. A estrutura da zeólito permite a transferência de matéria entre os poros e cavidades, no entanto, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros dos zeólitos. Dessa forma, só podem ingressar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a um certo valor crítico, que varia de uma zeólito a outra, o que originou o termo “peneira molecular” frequentemente associado às propriedades dos zeólitos (LUZ, 1994; MARTINS; CARDOSO, 2006).

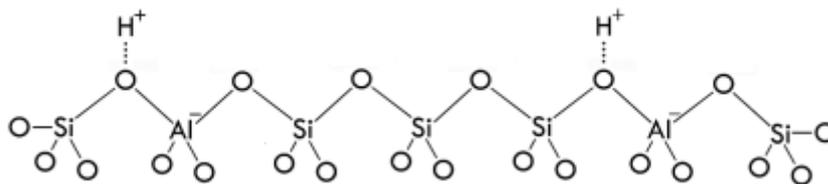
A utilização de zeólitos na catálise heterogênea como catalisadores ácidos tornou-se promissor, principalmente, devido as vantagens que eles possuem frente os tradicionais catalisadores ácidos homogêneos (AFONSO *et al.*, 2004). Para além de uma estrutura que permite a criação de sítios ativos ácidos, nos quais força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação necessária, os zeólitos possuem altas área superficial e capacidade de adsorção, propriedades adsortivas variáveis em hidrofobicidade, tamanhos de canais e cavidades compatíveis com grande parte das matérias-primas utilizadas na indústria e redes de canais que conferem aos zeólitos diferentes tipos de seletividade, seja com relação a reagentes, como produtos e estados de transição (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

### 3.5.1 Acidez em zeólitos

O conceito de acidez pode ser entendido através de diferentes perspectivas. Brønsted e Lowry propuseram que um ácido é uma substância capaz de doar prótons ( $H^+$ ), enquanto a proposta de Lewis afirmava que um ácido é uma substância capaz de aceitar pares de elétrons. Assim, a acidez dos zeólitos é dividida em dois tipos: sítios ácidos de Brønsted (BAS, Brønsted acid sites) e sítios ácidos de Lewis (LAS, Lewis acid sites) (DEROUANE *et al.*, 2013).

Os sítios ácidos de Brønsted, os mais importantes na catálise ácida em zeólitos, são encontrados dentro dos poros dos zeólitos e consistem em pontes de grupos hidroxila (OH), do tipo Si-O(H)-Al, formados pela ligação de um próton a um átomo de oxigênio (O) da estrutura conectando dois átomos de Silício a Alumínio tetraedricamente coordenados (BORONAT; CORMA, 2015; DEROUANE *et al.*, 2013), como é mostrado na Figura 15. Considerando que a presença de prótons (e qualquer outro cátion fora da rede cristalina) é uma consequência da carga global negativa dos tetraedros de  $AlO_4^-$ , teoricamente seria correto afirmar que o número máximo de sítios ácidos Brønsted é igual ao número de átomos de Alumínio na estrutura. Na realidade, entretanto, o número de sítios pode ser inferior ao número de átomos de Al na estrutura, como resultado de troca catiônica incompleta ou fenômenos de desidroxilação e desaluminação. A atividade dos sítios protônicos é diretamente proporcional à sua força, mas também depende da sua acessibilidade em termos de localização e tamanho da molécula do reagente e proximidade (GUISNET; RIBEIRO, 2004).

**Figura 15.** Tipos de seletividade em peneiras moleculares.



Fonte: Adaptado de (BORONAT; CORMA, 2015).

Como o número de prótons (ou cátions) fora da rede cristalina é, em teoria, igual ao número de átomos de Al da estrutura, é coerente concluir que o número de grupos protônicos aumenta com o aumento do conteúdo de Al (ou diminuindo a razão Si/Al). À medida que o número de sítios protônicos aumenta, entretanto, a força de cada grupo

individual diminui, e isso se deve ao fato de o Al ser menos eletronegativo que o Si (GUISNET; RIBEIRO, 2004; TOWNSEND; COKER, 2001). Esta diferença de eletronegatividade provoca uma maior transferência de elétrons de O para Si (do que de O para Al) e, conseqüentemente, de O para H e, como tal, a ligação O-H terá um caráter iônico mais elevado, ou seja, a ligação O-H será mais forte. A força da ligação O-H, portanto, também afeta a força do ácido: uma ligação O-H mais forte terá uma menor tendência a sofrer uma quebra heterolítica da ligação e transferir seu próton, tornando o sítio ácido de Brønsted fraco (GUISNET; RIBEIRO, 2004).

Os grupos hidroxila em ponte não são as únicas hidroxilas encontradas em zeólitos, grupos silanol (SiOH) também podem ser encontrados devido a defeitos nas estruturas cristalinas e contribuem, de maneira mais discreta, para a acidez geral do zeólito (BORONAT; CORMA, 2015).

Os sítios ácidos de Lewis, por sua vez, podem ser atribuídos a íons metálicos de compensação de carga fora da rede cristalina trocados pelos prótons dos sítios ácidos de Brønsted, e heteroátomos substituídos nas posições T da estrutura zeolítica (BORDIGA *et al.*, 2015).

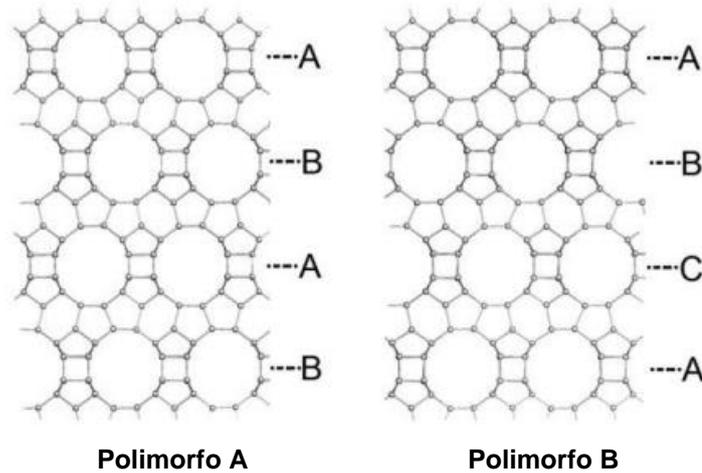
### 3.5.2 Zeólitos beta

O zeólito beta (BEA) foi sintetizado pela primeira vez em 1967, foi o primeiro zeólito a ser sintetizado utilizando um direcionador orgânico, o tetraetilamônio (TEA<sup>+</sup>) (HIGGINS *et al.*, 1988; ZHU *et al.*, 2018). Sua estrutura cristalina foi totalmente determinada vinte e um anos depois, em 1988 (NEWSAM *et al.*, 1988; SHANJIAO *et al.*, 2007), possuindo um sistema de anéis de 12 membros de canais tridimensionais que se cruzam, uma alta estabilidade térmica, razões Si/Al que podem ir de 10 a mais de 100, e geralmente está na forma de pequenos cristalitos na faixa de 20 – 50 nm (MARQUES *et al.*, 2003; TONG *et al.*, 2015).

Zeólitos beta possuem uma estrutura ordenada aleatoriamente de dois polimorfos interligados, A e B (NEWSAM *et al.*, 1988; TOWNSEND; COKER, 2001). O polimorfo A apresenta uma sequência de empilhamento ABAB(...), enquanto o polimorfo B apresenta uma sequência de empilhamento ABCA(...), como pode ser visto na Figura 16 (TONG *et al.*, 2015). Devido à sua natureza estrutural aleatoriamente ordenada a *Internacional Zeolite Association* (IZA), associação que promove e encoraja o desenvolvimento em todos os aspectos referente a ciência e tecnologia de zeólitos,

adicionou um asterisco ao código dado ao zeólito beta, \*BEA, que foi atribuído em 1992 (INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION, 2024).

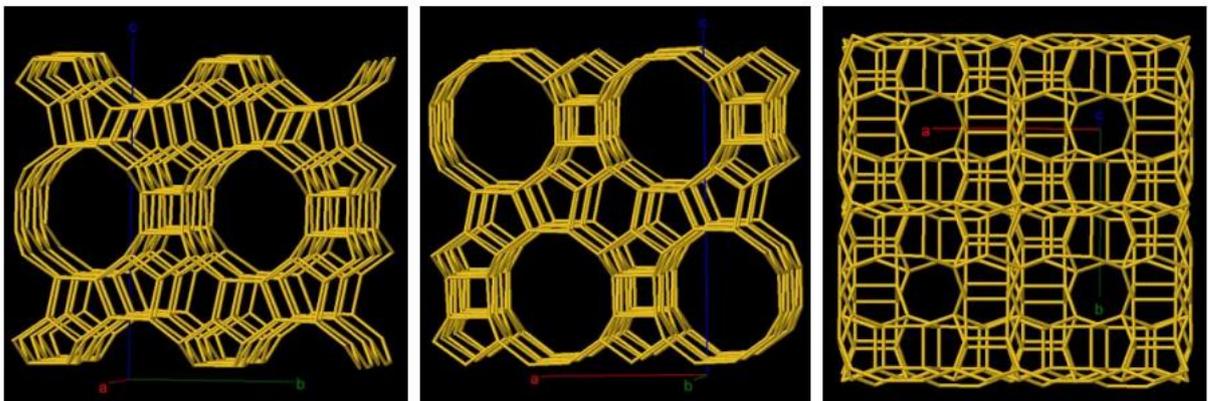
**Figura 16.** Sequência de empilhamento dos polimorfos A e B dos zeólitos beta.



Fonte: Adaptado de (TONG *et al.*, 2015).

A estrutura do zeólito beta e o pequeno tamanho do cristalito o torna um catalisador altamente ativo (MARQUES *et al.*, 2003). Embora as direções *a* e *b* tenham canais desimpedidos, os canais na direção *c* são afetados pelas falhas causadas pelo empilhamento dos diferentes polimorfos (HIGGINS *et al.*, 1988; NEWSAM *et al.*, 1988), como mostrado abaixo na Figura 17.

**Figura 17.** Sistemas de canais no zeólito beta ao longo das direções *a*, *b* e *c*, respectivamente.



Fonte: (INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION, 2024).

Devido à sua configuração incomum e tamanho dos cristalitos, o zeólito beta é considerado um excelente catalisador e tem sido utilizado em vários processos

relacionados a hidrocarbonetos, tais como: alquilação de *i*-butano/butano, produção de isopropilbenzeno via alquilação de benzeno com propeno, craqueamento, isomerização e desparafinação de óleos derivados de petróleo e síntese orgânica (GUISNET; RIBEIRO, 2004; SHANJIAO *et al.*, 2007; SIMON-MASSERON *et al.*, 2007).

### 3.5.3 Zeólitos beta impregnados com Níquel e Molibdênio

Nos últimos anos, a catálise envolvendo zeólitos impregnados com óxidos metálicos vem se desenvolvendo de maneira significativa e aplicada a vários processos catalíticos heterogêneos (ZHANG; GAO; YU, 2023). A impregnação é utilizada para imobilizar não somente óxidos, como também ácidos e bases, sais, complexos de coordenação e outras espécies químicas (SÁNCHEZ-LÓPEZ *et al.*, 2021).

A inserção de óxidos metálicos, como MoO<sub>3</sub> e NiO, em suportes zeolíticos tende a proporcionar um aumento na atividade dos catalisadores, com o incremento no número de sítios ácidos de Lewis que contribuem para um aumento da força ácida de sítios ácidos de Bronsted já existentes (BORDONHOS, 2016).

