



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DO CATALISADOR $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{Mo-MCM-41}$ DESTINADO A
REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA**

Helder de Lucena Pereira

Campina Grande – PB

2023

Helder de Lucena Pereira

**AVALIAÇÃO DO CATALISADOR $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{Mo-MCM-41}$ DESTINADO A
REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, na área de concentração em Catálise Heterogênea.

Orientador: Dr. Carlos Eduardo Pereira

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Bianca Viana de Sousa Barbosa

Campina Grande – PB

2023

P436a Pereira, Helder de Lucena.
Avaliação do catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{Mo-MCM-41}$ destinado a reação de transesterificação do óleo de soja / Helder de Lucena Pereira – Campina Grande, 2024.
86 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2023.

"Orientação: Prof. Dr. Carlos Eduardo Pereira, Profa. Dra. Bianca Viana de Sousa Barbosa."

Referências.

1. Biodiesel. 2. MCM-41. 3. Molibdênio. 4. Zircônia Sulfatada. 5. Catálise Heterogênea. Pereira, Carlos Eduardo. II. Barbosa, Bianca Viana de Sousa. III. Título.

CDU 662.756.3(043)

Helder de Lucena Pereira

**AVALIAÇÃO DO CATALISADOR $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{Mo-MCM-41}$ DESTINADO A
REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA**

Dissertação de mestrado apresentada em 31 de agosto de 2023.

BANCA EXAMINADORA

Carlos Eduardo Pereira

Dr. Carlos Eduardo Pereira
Orientador
(UFCG/CCT/UAEQ)

Bianca

Prof.^a Dr.^a Bianca Viana de Sousa Barbosa
Orientadora
(UFCG/CCT/UAEQ)

André Miranda da Silva

Dr. André Miranda da Silva
Examinador Interno
(UFCG/CCT/UAEQ)

Helena Bispo da Silva Junior

Prof. Dr. Heleno Bispo da Silva Junior
Examinador Interno
(UFCG/CCT/UAEQ)

Maristela Alves da Silva

Prof.^a Dr.^a Maristela Alves da Silva
Examinadora Externa
(UEPB/CCT/DQ)

Campina Grande – PB

2023

*À minha mãe, companheira de luta e trajetória,
a qual dedicou a sua vida à realização dos
meus sonhos.*

AGRADECIMENTOS

Aos seres de luz que inspiraram meus pensamentos e me guiaram até aqui.

Aos meus pais, Edinalva Sales de Lucena e Carlos Alberto Pereira (*in memoriam*), por tudo que me foi ensinado, e a quem me tornei. Agradeço por sempre acreditarem em mim e por me dizerem que eu poderia ser o que eu quisesse ser, sabendo que sempre teria um lugar para onde voltar.

Aos meus orientadores, tive a sorte de ter dois, Dr. Carlos Eduardo Pereira e a Professora Dr.^a Bianca Viana de Sousa Barbosa, não só pela contribuição técnico-científica deste trabalho, mas pela oportunidade concedida a mim e por terem acreditado no meu trabalho.

Aos amigos e companheiros de laboratório, Bruno Taveira, Emanuely Martins, Joyce Salviano, Nayara Eneias e Raquel Kethy, pela amizade, foram alento quando precisei. Sou grato por todos os momentos alegres compartilhados, além do apoio no desenvolvimento da parte experimental do trabalho. Levarei comigo o orgulho de ter feito parte desta equipe.

Aos colegas que chegaram ao fim desta jornada, mas que certamente contribuíram para que esta reta final ficasse mais leve e afetuosa, agradeço a Lucas Queiroz, Maely Venâncio, Michael Batista, Paula Mikaelly, Lídia Palácio e Lívia Nobre.

Ao pesquisador Dr. André Miranda da Silva, pelo acompanhamento no trabalho, pelos importantes momentos de aprendizagem, paciência e suporte, expresse minha gratidão.

Ao técnico João Paulo, pela boa-vontade e empenho em realizar as análises deste trabalho, mas sobretudo, pelas trocas de experiências, escuta ativa e valiosos conselhos ao longo desta caminhada.

Aos amigos, Adriano Lima da Silva e Tatiane Maria do Nascimento, pelos incessantes incentivos ao longo de mais essa etapa.

Às amigas de curso, Janine Melo e Suênia Nunes, pela cumplicidade e dias de estudo.

À Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado da Paraíba (Fapesq), pela concessão da bolsa de estudos.

Aos professores membros da banca, Prof. Dr. Heleno Bispo e Prof.^a Dr.^a Maristela Alves, pelas significativas contribuições.

À Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) e aos demais professores e servidores da Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ).

Agradeço a todos que de forma qualquer contribuíram para que mais este sonho fosse realizado.

“O ideal da educação não é aprender ao máximo, maximizar os resultados, mas é antes de tudo aprender a aprender; é aprender a se desenvolver e aprender a continuar a se desenvolver depois da escola.”

(Jean Piaget, 1977)

Pereira, Helder de Lucena. **Avaliação do catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{Mo-MCM-41}$ destinado a reação de transesterificação do óleo de soja.** Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, UFCG. Orientador: Dr. Carlos Eduardo Pereira.

RESUMO

O biodiesel é produzido a partir de matérias-primas naturais e renováveis, como óleos vegetais ou residuais, suas propriedades são semelhantes ao diesel de origem fóssil, o que o torna uma fonte promissora de energia alternativa. O processo de obtenção do biodiesel trata-se da reação entre um óleo vegetal com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador, denominado de transesterificação. As condições de reação e etapas posteriores de separação dependem da natureza do catalisador utilizado. Os catalisadores sólidos têm sido estudados pela comunidade científica em virtude da sua possibilidade de reutilização e facilidade de separação. A peneira molecular MCM-41 apresenta grande área de superfície, tamanho de poros ajustável que garantem que as moléculas de triglicerídeos difundam nos mesoporos. Além disso, a incorporação de heteroátomos melhora as propriedades ácidas e características texturais, e consequentemente, sua atividade catalítica. Dentre os metais e grupos funcionais que apresentam propriedades catalíticas importantes, tem-se o molibdênio (Mo), a zircônia (ZrO_2) e os grupos sulfato (SO_4^{2-}) como fases ativas que potencializam a produção de biodiesel. O trabalho teve por objetivo desenvolver um catalisador sólido modificado por Mo, ZrO_2 e SO_4^{2-} para a transesterificação do óleo de soja por rota metílica. Para isto, o molibdênio foi incorporado à estrutura da MCM-41 durante o processo de síntese com a razão molar Si/Mo de 20. Posteriormente, 20 % de zircônia foi impregnada por saturação do volume de poros (impregnação por via seca) ao catalisador. E por último, o catalisador foi submetido ao processo de sulfatação. Utilizou-se como ferramenta de avaliação um planejamento experimental $2^2 + 3$ PtCt, onde as variáveis independentes foram tempo de reação e razão óleo:álcool, e a variável dependente foi o rendimento de ésteres metílicos. A partir da análise de difração de raios X e dos parâmetros cristalográficos obtidos, observou-se que o catalisador Mo-MCM-41 apresentou características semelhantes à MCM-41. O processo de impregnação do ZrO_2 e de sulfatação do catalisador favoreceram a fase monoclinica da zircônia, e também não comprometeram a estrutura. Os espectros IFTR mostraram as vibrações associadas ao molibdênio, à zircônia e ao sulfato. Os perfis de adsorção/dessorção dos catalisadores Mo-MCM-41, $\text{ZrO}_2/\text{Mo-MCM-41}$ e $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{Mo-MCM-41}$ mostraram-se semelhantes às isotermas do tipo IV, característica de sólidos porosos. A área de superfície específica reduziu com a dispersão dos metais e grupos sulfato à estrutura. O catalisador ZSM5 apresentou sítios ácidos fracos, moderados e fortes. A análise estatística dos dados mostrou que o modelo e os níveis experimentais adotados não detectaram a significância das variáveis em estudo para os limites estabelecidos. O maior rendimento de biodiesel obtido foi de 75,51 %, nas condições reacionais: tempo de reação de 4 h, razão óleo:álcool de 1:25, temperatura de 150 °C e 3 % de catalisador no meio reacional.

Palavras-chave: Biodiesel, MCM-41, Molibdênio, Zircônia sulfatada.

PEREIRA, Helder de Lucena. **Evaluation of the $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{Mo-MCM-41}$ catalyst meant the transesterification reaction of soybean oil.** Dissertation (Master's degree in Chemical Engineering) – Federal University of Campina Grande, UFCG. Advisor: Dr. Carlos Eduardo Pereira.

ABSTRACT

Biodiesel is produced from natural and renewable raw materials, such as vegetable or waste oils; its properties are similar to those of fossil diesel, making it a promising source of alternative energy. The biodiesel production process involves the reaction between a vegetable oil and a short-chain alcohol in the presence of a catalyst, known as transesterification. The reaction conditions and subsequent separation steps depend on the nature of the catalyst used. Solid catalysts have been studied by the scientific community due to their potential for reuse and ease of separation. The MCM-41 molecular sieve has a large surface area and adjustable pore size, ensuring that triglyceride molecules diffuse into the mesopores. Additionally, the incorporation of heteroatoms improves acidic properties and textural characteristics, and consequently, its catalytic activity. Among the metals and functional groups with important catalytic properties, molybdenum (Mo), zirconia (ZrO_2), and sulfate groups (SO_4^{2-}) are active phases that enhance biodiesel production. The aim of the study was to develop a solid catalyst modified with Mo, ZrO_2 , and SO_4^{2-} for the transesterification of soybean oil via the methylic route. For this purpose, molybdenum was incorporated into the MCM-41 structure during the synthesis process with a Si/Mo molar ratio of 20. Subsequently, 20 % of zirconia was impregnated by pore volume saturation (dry impregnation) onto the catalyst. Finally, the catalyst underwent the sulfation process. An experimental design $2^2 + 3$ PtCt was used as an evaluation tool, where the independent variables were reaction time and oil:alcohol ratio, and the dependent variable was the yield of methyl esters. From the X-ray diffraction analysis and obtained crystallographic parameters, it was observed that the Mo-MCM-41 catalyst exhibited characteristics similar to MCM-41. The impregnation of ZrO_2 and sulfation of the catalyst favored the monoclinic phase of zirconia and did not compromise the structure. FTIR spectra showed vibrations associated with molybdenum, zirconia, and sulfate. The adsorption/desorption profiles of the Mo-MCM-41, $\text{ZrO}_2/\text{Mo-MCM-41}$, and $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{Mo-MCM-41}$ catalysts were similar to type IV isotherms, characteristic of porous solids. The specific surface area decreased with the dispersion of metals and sulfate groups in the structure. The ZSM-5 catalyst exhibited weak, moderate, and strong acid sites. Statistical analysis of the data showed that the model and experimental levels adopted did not detect the significance of the variables under study within the established limits. The highest biodiesel yield obtained was 75.51 %, under the following reaction conditions: reaction time of 4 hours, oil:alcohol ratio of 1:25, temperature of 150°C, and 3 % catalyst in the reaction medium.

Keywords: Biodiesel, MCM-41, Molybdenum, Sulfated zirconia.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Evolução do porcentual de teor de biodiesel adicionado ao diesel fóssil no Brasil	20
Figura 2 – Produção de biodiesel por região nacional nos anos de 2012 a 2021.....	21
Figura 3 – Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (B100) no Brasil no ano de 2021	24
Figura 4 – Mecanismo de reação de transesterificação de triglicerídeos com metanol ...	26
Figura 5 – Representação esquemática da estrutura da MCM-41	31
Figura 6 – Possíveis mecanismos de formação da MCM-41.....	32
Figura 7 – Estrutura atômica das fases cristalinas do MoO ₃ . (a) estrutura ortorrômbica (α -MoO ₃); (b) monoclínica (β -MoO ₃) e (c) hexagonal (h-MoO ₃).....	34
Figura 8 – Estrutura atômica das fases cristalinas do ZrO ₂	36
Figura 9 – Fluxograma do processo de síntese da peneira molecular MCM-41.....	39
Figura 10 – Fluxograma do processo de ativação da peneira molecular MCM-41.....	40
Figura 11 – Fluxograma do processo de síntese do catalisador MM.....	41
Figura 12 – Processo de síntese para obtenção do ZrO ₂	42
Figura 13 – Fluxograma da incorporação do óxido de zircônia à estrutura do MM.....	43
Figura 14 – Fluxograma do processo de sulfatação do ZrO ₂	44
Figura 15 – Difrátogramas a) MM e MCM-41 em $2\theta = 1,5$ a 6° e b) MM em $2\theta = 10$ a 80°	53
Figura 16 – Difrátogramas ZrMM e ZSMM a) $2\theta = 1,5$ a 6° e b) $2\theta = 10$ a 80°	54
Figura 17 – Termograma do catalisador MM	56
Figura 18 – Espectros FTIR dos catalisadores MM, ZrMM e ZSMM.....	57
Figura 19 – Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ dos catalisadores MCM-41, MM, ZrMM e ZSMM	59
Figura 20 – Distribuição do tamanho de poros dos catalisadores MCM-41, MM, ZrMM e ZSMM.....	61
Figura 21 – Análise DTP-NH ₃ dos catalisadores MM, ZrMM e ZSMM	62
Figura 22 – Cromatogramas dos Ensaio de 1 a 7. (C16:0 – palmitato de metila; C17:0 – heptadecanoato de metila (padrão interno); C18:0 estearato de metila; C18:1 oleato de metila; C18:2 – linoleato de metila e C18:3 – linolenato de metila).....	67
Figura 23 – Gráfico de resíduos em função da ordem experimental.....	71
Figura 24 – Distribuição normal.....	71

Figura 25 – Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados	72
Figura 26 – Gráfico de contorno para as variáveis independentes.....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Especificações do Biodiesel de acordo com a ANP, ASTM D e EN/ISO.....	19
Tabela 2 – Composição de ácidos graxos (% em peso) em diferentes matérias-primas ..	23
Tabela 3 – Condições de análise DTP	48
Tabela 4 – Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento experimental ($2^2 + 3PtCt$).....	49
Tabela 5 – Matriz de experimentos	49
Tabela 6 – Condições reacionais fixas para a transesterificação do óleo de soja	50
Tabela 7 – Condições de análise de cromatografia gasosa GC-FID	51
Tabela 8 – Parâmetros cristalográficos dos catalisadores MCM-41, MM, ZrMM e ZSMM	55
Tabela 9 – Composição química dos catalisadores MM, ZrMM e ZSMM	56
Tabela 10 – Parâmetros texturais do MCM-41, MM, ZrMM e ZSMM.....	60
Tabela 11 – Quantidade de NH_3 adsorvido do MM, ZrMM e do ZSMM.....	63
Tabela 12 – Rendimento de ésteres metílicos, viscosidade e densidade.....	64
Tabela 13 – Composição de ésteres metílicos no biodiesel.....	67
Tabela 14 – ANOVA para o planejamento experimental $2^2 + 3 PtCt$	69
Tabela 15 – Valores experimentais, preditos pelo modelo e residual	70

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise de variância
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
DMA	Anton Paar Density Master
DRX	Difração de Raios X
DrTG	Termograma diferencial
EDX	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
EN/ISO	Aprovado pela organização internacional para padronização
FID	Detector de ionização em chama
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
GL	Graus de Liberdade
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LACCBIO	Laboratório de Catálise, Caracterização e Biocombustíveis
M4S1	Família dos materiais silicatos mesoporsos
MCM-41	<i>Mobil Composition Matter of number 41</i>
MM	Mo-MCM-41
MME	Ministério de Minas e Energia
MoO ₃	Trióxido de molibdênio
NBR	Norma Brasileira
<i>P6mm</i>	Grupo de simetria do qual fazem parte estruturas com simetria hexagonal
PtCt	Pontos centrais
pH	Potencial hidrogeniônico
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
QM	Quadrado médio ajustado
SQ	Soma do quadrado

TEOS	Tetraetilortosilicato
TG	Análise Termogravimétrica
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
ZrO ₂	Óxido de Zircônia
ZrMM	ZrO ₂ /Mo-MCM-41
ZSMM	SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ /Mo-MCM-4

SUMÁRIO

1	Introdução	15
2	Objetivos.....	17
2.1	Objetivo geral.....	17
2.2	Objetivos específicos.....	17
3	Revisão da literatura	18
3.1	Biodiesel.....	18
3.1.1	Aspectos da produção nacional de biodiesel	20
3.1.2	Matérias-primas para obtenção de biodiesel	22
3.1.3	Óleo de soja	24
3.1.4	Reação de Transesterificação	25
	3.1.4.1 Razão óleo:álcool	27
	3.1.4.2 Tempo de reação.....	28
	3.1.4.3 Catalisador	28
3.2	MCM-41	30
3.2.1	Mecanismo de síntese	31
3.2.2	Incorporação de heteroátomos	32
3.2.3	Molibdênio.....	33
3.2.4	Zircônia sulfatada.....	35
4	Metodologia.....	38
4.1	Síntese da peneira molecular MCM-41	38
4.1.1	Ativação da peneira molecular MCM-41	39
4.2	Síntese do catalisador Mo-MCM-41 (MM).....	40
4.3	Síntese e ativação do óxido de zircônia (ZrO₂)	41
4.4	Incorporação do óxido de zircônia ao catalisador MM	43
4.5	Sulfatação	43
4.6	Caracterização dos catalisadores	44
4.6.1	Difração de Raios X.....	45
4.6.2	Análise Termogravimétrica (TG/DrTG).....	46
4.6.3	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	46
4.6.4	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	46
4.6.5	Fissiorção de N₂ (Método BET)	47
4.6.6	Dessorção a temperatura programada (DTP)	48
4.7	Avaliação catalítica: reação de transesterificação	49
4.7.1	Planejamento experimental	49

4.7.2 Reação de transesterificação do óleo vegetal	49
4.8 Caracterização dos óleos transesterificados.....	50
4.8.1 Cromatografia gasosa	50
4.8.2 Densidade	51
4.8.3 Viscosidade cinemática à 40 °C	52
5 Resultados e Discussões.....	53
5.1 Caracterização dos catalisadores MCM-41, MM, ZrMM e ZSMM.....	53
5.1.1 Difractometria de raios X.....	53
5.1.2 Termogravimetria (TG).....	55
5.1.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	56
5.1.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	57
5.1.5 Fissiorção de N₂ (Método BET)	58
5.1.6 Dessorção a temperatura programada (DTP)	61
5.2 Especificação dos óleos transesterificados.....	64
5.2.1 Teores de ésteres metílicos	64
5.2.1.1 Efeito do tempo de reação	65
5.2.1.2 Efeito da razão óleo:álcool	66
5.2.1.4 Composição química de ésteres metílicos	66
5.2.1.4 Viscosidade e densidade.....	68
5.3 Análise estatística dos dados.....	69
5.4 Comparação com a literatura.....	73
6 Conclusão	75
7 Sugestões para trabalhos futuros	76
Referências	77

1 Introdução

Os biocombustíveis produzidos a partir de biomassa e óleos vegetais, podem ser adequados como combustível alternativo, reduzindo o consumo de combustíveis fósseis e as consequentes emissões de gases do efeito estufa. Esses biocombustíveis se tornaram populares devido à sua capacidade de se misturar facilmente aos combustíveis fósseis, boa qualidade de combustão para motores de combustão interna e sua acomodação dentro da cadeia de produção existente (PATTANAİK; MISRA, 2017).