Catalisadores do tipo Mo/H-BEA e outros zeólitos foram estudados por Zhao e colaboradores (2003) visando a obtenção de éteres derivados da fase leve da gasolina proveniente do craqueamento catalítico do petróleo. Neste trabalho a impregnação de Mo no zeólito H-BEA apresentou as melhores conversões à 70 °C (57,4%), sendo o catalisador impregnado com 1,0% de Mo o de maior atividade para a reação frente os demais zeólitos estudados.

A capacidade de oxidação em zeólitos beta após substituição isomorfa de espécies químicas de Molibdênio, Vanádio (V) e Titânio (Ti) foram avaliadas de maneira comparativa por Niederer e Holderich (2002). Observou-se que, dentre os metais impregnados, o catalisador contendo Mo em sua estrutura zeolítica apresentou maior atividade, levando a rendimentos próximos a 100% na epoxidação de olefinas na presença de terc-butil hidroperóxido (TBHP) como agente oxidante, enquanto os demais catalisadores de V e Ti apresentaram conversões máximas de 75%.

IMAI e colaboradores (2020) prepararam zeólitos beta impregnados com níquel e molibdênio para investigar as propriedades ácidas na hidroconversão de laurato de metila em hidrocarbonetos através da remoção de átomos de oxigênio. Os catalisadores NiMo/H-BEA apresentaram atividade catalítica muito superior ao seu precursor H-BEA e uma alta seletividade para a formação do hidrocarboneto *n*-dodecano, segundo os

autores, graças ao tratamento ácido prévio com ácido nítrico e, conseqüentemente, o aumento no número de sítios ácidos de Bronsted cuja força ácida torna-se mais acentuada na presença dos íons metálicos na estrutura zeolítica.

O hidrocraqueamento seletivo de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) foi investigado por QI e colaboradores (2023) visando a formação de hidrocarbonetos monoaromáticos (HMAs) utilizando catalisadores do tipo NiMo/H-BEA. Os estudos realizados revelaram uma facilidade dos catalisadores NiMo/H-BEA em formar os HMAs, chegando a conversões de até 99,9%. Os resultados foram atribuídos às boas propriedades texturais (alta área superficial, volume e diâmetros dos poros), grande quantidade de sítios ácidos de Bronsted e boa dispersão dos íons metálicos no suporte zeolítico. O zeólito H-BEA impregnado com níquel e molibdênio apresentou a maior acidez total entre os demais zeólitos estudados.

Diante de alguns dos estudos catalíticos encontrados na literatura, a impregnação com Níquel e Molibdênio tem se mostrado benéfica para reações catalíticas envolvendo compostos orgânicos, com ganhos na atividade dos catalisadores e rendimentos das reações.

#### **3.5.4 Zeólitos beta aplicados à glicerólise de ácidos graxos**

Catalisadores de óxido de zinco (ZnO) suportados em zeólitos beta com altos teores de sílica foram utilizados por SINGH e colaboradores (2013) na glicerólise do ácido oleico. Foi observada uma conversão de aproximadamente 85% utilizando 2,0% em massa do zeólito contendo 25% de ZnO à 150 °C em uma razão molar ácido graxo:glicerina 1:4 por 6 horas.

Machado e colaboradores (2000) investigaram a performance de vários zeólitos, entre eles o zeólito beta, frente a glicerólise do ácido láurico. De todos os zeólitos estudados, os melhores resultados para obtenção do monoacilglicerídeo derivado do ácido láurico foram observados para o zeólito beta, apresentando uma seletividade superior à 60% e conversões com 20% de rendimento após 10 horas de reação, à 100 °C na presença de 5,0% em massa de catalisador e razão molar ácido graxo:glicerina 1:1.

Umrigar e colaboradores (2019) avaliaram a esterificação do ácido levulínico frente diferentes dióis, entre eles a glicerina, utilizando zeólitos beta. Uma conversão de 69% em ésteres de ácido levulínico foi observado para as reações esterificadas na

presença de glicerina à 180 °C, 1 g de catalisador e razão molar ácido graxo:glicerina de 1:8 por 80 minutos.

Em todos os trabalhos citados, as propriedades eletrônicas referentes aos sítios ácidos dos zeólitos e a variação da razão Si/Al foram determinantes, segundo os autores, para obter altas conversões em suas respectivas reações. Além disso, observou-se que as reações de glicerólise ocorreram a temperaturas inferiores à 220 °C com a utilização de catalisadores zeolíticos, sugerindo uma solução para a limitante temperatura através da catálise heterogênea com zeólitos.

## 4. EXPERIMENTAL

### 4.1 OBTENÇÃO DOS CATALISADORES

Para a obtenção dos catalisadores do tipo Mo/H-BEA e NiMo/H-BEA utilizamos do zeólito beta comercial na forma ácida de razão Si/Al = 12,5 como suporte para os óxidos MoO<sub>3</sub> e NiO. Neste trabalho foram utilizados como fontes de impregnação o heptamolibdato de amônio, de fórmula química (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O (P.A., Merck) e o nitrato de níquel Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (P.A., Aldrich).

As metodologias de impregnação utilizadas foram a impregnação via seca/física e a impregnação úmida.

Para a preparação do catalisador Mo/H-BEA, inicialmente o zeólito beta foi submetido a secagem à 100 °C em estufa por 2 horas para remoção de possível umidade e materiais voláteis adsorvidos em seus poros, o heptamolibato de amônio passou por uma ativação térmica à 400 °C por um período de 4 horas em mufla a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min para obtenção do molibdênio na forma de óxido. Após as secagens e ativações, os sólidos passaram pela impregnação física em um almofariz, com um auxílio de um pistilo, durante 10 min em uma razão 1/10 considerando o percentual de molibdênio do reagente precursor. Após a impregnação a amostra foi ativada em mufla à 700 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A impregnação com níquel foi realizada partindo do material já impregnado com molibdênio, por via úmida, onde um pequeno volume de solução contendo o precursor é adicionado ao suporte, sob condições de agitação, seguido de secagem. Uma solução de nitrato de níquel foi preparada e adicionada a um balão de fundo redondo contendo

o zeólito beta e acoplado a um rotaevaporador até total secagem da solução. O produto sólido impregnado a uma razão 1/10 considerando o percentual de níquel na solução de nitrato de níquel foi ativado em mufla à 700 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min por 5 horas.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

### 4.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X.

A intensidade difratada, dentre outros fatores, é dependente do número de elétrons no átomo; adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos. Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração (GALADIMA; MURAZA, 2015).

Foi utilizado um difratômetro de raios-X da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, para obtenção dos difratogramas com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,548 \text{ \AA}$ ), tensão de 30 kV e corrente de 20 mA, utilizando-se as amostras sob a forma de pó.

### 4.2.2 Análise Textural por Adsorção Física de $\text{N}_2$ (BET)

O método BET (Brunauer-Emmet-Teller) é um dos modos mais antigos de caracterização e consiste na medida da fisissorção (adsorção física) de um gás inerte (geralmente o  $\text{N}_2$ ). Desse modo, obtém-se, através da isoterma de BET, a área específica do catalisador, que é uma informação importante no que tange à atividade e à seletividade do mesmo, ou do suporte, obtendo-se, desse modo, a área acessível à impregnação dos precursores (SING, 2001).

A avaliação das características texturais de um catalisador ou suporte consiste na determinação da área específica, volume e distribuição de poros. A caracterização visa

avaliar o quanto a área específica e o volume de microporos foram alterados após a introdução dos óxidos metálicos. O conhecimento das propriedades texturais de um catalisador tem uma grande importância prática, uma vez que a dimensão das partículas/porosidade tem uma influência direta sobre o número e acessibilidade dos sítios ativos (MARBÁN, 2016).

As medidas foram realizadas por meio de adsorção de N<sub>2</sub> utilizando-se o método BET em um equipamento ASAP 2000. As amostras foram pré-tratadas a 350 °C, por 3 horas, sob vácuo a fim de promover a limpeza das superfícies. Para o procedimento foi realizado um pré-tratamento a 200 °C sob fluxo de ar sintético por 4 horas para remoção de umidade e impurezas. Em seguida utilizou-se o nitrogênio como gás inerte.

#### **4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que permite a observação e caracterização de materiais em escala nano- a micrométrica. A popularidade dessa técnica se deve à sua capacidade em obter imagens tridimensionais das superfícies de uma ampla faixa de materiais. A área a ser analisada é irradiada com um feixe de elétrons finamente focado, que pode ser varrido através da superfície da amostra, ou se manter estático para obter a análise em uma única posição (GOLDSTEIN *et al.*, 2003). A MEV é uma das técnicas mais importantes e adequadas para caracterização da morfologia de um zeólito (GUISNET; RIBEIRO, 2004).

As amostras foram preparadas em um suporte de carbono e, em seguida, passaram por um tratamento de metalização com ouro no metalizador Shimadzu, em seguida as análises foram realizadas em equipamento Shimadzu, modelo MEV SS-550, com filamento de tungstênio.

#### **4.2.4 Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)**

Ao MEV pode ser acoplado o sistema de EDS (Energy Dispersive System), o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa da superfície das amostras, a partir da emissão de raios-X característicos. O limite de detecção é da ordem de 1%, mas pode variar de acordo com as especificações utilizadas durante a análise, como o tempo de contagem, por exemplo. Uma das vantagens da utilização do MEV/ EDS é a rapidez e facilidade na preparação das amostras, que depende do objetivo da pesquisa. Os minerais não condutores de corrente elétrica para serem

analisados no MEV/EDS devem ser previamente metalizados. A metalização consiste na precipitação, a vácuo, de uma película micrométrica de material condutor (ouro ou carbono) sobre a superfície do material, possibilitando a condução da corrente elétrica (DUARTE *et al.*, 2003).

#### 4.2.5 Fluorescência de Raios X (FRX)

A fluorescência de raios-X é baseada na medida das intensidades dos raios-X característicos emitidos pelos elementos químicos compostos da amostra quando devidamente excitada. Esta técnica vem sendo utilizada principalmente para amostras sólidas, permitindo a determinação simultânea ou sequencial da concentração de vários elementos, sem a necessidade de destruição da amostra, ou seja, de modo instrumental, sem nenhum pré-tratamento químico. Os equipamentos disponíveis para realizar esta caracterização permite uma grande variedade de possibilidades de análise de elementos estáveis, mesmo em baixas concentrações (KAMILARI *et al.*, 2018).

As medidas de fluorescência de raios-X foram conduzidas em um equipamento Shimadzu, modelo XRF-1800, com fonte de radiação de ródio. As amostras foram analisadas em forma de pastilhas prensadas auto suportadas.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Para a realização dos testes, foi selecionada como matéria-prima gordura animal ácida (GAA) concedida pela empresa Binatural Bahia LTDA.

#### 4.3.1 Teor de ácidos graxos livres (AGL)

O teor de ácidos graxos livres presentes em amostras de óleos vegetais e gorduras animais pode ser determinado através de titulação ácido-base, conforme norma AOCS Ca 5a-40.

Para gorduras animais com acidez elevada, aproximadamente 7,0 g da matéria-prima foram diluídas em uma solução de álcool etílico 95% neutralizado e titulada frente uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) padronizada, utilizando fenolftaleína como indicador

O AGL, expresso como ácido oléico, foi calculado pela seguinte equação:

$$AGL (\%) = (V_{NaOH} \times C_{NaOH} \times 28,2) / m_a$$

Onde:

$V_{NaOH}$  = Volume do NaOH consumido na titulação da amostra (mL).

$C_{NaOH}$  = Concentração do NaOH utilizado para a titulação (mol/L).

$m_a$  = massa da amostra (g).

#### 4.3.2 Teor de água

A determinação do teor de água em amostras de óleos vegetais e gorduras animais é baseada em reações redox entre a água e espécies químicas de Iodo através de uma solução de Karl Fischer em sistemas de titulação automática capazes de determinar, potenciometricamente, o ponto final da titulação conforme norma ASTM E203, este método quantifica a água livre e água de hidratação em compostos orgânicos.

Para estes ensaios utilizou-se do equipamento *Eco KF Titrator* da Metrohm e os resultados expressos em percentual.

#### 4.3.3 Índice de Iodo

O índice de Iodo foi determinado através da metodologia EN 14111 através de titulação potenciométrica. Aproximadamente 3 g da matéria-prima foram dissolvidas em solução de ácido acético e ciclohexano 50% v/v e, após adição de 25 mL de solução WIJS, foi mantida em repouso por 60min no escuro. Em seguida, adicionou-se 20 mL de solução de iodeto de potássio 10% e 150 mL de água destilada e titulou-se frente solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L.

Para estes ensaios foi utilizado o equipamento *Titrimo Plus 848* da Metrohm e os resultados expressos em  $gI_2/100g$ .

#### 4.3.4 Teor de Fósforo

O teor de fósforo ou seus equivalentes fosfatídeos foi determinado através da análise espectrofotométrica do composto de coordenação formado após extração ácida das cinzas provenientes da queima das amostras na presença de óxido de zinco (ZnO), conforme metodologia AOCS Ca 12-55.

Aproximadamente 3,0 g da amostra e 0,5 g de ZnO foram pesadas em um cadinho de porcelana aquecidos até total queima do material, em seguida, levou-se o cadinho a uma mufla à 600 °C por 2 horas. Após resfriamento, foi realizada a etapa de extração do fósforo das cinzas do material, 5 mL de água destilada e de ácido clorídrico (HCl)

concentrado 35% foram adicionados e o cadinho aquecido por 5 min. Após o período previsto a solução foi filtrada em um balão volumétrico de 100 mL e neutralizada com solução de KOH 50% até formação de um precipitado branco, em seguida algumas gotas de HCl foram dosadas para dissolução do precipitado e o volume do balão completo com água destilada. Foi pipetado 10 mL do balão volumétrico de 100 mL para um balão de 50 mL e adicionado 8 mL de solução de sulfato de hidrazina 0,15% e 2 mL de solução de molibdato de sódio, em seguida o balão foi aquecido à 85 °C em banho termostático, resfriado, avolumado e sua absorvância medida no comprimento de onda de 650 nm.

O teor de fósforo foi calculado, em partes por milhão (ppm) utilizando curva de calibração pré-estabelecida no equipamento *PV1 Visible Spectrophotometer* da Pro-Tools.

#### **4.3.5 Teor de sedimentos**

Por se tratar de um trabalho envolvendo zeólitos, verificar o teor de sedimentos é extremamente importante para que não existam interferentes sólidos que saturam os poros do material. Assim, a matéria-prima foi transferida para um tubo cônico graduado de 100mL e centrifugada em uma centrífuga com aquecimento para óleos e derivados de petróleo SI-709 da Solab por 30 min, com rotação de 2000 rpm à 60 °C. Os resultados foram expressos em percentual.

#### **4.3.6 Massa específica à 20°C**

A massa específica foi determinada utilizando um densímetro de escala 0,850 a 0,900 g/mL da Incoterm conforme norma ABNT NBR 7148. A amostra foi transferida para uma proveta de 500 mL e o densímetro mergulhado juntamente com um termômetro. Após a estabilização do densímetro e do termômetro, os dados da leitura de ambos foram registrados e convertidos para 20 °C utilizando a tabela de conversão da densidade observada para densidade à 20 °C estabelecida pela resolução ANP nº 849/2022.

### **4.4 CARACTERIZAÇÃO DA GLICERINA**

Para a realização dos testes, foi utilizada glicerina bruta gentilmente cedida pela Binatural Bahia LTDA.

#### 4.4.1 Teor de glicerol

O teor de glicerol foi determinado seguindo a norma AOCS Ea 6-94. Aproximadamente 5 g de glicerina bruta foi diluída em 500mL de água destilada e uma alíquota de 50 mL foi retirada e novamente diluída em 250mL de água destilada. A diluição final foi neutralizada com uma solução de NaOH 0,05 mol/L até o pH  $7,9 \pm 0,1$  e, em seguida, adicionou-se 50 mL de uma solução de periodato de sódio 60 g/L e colocou-se a amostra em repouso por 30 min no escuro. Após os 30min adicionou-se 10mL de solução de etilenoglicerol 1:1 (v/v) e retornou a amostra para mais 20min de repouso no escuro. 5mL de uma solução de formiato de sódio 1 mol/L foi adicionado a amostra e titulou-se com uma solução de NaOH 0,13 mol/L até pH  $7,9 \pm 0,2$ .

Com os valores gastos na titulação final e a realização previa de um branco, o teor de glicerol foi calculado pela seguinte equação

$$\text{Glicerol (\%)} = (V_1 - V_2) \times C_{NaOH} \times 0,0921 \times 100/m$$

Onde:

$V_1$  = Volume de NaOH consumido para neutralizar a amostra (L).

$V_2$  = Volume de NaOH consumido para neutralizar o branco (L).

$C_{NaOH}$  = Concentração do NaOH utilizado para a neutralização (mol/L).

$m$  = Massa da amostra (g).

#### 4.4.2 Teor de água

O teor de água em amostras de glicerina foi determinado de maneira análoga ao item 4.3.2.

#### 4.4.3 Umidade e materiais voláteis (UMV)

Uma vez que a presença de metanol pode ser um interferente na reação desejada, realizou-se o ensaio de UMV para garantir a presença inferior a 1% ou não existência de metanol nas amostras de glicerina. Realizada por gravimetria, aproximadamente 1 g de glicerina foi pesada em um prato de alumínio disposto dentro de um Analisador de Umidade MB23 da Ohaus a uma temperatura de 135 °C até estabilização da massa.

#### 4.4.4 Massa específica

A massa específica em amostras de glicerina foi determinada de maneira análoga ao item 4.3.6, utilizando-se de um densímetro de escala 1,000 a 1,500 g/mL da Incoterm. A medição ocorreu à 25 °C.

#### 4.4.5 Teor de cloretos

O teor de cloretos em glicerina está relacionado a quantidade de sais inorgânicos presente na amostra. Por se tratar de um trabalho envolvendo zeólitos, é importante avaliar a quantidade de íons que podem interferir nos sítios ativos dos catalisadores, assim, utilizando do método argentimétrico, também conhecido como método de MOHR, onde uma solução é titulada frente uma solução padrão de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ), na presença de cromato de potássio ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) como indicador, levando a formação de um precipitado marrom-avermelhado, subsequente à reação de todos os íons  $\text{Cl}^-$  com os íons  $\text{Ag}^+$ , na forma de cromato de prata ( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ).

Pesou-se aproximadamente 3 g da amostra de glicerina, em seguida adicionou-se 100 mL de água destilada e 3 gotas de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Titulou-se, então, frente a uma solução de  $\text{AgNO}_3$  0,1 mol/L. O teor de cloretos em percentual (m/m) foi calculado pela seguinte equação:

$$\text{Cl}^- (\%) = \frac{(V_1 - V_2) \times C_{\text{AgNO}_3} \times 60,68}{m} \times 100$$

Onde:

$V_1$  = Volume de  $\text{AgNO}_3$  consumido para titular a amostra (mL).

$V_2$  = Volume de  $\text{AgNO}_3$  consumido para titular o branco (mL).

$C_{\text{AgNO}_3}$  = Concentração do  $\text{AgNO}_3$  utilizado para a neutralização (mol/L).

$m$  = Massa da amostra (g).

#### 4.4.6 Teor de cinzas

O teor de cinzas é um parâmetro que fornece a quantidade de material residual, como sais inorgânicos e metais, presentes na glicerina. Este ensaio foi realizado seguindo a ISO 2098, adaptando o cadinho de platina por cadinho de porcelana. Pesou-se 5 g da amostra de glicerina em um cadinho de porcelana previamente calcinado à 750 °C e de peso conhecido, em seguida levou-se a amostra para aquecimento direto em

chama (bico de Bunsen) até total carbonização da amostra. A amostra carbonizada foi levada a um forno mufla durante 10 min à temperatura de 750 °C e, após o tempo estimado, resfriada em um dessecador até temperatura ambiente para que por fim fosse pesada.

Após anotado os pesos do cadinho e das amostras pré e pós calcinação, o teor de cinzas foi calculado pela seguinte equação:

$$\text{Cinzas (\%)} = \frac{m_2 - m_1}{m_3 - m_1} \times 100$$

Onde:

$m_1$  = massa do cadinho vazio (g).

$m_2$  = massa do cadinho contendo as cinzas (g).

$m_3$  = massa do cadinho contendo a amostra (g).

#### 4.4.7 Matéria orgânica não glicerizada (MONG)

A Matéria orgânica não glicerizada (MONG), segundo a ISO 2464, é representada pela diferença obtida na subtração de 100% a soma dos teores de glicerol, cinzas e água, que equivale a espécies químicas como sabão, metanol e alquil ésteres residuais do processo produtivo de biodiesel.

O MONG, em percentual, foi calculado pela seguinte equação:

$$\text{MONG (\%)} = 100 - (\text{Teor de Glicerol} + \text{Teor de Água} + \text{Teor de Cinzas})$$

#### 4.5 TESTES CATALÍTICOS

Os testes catalíticos foram realizados a fim de avaliar a atividade dos catalisadores frente a reação e a influência das condições experimentais. Visando a evaporação da água produzida na reação de glicerólise, deslocando a reação para a formação de produtos, todas as reações foram realizadas em béqueres de 250 mL em uma capela de exaustão sob chapa de aquecimento com agitação de 700 rpm e termopar inserido no meio reacional para maior precisão quanto a temperatura. Uma alíquota foi retirada do meio reacional em tempos pré-definidos (a cada 5 min nos primeiros 15 min, em seguida com 30 min e a cada 30 min até o final da reação) e centrifugada para separação

da fase óleo/glicerina. A fase óleo foi recolhida e o teor de ácidos graxos livres mensurado conforme mencionado no item 4.3.1 deste trabalho. A conversão de AGL foi calculada a partir da formula a seguir:

$$\text{Conversão de AGL (\%)} = 100 - \frac{(AGL_n \times 100)}{AGL_0}$$

Onde:

$AGL_i$  = Teor de ácidos graxos livres da amostra no  $t = 0$ .

$AGL_n$  = Teor de ácidos graxos livres da amostra no  $t = n$ , onde  $n$  = tempo reacional da alíquota retirada.

Avaliou-se na primeira etapa o catalisador mais ativo para a reação, mantendo as condições experimentais de 100 °C, razão molar óleo:glicerina 1:2, 1,0% (m/m) de catalisador e 2,5 horas de reação. Realizou-se ensaios sem a presença de catalisadores, e na presença dos catalisadores H-BEA, Mo/H-BEA e NiMo/H-BEA.

Uma vez avaliado o catalisador mais ativo nas condições genéricas, as etapas 2, 3 e 4 foram realizadas modificando as condições experimentais, variando a temperatura entre 80 e 120 °C, o catalisador entre 0,5 e 1,2% e a razão molar óleo:glicerina entre 1:1 e 1:4. A rotação do meio reacional não foi avaliada por se tratar, segundo a literatura, de um parâmetro sem grandes impactos para a reação (FELIZARDO *et al.*, 2011), sendo fixada em 700 rpm.