Como possível alternativa ao diesel de petróleo, o biodiesel cumpre critérios de sustentabilidade, como matéria-prima renovável, viabilidade técnica, atóxico, biodegradável, e competitivo economicamente. Além disso, a partir do produto secundário, glicerol, pode ser feito um produto intermediário, visando a redução de geração de resíduos (MAHDI *et al.*, 2023). O biodiesel é uma mistura de ésteres monoalquílicos de cadeia longa produzido a partir de transesterificação de triglicerídeos, na presença de álcool e de um catalisador (ALAEI *et al.*, 2020; DHARMALINGAM *et al.*, 2022)

Promotores estruturais ou suportes catalíticos são usados para minimizar as limitações de transferência de massa e maximizar a área de superfície do catalisador, porque fornecem poros para espécies ativas e mais área de superfície para a reação de transesterificação (NISAR *et al.*, 2017). Peneiras moleculares microporosas ou mesoporosas incorporadas com metais de transição tem sido investigadas como catalisadores, exibindo atividade significativa em reações orgânicas (ANAND *et al.*, 2013).

A peneira molecular mesoporosa MCM-41 apresenta-se como um promissor suporte para a preparação de catalisadores sólidos em razão de suas propriedades intrínsecas à sua estrutura, como grande área superficial, canais bidimensionais de mesoporos, estabilidade térmica considerável e tamanhos de poros uniformes (MOLINA-CONDE *et al.*, 2023). A modificação desse tipo de material por meio da incorporação de metais ativos pode incrementar a sua atividade catalítica (GOPINATH *et al.*, 2018).

O desenvolvimento de espécies de metais ativos de eficiência e acessibilidade às macromoléculas de óleo é um dos fatores que influenciam os catalisadores heterogêneos à base de metais para a produção de biodiesel (ZHANG, W. *et al.*, 2023). As zeólitas apresentam um mecanismo interessante de hospedar centros de óxidos ativos, isto porque tanto a acidez quanto a estrutura podem ser modificadas. Diferentes níveis de acidez podem ser adicionados às zeólitas pela substituição de heteroátomos na estrutura tetraédrica de sílica (CONSOLI *et al.*,

2018). Esse processo é conhecido como síntese direta, no qual espécies metálicas são inseridas na estrutura do material durante o processo de síntese.

Entre os óxidos metálicos com propriedades ácidas, o trióxido de molibdênio (MoO_3) tem apresentado aplicabilidade promissora como catalisador heterogêneo em diversas reações. Isto pode estar relacionado ao fato de que o óxido possui alta estabilidade, baixo custo e é fácil de sintetizar. Os compostos à base de molibdênio mostram uma versatilidade considerável como catalisadores em razão de seus diferentes estados de oxidação (CARDOSO *et al.*, 2022). Shahid e Jamal (2011) justificam que catalisadores ácidos heterogêneos não se dissolvem no álcool ou na matéria-prima, por isso são facilmente separados por filtração e podem ser reutilizados.

O óxido de zircônio (ZrO_2) também tem recebido atenção como catalisador heterogêneo devido à sua natureza dual, ácida e básica, sendo utilizado em reações químicas industrialmente importantes, como a transesterificação. Observou-se que a zircônia impregnada com enxofre exibe propriedades superácidas, apresentando-se como o mais forte superácido sólido produzido de óxido metálico (SINGH *et al.*, 2020).

Este estudo teve como objetivo avaliar o desempenho de um catalisador heterogêneo ácido do tipo $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{Mo-MCM-41}$ obtido por síntese direta, na reação de transesterificação do óleo de soja e metanol. Na literatura, há uma escassez de estudos sobre catalisadores heterogêneos com propriedades ácidas, que utilizam Mo-MCM-41 como suporte para o processo de transesterificação. Os experimentos foram realizados variando-se os parâmetros reacionais, incluindo o tempo de reação (3, 4 e 5 h), e a razão óleo:álcool (1:20, 1:25 e 1:30). Dessa forma, contribui-se com os estudos da área da catálise heterogênea.

2 Objetivos

2.1 Objetivo geral

Avaliar os parâmetros reacionais da reação de transesterificação do óleo de soja na presença do catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{Mo-MCM-41}$ utilizando um planejamento experimental $2^2 + 3$ PtCt como ferramenta estatística.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar e identificar as propriedades térmicas, cristalinas, químicas e texturais do catalisador Mo-MCM-41 (MM);
- Obtenção e incorporação do ZrO_2 no catalisador Mo-MCM-41;
- Obter o catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{Mo-MCM-41}$ (ZSMM) e determinar as propriedades cristalinas, químicas, texturais e catalíticas;
- Avaliar os efeitos da razão molar óleo:álcool e tempo de reação no rendimento de ésteres metílicos na presença do catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{Mo-MCM-41}$ utilizando o planejamento estatístico de experimentos $2^2 + 3$ PtCt;
- Especificar os óleos transesterificados por cromatografia gasosa a partir do método EN ISO 14103; densidade pelo método EN ISO 12185 e viscosidade ABNT NBR 10441.

3 Revisão da literatura

3.1 Biodiesel

O crescimento cada vez mais rápido da civilização levou à rápida industrialização, urbanização e aumento do número de automóveis, o que, por sua vez, provocou um rápido aumento no consumo mundial de energia nas últimas décadas (PATTANAIK; MISRA, 2017). Embora a maior parte da demanda por combustíveis para transporte seja coberta por combustíveis derivados do petróleo, esses recursos estão se esgotando ano a ano. Ademais disto, a queima de combustíveis fósseis contribui significativamente para o aumento da emissão de gases de efeito estufa na atmosfera (GÜNAY; TÜRKER; TAPAN, 2019).

A produção de biocombustíveis a partir de fontes renováveis é uma forma sustentável de atender à crescente demanda de combustíveis e, ao mesmo tempo, causar poucos danos ambientais devido à rápida circulação de bioenergia (GÜNAY; TÜRKER; TAPAN, 2019). Por esta razão, de acordo com a Agência Mundial de Proteção Ambiental, é necessário desenvolver novos combustíveis com propriedades comparáveis aos combustíveis fósseis. O biodiesel é uma das alternativas mais importantes aos combustíveis fósseis (ESMAEILI, 2022).

Considerando a Lei nº 11.097, de janeiro de 2005, o biodiesel foi definido como um combustível obtido a partir da biomassa renovável, destinado ao uso de motores de combustão interna com ignição por compressão, podendo substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil (ANP, 2014).

O biodiesel derivado de gorduras e óleos vegetais apresenta inúmeras vantagens quando comparado com o diesel de origem fóssil. Esses benefícios incluem baixas emissões de hidrocarbonetos e monóxido de carbono (CO), menos fumaça e material particulado, fornece lubrificação ao motor para combustível diesel com baixo teor de enxofre, biodegradabilidade e não toxicidade (ATADASHI *et al.*, 2012). Além disso, por ser produzido localmente, o biodiesel tem grande potencial para promover o desenvolvimento rural sustentável e uma solução para a segurança energética (MAHMUDUL *et al.*, 2017).

A utilização de óleos vegetais puros em motores à diesel foi investigada, porém não apresentou resultados favoráveis. A principal dificuldade encontrada refere-se à alta viscosidade e baixa volatilidade, o que dificultou a queima desses combustíveis. Tais propriedades desfavoráveis levaram ao entupimento das linhas de combustível e dos bicos injetores devido à combustão parcial promovida (ATADASHI *et al.*, 2012; MAHMUDUL *et al.*, 2017). Dessa forma, o uso de combustível inadequado reduz a vida útil do motor.

Os óleos vegetais contêm compostos saturados e insaturados e possuem alto teor de iodo, por consequência, aumenta sua oxidação. Portanto, o armazenamento a longo prazo desses óleos não é possível. Os óleos vegetais também têm um número de cetano muito maior do que os óleos minerais, reduzindo o tempo de ignição (SHAHID; JAMAL, 2011). Devido a essas propriedades, estudos têm se concentrado em derivados de óleos vegetais para serem usados como combustível.

Comumente, os processos de produção de biodiesel consistem em quatro tecnologias primárias, que são o uso direto de óleos mistos, pirólise, microemulsão e transesterificação. Dentre essas tecnologias empregadas, a transesterificação é considerada como o processo mais promissor, devido ao baixo consumo de energia, eficiência e redução de viscosidade (BASKAR; AISWARYA, 2016; MAHDI *et al.*, 2023). A esterificação, processo adicional, que converte ácidos graxos livres em biodiesel também ocorre quando se utiliza matérias-primas de baixa qualidade (ESMAEILI, 2022).

As especificações do biodiesel são determinadas pelas normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), das normas internacionais da *International Organization for Standardization* (ISO) e do *Comité Européen de Normalização* (CEN), que estão dispostas na Resolução N° 45/2014 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). As propriedades físico-químicas contidas na Tabela 1 estão descritas de acordo com que preconiza cada uma dessas normas.

Tabela 1 – Especificações do Biodiesel de acordo com a ANP, ASTM D e EN/ISO.

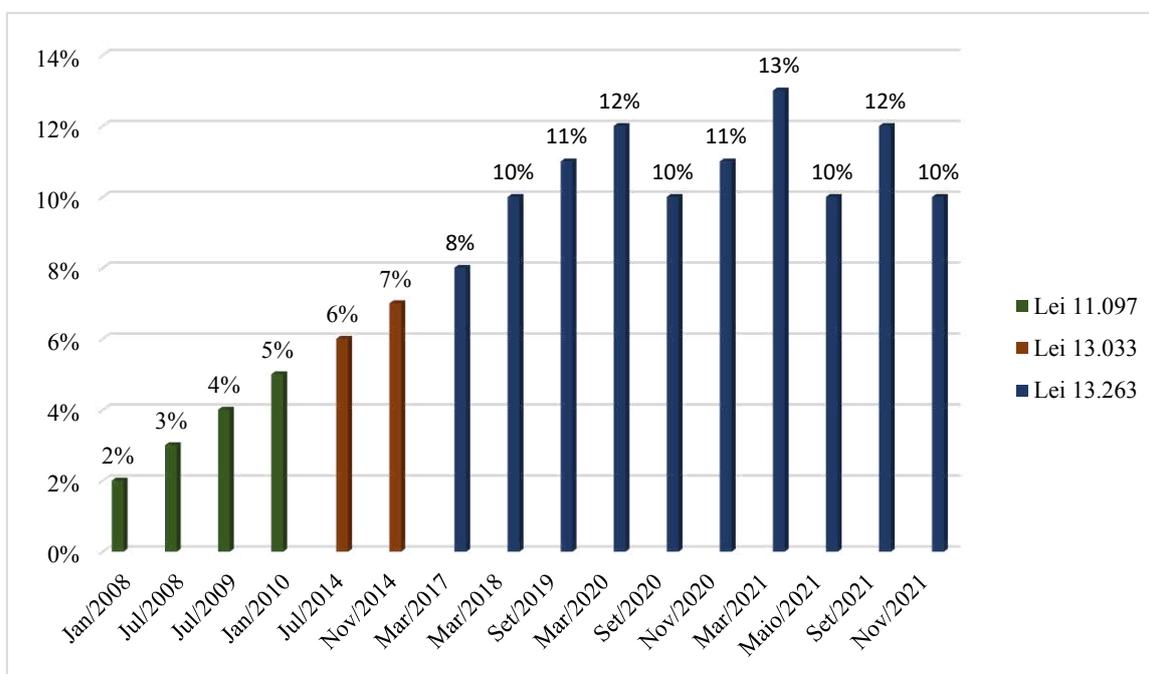
Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII	-	-	-
Massa específica a 20°C	Kg·m ⁻³	850 a 900	7148 14 065	1298 4052	3675 12185
Viscosidade cinemática a 40°C	mm ² ·s ⁻¹	3,0 a 6,0	10441	445	3104
Rendimento de éster, mín.	% massa	96,5	15764	-	14103
Índice de acidez, máx.	mg _{KOH} ·g ⁻¹	0,50	14448	664	14104

Fonte: Regulamento Técnico ANP N° 45/2014.

3.1.1 Aspectos da produção nacional de biodiesel

No Brasil, o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) determina a quantidade de biodiesel adicionado ao óleo diesel através do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB). À princípio, no ano de 2008, estabeleceu-se a obrigatoriedade de 2 % de biodiesel ao diesel A para a formação do diesel B (B2) comercializado no país, conforme a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005 (ANP, 2021). Depois disso, o percentual do biodiesel no diesel B tem sido aumentada continuamente. A Figura 1 mostra a evolução do percentual do biodiesel adicionado ao diesel B a partir de 2008.

Figura 1 – Evolução do percentual de teor de biodiesel adicionado ao diesel fóssil no Brasil.



Fonte: Adaptado de EPE – Empresa de Pesquisa Energética (2022).

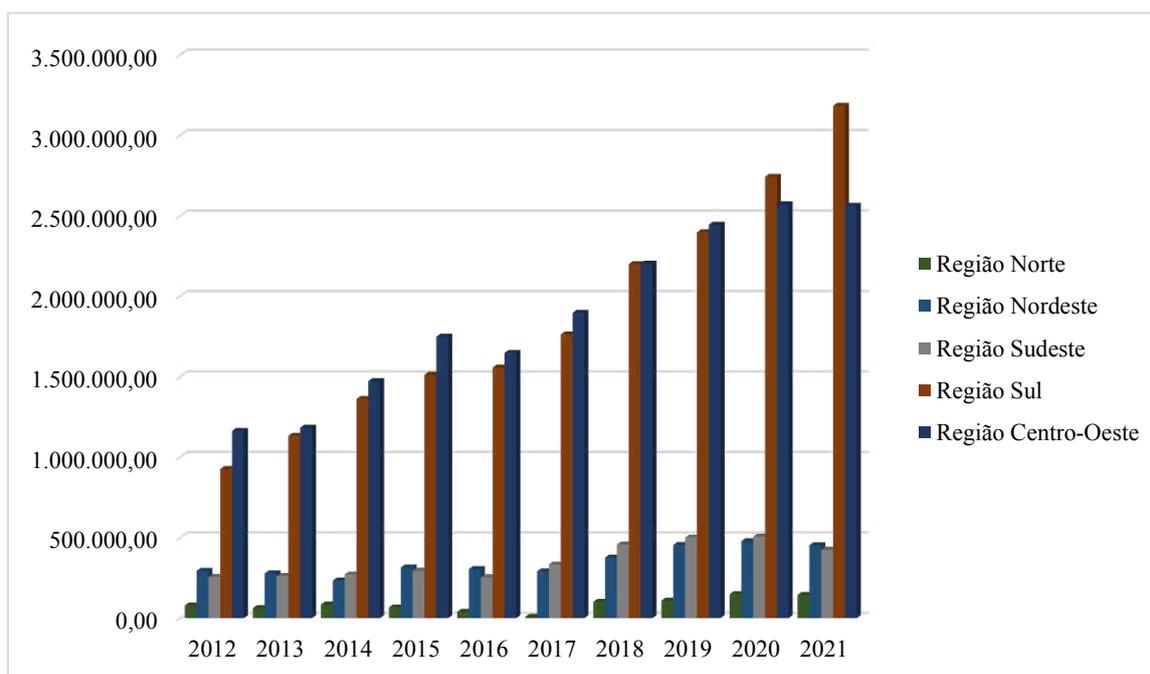
Em 2021, o CNPE implementou diferentes níveis mínimos de biodiesel, variando entre 10 % e 13 %. Em novembro de 2021, o CNPE publicou a Resolução Nº 25, que estabeleceu o teor mínimo obrigatório de 10 % de biodiesel na composição do óleo diesel para todo o ano de 2022. O teor máximo de biocombustível permitido é de 15 %, de acordo com a Resolução CNPE Nº, de 2018 (ANP, 2022).

Com base no aumento nos preços do petróleo e a desvalorização do real frente ao dólar, o CNPE decidiu reduzir os percentuais obrigatórios de biodiesel no diesel B, buscando diminuir o preço do diesel B vendido ao consumidor final (EPE, 2022). Em detalhe, a porcentagem de biodiesel adicionado ao óleo diesel foi de 12 % nos meses de janeiro e fevereiro de 2021, de

março a abril foi de 13 %, nos meses seguintes, de maio a agosto foi de 10 %, e entre os meses de setembro a outubro de 2021 foi de 10 %, considerando a Lei 13.263/2016 (ANP, 2022a). Entretanto, espera-se novos investimentos no setor nos próximos anos, para que a mistura de 15 % seja atendida.

De acordo com o Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível de 2022, a capacidade nominal de produção de biodiesel (B100) no Brasil tratava-se de aproximadamente 12,4 milhões de m³ (33,9 mil m³/dia), em 2021, porém, a produção nacional foi de apenas 6,8 milhões de m³, correspondendo apenas 54,5 % da capacidade total. Esses dados quando comparados ao ano anterior, de 2020, a produção de biodiesel foi de 5 % superior. A Figura 2 mostra a produção de biodiesel (B100) por região entre os anos de 2012 a 2021.

Figura 2 – Produção de biodiesel por região nacional nos anos de 2012 a 2021.



Fonte: Adaptado de ANP (2022a).

Os dados mostram que houve uma pequena diminuição na produção de biodiesel nas regiões Norte, Nordeste e Centro-Oeste, de 2,8 %, 5,3 %, 0,4 %, em relação ao ano de 2020, ao passo que a região Sudeste obteve uma redução mais significativa, de 16 %. Somente na região Sul, a produção de biodiesel aumentou, cerca de 16,1 %, responsável pelo crescimento nacional. Esse resultado é impulsionado pela cultura da soja, amplamente difundida na região (EPE, 2022).

Apesar disso, considera-se que há uma capacidade ociosa em todas as regiões, quando se compara a capacidade nominal com a capacidade real da produção de biodiesel (B100). Esse efeito se deve à demanda de biodiesel nos percentuais vigentes obrigatórios da mistura, que sofreu ajustes pontuais ao longo do ano de 2021, e pelo crescimento da demanda do óleo diesel B. Não obstante, os dados de mercado e o número de agentes envolvidos na produção de biodiesel indicam para uma estrutura com potencial competitiva de mercado, porém, a comercialização da mistura na etapa de distribuição, concentra-se em três empresas que são responsáveis por 73 % das vendas (ANP, 2021; MME, 2022).

3.1.2 Matérias-primas para obtenção de biodiesel

A seleção de matérias-primas é uma etapa fundamental na produção de biodiesel, que afeta vários fatores, como preço, rendimento, composição e pureza do biodiesel produzido. As matérias-primas podem ser escolhidas de acordo com sua disponibilidade e tipo de fonte (comestíveis, não comestíveis ou resíduos) (AMBAT; SRIVASTAVA; SILLANPÄÄ, 2018). Óleos distintos produzem biodiesel com propriedades químicas e físicas semelhantes quando transesterificados, com a condição de que seja utilizada uma quantidade apropriada de álcool e de catalisador (SHAHID; JAMAL, 2011).