Avaliou-se por fim o impacto da utilização da glicerina bruta versus a glicerina P.A (99,5% Dinâmica) frente o catalisador de maior atividade e suas respectivas condições experimentais na reação de glicerólise.

A Tabela 3 apresenta um resumo dos testes catalíticos realizados neste trabalho.

**Tabela 3.** Resumo dos testes catalíticos realizados.

Catalisador	Glicerina	T (°C)	% Cat. (m/m)	Razão Molar (óleo:glicerina)
Sem catalisador	Bruta	100	1,0	1:2
H-BEA	Bruta	100	1,0	1:2
Mo/H-BEA	Bruta	100	1,0	1:2
NiMo/H-BEA	Bruta	100	1,0	1:2
*	Bruta	80	1,0	1:2
*	Bruta	120	1,0	1:2
*	Bruta	100	0,5	1:2
*	Bruta	100	1,2	1:2
*	Bruta	100	1,0	1:1
*	Bruta	100	1,0	1:4
*	Bruta	**	**	**
*	P.A. 99,5%	**	**	**

\*Catalisador mais ativo da primeira etapa dos testes catalíticos.

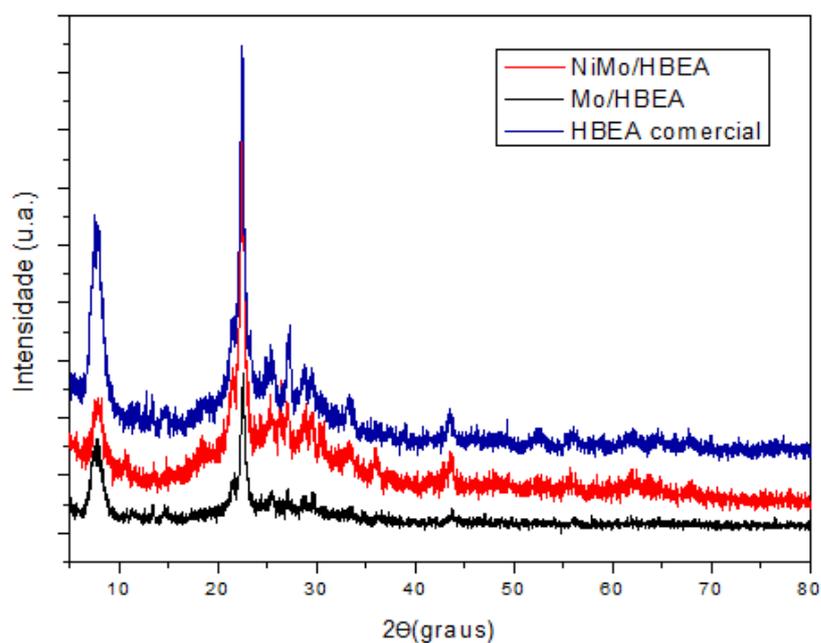
\*\*Condições experiências com maior conversão nos testes catalíticos

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Figura 18 traz os difratogramas sobrepostos dos catalisadores estudados.

**Figura 18.** Difratogramas dos catalisadores H-BEA, Mo/H-BEA e NiMo/H-BEA.



Verificou-se a partir dos perfis de difração dos catalisadores H-BEA comercial, Mo/H-BEA e NiMo/H-BEA que houve diminuição na intensidade dos picos de difração dos catalisadores impregnados com relação ao observado para o difratograma do suporte H-BEA, o que sugere uma diminuição na cristalinidade do zeólito após a impregnação, padrão também observado por (KUMARAN *et al.*, 2006). Uma perda significativa de cristalinidade em zeólitos após impregnação de Mo está relacionada a calcinações em temperaturas acima de 350–400 °C, o que tem sido tipicamente associado a uma destruição parcial da estrutura do zeólito (CAMBLOR *et al.*, 1998), além da interação do suporte com os óxidos MoO<sub>3</sub> e NiO. Os resultados também sugerem que os MoO<sub>3</sub> e NiO estão bem dispersos nas cavidades internas do zeólito beta, visto que não foram detectados picos referentes a estes óxidos nos difratograma.

## 5.2 ANÁLISE TEXTURAL POR ADSORÇÃO FÍSICA DE N<sub>2</sub> (BET)

A Tabela 4 apresenta os resultados encontrados para área superficial, volume e diâmetro dos poros para os catalisadores estudados.

**Tabela 4.** Resultados dos ensaios de análise textural por adsorção física de N<sub>2</sub>.

Catalisador	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volume Total dos Poros (cm <sup>3</sup> /g)	Diâmetro do Poro (Å)
H-BEA	450	0,54	17,7
Mo/H-BEA	387	0,38	12,4
NiMo/H-BEA	329	0,22	9,9

Os resultados obtidos indicam reduções tanto na área superficial, quando no volume e diâmetro dos poros dos zeólitos H-BEA após impregnação com os óxidos metálicos, tendo uma redução mais significativa com a inserção do MoO<sub>3</sub>. A migração dos óxidos para os canais e cavidades zeolíticas pode produzir um bloqueio parcial dos poros do zeólito e, conseqüentemente, contribuir para a diminuição do volume dos microporos nos catalisadores contendo Mo e NiMo (CAMBLOR *et al.*, 1998).

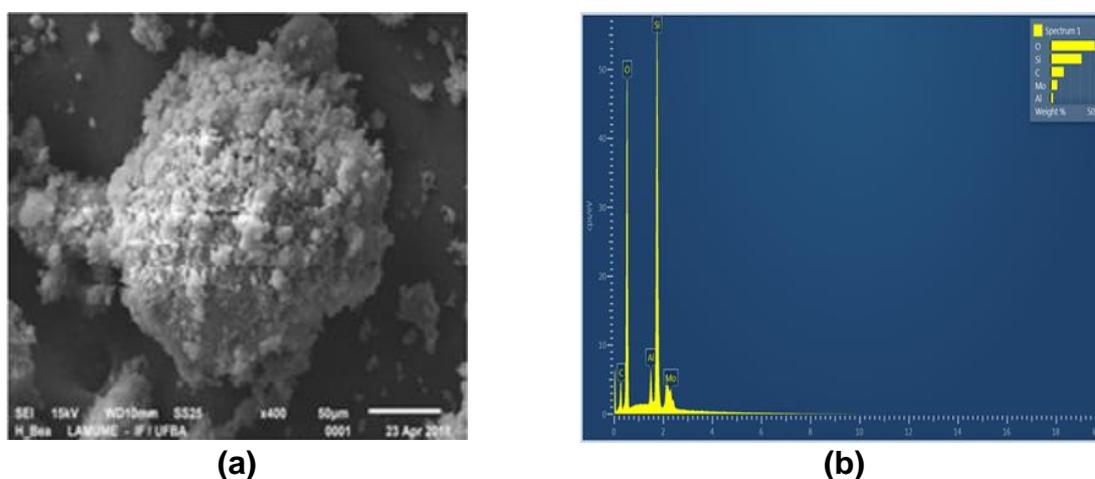
## 5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDS)

As morfologias das partículas dos zeólitos H-BEA, Mo/H-BEA e NiMo/ H-BEA

foram determinadas por observação em microscópio eletrônico de varredura. As ampliações foram escolhidas de modo a obter imagens representativas da morfologia, homogeneidade e o tamanho de aglomerados dos zeólitos.

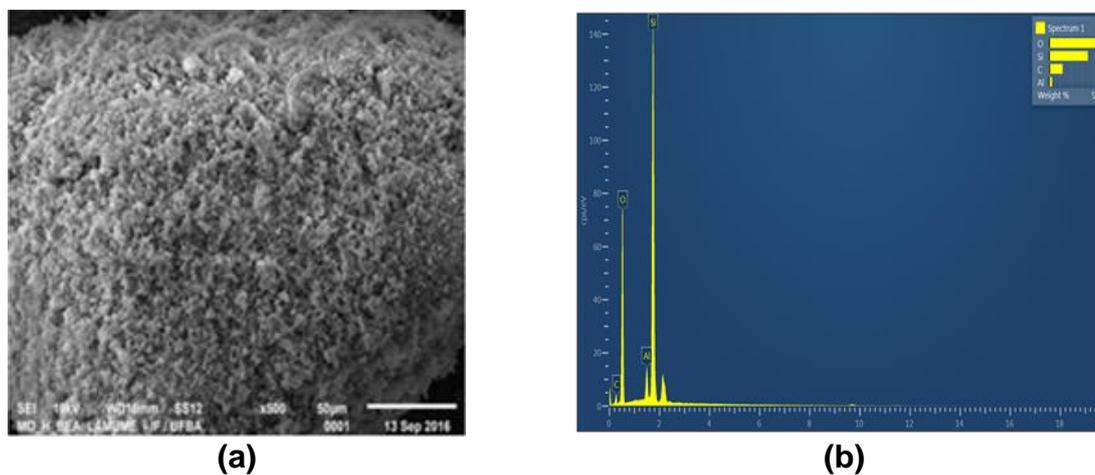
A microscopia eletrônica de varredura da amostra H-BEA comercial, na Figura 19a indica formação de agregados ovalados formados por cristalitos pequenos em superfícies rugosas, conforme esperado para zeólitos beta (SAZAMA *et al.*, 2014).

**Figura 19.** Catalisador H-BEA (a) Microscopia eletrônica de varredura; (b) Espectro de energia dispersiva de raios-X.

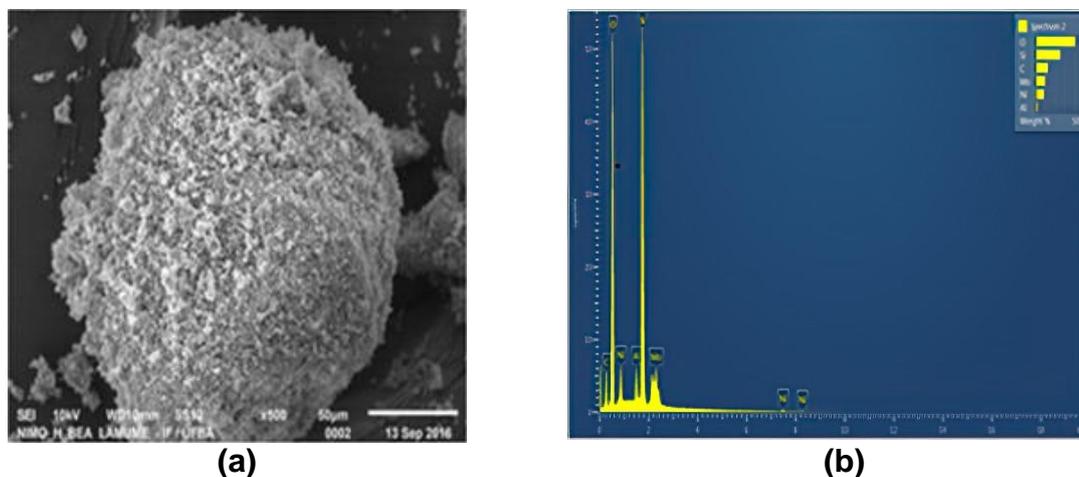


Comparando as micrografias dos catalisadores impregnados com Mo (Figura 20a) e NiMo (Figura 21a) e o suporte H-BEA percebe-se semelhança entre as morfologias, indicando que a impregnação com os óxidos metálicos  $\text{MoO}_3$  e NiO não modificou a morfologia original do zeólito H-BEA.

**Figura 20.** Catalisador Mo/H-BEA (a) Microscopia eletrônica de varredura; (b) Espectro de energia dispersiva de raios-X.



**Figura 21.** Catalisador NiMo/H-BEA **(a)** Microscopia eletrônica de varredura; **(b)** Espectro de energia dispersiva de raios-X.



Os resultados obtidos no EDS (Figuras 19b, 20b e 21b) foram importantes para confirmar a presença de Mo e Ni impregnados nos catalisadores Mo/H-BEA e NiMo/H-BEA, respectivamente, além dos demais componentes (Silício, Alumínio e Oxigênio).

#### 5.4 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

A Tabela 5 traz os resultados obtidos para a fluorescência de raios-X dos catalisadores de estudo.

**Tabela 5.** Composição química e razões Si/Al dos catalisadores Mo/H-BEA e NiMo/H-BEA.

Catalisador	MoO <sub>3</sub> (%)	NiO (%)	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Mo/H-BEA	9,01	-	27,1
NiMo/H-BEA	10,21	9,23	31,2

Através dos resultados de FRX é possível observar que os teores de MoO<sub>3</sub> e NiO ficaram próximos da composição desejada para cada catalisador (10% MoO<sub>3</sub> e 10% NiO), indicativo de que a metodologia de impregnação foi eficiente.

Comparado com o zeólito H-BEA comercial de razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 12,5 observou-se um aumento na razão Si/Al dos catalisadores impregnados. O catalisador Mo/H-BEA apresentou razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 27,1 e o catalisador NiMo/H-BEA razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 31,2. A redução na razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ao longo das impregnações juntamente com os teores experimentais de MoO<sub>3</sub> e NiO, sugerem a formação de agregados óxidos ou íons dentro dos poros dos zeólitos, formados por substituições de átomos nas posições T na

estrutura zeolítica e/ou íons metálicos trocados pelos sítios protônicos, gerando assim novos sítios ácidos de Lewis, reduzindo a quantidade de sítios ácidos de Bronsted nos catalisadores metálicos (GUIMARÃES, 2019).

## 5.5 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA E GLICERINA

A Tabela 6 a seguir trás os resultados dos ensaios realizados para a gordura animal ácida.

**Tabela 6.** Composição da gordura animal ácida.

<b>Ensaio</b>	<b>Gordura Animal Ácida</b>
AGL (%)	8,7
Teor de Água (%)	0,2
Índice de Iodo (gl2/100g)	52
Teor de Fósforo (mg/Kg)	82
Sedimentos (%)	0,05
Massa Específica à 20°C (Kg/m <sup>3</sup> )	913

Com um teor de ácidos graxos livres de 8,7% a matéria-prima escolhida apresentou-se adequada para os testes catalíticos, com boa margem para redução deste percentual. Com presença de 0,2% de água, 0,05% de sedimentos e 82 mg/Kg de fósforo, o que equivale a 0,008%, a matéria-prima possui um total de apenas 0,26%, aproximadamente, de espécies químicas com possibilidade de interferência nos ensaios catalíticos.

A Tabela 7 a seguir apresenta os resultados obtidos para os ensaios realizados na glicerina bruta.

**Tabela 7.** Composição da glicerina bruta.

<b>Ensaio</b>	<b>Glicerina Bruta</b>
Teor de Glicerol (%)	83,8
Teor de Água (%)	11,4
Umidade e Materiais Voláteis (%)	11,5
Teor de Cloretos (%)	2,9
Teor de Cinzas (%)	3,2
MONG	1,6
Massa Específica à 20°C (Kg/m <sup>3</sup> )	1.225,0

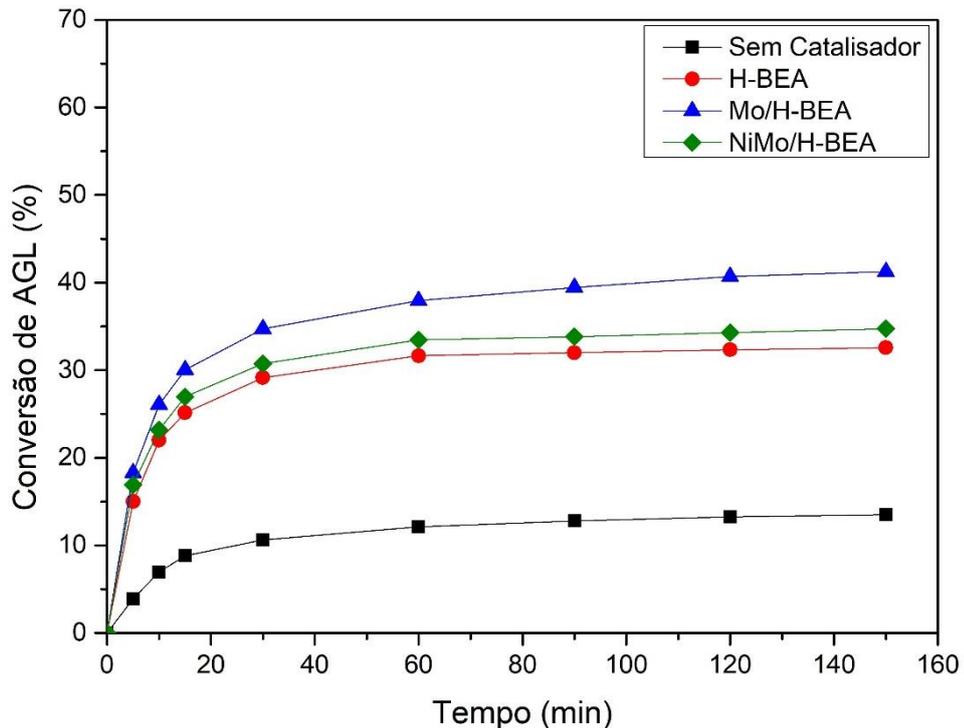
A glicerina bruta apresentou em sua composição majoritariamente glicerol. Uma

vez que a reação de glicerólise de ácidos graxos livres é uma reação reversível e possui água como um de seus produtos, a presença de 11,4% de água na glicerina bruta pode contribuir para uma cinética de reação mais lenta, alcançando um rápido equilíbrio entre produtos e reagentes. A diferença observada entre o teor de água e a quantidade de umidade e materiais voláteis está associada, frequentemente, a presença de metanol. Visto que o metanol também pode levar a esterificação de ácidos graxos livres, a presença de aproximadamente 0,1% de metanol não deve interferir e/ou competir com o glicerol como espécie química responsável pela esterificação.

## 5.6 TESTES CATALÍTICOS

A Figura 22 apresenta os resultados dos testes de glicerólise de ácidos graxos livres na presença de glicerina bruta para diferentes catalisadores.

**Figura 22.** Resultados obtidos na glicerólise na presença de glicerina bruta para diferentes catalisadores a 100 °C, 1,0% cat. e razão óleo:glicerina 1:2.



É possível observar que a reação de glicerólise ocorre mesmo na ausência de catalisador, contudo, com baixa conversão de 13,5% ao final do tempo reacional. Na presença do zeólito H-BEA observou-se uma conversão de 32,6%.

Para os catalisadores impregnados com  $\text{MoO}_3$  e  $\text{NiO}$ , a maior conversão foi

observada para o catalisador Mo/H-BEA, com conversão de 41,3%, enquanto NiMo/H-BEA apresentou conversão de 34,7%.

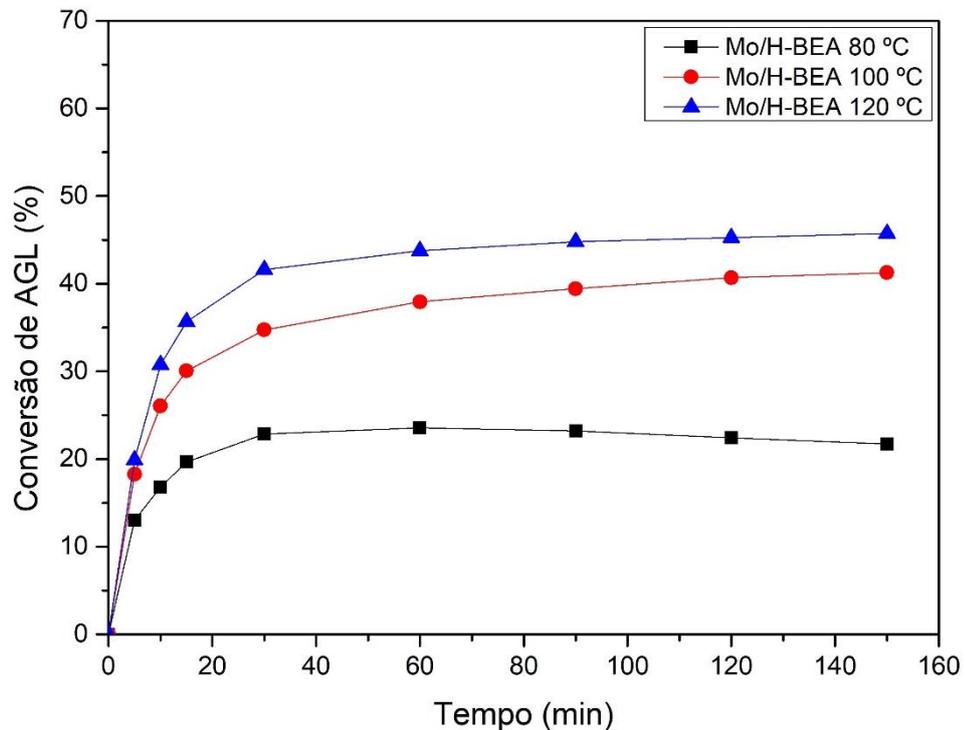
O aumento da razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  após a impregnação de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{NiO}$ , verificado nos resultados de FRX, sugere a formação de novos sítios ácidos de Lewis com a inserção de agregados óxidos além de íons metálicos na estrutura zeolítica. A presença de novos sítios ácidos de Lewis contribui para um aumento na força ácida dos sítios ácidos de Bronsted vizinhos, ao atrair a densidade eletrônica destes sítios, tornando a ligação O-H mais fraca e o próton  $\text{H}^+$  com um caráter mais ácido (BORDONHOS, 2016), o que pode contribuir para uma maior atividade destes catalisadores frente o zeólito H-BEA.

Para reações de glicerólise de ácidos graxos utilizando zeólitos, o tamanho dos poros é uma das propriedades de maior influência na seletividade e, conseqüentemente, na taxa de conversão de reagentes em produtos (PEREZ *et al.*, 2023).

Os resultados da análise textural indicaram uma redução nos poros do zeólito H-BEA de 17,7 Å para 12,4 Å após impregnação com  $\text{MoO}_3$  e 9,9 Å após impregnação com  $\text{NiO}$ , juntamente com uma redução na área superficial e no volume dos poros. Para que a reação ocorra não apenas na superfície externa do catalisador, mas também em seu interior, é necessário que as moléculas dos reagentes consigam acessar os canais e cavidades da estrutura zeolítica (DAL POZZO *et al.*, 2019), sendo assim, uma redução no tamanho dos poros limita este acesso e, conseqüentemente, o percentual de conversão de ácidos graxos livres, o que pode justificar a baixa atividade do catalisador NiMo/H-BEA, quando comparado ao catalisador Mo/H-BEA.

Definido o catalisador Mo/H-BEA como o mais ativo para a reação, a Figura 23 traz os resultados obtidos para os testes variando a temperatura de reação.

**Figura 23.** Resultados obtidos na glicerólise na presença de glicerina bruta, utilizando o catalisador Mo/H-BEA variando a temperatura de reação, 1,0% cat. e razão óleo:glicerina 1:2.