Os óleos vegetais e gorduras animais consistem principalmente de triglicerídeos e diglicerídeos, com uma pequena quantidade de monoglicerídeos. A estrutura química desses ésteres é comparada ao diesel mineral e ao biodiesel (SHAHID; JAMAL, 2011). As propriedades do combustível, como número de cetano, calor de combustão, ponto de fusão e viscosidade de compostos gordurosos, aumentam com o aumento do comprimento da cadeia carbônica e diminuem com o aumento da insaturação (MAHMUDUL *et al.*, 2017; TOPARE *et al.*, 2023).

Dada a variedade de fontes de óleos para a geração de biodiesel, a composição de ácidos graxos é um fator de seleção crítico para uma fonte de óleo (ESMAEILI, 2022). Os ácidos graxos são classificados em ácidos graxos saturados e ácidos graxos insaturados. As gorduras saturadas têm ligações simples em sua estrutura, enquanto as gorduras insaturadas têm ligações duplas em sua estrutura. O ácido esteárico, ácido palmítico são os principais componentes dos ácidos graxos saturados, e os ácidos graxos insaturados consistem em ácido oléico, ácido linoleico e ácido linolênico (HAMZA *et al.*, 2021).

A Tabela 2 mostra a composição em ácidos graxos para matérias-primas comestíveis, não comestíveis e residuais.

Tabela 2 – Composição de ácidos graxos (% em peso) em diferentes matérias-primas.

Matéria-prima	Principais ácidos graxos				
	Palmítico C _{16:0}	Esteárico C _{18:0}	Oléico C _{18:1}	Linoléico C _{18:2}	Linolênico C _{18:3}
<i>Comestível</i>					
Girassol	5-8	2-6	15-40	30-70	3-5
Colza	1-3	0-1	10-15	12-15	8-12
Soja	6-10	2-5	20-30	50-60	5-11
Amendoim	8-9	2-3	50-65	20-30	
Azeitona	9-10	2-3	72-85	10-12	0-1
Palma	39-48	3-6	36-44	9-12	
Mostarda		1-2	8-23	10-24	8-18
Coco	7-10	2-4	5-10	1-2,5	
Semente de amêndoa	6,5	1,4	70,7	20	0,9
Semente de noz	7,2	1,9	18,5	56	16,2
Gergelim	13	4	53	30	
<i>Não comestível</i>					
Linhaça	4-7	2-4	25-40	35-40	25-60
Sementes de algodão	22,96- 28,33	0,8-0,9	13,27- 18,3		0,2
<i>Gordura animal e outras fontes</i>					
Gordura de frango	19,82	3,06	37,62		
Óleos residuais	8,5	3,1	21,2	55,2	5,9

Fonte: adaptado de Ambat, Srivastava e Sillanpää (2018).

O custo de produção do biodiesel depende das matérias-primas utilizadas. O uso de culturas comestíveis como matéria-prima para biodiesel se justifica pela disponibilidade e pela indústria agrícola desenvolvida. Ademais disto, óleos comestíveis podem ser facilmente convertidos em biodiesel em razão de sua baixa umidade e baixo teor de ácidos graxos livres (HAMZA *et al.*, 2021). Por outro lado, o uso de óleos não comestíveis exige etapas adicionais de pré-tratamento para eliminar partículas sólidas, água e ácidos graxos livres (BASKAR; AISWARYA, 2016; MUNYENTWALI; LI; YANG, 2022).

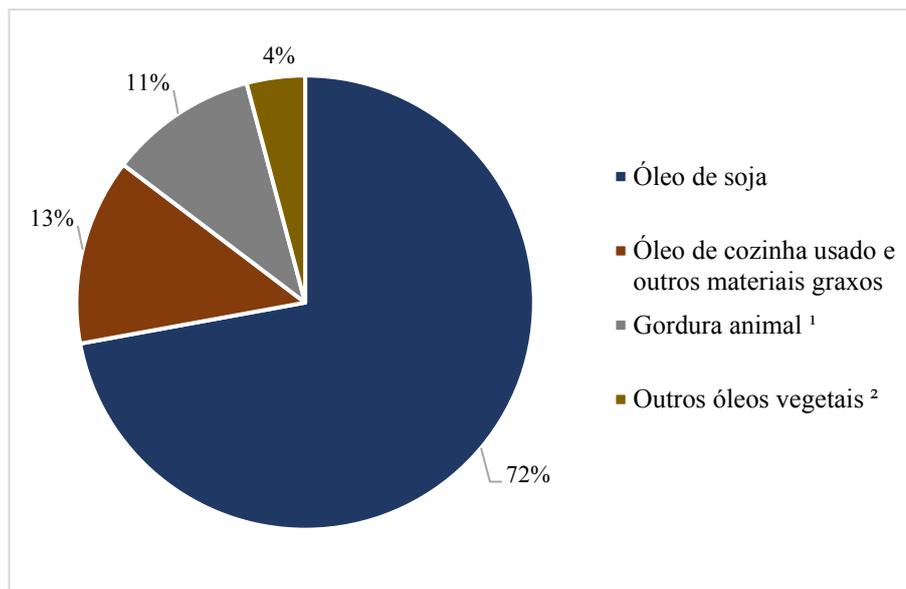
Nesse sentido, Ambat, Srivastava, Sillanpää (2018) apontam que a escolha das matérias-primas para a produção de biodiesel depende da região. Por exemplo, o óleo de soja é uma das fontes mais importantes de biodiesel nos Estados Unidos, tal como, o óleo de palma e o óleo de colza são as principais fontes de biodiesel na Europa e nos países tropicais. Ou seja, decorre da disposição da localidade.

Entretanto, alguns aspectos agrônômicos e tecnológicos necessitam ser observados para avaliar a viabilidade de cada matéria-prima, destacam-se o teor do óleo, complexidade do processo de extração, o próprio ciclo do vegetal, valor agregado, e de coprodutos. Para que o

biodiesel seja uma alternativa viável no mercado, o custo de produção deve ser competitivo frente ao óleo diesel (AMBAT; SRIVASTAVA; SILLANPÄÄ, 2018; TOPARE *et al.*, 2023).

No Brasil, as matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel são apresentadas no gráfico da Figura 2.

Figura 3 – Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (B100) no Brasil no ano de 2021.



Fonte: adaptado de ANP (2022a).

¹ Inclui gordura bovina, de frango e de porco.

² Inclui óleo de algodão, canola, girassol, macaúba, milho, palma e palmiste.

Percebe-se através da Figura 3 que a principal fonte de produção do biodiesel no Brasil, ainda é o óleo de soja, detém cerca de 72 % da matéria-prima consumida para essa finalidade. Os óleos de fritura residuais e outros materiais graxos ocupam a segunda colocação com 13 %. As gorduras de origem animal, como a bovina, a de frango e a de porco, foram responsáveis por 11 % da produção de 2021. Os demais óleos vegetais, como algodão, canola, girassol, macaúba, milho, palma e palmiste, somaram juntos 4 % da produção total.

3.1.3 Óleo de soja

Entre as matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel, destacam-se os óleos de soja, algodão, milho, sebo bovino e óleos residuais. Embora outros produtos tenham entrado gradativamente em escala produtiva, o óleo de soja deverá se manter na posição de liderança até 2030, como aponta o Plano Decenal de Expansão de Energia do Ministério de Minas e Energia (MME, 2022).

Globalmente, cerca de 27 % da produção mundial de biodiesel provém do óleo de soja, e uma das aplicações industriais mais importantes deste óleo é o seu uso em misturas de biodiesel (MATHEW *et al.*, 2021). No âmbito local, a disponibilidade de solos férteis e de recursos hídricos, pode garantir um equilíbrio entre a indústria alimentícia e de combustíveis. O óleo de soja compõe aproximadamente de 14 a 17 % do grão da soja, enquanto que de 33 a 37 % do grão pode ser transformado em farelo de soja, podendo ser usado para alimentação humana ou animal (COSTA; OLIVEIRA, 2022).

Em 2021, a safra brasileira de soja foi de 138,9 milhões de toneladas, observou-se um acréscimo de 8,5 % em relação às 128 milhões de toneladas produzidas no ano anterior. A produção do óleo de soja aumentou 0,85 %, registrando 9,56 milhões de toneladas. O processamento nacional aumentou cerca de 2,0 % em comparação a 2020 (ABIOVE, 2023).

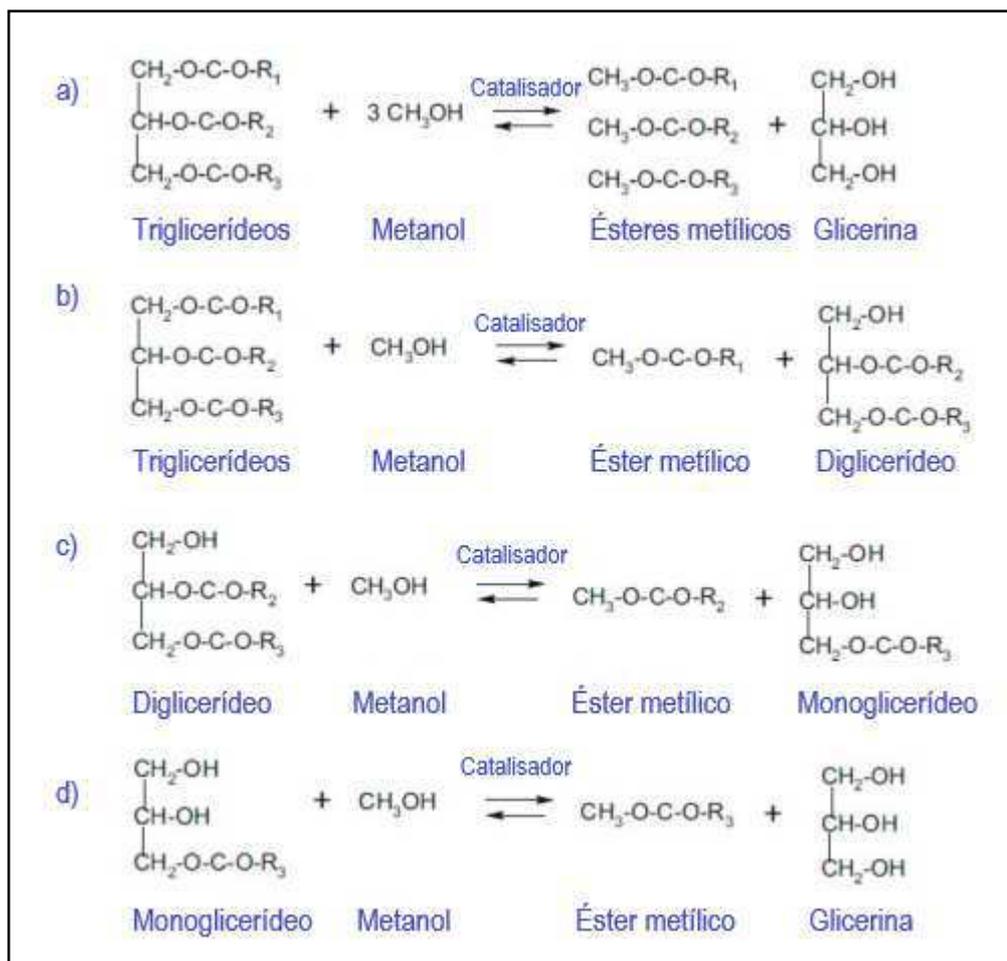
Com base na disponibilidade e aspectos produtivos, a escolha do catalisador e das condições de reação foram feitas utilizando o óleo de soja como matéria-prima para os experimentos deste trabalho.

3.1.4 Reação de Transesterificação

Na transesterificação, o álcool reage com o óleo vegetal na presença de um catalisador adequado. O álcool etílico ou metílico é geralmente utilizado, de modo que são produzidos ésteres etílicos/metílicos. Após a reação, duas fases líquidas distintas são mostradas, éster etil/metílicos e glicerina (ou glicerol) (SHAHID; JAMAL, 2011). Esses produtos podem ser separados por sedimentação, dado que, as duas fases formadas são de diferentes densidades (MATHEW *et al.*, 2021).

A transesterificação é uma reação de equilíbrio endotérmico que requer pela estequiometria 3 mol de álcool de cadeia curta por mol de óleo; porém, para garantir uma melhor conversão, a razão óleo:álcool deve ser mantida em excesso (PATTANAIK; MISRA, 2017). O mecanismo de reação de transesterificação com metanol é dado conforme a Figura 4.

Figura 4 – Mecanismo de reação de transesterificação de triglicerídeos com metanol.



Fonte: Mukhtar *et al.*, (2022).

O metanol reage com triglicerídeo e produz éster monoalquílico com glicerina bruta como subproduto, conforme ilustrado na Figura 4 (a). A reação de transesterificação ocorre em uma série de três etapas. Inicialmente, os triglicerídeos são convertidos em diglicerídeos, como mostrado na Figura 4 (b), depois disto, os monoglicerídeos são formados pelas conversões de diglicerídeos, a Figura 4 (c) ilustra esta etapa. Ao final da reação, uma molécula de glicerina é formada, como descrito na Figura 4 (d) (MUKHTAR *et al.*, 2022).

O rendimento de biodiesel da transesterificação depende de muitos parâmetros. Os mais importantes são a quantidade e o tipo de álcool, a quantidade e o tipo de catalisador, a temperatura de reação e o tempo de reação (SHAHID; JAMAL, 2011).

O desempenho também é afetado pelo teor de umidade da matéria-prima e pela quantidade de ácidos graxos livres. A água impede a reação ao produzir espuma e sabão, aumentando a viscosidade. O sabão produzido consome o catalisador, reduzindo a sua eficiência e a espuma gerada dificulta a separação de glicerina (MATHEW *et al.*, 2021). O uso

de catalisadores básicos na reação de transesterificação necessita de matérias-primas com baixo teor de ácidos graxos livres, pois um alto teor de ácido graxo livre reagirá com o catalisador básico e também resultará em saponificação (GOH *et al.*, 2020).

3.1.4.1 Razão óleo:álcool

Os rendimentos de éster são influenciados pela proporção molar de álcool para triglicerídeos. Esse é um dos principais fatores, pois influencia a conversão que, em última análise, determina o custo e o rendimento da produção de biodiesel. Aumentar a relação álcool/óleo também aumenta a pureza e o rendimento do biodiesel. No entanto, o rendimento máximo de combustível é alcançado apenas até certas concentrações de álcool. Além disso, a razão molar dependerá do tipo de catalisador utilizado (MATHEW *et al.*, 2021).

O metanol é o álcool mais utilizado devido à sua reatividade e conversão de alto equilíbrio. A transesterificação com etanol é limitada pela formação de emulsões estáveis e pela dificuldade de separação de biodiesel e glicerol relacionada à sua alta solubilidade e baixa reatividade. O etanol é obtido a partir de fontes renováveis e não é tóxico (MUSA, 2016; ERCHAMO *et al.*, 2021).

Mathew *et al.*, (2021) destacam em seu estudo que, quando há insuficiência na separação de glicerol de subproduto, isto implica na sua permanência na solução final, descolando o equilíbrio da reação de volta para a esquerda, e em consequência, reduzirá a quantidade de ésteres alquílicos. Em consequência disso, considera-se que a otimização da razão óleo:álcool é um fator significativo para se obter um melhor rendimento de biodiesel.

Jamil *et al.*, (2020) analisaram catalisadores de cobre e de cálcio em estruturas orgânico-metálicas (MOFs) para a esterificação e transesterificação de óleos residuais, resultando em um rendimento ótimo de 84,5 %. Os parâmetros de reação foram otimizados empregando-se a metodologia de superfície de resposta (RSM). Nesse estudo, observou-se como a razão óleo:álcool afeta a qualidade do biodiesel. O aumento do teor alcoólico forneceu mais grupos metílicos para o rendimento do biodiesel.

Gonçalves *et al.*, (2021) indicaram em seu trabalho, que com o aumento da quantidade de álcool em relação à quantidade de óleo, proporciona o aumento de rendimento em ésteres durante o processo de transesterificação. Esse trabalho reportou a otimização das condições de reação para a produção de biodiesel a partir do óleo residual, utilizando um catalisador com propriedades catalíticas e magnéticas ($\text{MoO}_3/\text{SrFe}_2\text{O}_4$). As condições de reação ótimas foram temperatura de reação de 164 °C, razão óleo:álcool de 1:40, 10 % de catalisador, em peso, e tempo de reação de 4 h. O rendimento máximo de éster obtido foi de 95,4 %.

Erchamo *et al.*, (2021) estudaram os parâmetros de reação da transesterificação do óleo residual utilizando catalisadores derivados de cascas de ovo. O estudo utilizou um sistema misto de metanol-etanol, variando as proporções de álcoois de 2:10, 4:8, 6:6 e 8:4 com razão óleo:álcool de 1:12, proveniente da otimização feita com metanol. Como resultado, o rendimento obtido foi de 54 % e 63 %, nas proporções molares de 2:10 e 4:8 de metanol para etanol. Esse resultado indicou a difícil separação de glicerol da camada de biodiesel. Os altos rendimentos de biodiesel de 88 % e 92 %, nas proporções de 6:6 e 8:4, foram atribuídos ao efeito combinado da alta reatividade do metanol e melhor solubilidade do etanol. O aumento de rendimento foi associado a diminuição do etanol na mistura de reação.

3.1.4.2 Tempo de reação

O tempo de reação também é um parâmetro significativo para a produção de biodiesel. Tempos de reação mais prolongados tendem a aumentar o rendimento de biodiesel, devido ao aumento do teor de ésteres metílicos de ácidos graxos e da pureza do biodiesel. No entanto, aumentar o tempo de reação além do valor ideal pode reduzir a pureza do biodiesel e a eficiência do processo (ROCHA-MENESES *et al.*, 2023).

Wang *et al.*, (2020) observaram que em um tempo de reação prolongado, o rendimento de biodiesel declinou ligeiramente. Isto em razão da reversibilidade do processo de transesterificação. Os rendimentos podem variar devido a reação reversa após o equilíbrio ter sido alcançado. O estudo avaliou a produção de biodiesel a partir de um composto de biocarvão carregado de cálcio e óleo de palma. O catalisador com carga de 30 % de cálcio obteve rendimento de ésteres metílicos de 93,8 % nas condições operacionais ótimas razão óleo:álcool de 1:8, 5 % de catalisador, 65 °C e 2,5 h de reação.

Takase *et al.*, (2023) reportaram resultado semelhante utilizando catalisador derivado de argila e o óleo de *parkia biglobosa*. O maior rendimento de ésteres metílicos foi alcançado com um tempo de reação de 1,5 h. Após o tempo ótimo de reação, o rendimento reduziu levemente, que pode ser atribuído à reação reversa. Erchamo *et al.*, (2021) ressaltam que tempos de reação mais longos resultam na hidrólise de ésteres, e em consequência dos ácidos graxos em excesso, ocorre a formação de sabão.

3.1.4.3 Catalisador

Catalisadores têm sido usados para acelerar o processo de transesterificação, o que auxilia na conversão de triglicerídeos em biodiesel (CHOLAPANDIAN; GURUNATHAN;

RAJENDRAN, 2022). Os catalisadores homogêneos apresentam desvantagens, como sua natureza de uso único, taxas de reação lenta, e saponificação. Além de que, os catalisadores homogêneos ácidos provocam a corrosão de equipamentos. Em contrapartida, os catalisadores heterogêneos podem ser reutilizados, dispõem de melhores taxas de reação e de facilidade de separação do produto final. Portanto, esses fatores tornaram o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos um aspecto importante para a produção de biodiesel (MUKHTAR *et al.*, 2022).

A quantidade do catalisador usado no processo é outro fator importante na produção de biodiesel, pois pode afetar a taxa de reação e causar hidrólise e saponificação. Quanto maior a carga do catalisador na reação, maior o contato entre os reagentes e o catalisador, o que melhora o desempenho catalítico. No entanto, o incremento da carga do catalisador, favorece a reação de saponificação, resultando em um rendimento de biodiesel constante (MAHDI *et al.*, 2023).

Os catalisadores nanoestruturados têm sido amplamente utilizados na produção de biodiesel devido à sua alta eficiência catalítica. O suporte do nanocatalisador possui grande área de superfície, o que por sua vez aumenta sua atividade em comparação com os catalisadores convencionais. As principais propriedades do nanocatalisador são alta estabilidade, atividade, reutilização e relação superfície/volume efetiva, assim como, resistência à saponificação (AMBAT; SRIVASTAVA; SILLANPÄÄ, 2018).

Os nanocatalisadores heterogêneos mais comuns utilizados na produção de biodiesel incluem materiais à base de zinco (Zn), titânio (Ti), magnésio (Mg), cálcio (Ca), zircônia (Zr), molibdênio (Mo) e zeólitas (ESMAEILI, 2022; MAHDI *et al.*, 2023).

Yusuff *et al.*, (2021) produziram biodiesel a partir de óleo residual utilizando catalisador de ZnO suportado por cinzas de carvão. O rendimento de biodiesel alcançado foi de 83,15 % para a razão óleo:álcool de 1:12, 0,5 % em peso de catalisador, temperatura de 140 °C e tempo de reação de 3 h. O catalisador mostrou estabilidade por até quatro ciclos sucessivos com perda de 32,87 % de atividade.

Gardy *et al.*, (2017) relataram a produção de biodiesel a partir do óleo residual altamente eficiente usando um novo nanocatalisador de TiO₂. A influência de diferentes parâmetros mostrou que com uma razão óleo:metanol de 1:15, a 60 °C e 4,5 % em peso de catalisador, resultaram em 98,3 % de ésteres metílicos de ácidos graxos, após o tempo de reação de 9 h.

A maioria dos nanocatalisadores à base de CaO são sintetizados a partir de fontes residuais. Nisar *et al.*, (2017) usaram ossos de animais para produzir biodiesel a partir do óleo de pinhão-manso. A calcinação dos resíduos ósseos aumentou a atividade catalítica, atingindo um rendimento de 96,1 % após 3 h de reação. Foroutan *et al.*, (2020) aproveitaram cascas de ovo para preparar nanocatalisadores de CaO/MgO para a produção de biodiesel a partir do óleo

residual. O maior rendimento obtido foi de 98,7 % durante uma reação de 7 h, temperatura de 69,3 °C, razão óleo:álcool de 1:16,7 e 4,5 % de catalisador em peso. Amesho *et al.*, (2022) investigaram a transesterificação do óleo de pinhão-manso com catalisadores desenvolvidos a partir de cascas de ostras, e obtiveram rendimento de 91,1 % em 3 h de reação, com 6 % de catalisador, 1:9 de razão óleo:álcool, e temperatura de 60 °C.

La ore *et al.*, (2020) prepararam catalisadores ácidos $\text{SO}_2^{-4}/\text{ZrO}_2$ e básicos CaO/ZrO_2 por síntese hidrotermal para a conversão do óleo de coco em biodiesel em duas etapas, esterificação e transesterificação. O estudo quantificou a acidez e basicidades dos catalisadores por meio das concentrações de sulfato de amônia empregadas e das variações da solução de ZrOCl_2 dispersas em CaO . O catalisador de maior acidez total (0,5M $\text{SO}_2^{-4}/\text{ZrO}_2$) reduziu substancialmente a quantidade de ácidos graxos na etapa de esterificação e na transesterificação, o catalisador de maior basicidade total (15% Zr/CaO) alcançou o rendimento em éster metílico de 69,52 %.

Mohebbi, Rostamizadeh e Kahforoushan (2020) introduziram diferentes percentuais de MoO_3 na estrutura da zeólita B-ZSM-5, através da técnica de impregnação por via úmida, para a esterificação do óleo residual. Os nanocatalisadores apresentaram alta cristalinidade, alta área de superfície e estrutura mesoporosa. O molibdênio aumentou a concentração dos sítios ácidos na estrutura. Um rendimento de biodiesel de 98 % foi obtido com 25 % de molibdênio, em uma reação de 6 h, com 3 % de catalisador, em peso, razão óleo:álcool de 1:20, e temperatura de 120 °C. O nanocatalisador apresentou estabilidade em até 6 ciclos de reutilização.

3.2 MCM-41

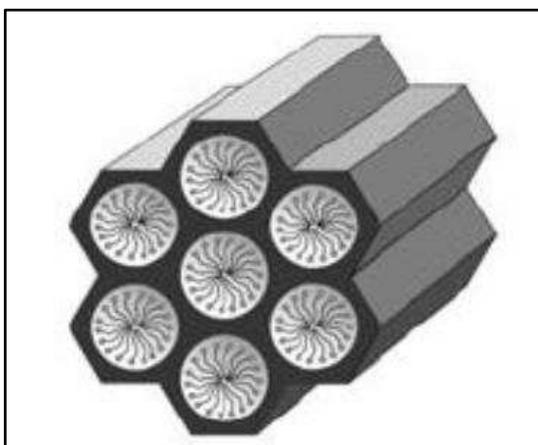
Os materiais de sílica porosa com estrutura de poros ordenados propuseram avanços significativos no campo das ciências dos materiais, devido à sua estrutura e parâmetros físicos característicos, que as tornaram ferramentas importantes em diversas aplicações (ANAND *et al.*, 2013), como catálise (MANAL; SRIVASTAVA, 2023), adsorção (HE *et al.*, 2023) e separação (SUHAIL *et al.*, 2023).

A IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) classifica os materiais porosos em três categorias: microporosos (<2 nm), mesoporosos (2-50 nm) e macroporosos (>50 nm) (LEOFANTI *et al.*, 1998). A MCM-41 faz parte da família M41S de sílicas mesoporosas, desenvolvida pelo grupo Mobil Oil Company em 1992. O interesse em materiais mesoporosos ordenados advém de suas características de tamanho, distribuição e uniformidade de poros, e sua possível aplicação em catálise (COLMENARES-ZERPA *et al.*, 2022).

A MCM-41 dispõe de uma alta área de superfície específica (cerca de 1000 m²/g), estrutura hexagonal altamente ordenada (grupo espacial p6mm), com canais unidimensionais de mesoporos e diâmetros de poros ajustáveis entre 2 e 10 nm (VARDAST; HAGHIGHI; DEHGHANI, 2019; FARRAG, 2022; BONYAD-SHEKALGOURABI; SHARIATINIA, 2023). A grande área superficial de materiais do tipo MCM-41 favorece a incorporação de metais ativos em sua estrutura, minimizando ou eliminando a lixiviação do metal na fase sólida durante a reação. O tamanho de poros permite a difusão dos reagentes nos canais de mesoporos, facilitando o acesso aos locais ativos (CUESTA ZAPATA *et al.*, 2022).

A Figura 5 representa de forma esquemática a estrutura da MCM-41.

Figura 5 – Representação esquemática da estrutura da MCM-41.



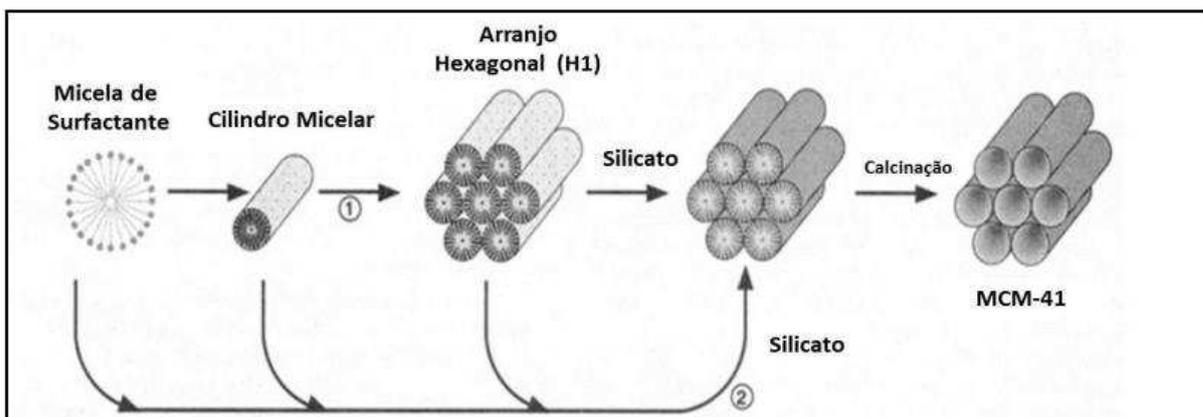
Fonte: Hoffmann *et al.*, (2006).

3.2.1 Mecanismo de síntese

Para a formação de compósitos inorgânico-orgânicos, é necessário que ocorra interações eletrostáticas entre os surfactantes carregados positivamente (catiônicos) e as espécies de silicato carregadas negativamente (aniônicas) (CIESLA; SCHÜTH, 1999). O mecanismo de síntese de materiais do tipo MCM-41 foi proposto pelo grupo Mobil. O grupo sugeriu que a formação da estrutura ocorre pela organização das moléculas do surfactante em cristais líquidos micelares que funcionam como molde para a síntese da MCM-41.

A Figura 6 mostra duas possíveis rotas de formação da MCM-41.

Figura 6 – Possíveis mecanismos de formação da MCM-41.



(1) “Liquid crystal phase initiated” e (2) “silicate anion initiated”.

Fonte: Beck *et al.*, (1992).

Os pesquisadores propuseram duas rotas principais de formação, (1) onde a fase do cristal líquido do surfactante está intacta antes da adição de espécies de silício, ou seja, a concentração do surfactante é tão alta que, uma fase líquido-cristalina é formada sem a necessidade da presença de precursores inorgânicos de sílica; (2) a adição de silício promove a formação de micelas de surfactante ordenadas. Nas duas situações, a estrutura hexagonal envolta de sílica produz a MCM-41. A aparente distinção entre as duas rotas se deve à mudança de condições de solução em que se forma o cristal líquido, dependendo da concentração do surfactante na água, da presença de outros íons, temperatura, adição de co-surfactantes e co-solventes (BECK *et al.*, 1992; CIESLA; SCHÜTH, 1999; HOFFMANN *et al.*, 2006).

3.2.2 Incorporação de heteroátomos

A incorporação de óxidos de metais de transição em sílicas porosas provou ser um método viável para melhorar significativamente a área superficial, heterogeneidade e desempenho catalítico. Os catalisadores sólidos produzidos de grande área superficial e estabilidade hidrotérmica fornecem locais de superfície necessários e a acessibilidade entre reagentes e sítios ativos para reações de transesterificação de macromoléculas, possibilitando uma produção eficiente de biodiesel (ZHANG, W. *et al.*, 2022; ZHANG, G; XIE, 2023).

As sílicas mesoporosas podem ser modificadas por síntese direta ou pelo método de pós-síntese (GOPINATH *et al.*, 2017). O método de síntese direta consiste na co-montagem e da condensação da fase ativa, quando adicionada à mistura reacional. Nesse método, a incorporação de heteroátomos decorre da substituição isomórfica de átomos de silício por cátions metálicos nas paredes dos mesoporos. O método pós-síntese consiste na deposição de

componentes ativos ou precursores no material preparado e calcinado (COLMENARES-ZERPA *et al.*, 2022).

No segundo método, parte-se de uma solução do metal em concentração suficiente para atingir um determinado teor sobre o suporte, tendo por base seu volume de poros. À medida que a solução é significativamente maior que o volume de poros do material, denomina-se de impregnação por via úmida, e se caso, a solução preparada corresponder ao preenchimento de poros, diz-se que é impregnação por saturação de volume de poros (via seca) (SHAMAL, 2011).

Pirouzmand, Anakhatoon e Ghasemi (2018) prepararam materiais do tipo MCM-41 modificados com Mg, Co e Zn por síntese direta. Os catalisadores foram avaliados em reações simultâneas de transesterificação e esterificação do óleo de cozinha usado. Os catalisadores testados apresentaram rendimento superior à 92 % em ésteres metílicos para a razão óleo:álcool de 1:8 após 3 h de reação.

Dehghani e Haghighi (2020) introduziram diferentes razões molares de Si/Zr à estrutura da MCM-41 para a reação de transesterificação e esterificação do óleo residual por rota metálica. Os catalisadores foram impregnados com CaO pelo método convencional e pelo método assistido por ultrassom. O método de impregnação assistido por ultrassom contribuiu para a estabilidade e maior área de superfície do catalisador. O catalisador identificado como Ca/ZM-U (Si/Zr = 10) apresentou rendimento de 88,5 %, nas condições reacionais de 5 % de catalisador, razão óleo:álcool 1:9, tempo de 6 h e temperatura de 70 °C.

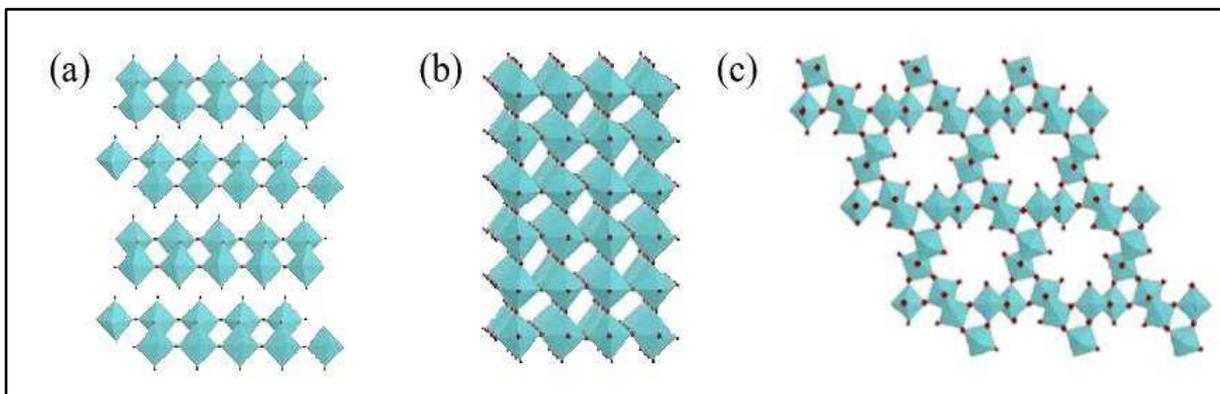
No estudo conduzido por Cardoso *et al.*, (2022), avaliou-se o efeito das razões molares Si/Mo e óleo:álcool na síntese de biodiesel a partir do óleo de soja. Para isso, foram empregados catalisadores de Mo-KIT-6 preparados com a incorporação do MoO₃ à estrutura do KIT-6 por síntese direta. Um rendimento de 68 % de biodiesel foi obtido com esse catalisador ácido sólido nas razões Si/Mo de 10 e óleo:álcool de 1:20, temperatura de 150 °C e 3 h de reação.

3.2.3 Molibdênio

O trióxido de molibdênio (MoO₃) é um óxido metálico semicondutor do tipo n e exibe excelentes propriedades estruturais, químicas, elétricas, catalíticas e ópticas. As possíveis aplicações do MoO₃ incluem (AVANI; ANILA, 2022) sensores (HU *et al.*, 2023), catalisadores (DIONIZIO *et al.*, 2023), fotocatalisadores (TANG *et al.*, 2023), células de combustível (WU *et al.*, 2023) e supercapacitores (EL-GENDY; ALLAM; EL SAWY, 2023). Em regra, o MoO₃ possui três polimorfos, isto é, MoO₃ ortorrômbico termodinamicamente estável (α -MoO₃), monoclinico metaestável (β -MoO₃) e MoO₃ hexagonal (*h*-MoO₃) (THANGASAMY; SHANMUGAPRIYA; SATHISH, 2018).

A Figura 7 mostra de forma esquemática as estruturas cristalinas do trióxido de molibdênio.

Figura 7 – Estrutura atômica das fases cristalinas do MoO₃. (a) estrutura ortorrômbica (α -MoO₃); (b) monoclínica (β -MoO₃) e (c) hexagonal (h-MoO₃).



Fonte: Adaptado de Avani e Anila, (2022).

Dentre essas três estruturas, a fase ortorrômbica (α -MoO₃) destaca-se em diversos estudos por força de sua estabilidade termodinâmica. De acordo com a Figura 5 (a), o α -MoO₃ dispõe de bicamadas paralelas ao plano (0 1 0), constituindo uma estrutura lamelar composta de octaedros distorcidos de MoO₆ (AVANI; ANILA, 2022; HUSSAIN; KHALID, 2022).

As propriedades específicas dos óxidos de molibdênio dependem do número de vacâncias de oxigênio em sua estrutura e grau de metalicidade. O MoO₃ com deficiência em oxigênio possui fases cristalinas estáveis, possibilitando aplicações catalíticas. O MoO₃ usufrui das valências IV, V e VI, propriedades úteis para aplicações catalíticas com ciclos de redução (ATEŞ; HATIPOĞLU, 2023). Neste sentido, espécies de óxido de molibdênio (IV) (Mo⁺⁶) mostraram excelente atividade catalítica na reação de transesterificação de óleos vegetais, conforme estudo de Chen *et al.*, (2020).

Alves (2018) estudou a transesterificação do óleo de soja na presença de metanol, usando materiais CeO₂-SBA-15 dopados com MoO₃. O catalisador incorporado com 15 % de MoO₃ e razão molar Si/Ce de 10 apresentou rendimento de ésteres metílicos de 87,2 %, para as condições de reação razão óleo:álcool de 1:20, com catalisador de 3 %, em peso, temperatura de 150 °C e tempo de reação de 3 h.

Figueiredo *et al.*, (2022) avaliaram o efeito do teor do MoO₃ no rendimento de biodiesel. Os catalisadores testados foram incorporados com diferentes porcentagens de MoO₃ (5, 10 e 15 %, em peso) na estrutura do suporte catalítico Al-SBA-15. O rendimento de biodiesel aumentou 16,8 %, quando o teor de MoO₃ aumentou de 5 a 15 %, em 2 h de reação. À medida que, o

tempo de reação aumentou para 4 h, o rendimento de biodiesel cresceu cerca de 7,2 %. O maior rendimento obtido foi de 98 % com o catalisador 10MoO₃/Al-SBA-15, em 3 h de reação.

Silva *et al.*, (2022) sintetizaram α -MoO₃ monofásico por reação de combustão em escala piloto e aplicaram na reação de transesterificação do óleo de soja por rota etílica. O desempenho catalítico apresentou rendimento de 96,9 % de ésteres etílicos em condições severas de temperatura de 220,7 °C, com 3 % de catalisador, razão óleo:álcool de 1:15, em 1 h de reação.