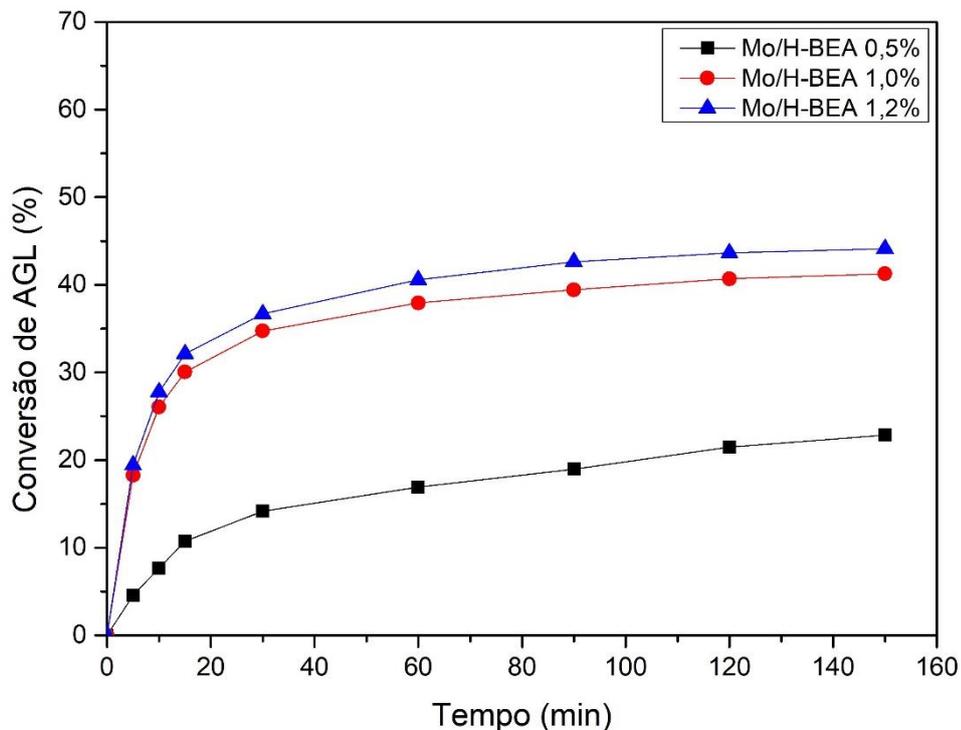
A maior conversão de ácidos graxos livres foi observada na temperatura de 120 °C, equivalente a 45,7%. É possível inferir que a conversão de AGL aumenta com o aumento da temperatura de reação. A glicerina a temperatura ambiente é um líquido viscoso que, com o aumento a temperatura, temos um decréscimo da viscosidade (TAKAMURA; FISCHER; MORROW, 2012), com isso, aumenta a interação entre as fases óleo-glicerina com o catalisador, melhorando a transferência de massa entre eles. Além disso, com o aumento da temperatura a frequência de colisão efetiva entre as moléculas passa a crescer, acelerando a reação o que justifica um aumento na conversão (RADZI *et al.*, 2023).

A reação realizada à 80 °C apresentou a menor conversão dentre os testes, 21,7%. A partir deste resultado observa-se a influência da presença de água no meio reacional. Como mencionado anteriormente, durante a reação de esterificação dos ácidos graxos livres com o glicerol, água é formada como um dos produtos da reação e, caso não seja removida, aos poucos sua presença diminui a conversão até que a reação seja reduzida, devido ao equilíbrio químico começar a favorecer a reação reversa (MIĆIĆ *et al.*, 2019). Nos primeiros 60 minutos de reação observou-se um aumento na conversão (23,5%) de

comportamento parecido com as demais temperaturas, porém após este período, por conta da temperatura reacional abaixo de 100 °C, a água formada, juntamente com a água proveniente da glicerina bruta sofrem dificuldades para serem evaporadas e a conversão começa a apresentar um comportamento constante, até reduzir à 21,7% no final da reação.

A Figura 24 a seguir trás os resultados obtidos para os testes variando o percentual de catalisador utilizado.

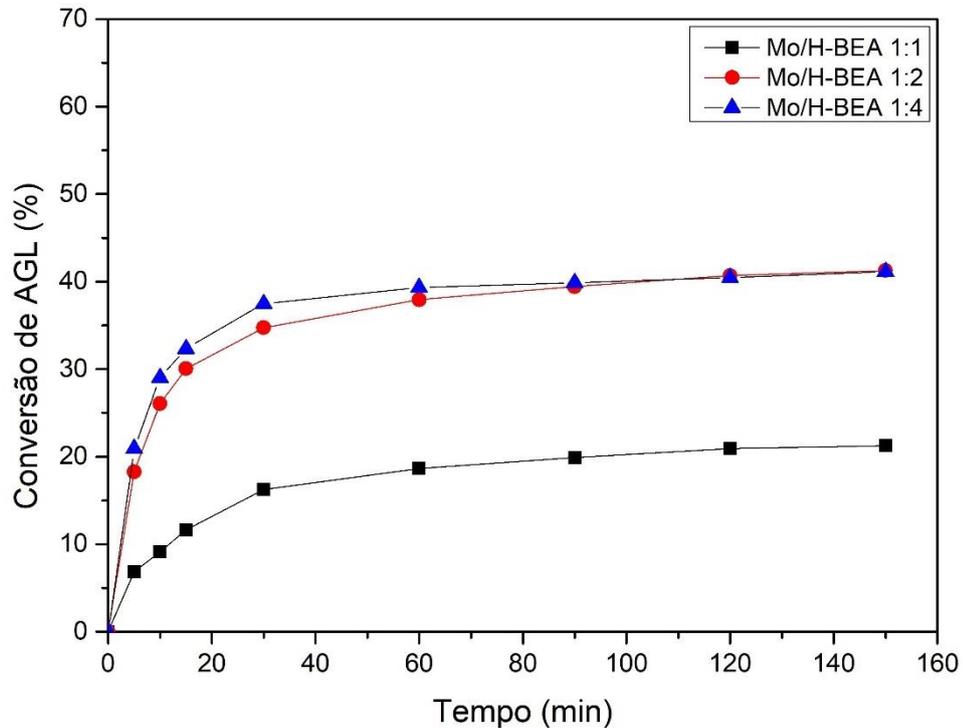
**Figura 24.** Resultados obtidos na glicerólise na presença de glicerina bruta, utilizando o catalisador Mo/H-BEA variando o percentual de catalisador, a 100 °C. e razão óleo:glicerina 1:2.



Observa-se um aumento na conversão à medida que o percentual de catalisador dosado na reação aumenta. Entre os testes com 1,0 e 1,2% de catalisador nota-se um pequeno acréscimo na conversão nos primeiros 30 min, com um aumento na diferença entre os testes a partir deste período. Com um aumento na quantidade de catalisador, aumenta-se o número de sítios ativos disponíveis para reação e, conseqüentemente, a quantidade de ácidos graxos livres convertidos. Assim, para a reação com 1,2% de catalisador uma conversão de 44,1% foi obtida, e para 0,5% de catalisador uma conversão de apenas 22,8%.

A Figura 25 a seguir trás os resultados obtidos para os testes variando a razão molar óleo:glicerina.

**Figura 25.** Resultados obtidos na glicerólise na presença de glicerina bruta, utilizando o catalisador Mo/H-BEA variando razão molar óleo:glicerina, a 100 °C. e 1,0% cat.



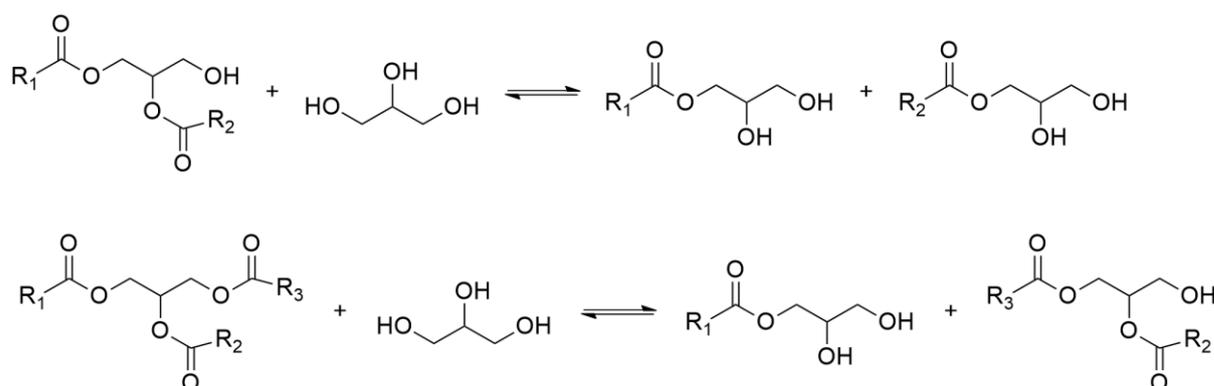
Uma vez que a reação de glicerólise de ácidos graxos livres é reversível, um excesso de glicerina é necessário para manter a reação favorável a formação dos produtos (MAMTANI; SHAHBAZ; FARID, 2021). A reação de razão molar 1:1 foi capaz de converter apenas 21,3% dos ácidos graxos livres presentes no meio reacional e, após 90 minutos as conversões se apresentaram quase que constantes, conforme já discutido previamente, devido a formação de água e o deslocamento da reação preferencialmente à reação reversa.

Dado o caráter reversível da reação, era esperado que, com o aumento da razão molar óleo:glicerina um aumento na conversão dos ácidos graxos fosse observado, contudo, a reação com razão molar 1:4 teve uma conversão mais acentuada nos primeiros 60 minutos e, após isso, apresentou resultados muito próximos à reação de razão molar 1:2. MIĆIĆ e colaboradores (2019) sugeriram, após estudos cinéticos de FERRETTI e colaboradores (2018) e SINGH e colaboradores (2013), que um aumento na concentração de glicerol no meio leva, após certo ponto, a um equilíbrio reacional

devido a reações secundárias que passam a consumir o excesso de glicerina do sistema.

Segundo os autores, os monoacilglicerídeos formados na reação de glicerólise reagem com os ácidos graxos livres presentes para formar di e triacilglicerídeos que, por sua vez, podem reagir com moléculas de glicerol levando a formação de novos acilglicerídeos. A Figura 26 ilustra as reações propostas por FERRETTI *et al.* (2018) e SINGH *et al.* (2013).