Zhang, W. *et al.*, (2023) prepararam catalisadores bidimensionais de molibdênio suportados por nitreto de carbono grafitico ($x\text{Mo/g-C}_3\text{N}_4$). Em particular, um catalisador 10Mo/g-C₃N₄ com uma área de superfície de 65 m²/g, mostrou rendimento do óleo residual de 84,8 %, sob as condições de reação, 120 °C, 2 % de catalisador, razão óleo:álcool de 1:9 e tempo de 9 h. Após três ciclos de reutilização, observou-se uma diminuição gradual no rendimento, até 53,8 %, devido à menor quantidade de reagentes adsorvidos na superfície do catalisador.

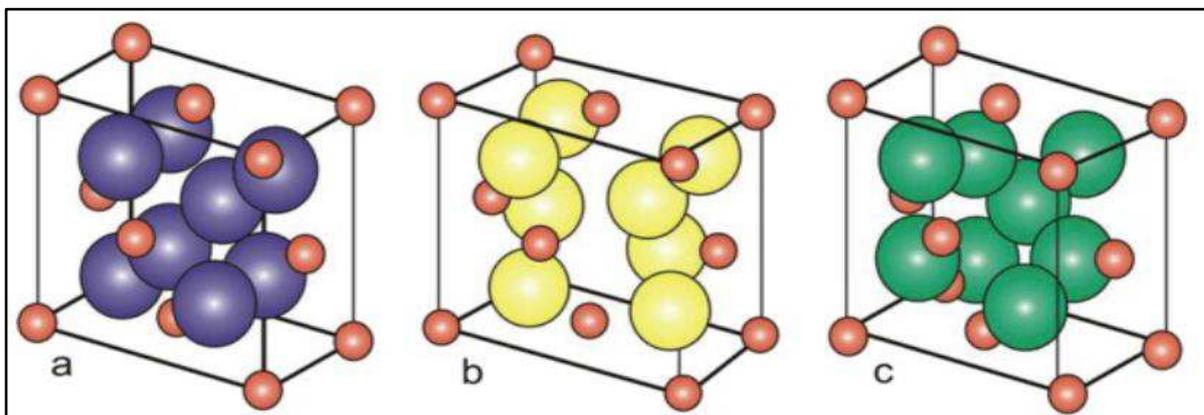
3.2.4 Zircônia sulfatada

O zircônio é o metal de transição de propriedades redox e ácido-base. Essas características, oferecem em potencial, estabilidade e atividade para o catalisador quando usado como suporte ou dopante. A capacidade das suas superfícies de atrair e adsorver moléculas orgânicas é um componente importante em sua função como catalisador heterogêneo. Portanto, o óxido de zircônio ou zircônia (ZrO₂) e suas formas modificadas têm sido amplamente utilizadas em diversas aplicações industriais (MUNIR *et al.*, 2021; FATIMAH *et al.*, 2022), como esterificação (LI *et al.*, 2023), transesterificação (LI *et al.*, 2021), condensação (BALAGA *et al.*, 2022), alquilação (WANG *et al.*, 2023) e isomerização (SMOLIKOV *et al.*, 2022).

O método de precipitação é a técnica mais utilizada para a síntese do óxido de zircônio. Os precipitados de Zr(OH)₄ são geralmente obtidos em condições alcalinas (pH 10) com reagentes precursores de Zr, como acetato de zircônia, cloreto de zircônia e oxiclreto de zircônia. O processo de calcinação converte Zr(OH)₄ em ZrO₂ e também determina o tipo de fases formadas (FATIMAH *et al.*, 2022).

O ZrO₂ pode se formar em três fases cristalinas. A formação da fase depende das condições de precipitação, do pH do meio reacional, e da temperatura de cristalização. A Figura 8 (a) ilustra a fase monoclinica (m-ZrO₂), estável em temperaturas abaixo de 1100 °C, a Figura 8 (b), a fase tetragonal (t-ZrO₂), estável em temperaturas entre 1100 a 1900 °C e na Figura 8 (c) está representada a fase cúbica do ZrO₂ (c-ZrO₂), estável em temperaturas superiores a 1900 °C (MIRANDA *et al.*, 2015; FATIMAH *et al.*, 2022).

Figura 8 – Estrutura atômica das fases cristalinas do ZrO₂.



Fonte: Fatimah *et al.*, (2022).

A alta temperatura, em torno de 600 °C, interrompe o crescimento dos cristais de zircônio e transforma a fase tetragonal para a fase monoclinica. Essas transições de fase provocam um aumento na acidez e área de superfície do catalisador. Isto significa, que o método e parâmetros de síntese, e as condições de tratamento térmico, determinam o desempenho desses catalisadores (MANSIR *et al.*, 2017; MAHMOUD; EL-MOLLA; IBRAHIM, 2020).

Dentro dessa perspectiva, a incorporação de grupos sulfato em óxidos metálicos aumenta principalmente a propriedade de acidez de Brønsted e atividade catalítica (GARDY *et al.*, 2018). A zircônia sulfatada tem sido usada como um eficiente catalisador ácido heterogêneo para a produção de biodiesel. A sua atividade está relacionada com sua estabilidade térmica e propriedades ácidas e superácidas. A zircônia sulfatada é classificada como o superácido sólido mais forte entre os muitos óxidos sulfatados testados (RAIA *et al.*, 2017). Em geral, o processo de sulfatação ocorre em duas etapas, precipitação e impregnação, com ácido sulfúrico ou uma solução de (NH₄)₂SO₄ (WANG *et al.*, 2016).

Wang *et al.*, (2016) preparam um catalisador superácido S₂O₈²⁻/ZrO₂ através do método de síntese de um pote, com persulfato de amônia por hidrólise em fase de vapor para incrementar a produção de biodiesel. O catalisador atingiu 100 % de conversão do óleo de soja quanto a seletividade do biocombustível, nas condições de 110 °C de temperatura, em 4 h de reação, razão óleo:álcool de 1:20 e 3 % em peso do catalisador. Os microcristalitos em fase tetragonal e a quantidade de S₂O₈²⁻ produzidos pelo método foram responsáveis pela formação de locais superácidos no catalisador.

Shi *et al.*, (2017) preparam zircônia sulfatada por impregnação da zircônia cristalina com persulfato de amônia, e por conseguinte, estudaram as temperaturas de calcinação de 300,

400 e 500 °C. Os resultados mostraram que o catalisador tinha uma estrutura tetragonal de zircônia e alta cristalinidade. O catalisador calcinado a 500 °C teve o maior teor de enxofre e os maiores sítios ácidos no catalisador. Esse catalisador apresentou alta atividade catalítica na transesterificação de óleo de soja por rota metílica. O rendimento de biodiesel obtido foi de 84,6 % atribuído aos sítios superácidos na superfície do catalisador.

Em relação aos catalisadores suportados, Pereira (2017) produziu catalisadores a partir de percentuais variados de zircônia sulfatada suportada na peneira molecular MCM-41. Os catalisadores foram aplicados na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol, nas condições reacionais de 150 °C, 4 h de reação e razão óleo:álcool de 1:10. O catalisador impregnado com 40 % de zircônia sulfatada apresentou rendimento de 83,8 % de biodiesel.

Gopinath *et al.*, (2018) sintetizaram um novo catalisador ácido mesoporoso suportado em Zr-KIT-6 por um método hidrotérmico à base de ácido tungstosilícico (H_2O_6SiW). O estudo explorou a produção de biodiesel a partir do ácido oleico e óleos não comestíveis. O catalisador apresentou rendimento de 99 % na esterificação do ácido oléico e 98 % na transesterificação de óleos não comestíveis.

Booramurthy *et al.*, (2020) utilizaram resíduos de curtume para produzir biodiesel aplicando um catalisador de zircônia sulfatada dopada com ferro-manganês. O catalisador foi preparado pelo método de impregnação por via úmida. As condições ideais de transesterificação, razão óleo:álcool de 1:15, 8 % de catalisador, em peso, tempo de reação de 5 h, foram responsáveis por um rendimento máximo de 98,7 % de éster metílicos.

4 Metodologia

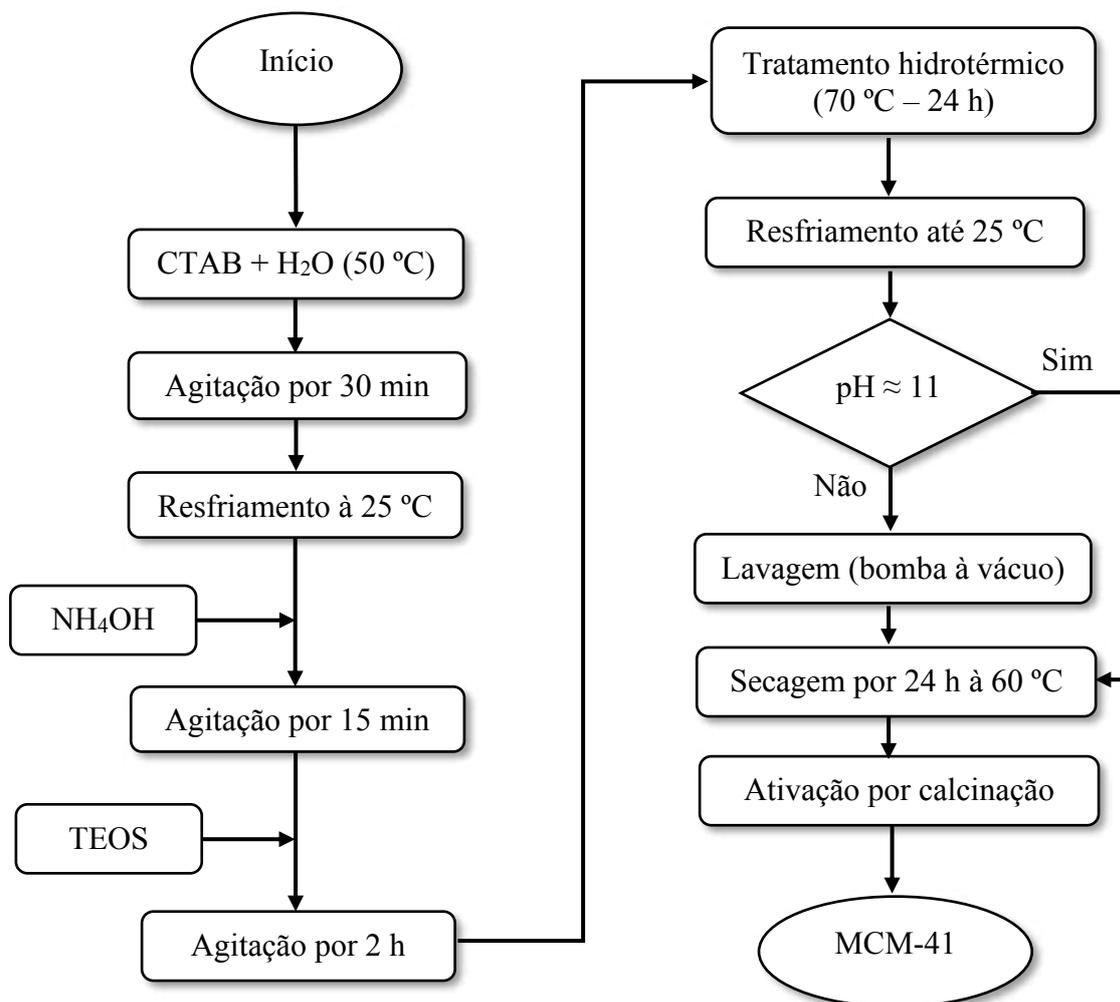
4.1 Síntese da peneira molecular MCM-41

Os reagentes utilizados na síntese da peneira molecular MCM-41 foram o direcionador de estrutura Brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr, Sigma-Aldrich), o agente mineralizante Hidróxido de amônio (NH_4OH , ACS Científica, 25 %), a fonte de silício tetraetilortossilicato (TEOS, Sigma-Aldrich), e água deionizada.

A peneira molecular MCM-41 foi sintetizada de acordo com a metodologia proposta por Cruz (2010). Inicialmente, adicionou-se lentamente o CTABr em água deionizada sob agitação mecânica constante à 50 °C. Em seguida, a solução foi resfriada até 25 °C e adicionou-se o hidróxido de amônio, permanecendo sob agitação por mais 15 min. O TEOS foi gotejado ao meio reacional, e a solução resultante foi agitada por 2 h. A composição molar do gel foi de *1 SiO₂: 0,30 CTABr: 11 NH₃: 144 H₂O*.

O gel obtido foi transferido para cadinhos de teflon, que foram encapsulados em autoclaves de aço inoxidável, onde permaneceu em estufa por 24 h à 70 °C, para o tratamento hidrotérmico. O material obtido foi resfriado à temperatura ambiente, em sequência, lavado com água deionizada em um sistema de filtração à vácuo controlando-se $\text{pH} \approx 11$, e finalmente, seco à 60 °C por 24 h. Após a etapa de secagem, o produto foi macerado, e peneirado. Obteve-se cerca de 8 g de material para a composição de 250 g de gel. As etapas do processo de síntese da peneira molecular MCM-41 são mostradas no fluxograma da Figura 9.

Figura 9 – Fluxograma do processo de síntese da peneira molecular MCM-41.



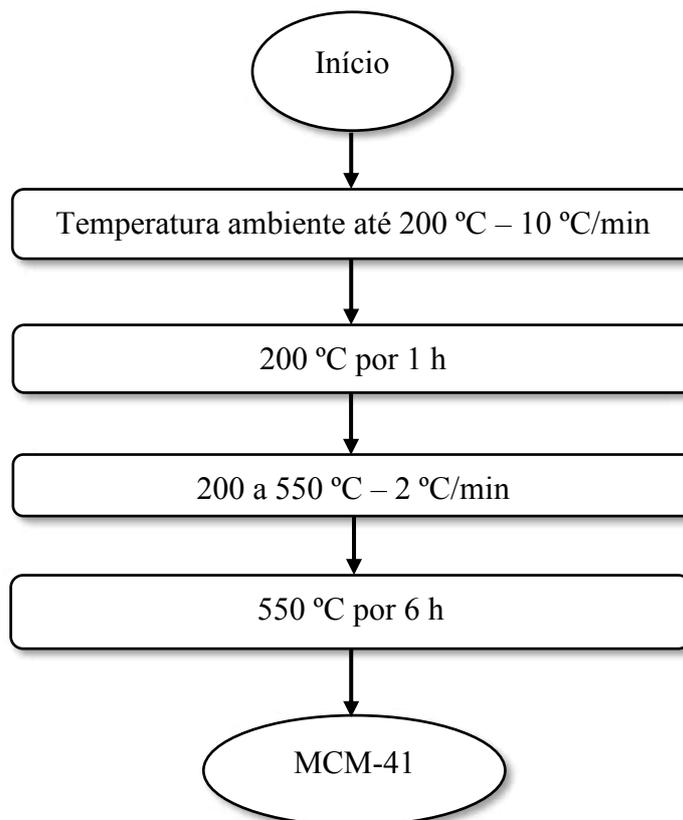
Fonte: o autor (2023).

4.1.1 Ativação da peneira molecular MCM-41

A ativação da peneira molecular MCM-41 foi feita por calcinação em forno com temperatura controlada. Essa técnica foi utilizada para remover o direcionador de estrutura remanescente e a água fisissorvida dos poros da peneira molecular.

O processo consistiu em aquecer a amostra, sob fluxo de nitrogênio, da temperatura ambiente até 200 °C, com rampa de aquecimento de 10 °C/min, permanecendo nesta condição por 1 h. Depois desse período, a amostra foi aquecida de 200 até 550 °C, sob fluxo de ar sintético, com rampa de aquecimento de 2 °C/min, permanecendo nesta temperatura por 6 h. Para as duas etapas, utilizou-se taxa de fluxo de 150 mL/g_{cat}.min. A seguir será apresentado o fluxograma de calcinação para a peneira MCM-41.

Figura 10 – Fluxograma do processo de ativação da peneira molecular MCM-41.



Fonte: o autor (2023).

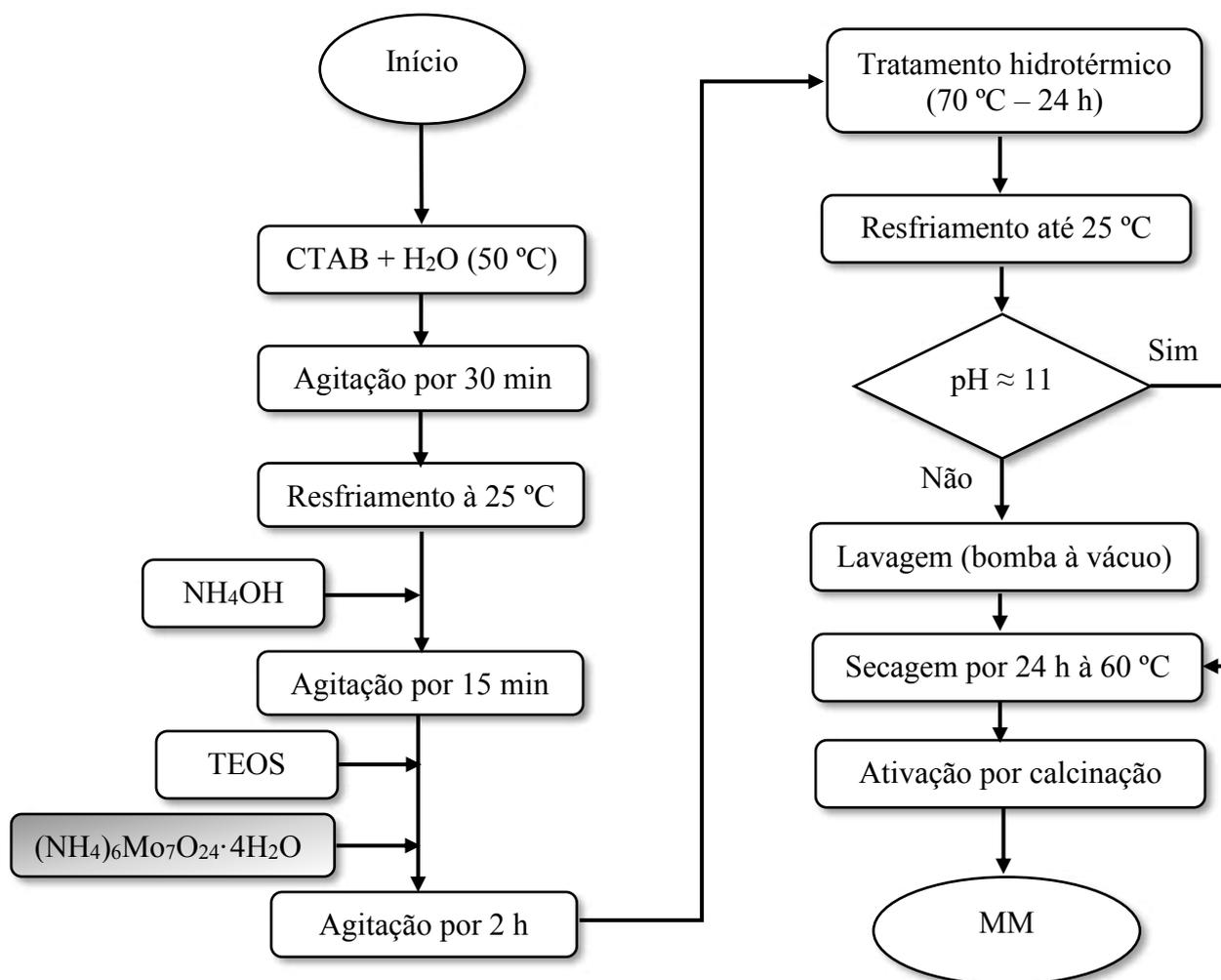
4.2 Síntese do catalisador Mo-MCM-41 (MM)

O método consistiu na incorporação do óxido de molibdênio à estrutura da MCM-41 por síntese direta (MM), seguindo o mesmo padrão de síntese da MCM-41 proposto por Cruz (2010). O procedimento de síntese iniciou de forma semelhante à preparação da MCM-41, utilizando o surfactante CTABr e água deionizada, sob condições básicas fornecidas pelo NH_4OH . No entanto, houve uma alteração neste método na etapa de gotejamento do TEOS. Isto porque, o sal heptamolibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) correspondente à razão molar Si/Mo de 20 foi adicionado ao mesmo tempo que a fonte de sílica. As etapas posteriores do processo de síntese seguiram análogas às descritas na preparação da MCM-41.

A proporção de molibdênio em relação ao silício foi determinada a partir do trabalho desenvolvido por Cardoso (2022a). A composição final do gel de síntese foi $1 \text{ SiO}_2: 0,030 \text{ CTABr}: 11 \text{ NH}_3: 144 \text{ H}_2\text{O}: 0,004 \text{ Mo}$.

As etapas de síntese do catalisador MM são apresentadas no fluxograma da Figura 11.

Figura 11 – Fluxograma do processo de síntese do catalisador MM.



Fonte: o autor (2023).

4.3 Síntese e ativação do óxido de zircônia (ZrO₂)

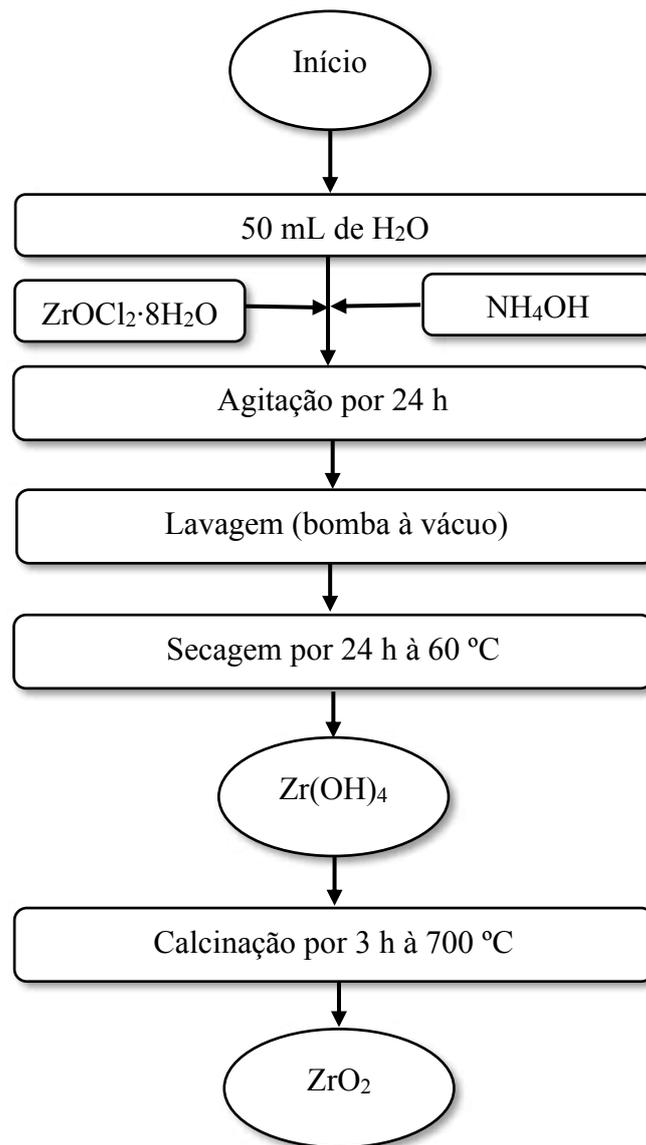
Para a obtenção do óxido de zircônia foram utilizados os reagentes oxiclreto de zircônia octa-hidratado (ZrOCl₂·8H₂O, Vetec), hidróxido de amônia (NH₄OH, 25 %, ACS científica) e água deionizada.

O processo de síntese do óxido de zircônia (ZrO₂) utilizado foi descrito por (CORMA *et al.*, 1994). O procedimento foi realizado adicionando-se simultaneamente uma solução de oxiclreto de zircônia (1 mol.L⁻¹) e uma outra de hidróxido de amônio em um béquer contendo 50 mL de água deionizada. O gel resultante foi agitado à temperatura ambiente por 24 h, atingindo pH entre 9 e 10. O produto foi filtrado e lavado com água deionizada para remoção de cloretos e seco em estufa a 60 °C por 24 horas.

A partir do processo de ativação térmica do $\text{Zr}(\text{OH})_4$, é possível obter ZrO_2 em fases cristalinas distintas, dependendo da temperatura de calcinação escolhida. Para este trabalho, utilizou-se temperatura de $700\text{ }^\circ\text{C}$, fluxo de ar sintético com vazão de $100\text{ mL/g}_{\text{cat.}}\text{min}$ e rampa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. O material permaneceu por 3 h nestas condições.

A Figura 12 mostra o fluxograma de síntese para obtenção do óxido de zircônia.

Figura 12 - Processo de síntese para obtenção do ZrO_2

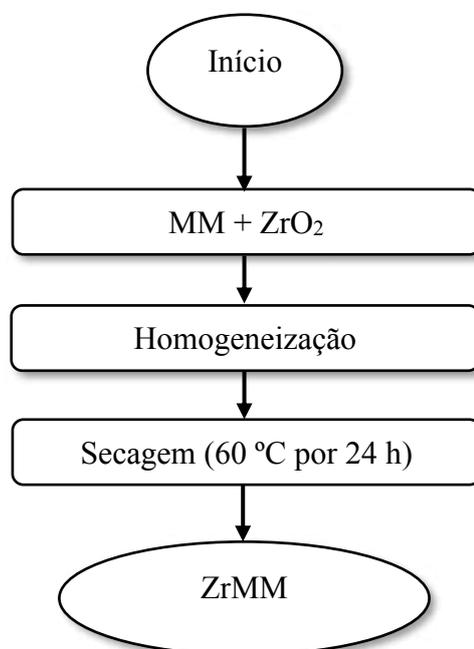


Fonte: o autor (2023).

4.4 Incorporação do óxido de zircônia ao catalisador MM

A incorporação do óxido de zircônia ao catalisador MM foi realizada através do método de impregnação por saturação de volume de poros (impregnação por via seca). O percentual impregnado de ZrO_2 foi de 20 %, em massa. Para isso, preparou-se uma solução empregando-se um volume de água deionizada proporcional ao volume de poros do catalisador. Essa solução foi adicionada lentamente no material à temperatura ambiente até se atingir a saturação de seus poros. Após a impregnação, os catalisadores foram secos à 60 °C durante 24 h. A Figura 13 apresenta o fluxograma das etapas do processo de incorporação do ZrO_2 à estrutura do MM.

Figura 13 – Fluxograma da incorporação do óxido de zircônia à estrutura do MM.



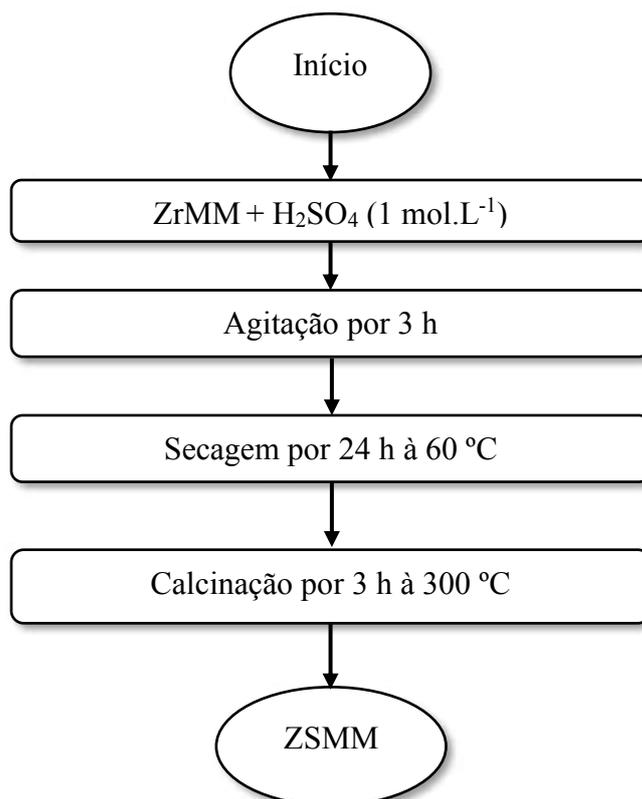
Fonte: o autor (2023).

4.5 Sulfatação

A preparação do catalisador $SO_4^{2-}/ZrO_2/Mo-MCM-41$ (ZSMM) foi desenvolvida por meio de adaptações dos métodos propostos por Corma *et al.*, (1994) e Gopinath *et al.*, (2017). O processo de sulfatação foi realizado através da impregnação de grupos de sulfato utilizando 20 mL de uma solução de ácido sulfúrico (1 mol.L^{-1}) em 1g do catalisador ZrMM. A mistura permaneceu em agitação por 3 h. Após esse período, o material foi filtrado e seco por 24 h a 60 °C.

Por último, o material sólido obtido foi calcinado sob fluxo de ar sintético da temperatura ambiente até 300 °C, com taxa de fluxo 150 mL/g_{cat}.min e rampa de aquecimento de 2 °C/min. A amostra permaneceu por 3 h nestas condições. A Figura 14 mostra o fluxograma do processo de sulfatação do óxido de zircônia.

Figura 14 – Fluxograma do processo de sulfatação do ZrO₂.



Fonte: o autor (2023).

4.6 Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG/DrTG), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de fourier (FTIR), análise textural por fisissorção física de nitrogênio (método BET) e dessorção a temperatura programada (DTP).

4.6.1 Difração de Raios X

A difratometria de raios X tem como objetivo determinar as fases cristalinas presentes nos sólidos e os parâmetros de arranjo hexagonal. Para a difratometria de raios X foi utilizado o equipamento SHIMADZU XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, operando à uma tensão de 40 kV, com uma corrente de 30 mA, tempo por passo de 0,60 s e varredura de $2\theta = 0,5$ a 80° .

Os parâmetros cristalográficos obtidos da análise de DRX, foram utilizados para determinar a distância interplanar (d_0), e o parâmetro de rede hexagonal (a_0), de acordo com a Lei de Bragg descrita na Equação 1.

$$n\lambda = 2d_{(hkl)}\text{Sen}\theta \quad (1)$$

Em que,

n é a ordem de reflexão = 1;

λ é o comprimento de onda = 1,5418 Å;

$d_{(hkl)}$ é a distância interplanar; hkl é o índice de Miller;

θ é o ângulo entre os planos cristalinos.

Considerando a MCM-41 como um material de estrutura hexagonal, e a distância interplanar referente ao plano (1 0 0), o parâmetro de célula unitária (a_0) pode ser calculado com base na Equação 2.

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (2)$$

A espessura da parede (W_t) pode ser obtida por meio da diferença entre o diâmetro de poros (D_p) e o parâmetro de célula unitária (a_0), conforme Equação 3.

$$W_t = D_p - a_0 \quad (3)$$

O tamanho médio do cristalito foi determinado a partir da Equação 4, conhecida como Equação de Scherrer.

$$\beta = \frac{(k \lambda)}{d_{hkl} \cos \theta} \quad (4)$$

Em que,

β = largura da integral; (largura a meia altura)

K = constante de Scherrer;

λ = comprimento de onda;

d_{hkl} = tamanho das partículas na direção perpendicular ao plano h k l.

4.6.2 Análise Termogravimétrica (TG/DrTG)

A análise térmica foi utilizada para determinar as condições de ativação por calcinação visando uma rápida eliminação do direcionador sem comprometer a estrutura ordenada do material. A análise térmica foi realizada utilizando um Thermogravimetric Analyzer TGA-51 Shimadzu acoplado a um computador monitorado pelo Software TA-60 WS Collection Monitor. As amostras foram analisadas na escala de 30 a 1000 °C, a uma taxa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹ e uma taxa de fluxo de ar de 100 mL·min⁻¹, sob atmosfera de ar sintético.

4.6.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

Esse ensaio consiste em determinar a composição química dos catalisadores em termos qualitativo e semiquantitativo. O espectro obtido consiste numa série de picos representativos do tipo e da quantidade relativa de cada elemento na amostra. A preparação das amostras consiste em prensar por 15 segundos, sob 2 toneladas, uma quantidade de pó em um molde para formar uma pastilha. Essa pastilha foi analisada por um Espectrofotômetro de Energia Dispersiva de Raios X da marca Shimadzu (EDX-7000).

4.6.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise FTIR foi realizada em um espectrômetro Spectrum 400 Perkin Elmer FT-IR/FT-NIR. Os espectros foram obtidos no infravermelho médio na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, com o objetivo de identificar qualitativamente as frequências vibracionais e suas respectivas atribuições referentes aos grupos funcionais e identificação da incorporação do molibdênio e da zircônia sulfatada nos catalisadores. As amostras foram preparadas em forma de pastilhas, homogeneizando-se uma mistura de brometo de potássio (KBr) e amostra, numa proporção aproximada de 10:1.

4.6.5 Fissiorção de N₂ (Método BET)

Esse método tem como objetivo determinar as propriedades texturais, incluindo áreas superficiais, volume e distribuição de poros, em materiais porosos. Os catalisadores foram investigados por adsorção física de N₂ à 77 K utilizando equipamento da Quantachrome modelo NOVAtouch LX². A área de superfície foi determinada a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio usando o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), enquanto o tamanho médio dos poros e o volume total dos poros foram calculados a partir da curva de dessorção da isoterma usando os métodos de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (GARDY *et al.*, 2017).

a) Área superficial BET

Conhecendo-se a área S ocupada por molécula de gás adsorvente, a área superficial (S_w) do material em estudo pode ser determinado pela Equação 5.

$$S_w = \left(\frac{V_m \cdot S \cdot N}{M} \right) \quad (5)$$

Em que,

V_m = Volume da monocamada;

N = Número de Avogadro;

M = Volume molecular do gás.

A área específica de BET (S_{BET}) é considerada como o valor mais provável da área que mede a superfície de um grama de sólido, sendo definida como a área superficial recoberta por uma molécula de gás multiplicada pelo número de moléculas contidas em V_m. Diante disto, conhecendo-se o valor de V_m nas condições normais de temperatura (273 K) e pressão (760 mmHg) e adsorção de nitrogênio a 77 K, obtém-se a Equação 6.

$$S_{BET}(m^2/g) = 4,35 \cdot V_m \quad (6)$$

b) Distribuição do tamanho de poros

A distribuição de tamanhos de poro é um parâmetro importante para o estudo da estrutura porosa, porque está intimamente relacionado à área total do sólido. A distribuição de tamanhos ou de volumes de poro em função do diâmetro de poro pode ser calculada a partir da pressão relativa na qual os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação de um gás (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001). O fenômeno é descrito pela Equação 7 de Kelvin (LEOFANTI *et al.*, 1998).

$$\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = \left(\frac{2\gamma\omega_m \cos\theta}{RT r_m} \right) \quad (7)$$

Em que,

P = Pressão crítica de condensação;

γ = Tensão superficial do líquido;

ω = Volume molar do adsorvato;

θ = Ângulo de contato entre o sólido e a fase condensada;

R = Constante universal dos gases;

T = Temperatura absoluta;

r_m = Raio de curvatura médio do menisco do líquido.

4.6.6 Dessorção a temperatura programada (DTP)

A Dessorção a Temperatura Programada (DTP) – *Temperature-Programmed Desorption (TPD)* é uma das técnicas mais utilizadas para caracterizar catalisadores heterogêneos, porque possibilita o estudo sobre a cinética da dessorção térmica de partículas e permite a caracterização de sítios ácidos, básicos e metálicos.

As análises DTP foram realizadas no Autochen 2920 da Micromeritics, e as condições operacionais estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Condições de análise DTP.

Etapas de análise	Condições
Tratamento térmico com He	T = 350 °C, fluxo de 30 cm ³ /min, taxa de aquecimento de 10 °C/min; permanecendo nestas condições por 45 min.
Resfriamento	T = 120 °C, taxa de resfriamento de 10 °C/min.
Saturação com mistura 10%NH ₃ /He	Fluxo de 15 cm ³ /min da mistura; permanecendo sob este fluxo por 30 min.
Remoção de NH ₃ adsorvida fisicamente	Fluxo de 30 cm ³ /min de He; permanecendo sob este fluxo por 30 min.

Dessorção	T = 700 °C, fluxo de 30 cm ³ /min de He, permanecendo nestas condições por 30 min.
-----------	---

Fonte: o autor (2023).

4.7 Avaliação catalítica: reação de transesterificação

4.7.1 Planejamento experimental

Foi utilizado o delineamento 2^2 (+1 e -1) e para a estimativa do erro experimental foi utilizado 3 pontos centrais (0), totalizando 7 experimentos, com o objetivo de se identificar as melhores condições experimentais. Os fatores e níveis experimentais foram determinados com base nos ensaios realizados nos trabalhos de Gomes (2019) e Cardoso (2022a), ambos desenvolvidos no Laboratório de Caracterização, Catálise e Biocombustíveis (LACCBIO).

As Tabelas 4 e 5 mostram os níveis reais e codificados das variáveis que foram utilizadas neste trabalho e a matriz de experimentos.

Tabela 4 – Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento experimental ($2^2 + 3PtCt$).

Variáveis	Símbolo	Níveis reais e codificados dos fatores		
		-1	0	1
Tempo (h)	A	3	4	5
Óleo:álcool	B	1:20	1:25	1:30

Fonte: o autor (2023).

Tabela 5 – Matriz de experimentos.

Experimento	A	B	Tempo (h)	Óleo:álcool
1	-1	-1	3	1:20
2	+1	-1	5	1:20
3	-1	+1	3	1:30
4	+1	+1	5	1:30
5	0	0	4	1:25
6	0	0	4	1:25
7	0	0	4	1:25

Fonte: o autor (2023).

4.7.2 Reação de transesterificação do óleo vegetal

A avaliação do desempenho catalítico dos catalisadores heterogêneos foi conduzida em um reator tipo batelada Instruments INC modelo 4848 Parr. O sistema reacional formado pela mistura de óleo de soja, catalisador e álcool foi selado em um reator de aço inoxidável. A reação de transesterificação foi realizada seguindo as condições fixas dispostas na Tabela 6.

Tabela 6 – Condições reacionais fixas para a transesterificação do óleo de soja.