**Figura 26.** Reações secundárias à reação de glicerólise de ácidos graxos livres.

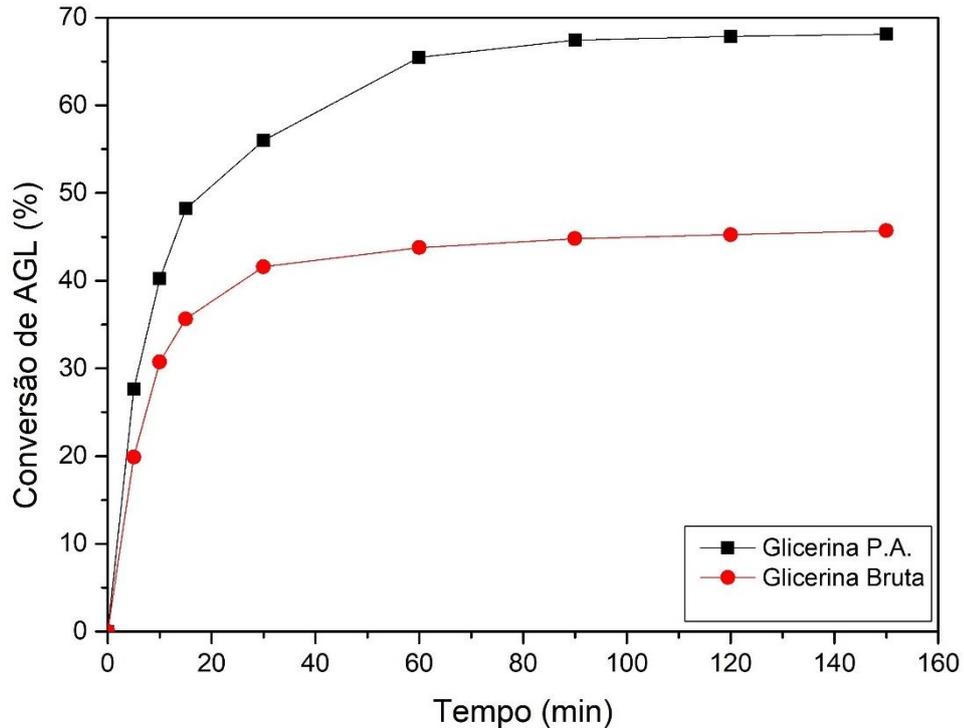


Fonte: Adaptado de (FERRETTI; SPOTTI; DI COSIMO, 2018; SINGH *et al.*, 2013).

A ocorrência destas reações explica a estabilidade na conversão observada na maioria dos testes catalíticos realizados, após 60/90 min de reação.

Dentre os testes catalíticos, a reação frente a glicerina bruta contendo 1,0% de catalisador Mo/H-BEA à 120 °C e razão molar 1:2 apresentou a melhor taxa de conversão de ácidos graxos livres, assim, estes parâmetros reacionais foram escolhidos para realizar o teste catalítico frente a glicerina P.A 99.5% A Figura 27 a seguir trás os resultados obtidos para os testes utilizando glicerina bruta e glicerina P.A

**Figura 27.** Resultados obtidos na glicerólise na presença de glicerina bruta e P.A. utilizando o catalisador Mo/H-BEA a 100 °C, 1,0% cat., razão molar óleo:glicerina 1:2.



Comparando ambas as reações, observou-se uma conversão de 68,1% para a reação utilizando glicerina P.A., enquanto 45,7% de conversão foi obtida utilizando glicerina bruta. Com uma pureza de 99,5%, a conversão de ácidos graxos é quimicamente mais favorecida na reação com a glicerina P.A. devido a ausência de água inerente do meio, como no caso da glicerina bruta. Além disso, sabe-se que a presença de sais inorgânicos e MONG afeta negativamente a seletividade do catalisador e, conseqüentemente, a conversão dos ácidos graxos, uma vez que ao longo do tempo reacional o número de impurezas adsorvidas nos zeólitos tende a aumentar, reduzindo o número de sítios ativos disponíveis. (PEREZ *et al.*, 2023). A presença de 1,6% de MONG, 3,2% de cinzas englobando 2,9% de cloreto sugerem que estas espécies são as responsáveis por uma conversão inferior de ácidos graxos livres utilizando glicerina bruta.

## 6. CONCLUSÃO

As impregnações com  $\text{MoO}_3$  e  $\text{NiO}$  e posteriores calcinações dos catalisadores provocaram uma redução na cristalinidade, observada nos resultados de DRX, atribuída à redução parcial da cristalinidade da estrutura zeolítica, comum após exposições a elevadas temperaturas. Além disso, a ausência de picos característicos aos óxidos metálicos sugere boa dispersão das espécies químicas na superfície interna dos zeólitos beta.

A análise textural dos catalisadores Mo/H-BEA e NiMo/H-BEA apresentou redução na área superficial, volume e diâmetro dos poros atribuída a migração dos óxidos para as cavidades zeolíticas e o bloqueio parcial dos poros dos zeólitos. Com relação a morfologia, as micrografias obtidas não indicaram modificações significativas para os zeólitos beta após impregnação.

A avaliação da composição química dos catalisadores indicou sucesso das metodologias de impregnação aplicadas, visto que o percentual de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{NiO}$  observados foram bem próximos dos 10% almejados no estudo. Notou-se um aumento na razão Si/Al dos zeólitos impregnados, sugerindo a redução de sítios ácidos de Bronsted derivada de provável desaluminação graças a formação de agregados óxidos ou substituições na estrutura zeolítica.

Os catalisadores Mo/H-BEA e NiMo/H-BEA apresentaram atividade superior ao zeólito H-BEA frente a reação de glicerólise de ácidos graxos, em destaque o catalisador Mo/H-BEA. Uma diferença de 6,6% de conversão superior para o catalisador Mo/H-BEA quando comparado com sua versão pós impregnação com Ni pode estar relacionada com a redução de 2,5 Å no diâmetro dos poros, restringindo a passagem de reagentes pelos canais do zeólito, gerando uma barreira estrutural para a reação.

Observou-se que um excesso de glicerina 4:1 favorece reações paralelas à glicerólise dos ácidos graxos, envolvendo acilglicerídeos e glicerina, levando a um equilíbrio da reação mais rapidamente. A presença de água no meio após 60-90 minutos de reação levou a uma constância nas conversões em grande parte dos testes realizados.

Os catalisadores obtidos foram capazes de realizar a glicerólise de ácidos graxos em diferentes percentuais de conversão a temperaturas de até 120 °C. A melhor conversão de ácidos graxos em ésteres na presença de glicerina bruta foi obtida para

os testes realizados à 120 °C, com razão molar óleo:glicerina 1:2 e 1,0% em massa de catalisador.

Devido a presença de MONG, sais inorgânicos e água, a reação utilizando glicerina bruta tendeu a uma menor conversão quando comparada à reação com glicerina P.A., que chegou a 68,1% de conversão, o que torna o catalisador Mo/H-BEA um potencial catalisador heterogêneo para processos industriais de glicerólise de ácidos graxos como etapa de pré-tratamento de matérias primas ácidas na presença de glicerina com baixo teor de impurezas.

## REFERÊNCIAS

- ABOMOHRRA, A. E. F. *et al.* **Potential of fat, oil and grease (FOG) for biodiesel production: A critical review on the recent progress and future perspectives.** *Progress in Energy and Combustion Science* Elsevier Ltd, , 1 nov. 2020.
- AFONSO, J. C. *et al.* Reciclagem química de zeólitas comerciais desativadas. *Química Nova*, v. 27, n. 2, p. 315–319, abr. 2004.
- AGUIAR, M. R. M. P. DE; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, v. 25, n. 6b, p. 1145–1154, dez. 2002.
- AMBAT, I.; SRIVASTAVA, V.; SILLANPÄÄ, M. Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 90, p. 356–369, jul. 2018.
- ANP, A. N. DO P. G. N. E B. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis: 2023.** Rio de Janeiro: [s.n.].
- ANP, A. N. DO P. G. N. E B. **Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB).** Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/mda/biodiesel/programa-nacional-de-producao-e-uso-do-biodiesel-pnpb>>. Acesso em: 18 fev. 2024.
- AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **AOCS Ea 6-94:** Determination of Crude Glycerin, Titrimetric Method. 7 ed. Usa, 2017.
- AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **AOCS Ca 12-55:** Phosphorus. 7 ed. Usa, 2017.
- AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **AOCS Ca 5a-40:** Free Fatty Acids in Crude and Refined Fats and Oils. 7 ed. Usa, 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7148:** Petróleo e derivados de petróleo — Determinação da massa específica, densidade relativa e °API — Método do densímetro. Rio de Janeiro, 2013.
- ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E203:** Standard Test Method for Water Using Volumetric Karl Fischer Titration. Usa, 2024
- BORDIGA, S. *et al.* Probing zeolites by vibrational spectroscopies. *Chemical Society Reviews*, v. 44, n. 20, p. 7262–7341, 2015.
- BORDINHOS, M. G. F. DE A. **Modification and Characterisation of Zeolite Beta as a Possible Basic Catalyst for Biodiesel Production.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)—Lisboa: [s.n.].

BORONAT, M.; CORMA, A. Factors Controlling the Acidity of Zeolites. **Catalysis Letters**, v. 145, n. 1, p. 162–172, 19 jan. 2015a.

BORONAT, M.; CORMA, A. Factors Controlling the Acidity of Zeolites. **Catalysis Letters**, v. 145, n. 1, p. 162–172, 19 jan. 2015b.

CAMBLORE, M. A. *et al.* Mild Hydrocracking of Vacuum Gasoil over NiMo-Beta Zeolite Catalysts: The Role of the Location of the NiMo Phases and the Crystallite Size of the Zeolite. **Journal of Catalysis**, v. 179, n. 2, p. 537–547, out. 1998.

CARVALHO, J. F. DE. **Ciência e cultura**. [s.l.] Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, 2008. v. 60

CHAI, M. *et al.* Esterification pretreatment of free fatty acid in biodiesel production, from laboratory to industry. **Fuel Processing Technology**, v. 125, p. 106–113, set. 2014.

CHEN, F. *et al.* Single-atom catalysis: Bridging the homo- and heterogeneous catalysis. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 39, n. 5, p. 893–898, maio 2018.

COELHO, B. F. V. M. **Modelo de Previsão da Evolução do Biodiesel no Brasil Utilizando Lógica Fuzzy**. Rio de Janeiro: Faculdade de Economia e Finanças IBMEC, 12 fev. 2007.

COSTA, T. L. **Características físicas e físico-químicas do óleo de duas cultivares de mamona**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola)—Campina Grande: Universidade Federal de Campina Grande, 2006.

DAL POZZO, D. M. *et al.* Free fatty acids esterification catalyzed by acid Faujasite type zeolite. **RSC Advances**, v. 9, n. 9, p. 4900–4907, 2019.

DALAI, A. K.; ISSARIYAKUL, T.; BAROI, C. Biodiesel production using homogeneous and heterogeneous catalysts: A review. Em: **Catalysis for Alternative Energy Generation**. [s.l.] Springer New York, 2012. v. 9781461403449p. 237–262.

DEROUANE, E. G. *et al.* The Acidity of Zeolites: Concepts, Measurements and Relation to Catalysis: A Review on Experimental and Theoretical Methods for the Study of Zeolite Acidity. **Catalysis Reviews**, v. 55, n. 4, p. 454–515, 2 out. 2013.

DUARTE, L. D. C. *et al.* Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, v. 30, n. 2, p. 3, 31 dez. 2003.

ENCINAR, J. M. *et al.* Study of biodiesel production from animal fats with high free fatty acid content. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 23, p. 10907–10914, dez. 2011.

FELIZARDO, P. *et al.* Study on the glycerolysis reaction of high free fatty acid oils for use as biodiesel feedstock. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 6, p. 1225–1229, jun. 2011.

FERRETTI, C. A.; SPOTTI, M. L.; DI COSIMO, J. I. Diglyceride-rich oils from glycerolysis of edible vegetable oils. **Catalysis Today**, v. 302, p. 233–241, mar. 2018.

FLANIGEN, E. M. Chapter 2 Zeolites and molecular sieves: An historical perspective. Em: [s.l: s.n.]. p. 11–35.

FREGOLENTE, P. B. L. *et al.* Monoglycerides and Diglycerides Synthesis in a Solvent-Free System by Lipase-Catalyzed Glycerolysis. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 146, n. 1–3, p. 165–172, 22 mar. 2008.

GALADIMA, A.; MURAZA, O. In situ fast pyrolysis of biomass with zeolite catalysts for bioaromatics/gasoline production: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 105, p. 338–354, nov. 2015.