Variáveis fixas	Condições
Temperatura (°C)	150
Concentração de catalisador (% m/m)	3
Rotação (rpm)	500
Volume (mL)	300
Pressão	Autógena

Fonte: o autor (2023).

Os óleos transesterificados foram transferidos para um funil de decantação, permanecendo até a completa separação das fases (glicerol + catalisador, óleo). A glicerina e catalisador foram removidos e os óleos transesterificados lavados em duas etapas: a primeira, com uma solução de ácido clorídrico (HCl, Vetec) [2M] para remoção do excesso de álcool, glicerol e catalisador; e a segunda etapa, com volumes fixos de 15 mL de água deionizada até atingir pH \approx 7. Os óleos foram secos com o sulfato de magnésio heptahidratado ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$, Vetec) e centrifugados.

4.8 Caracterização dos óleos transesterificados

4.8.1 Cromatografia gasosa

O rendimento de ésteres metílicos no biodiesel é um parâmetro previsto na norma EN 14214 e na RANP 07/08, cuja porcentagem mínima exigida de éster é de 96,5 % em massa, a ser determinada através do método cromatográfico EN ISO 14103. Esse rendimento é obtido por comparação da área do pico do padrão interno (heptadecanoato de metila $mg \cdot mL^{-1}$ em heptano) e da área normatizada pelo programa GC Solution Postrum. Para a identificação dos picos de ésteres foi utilizado um mix de padrão de ésteres. A comparação foi feita pelos tempos de retenção de ésteres do biodiesel e os tempos de retenção do mix de padrões de C14, C17 e C24. O percentual de ésteres metílicos é determinado pela Equação 8.

$$\% \text{Ésteres} = \frac{(\Sigma A) - A_{hm}}{A_{hm}} * \frac{C_{hm} * V_{hm}}{m} * 100 \quad (8)$$

Em que:

ΣA = soma das áreas dos picos;

A_{hm} = área do heptadecanoato de metila;

C_{hm} = concentração em $mg \cdot L^{-1}$ do heptadecanoato de metila;

V_{hm} = volume em mL de heptadecanoato de metila;

m = massa em mg da amostra.

As análises foram realizadas utilizando um sistema cromatógrafo a gás (GC 2014, Shimadzu) equipado com um detector de ionização de chamas (FID), combinado com uma coluna capilar. As condições de análise do GC-FID estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Condições de análise de cromatografia gasosa GC-FID.

Parâmetros	Especificações
Gás carreador	Hidrogênio, 80 kPa
Injetor	Split/splitless, autoinjetor AOC-20i
Temperatura	250°C
Velocidade linear	30 cm·s ⁻¹
Volume de injeção	1 µL
Tipo de coluna	RTX-WAX, 30 m × 0,32 mm, 0,25 µm
Fluxo da coluna 2	Hidrogênio
Temperatura da coluna	210 °C
Relação de divisão	1:50
Detector	250 °C, FID

Fonte: o autor (2023).

A partir da análise cromatográfica, o rendimento do éster metílico pôde ser calculado a partir do teor de éster na mistura final de óleo não reagido, conforme a Equação 9.

$$X_A = \frac{y_m^c \frac{W_A}{3W_c}}{100 - y_m^c + y_m^c \frac{W_A}{3W_c}} \quad (9)$$

Em que:

y_m^c = Teor de ésteres em fração mássica;

W_A = Massa molar do óleo;

W_c = Massa molar do éster.

4.8.2 Densidade

Os dados de densidade foram determinados através da norma europeia que estabelece valores de densidade entre 860 a 900 kg m⁻³, com determinação através dos métodos EN ISO 12185, que emprega densímetros digitais. O densímetro digital da marca Anton Paar, Density

Master DMA 4100 M é formado por um tubo de amostra oscilante em forma de U e um sistema para excitação eletrônica, frequência contínua e visor. O resultado de densidade foi realizado com precisão de $5 \times 10^{-5} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a temperatura de 20 °C.

4.8.3 Viscosidade cinemática à 40 °C

A viscosidade foi obtida a partir da norma EN 14214 (método analítico EN ISO 3104) que estabelece um intervalo aceitável de viscosidade de 3,5 a 5,0 mm²/s em um microviscosímetro automático de esfera em queda, com precisão igual a $1 \times 10^{-4} \text{ mPa}\cdot\text{s}^{-1}$ a temperatura de 40 °C. A viscosidade cinemática é função da constante do viscosímetro e do tempo de escoamento, em segundos.

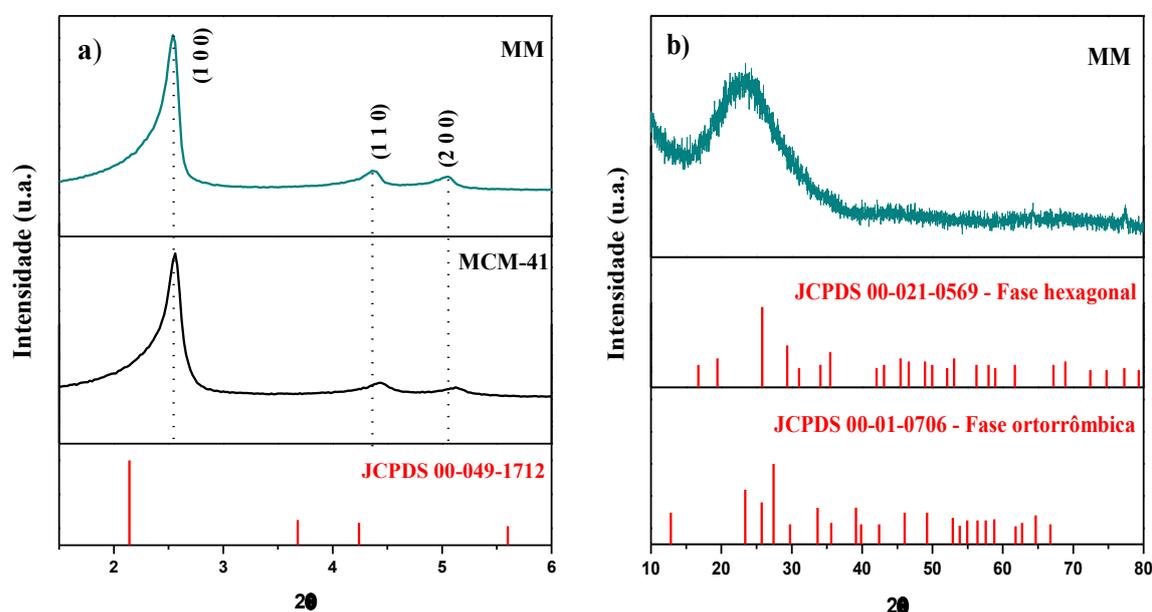
5 Resultados e Discussões

5.1 Caracterização dos catalisadores MCM-41, MM, ZrMM e ZSMM

5.1.1 Difractometria de raios X

Nas Figuras 15 (a) e (b) estão apresentados os difratogramas dos catalisadores MCM-41 e do MM.

Figura 15 – Difratogramas a) MM e MCM-41 em $2\theta = 1,5$ a 6° e b) MM em $2\theta = 10$ a 80° .



Fonte: o autor (2023).

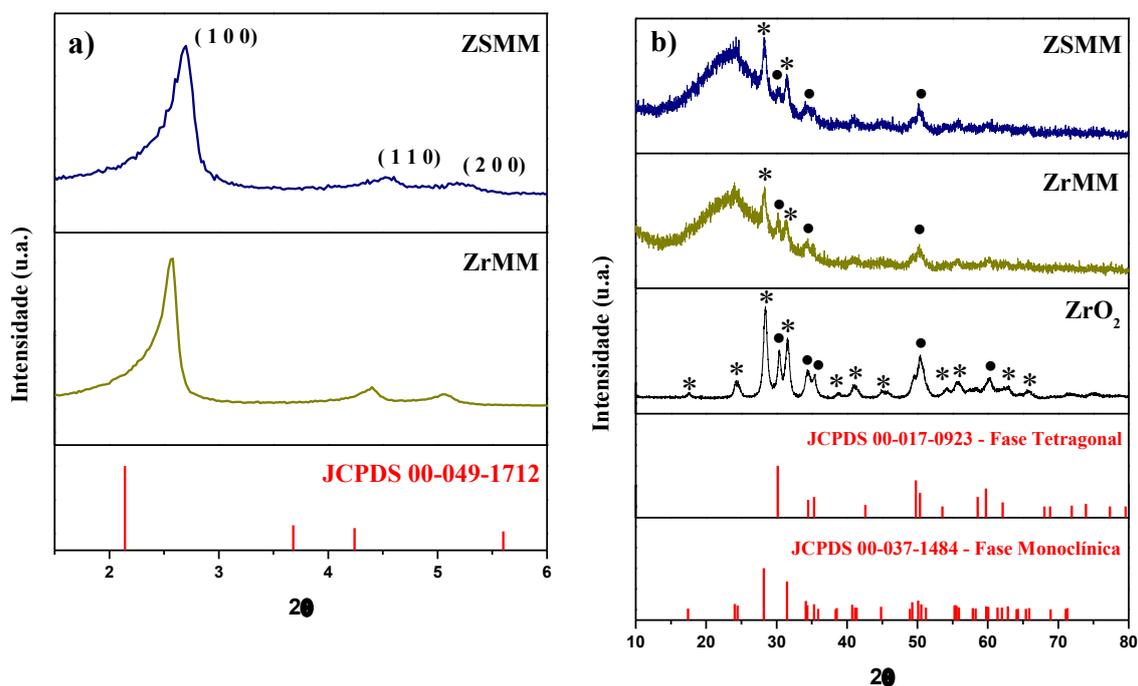
O difratograma do MCM-41 apresenta um pico principal característico da estrutura hexagonal mesoporosa em $2\theta = 2,54^\circ$ referente ao plano (1 0 0), e dois picos de menor intensidade (1 1 0) e (2 0 0), relacionado a organização estrutural e ao arranjo hexagonal bem definido de poros. O difratograma do MM mostra estrutura cristalina com organização a curto alcance dos poros e arranjo hexagonal bem definido, semelhante ao do MCM-41 após a incorporação do molibdênio por síntese direta. Essas estruturas estão em conformidade com as relatadas por Beck *et al.*, (1992), Ciesla; Schüth, (1999) e Zhao *et al.*, (2023).

Através do padrão de raios X exibido na Figura 15 (b), percebe-se que não há fases cristalinas do MoO_3 no catalisador MM, conforme as cartas cristalográficas JCPDS 00-01-0706 e JCPDS 00-021-0569. A ausência de quaisquer picos característicos das fases de MoO_3 indica

para uma dispersão homogênea do metal na matriz mesoporosa do MCM-41. Na síntese direta, os átomos do Mo se ligam diretamente na estrutura da peneira molecular, substituindo os átomos de Si na rede cristalina, formando ligações Mo–O–Si (CONSOLI *et al.*, 2018; CARDOSO *et al.*, 2022). Observa-se uma região de sílica amorfa entre $2\theta = 20$ a 30° , característica de materiais mesoporosos (CUESTA ZAPATA *et al.*, 2022).

Na Figura 16 (a) e (b) estão apresentados os difratogramas dos catalisadores ZrMM e do ZSMM.

Figura 16 – Difratogramas ZrMM e ZSMM a) $2\theta = 1,5$ a 6° e b) $2\theta = 10$ a 80° .



Fonte: o autor (2023).

A partir dos difratogramas dos catalisadores ZrMM e ZSMM (Figura 16 (a)) verifica-se que a organização estrutural e o arranjo hexagonal dos poros continuam bem definidos após os processos de impregnação e sulfatação do ZrO₂. É possível observar na Figura 16 (b) que após a sulfatação do catalisador ZrMM, a intensidade da fase tetragonal diminuiu, enquanto os picos da fase monoclinica aumentaram.

Observou-se a predominância de duas fases cristalinas para o ZrO₂, a fase tetragonal (•) e a fase monoclinica (*), com auxílio das fichas cristalográficas JCPDS 00-017-0923 e JCPDS 00-037-1484. Os picos principais de difração referentes a fase tetragonal ocorreram em $2\theta=30,41; 34,35; 35,39$ e $50,41^\circ$. Os picos principais da fase monoclinica ocorreram em $2\theta=17,61; 24,32; 28,38; 31,50$ e $41,11^\circ$.

Tangchupong *et al.*, (2010) mostraram que a transformação da fase tetragonal metaestável para a fase monoclinica ocorre devido a sua menor energia superficial. Guazzato *et al.*, (2004) relataram que a transformação da fase tetragonal para monoclinica é conhecida como transformação martensítica. O tamanho de partículas tetragonal consiste na transformação da fase no estado sólido, ausente de difusão, sendo um processo atérmico que é um resultado de um movimento espontâneo/cooperativo entre os átomos da fase matriz devido as forças químicas internas.

A partir dos parâmetros cristalográficos dos catalisadores apresentados na Tabela 8 verifica-se que após a sulfatação do ZrO_2 o tamanho do cristalito aumentou. De acordo com Miranda *et al.*, (2015), a fase monoclinica da zircônia está ligada à 7 átomos de oxigênio, enquanto que a fase tetragonal está ligada à 8 átomos de oxigênio. Portanto, a fase monoclinica estaria mais susceptível ao processo de sulfatação do que a fase tetragonal. Isto porque, os ânions sulfatos encontrariam menos resistência provocada pela repulsão dos íons de oxigênio. Os demais parâmetros estruturais, distância interplanar (d_{100}) e parâmetro de rede (a_0) diminuiram devido a reticulação das paredes amorfas (LIU *et al.*, 2016; THUNYARATCHATANON *et al.*, 2017).

Tabela 8 – Parâmetros cristalográficos dos catalisadores MCM-41, MM, ZrMM e ZSMM.

Catalisadores	2 θ	h k l	$d_{(100)}$ (Å)	a_0 (Å)	T_c (Å)
MCM-41	2,54	(1 0 0)	17,39	20,08	165,8
MM	2,55	(1 0 0)	17,32	19,99	288,5
ZrMM	2,57	(1 0 0)	17,19	19,85	208,8
ZSMM	2,69	(1 0 0)	16,42	18,96	225,6

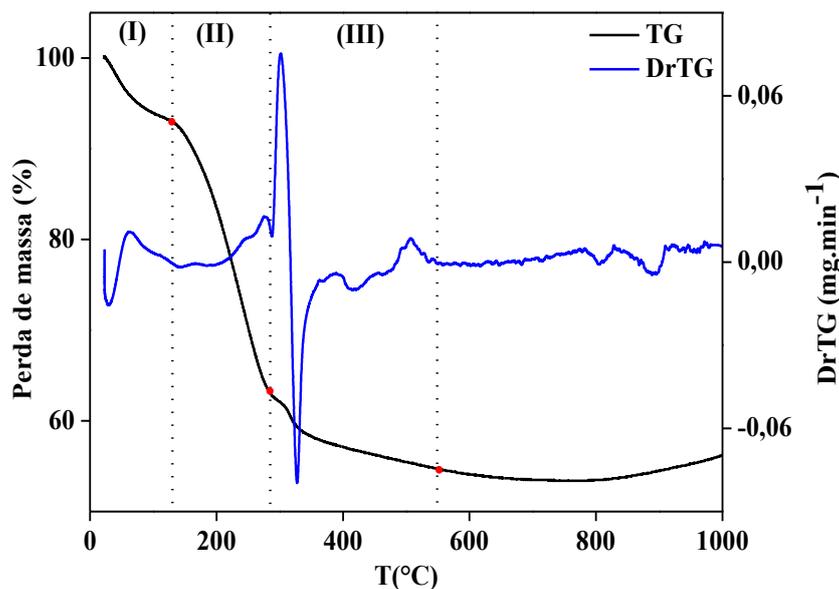
(d_{100}): distância interplanar referente ao plano (1 0 0); (a_0): parâmetro de rede hexagonal a_0 ;
 T_c : tamanho do cristalito.

Fonte: o autor (2023).

5.1.2 Termogravimetria (TG)

A Figura 17 apresenta o termograma referente ao catalisador MM não calcinado.

Figura 17 – Termograma do catalisador MM.



Fonte: o autor (2023).

O termograma do MM mostra três eventos distintos de perda de massa. O evento (I) entre 17,75 e 130,77 °C com perda de 6,85 %, corresponde a dessorção de água fisissorvida. O evento (II) entre 128,23 e 284,04 °C, com perda de 30,01 % atribuído decomposição do direcionador de estrutura (CTABr). O evento (III) entre 284,04 e 545,94 °C, com perda de 5,64%, refere-se à decomposição de sal heptamolibdato de amônio. O termograma confirma a estabilidade térmica do catalisador MM e a temperatura ideal de calcinação do material. Após o evento (III), percebe-se que a curva termogravimétrica estabelece um equilíbrio, indicando a temperatura de calcinação de 550 °C para a remoção completa do direcionador orgânico.

5.1.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

A Tabela 9 mostra a composição química semiquantitativa e qualitativa dos catalisadores MM, ZrMM e ZSMM.

Tabela 9 – Composição química dos catalisadores MM, ZrMM e ZSMM.

Catalisadores	SiO ₂ (%)	MoO ₃ (%)	ZrO ₂ (%)	SO ₄ ²⁻ (%)	Outros (%)
MM	99,65	0,1	-	-	0,25
ZrMM	97,01	-	2,79	-	0,20
ZSMM	84,91	-	6,29	8,74	0,06

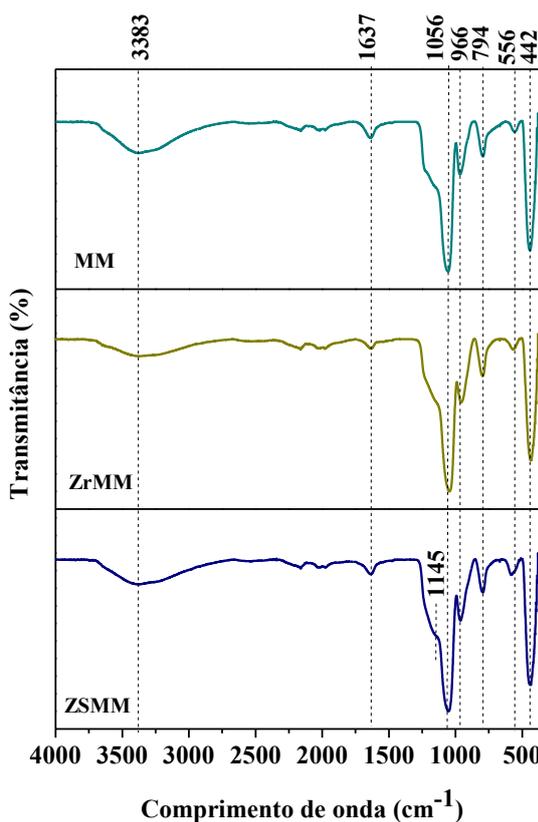
Fonte: o autor (2023).

A composição química dos catalisadores indicou a presença do trióxido de molibdênio no catalisador MM, do óxido de zircônia e dos íons sulfatos nos demais catalisadores. Verificou-se que após a incorporação do ZrO_2 à estrutura do catalisador MM e o processo de sulfatação, o MoO_3 não foi detectado. O ZrO_2 tem grande capacidade de oxidação-redução e o MoO_3 tem capacidade de oxidação. Esse fato promove uma transferência de elétrons e ocorre a formação de uma ligação iônica entre os óxidos (SAMANTARAY *et al.*, 2011).