GOLDSTEIN, J. I. *et al.* **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**. Boston, MA: Springer US, 2003.

GOODRUM, J. W.; EITEMAN, M. A. Physical properties of low molecular weight triglycerides for the development of bio-diesel fuel models. **Bioresource Technology**, v. 56, n. 1, p. 55–60, abr. 1996.

GUIMARÃES, F. S. **Craqueamento e hidrocraqueamento catalítico de óleo de soja sobre catalisadores ácidos e básicos para obtenção de biocombustíveis**. Tese (Doutorado em Química)—Salvador: Universidade Federal da Bahia, 2019.

GUINET, M.; RIBEIRO, F. R. **Zeólitos: um nanomundo ao serviço da catálise**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004. v. 1

HIGGINS, J. B. *et al.* The framework topology of zeolite beta. **Zeolites**, v. 8, n. 6, p. 446–452, nov. 1988.

IMAI, H. *et al.* Hydroconversion of methyl laurate over beta-zeolite-supported Ni–Mo catalysts: Effect of acid and base treatments of beta zeolite. **Fuel Processing Technology**, v. 197, p. 106182, jan. 2020.

INTERNATIONAL STANDARD. **ISO 2464**: Crude glycerine for industrial use-- Calculation of Matter (Organic) Non-Glycerol (MONG). 1 ed. United Kingdom, 1973.

INTERNATIONAL STANDARD. **ISO 2098**: Glycerols for industrial use - Determination of ash - Gravimetric method. 1 ed. United Kingdom, 1972.

INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. **Framework Type \*BEA**. Disponível em: <[http://rcsr.fos.su.se/IZA-SC/ftc\\_fw.php?STC=BEA](http://rcsr.fos.su.se/IZA-SC/ftc_fw.php?STC=BEA)>. Acesso em: 14 fev. 2024.

KAMILARI, E. *et al.* Detection and quantitative determination of heavy metals in electronic cigarette refill liquids using Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometry. **Food and Chemical Toxicology**, v. 116, p. 233–237, jun. 2018.

KARMAKAR, B.; HALDER, G. Progress and future of biodiesel synthesis: Advancements in oil extraction and conversion technologies. **Energy Conversion and Management**, v. 182, p. 307–339, fev. 2019.

KUMARAN, G. M. *et al.* Catalytic Functionalities of H- $\beta$ -Zeolite-Supported Molybdenum Hydrotreating Catalysts. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 5, p. 1784–1790, 1 set. 2006.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 885–892, dez. 2001.

LUZ, A. B. DA. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. Rio de Janeiro: [s.n.].

MACHADO, M. DA S. *et al.* Selective synthesis of glycerol monolaurate with zeolitic molecular sieves. **Applied Catalysis A: General**, v. 203, n. 2, p. 321–328, out. 2000.

MAMTANI, K.; SHAHBAZ, K.; FARID, M. M. **Glycerolysis of free fatty acids: A review**. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** Elsevier Ltd, , 1 mar. 2021.

MANHEZI, A. C.; BACHION, M. M.; PEREIRA, Â. L. Utilização de ácidos graxos essenciais no tratamento de feridas. **Revista Brasileira de Enfermagem**, v. 61, n. 5, p. 620–9, 18 set. 2008.

MANZONI, L. P.; BARROS, T. D. **Biodiesel**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/tematicas/agroenergia/socioeconomia/biodiesel>>. Acesso em: 3 mar. 2024.

MARBÁN, G. BET adsorption reaction model based on the pseudo steady-state hypothesis for describing the kinetics of adsorption in liquid phase. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 467, p. 170–179, abr. 2016.

MARQUES, J. P. *et al.* Infrared spectroscopic study of the acid properties of dealuminated BEA zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 60, n. 1–3, p. 251–262, jun. 2003.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 358–364, abr. 2006.

MELO, M. A. M. F. **Avaliação das propriedades de óleos vegetais visando a produção de biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Química)—João Pessoa: Universidade Federal da Paraíba, 2010.

MIĆIĆ, R. *et al.* Reduction of free fatty acids in waste oil for biodiesel production by glycerolysis: Investigation and optimization of process parameters. **Green Processing and Synthesis**, v. 8, n. 1, p. 15–23, 28 jan. 2019.

MILANEZ, A. Y. *et al.* BIODIESEL AND RENEWABLE DIESEL IN BRAZIL: RECENT OVERVIEW AND PERSPECTIVES. **BNDES Setorial**, v. 28, n. 56, p. 41–71, set. 2022.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais**. . Rio de Janeiro: Varela, 1989.

NEN. **EN 14111**: Fat and oil derivatives. Fatty Acid Methyl Esters (FAME). Determination of iodine value. Europe Union, 2022

NEWSAM, J. M. *et al.* Structural characterization of zeolite beta. **Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences**, v. 420, n. 1859, p. 375–405, 8 dez. 1988.

NIEDERER, J. P. M.; HÖLDERICH, W. F. Oxidation capabilities of BEA isomorphously substituted with molybdenum, vanadium and titanium: an explorative study. **Applied Catalysis A: General**, v. 229, n. 1–2, p. 51–64, abr. 2002.

NOUREDDINI, H.; MEDIKONDURU, V. Glycerolysis of fats and methyl esters. **JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 74, n. 4, p. 419–425, 1997.

OLIVEIRA, B. DE M.; MELO FILHO, J. M.; AFONSO, J. C. A densidade e a evolução do densímetro. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 35, n. 1, p. 1–10, mar. 2013.

ORSI, H. M. **Tecnologias de Produção de Biodiesel: Uma Revisão**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química)—São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2021.

PEREZ, F. M. *et al.* **Transformations of Glycerol into High-Value-Added Chemical Products: Ketalization and Esterification Reactions**. **Reactions**Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), , 1 dez. 2023.

PINHO, D. M. M.; SUAREZ, P. A. Z. **From peanut oil to biodiesel-History and brazilian policyfor the energetic use of fats and oils**. **Revista Virtual de Quimica**Sociedade Brasileira de Quimica, , 1 jan. 2017.

PINTO, A. C. *et al.* Biodiesel: An Overview. **J. Braz. Chem. Soc**, v. 16, n. 6B, 2005.

PLAGIARO, M.; ROSSI, M. Chapter 1: Glycerol: Properties and Production. Em: **The Future of Glycerol**. Green Chemistry Series. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008. p. 1–17.

PLOTEGHER, F.; RIBEIRO, C. **Síntese e caracterização da zeólita ZSM-5 para o uso em sistemas de adsorção química**. São Carlos: [s.n.].

PUQUEVICZ, A. L. *et al.* **Análise comparativa da utilização de diesel e biodiesel no funcionamento de um grupo gerador**. CuritibaDa Vinci, , 2008.

QI, L. *et al.* Selective hydrocracking of poly-aromatics to mono-aromatics in a catalyst grading system of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HY and NiMo/Beta. **Fuel**, v. 351, p. 128941, nov. 2023.

QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO JR., J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475–493, nov. 2013.

RADZI, M. R. M. *et al.* Esterification of Glycerol Derived from Biodiesel with Fatty Acids to Monoglycerides – Malaysian Perspective. **ChemBioEng Reviews** John Wiley and Sons Inc, , 1 fev. 2023.

RAMADHAS, A.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. **Fuel**, v. 84, n. 4, p. 335–340, mar. 2005.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. The Chemistry of Oils and Fats and their Extraction and Refining Processes. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, 2013.

RAMOS, L. P. *et al.* Biodiesel: Raw materials, production technologies and fuel properties. **Revista Virtual de Química** Sociedade Brasileira de Química, , 1 jan. 2017.

RODENBUSH, C. M.; HSIEH, F. H.; VISWANATH, D. S. Density and viscosity of vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 76, n. 12, p. 1415–1419, dez. 1999.

SÁNCHEZ-LÓPEZ, P. *et al.* Recent Advances in Catalysis Based on Transition Metals Supported on Zeolites. **Frontiers in Chemistry**, v. 9, 9 ago. 2021.

SAZAMA, P. *et al.* Acid and redox activity of template-free Al-rich H-BEA\* and Fe-BEA\* zeolites. **Journal of Catalysis**, v. 318, p. 22–33, out. 2014.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 3, maio 1998.

SHAHIDI, F.; AMBIGAIPALAN, P. Quality Assurance of Fats and Oils. Em: **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. [s.l.] Wiley, 2020. p. 1–17.

SHANJIAO, K. *et al.* Preparation and characterization of zeolite beta with low SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio. **Petroleum Science**, v. 4, n. 1, p. 70–74, mar. 2007.

SILVA, R. M. **Craqueamento termocatalítico de óleos vegetais e gorduras**. Tese (Doutorado em Química)—Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2010.

SIMON-MASSERON, A. *et al.* Influence of the Si/Al ratio and crystal size on the acidity and activity of HBEA zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 316, n. 1, p. 75–82, 2 jan. 2007.

SING, K. The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 187–188, p. 3–9, ago. 2001.

SINGH, D. *et al.* Esterification of Oleic Acid with Glycerol in the Presence of Supported Zinc Oxide as Catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 42, p. 14776–14786, 23 out. 2013.

SINGH, D.; GANESH, A.; MAHAJANI, S. Heterogeneous catalysis for biodiesel synthesis and valorization of glycerol. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 17, n. 4, p. 1103–1110, 17 abr. 2015.

SURIAINI, N. *et al.* Use of Crude Glycerol for Glycerolysis of Free Fatty Acids in Crude Palm Oil. **International Journal of Technology**, v. 12, n. 4, p. 760–769, 1 out. 2021.

TAKAMURA, K.; FISCHER, H.; MORROW, N. R. Physical properties of aqueous glycerol solutions. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 98–99, p. 50–60, nov. 2012.

TAN, H. W.; ABDUL AZIZ, A. R.; AROUA, M. K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 118–127, nov. 2013.

TONG, M. *et al.* Synthesis of chiral polymorph A-enriched zeolite Beta with an extremely concentrated fluoride route. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, p. 11521, 22 jun. 2015.

TOWNSEND, R. P.; COKER, E. N. Chapter 11 Ion exchange in zeolites. Em: [s.l: s.n.]. p. 467–524.

TU, Q.; LU, M.; KNOTHE, G. Glycerolysis with crude glycerin as an alternative pretreatment for biodiesel production from grease trap waste: Parametric study and energy analysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 162, p. 504–511, 20 set. 2017.

UMRIGAR, V.; CHAKRABORTY, M.; PARIKH, P. Esterification and ketalization of levulinic acid with desilicated zeolite  $\beta$  and pseudo-homogeneous model for reaction kinetics. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 51, n. 4, p. 299–308, 24 abr. 2019.

UNITED NATIONS. **THE UAE CONSENSUS FOREWORD**. Disponível em: <<https://www.cop28.com/en/the-uae-consensus-foreword>>. Acesso em: 5 jan. 2024.

ZENEBON, O.; PASCUET, N. S.; TIGLEA, P. **Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos**. 4. ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. v. 1

ZHANG, Q.; GAO, S.; YU, J. Metal Sites in Zeolites: Synthesis, Characterization, and Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 123, n. 9, p. 6039–6106, 10 maio 2023.

ZHAO, Y.; MA, J.; WANG, H.-Y. Etherification of FCC Light Gasoline over Mo-Modified  $\beta$  Zeolite Catalyst. **Petroleum Science and Technology**, v. 21, n. 11–12, p. 1833–1842, 11 jan. 2003.

ZHU, J. *et al.* Ultrafast synthesis of \*BEA zeolite without the aid of aging pretreatment. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 268, p. 1–8, set. 2018.