5.1.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 18 são apresentados os espectros FTIR dos catalisadores MM, ZrMM e ZSMM.

Figura 18 – Espectros FTIR dos catalisadores MM, ZrMM e ZSMM.



Fonte: o autor (2023).

A presença de água e grupos hidroxilas nos catalisadores foi identificada por meio das bandas vibracionais observadas em 3383 e 1637 cm^{-1} . Essas bandas estão associadas à vibração de estiramento $\nu(OH)$ de moléculas de água adsorvidas (CARDOSO *et al.*, 2022). Todos os

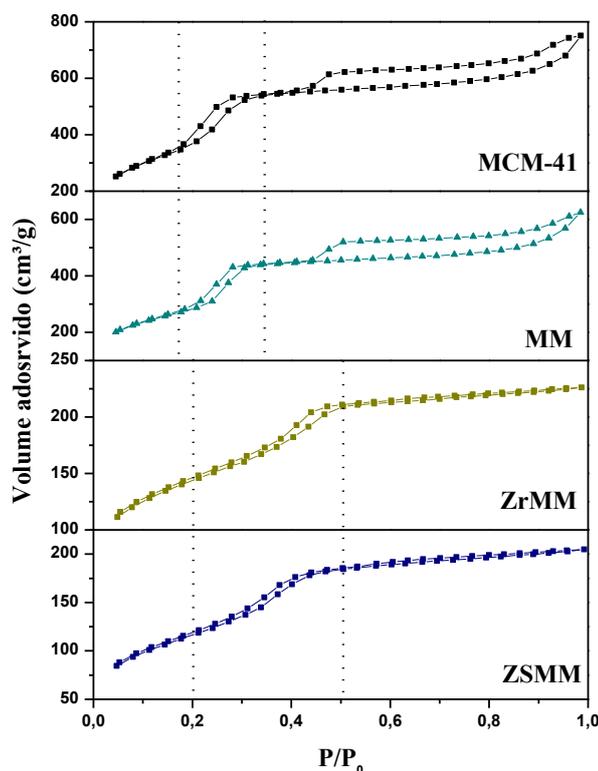
catalisadores apresentaram picos de absorção em torno de 1056, 966, 794, 556 e 442 cm^{-1} . Esses picos na MCM-41 são resultantes do alongamento assimétrico do grupos Si–O–Si, do alongamento dos átomos de oxigênio nas ligações silanol Si–OH, do alongamento simétrico dos grupos Si–O–Si, dos grupos siloxanos e à vibração de flexão dos grupos Si–O–Si, conforme relatado por Pirouzmand *et al.*, (2018) e Suhail *et al.*, (2023). No caso dos catalisadores, as bandas associadas às vibrações dos átomos de oxigênio ligados ao molibdênio são observadas em 966 e 556 cm^{-1} . Essas vibrações foram identificadas como modos de estiramento do Mo–O (PINTO *et al.*, 2019; FIGUEIREDO *et al.*, 2022).

Em torno de 678 cm^{-1} , é possível identificar um ponto de flexão nos catalisadores ZrMM e ZSMM, sugerindo a presença de ligações Si–O–Zr. O sinal proveniente do estiramento assimétrico Si–O–Zr pode ser encoberto pela intensidade dos sinais Si–O–Si (LIZAMA; KLIMOVA, 2009; COLMENARES-ZERPA *et al.*, 2022). Além disso, nos espectros dos catalisadores ZrMM e ZSMM, percebe-se um deslocamento da banda vibracional 556 cm^{-1} . Esses deslocamentos podem indicar a incorporação do Zr à estrutura, uma vez que o peso atômico do Zr é superior ao do Si e o comprimento de ligação Zr–O é maior que o Si–O (DHALL; DASH; HOTA, 2020). O pico observado em 1145 cm^{-1} no ZSMM indica a presença a vibração característica de estiramento S–O. A absorção de sulfato é atribuída à formação de uma ligação de coordenação entre íons SO_4^{2-} e íons Zr^{4+} durante o processo de sulfatação (WIJAYA *et al.*, 2022).

5.1.5 Fissiorção de N_2 (Método BET)

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 dos catalisadores para os catalisadores MCM-41, MM, ZrMM e ZSMM são apresentadas na Figura 19.

Figura 19 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ dos catalisadores MCM-41, MM, ZrMM e ZSMM.



Fonte: o autor (2023).

Os catalisadores MCM-41 e MM apresentaram os mesmos perfis de isotermas de adsorção e dessorção de N₂ do tipo IV (LEOFANTI *et al.*, 1998; CIESLA; SCHÜTH, 1999; GARDY *et al.*, 2017) e foram identificadas três regiões distintas: a primeira, à baixa pressão relativa $P/P_0 < 0,16$, corresponde a adsorção de N₂ na monocamada; a segunda região, $0,16 < P/P_0 < 0,34$, característica da condensação capilar nos mesoporos primários. Nessa região, o loop de histerese é H1, específico de materiais mesoporosos com canais cilíndricos bem definidos (EL-DEEB *et al.*, 2022). A terceira, $P/P_0 > 0,4$, ocorre a adsorção em multicamadas na superfície externa. O loop de histerese H3 representa esta região da curva, característico de materiais de poros estreitos e uniformes (THUNYARATCHATANON *et al.*, 2017).

Após a incorporação do ZrO₂ e a sulfatação, as isotermas de adsorção e dessorção dos catalisadores ZrMM e ZSMM apresentaram perfis semelhantes do tipo IV, com único loop de histerese do tipo H4, intrínseco aos materiais mesoporosos (LEOFANTI *et al.*, 1998). É possível perceber que as partículas ativas de Zr(SO₄)₂ foram dispersas na região de microporos do catalisador MM e originaram poros de geometria distintas. Além disso, a condensação capilar que ocorre nos mesoporos deslocou levemente para pressões relativas maiores. Nas curvas, destacam-se três regiões distintas: a primeira em $P/P_0 < 0,2$, referente a adsorção na

monocamada, a segunda, em $0,2 < P/P_0 < 0,45$, associada a condensação capilar e $P/P_0 > 0,45$, a adsorção nas multicamadas.

A Tabela 10 mostra os parâmetros texturais dos catalisadores MCM-41, MM, ZrMM e ZSMM.

Tabela 10 – Parâmetros texturais dos catalisadores MCM-41, do MM, ZrMM e ZSMM.

Catalisadores	S_{BET}^a (m^2/g)	S_{Micro} (m^2/g)	S_{EXT} (m^2/g)	V_{total}^b (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	D_p^c (Å)	Wt (Å)
MCM-41	1363,41	321,16	1042,24	0,42	0,08	0,34	36,61	16,53
MM	1284,69	101,80	1182,89	0,35	0,00	0,35	34,10	14,11
ZrMM	493,27	0,00	493,27	0,18	0,00	0,18	29,55	9,70
ZSMM	423,13	0,00	423,13	0,18	0,00	0,18	27,45	8,49

^a: área de superfície específica determinada pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET); ^b: volume total de poros registrado em $P/P_0 = 0,99$; ^c: diâmetro de poro calculado pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).
Fonte: o autor (2023).

A análise dos parâmetros texturais apresentados na Tabela 10 revela que a substituição do Si por Mo por síntese direta no MCM-41 resultou na diminuição do volume de microporos, do diâmetro de poros e da espessura da parede, atribuída ao tamanho do molibdênio ser maior que o do silício. Esses resultados indicam que o molibdênio introduzido durante a síntese ocupou a região de microporos da estrutura. Além disso, percebe-se que a presença da zircônia na estrutura do ZrMM também reduziu o volume de mesoporos, o que mostra a incorporação do óxido nessa região.

Após a impregnação do ZrO_2 e dos grupos sulfato, observou-se uma diminuição nos parâmetros de área específica (S_{BET}) e volume de poros (V_{total}). Essa redução pode ser atribuída à formação dos grupos Mo-Zr(SO_4)₂ no catalisador ZSMM (MARINKOVIĆ *et al.*, 2022).

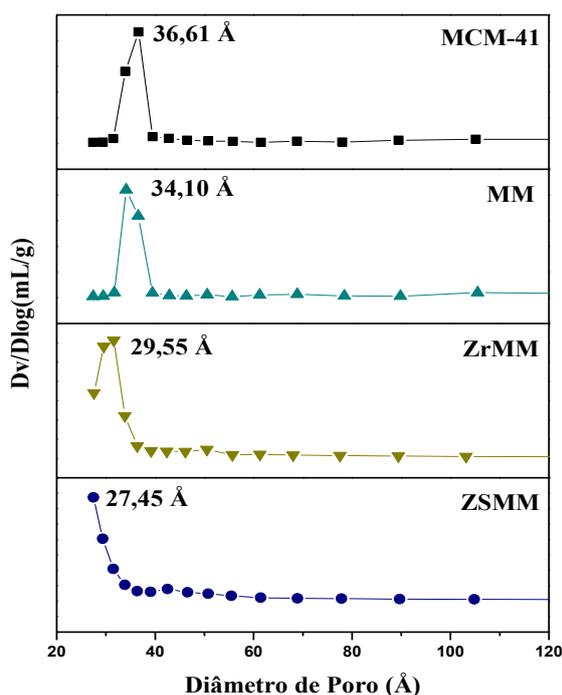
Conforme Leofanti *et al.*, (1998) destaca, os sólidos porosos apresentam área de superfície específica elevada em relação à área externa, por contribuição das paredes dos poros. O processo catalítico é fortemente influenciado pela área de superfície por ocorrer na superfície do catalisador. Portanto, o estudo das propriedades texturais do catalisador colaboram para o entendimento do comportamento catalítico.

Zhang, W. *et al.*, (2022) desenvolveram um novo catalisador de Mo suportado na superfície externa do ZSM-22, denominado (xMo/ZSM-22), para a produção de biodiesel por transesterificação. O estudo observou que a dispersão eficiente das espécies de óxido de Mo(VI) ocorreu em cargas de Mo abaixo de 5 %. No entanto, acima desse limiar, ocorreu a agregação de nanopartículas de MoO_3 . Como consequência, a área de superfície BET, a área superficial externa e o volume de poros de todos os catalisadores diminuíram gradualmente com o aumento

da carga de Mo. O catalisador 5Mo/ZSM-22 apresentou a melhor atividade catalítica, com uma conversão de 59,29 % do óleo de soja. Esses resultados foram atribuídos à dispersão adequada das espécies de Mo para o catalisador.

A Figura 20 apresenta os gráficos de distribuição de tamanho de poros dos catalisadores MCM-41, MM, ZrMM e ZSMM.

Figura 20 – Distribuição do tamanho de poros dos catalisadores MCM-41, MM, ZrMM e ZSMM.



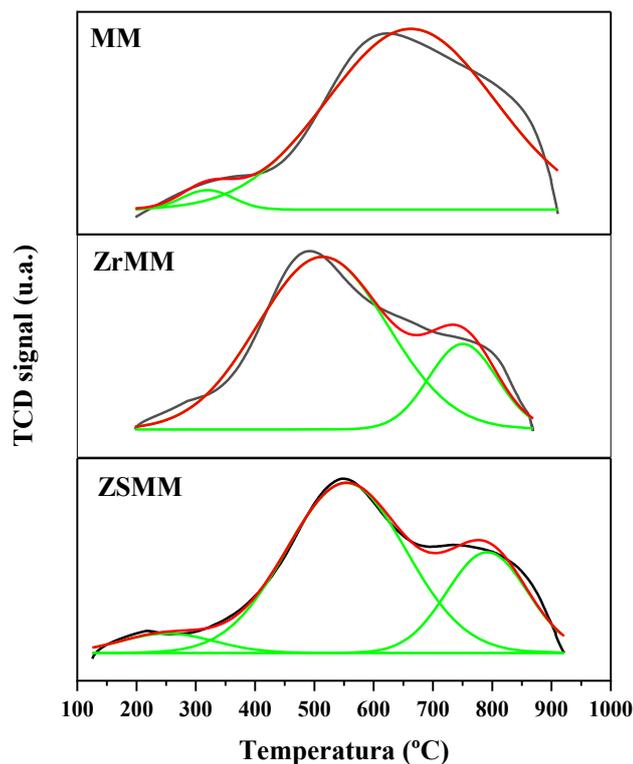
Fonte: o autor (2023).

De acordo com a Figura 20, os catalisadores MCM-41, MM, ZrMM e ZSMM apresentaram distribuição de poros unimodal na faixa de mesoporos, com pico central em 36,61, 34,10, 29,55 e 27,45 Å. Frente esse resultado, constata-se a regularidade dos poros dos materiais sintetizados e funcionalizados com zircônia e sulfato.

5.1.6 Dessorção a temperatura programada (DTP)

As propriedades ácidas dos catalisadores foram medidas por dessorção à temperatura programada de NH_3 . Os perfis de dessorção de NH_3 dos catalisadores MM, ZrMM e ZSMM são mostrados na Figura 21 no intervalo de temperatura de 100 a 1000 °C.

Figura 21 – Análise DTP-NH₃ dos catalisadores MM, ZrMM e ZSMM.



Fonte: o autor (2023).

Os perfis DTP de NH₃ mostrados na Figura 21 apresentaram picos de dessorção para os três catalisadores em diferentes faixas de temperatura e intensidades. A temperatura do pico indica a força ácida do catalisador (MOHEBBI; ROSTAMIZADEH; KAHFOROUSHAN, 2020). Em temperaturas abaixo de ~300 °C, os picos de dessorção são classificados como sítios fracos, entre ~300 e 500 °C, de natureza moderada e em temperaturas acima de ~500 °C, como fortes (SAHAR *et al.*, 2022; SILVA *et al.*, 2022).

O catalisador MM apresentou dois picos de dessorção. O primeiro, de menor intensidade, centrado em 316,18 °C corresponde a acidez de natureza moderada. O segundo pico, de maior intensidade, acima de 600 °C, correspondendo à presença de sítios fortemente ácidos, aspecto predominante para esse catalisador, descrevendo-o como um sólido superácido. Conforme Zhang, Q. *et al.*, (2023), a substituição de heteroátomos na estrutura de sílica pode fornecer acidez de Lewis, incrementando as propriedades ácidas do catalisador.

O ZrMM exibiu dois picos de dessorção concentrados nas temperaturas de 478,75 e 836,48 °C. O primeiro relaciona-se com a força ácida moderada, e o segundo, de menor intensidade, associado a sítios ácidos fortes. Esse perfil mostrou que a quantidade de sítios ácidos fortes diminuiu com a incorporação do óxido de zircônia ao catalisador. Huang, Liu e

Chang (2020) observaram que a cobertura metálica proveniente da dispersão do molibdênio sobre o suporte Al-SBA-15, reduziu consideravelmente a área do pico e o pico de temperatura, em consequência disto, a redução de sua força ácida.

No catalisador ZSMM, é possível identificar um pico de menor intensidade, em torno de 200 °C, demarcando o surgimento de sítios ácidos fracos de maior relevância. Foram também observados dois picos mais intensos, centrados nas temperaturas 543,51 e 821,05 °C. Isso indica que a sulfatação promove uma presença simultânea de sítios ácidos fracos, moderados e fortes.

O processo de impregnação dos grupos sulfato pode fornecer acidez de Brønsted, influenciando a força ácida do catalisador. Esses sítios ácidos são produzidos, principalmente, devido aos prótons removidos dos grupos silanóis enfraquecidos pelo efeito indutivo do SO_4^{2-} (GOPINATH *et al.*, 2017; ZHANG, Q. *et al.*, 2023). Dessa forma, a presença de sítios ácidos combinados na superfície do catalisador pode fornecer um rendimento relevante de biodiesel (SAHAR *et al.*, 2022).

De forma quantitativa, os resultados do DTP- NH_3 da Tabela 11 indicam a quantidade de NH_3 adsorvida para os catalisadores MM, ZrMM e ZSMM por faixas e picos de temperatura.

Tabela 11 – Quantidade de NH_3 adsorvida do MM, ZrMM e do ZSMM.

Catalisadores	Faixa de Temperatura (°C)	Pico de temperatura (°C)	NH_3 adsorvido (mmol/g)	Sítios ácidos totais (mmol/g)
MM	153–360	316,18	$3,77 \times 10^{-2}$	$6,26 \times 10^{-1}$
	360–905	608,95	$58,9 \times 10^{-2}$	
ZrMM	118–760	478,75	$38,4 \times 10^{-2}$	$4,01 \times 10^{-1}$
	760–940	836,48	$1,75 \times 10^{-2}$	
ZSMM	125–260	197,85	$0,38 \times 10^{-2}$	$1,11 \times 10^{-1}$
	260–700	543,51	$6,25 \times 10^{-2}$	
	700–920	821,05	$4,45 \times 10^{-2}$	

Fonte: o autor (2023).

Conforme a Tabela 11 e considerando as curvas de dessorção da Figura 20, o catalisador MM adsorveu maior quantidade de NH_3 na região que corresponde aos sítios ácidos fortes, cerca de $58,9 \times 10^{-2}$ mmol/g. O catalisador ZrMM adsorveu apenas $1,75 \times 10^{-2}$ mmol/g nesta região, e em contrapartida, $38,4 \times 10^{-2}$ mmol/g foram adsorvidos na região que é caracterizada pela acidez moderada. O catalisador sulfatado adsorveu apenas $0,38 \times 10^{-2}$ mmol/g na região que responde pelos sítios ácidos fracos, e quantidades próximas, nas regiões de acidez moderada e forte, $6,25 \times 10^{-2}$ e $4,45 \times 10^{-2}$ mmol/g.

5.2 Especificação dos óleos transesterificados

5.2.1 Teores de ésteres metílicos

As condições reacionais empregadas na produção do biodiesel, através da reação de transesterificação do óleo de soja por rota metílica, foram avaliadas utilizando um planejamento estatístico experimental $2^2 + 3$ PtCt. As variáveis independentes foram a razão óleo: álcool e tempo de reação; e a variável dependente foi o rendimento de ésteres metílicos. A Tabela 12 mostra o rendimento de ésteres metílicos, viscosidade e densidade do biodiesel obtido.

Tabela 12 – Rendimento de ésteres metílicos, viscosidade e densidade.

Ensaio	Variáveis		Rendimentos de ésteres metílicos (%)	Viscosidade (mm ² /s)	Densidade (Kg.m ⁻³)
	Tempo (h) (A)	Óleo:álcool (B)			
1	3	1:20	67,52	4,292	883,1
2	5	1:20	72,57	3,701	884,1
3	3	1:30	74,15	4,289	883,6
4	5	1:30	74,80	4,547	883,6
5	4	1:25	70,30	4,457	882,9
6	4	1:25	73,23	3,719	884,4
7	4	1:25	75,51	3,659	883,8

Resolução ANP N° 45: Rendimento em ésteres (%): > 96,5; Densidade (kg.m⁻³): 850 – 900; e Viscosidade cinemática (mm².s⁻¹): 3,0 – 6,0.

Fonte: o autor (2023).

A partir da Tabela 12, verifica-se que nas condições reacionais utilizadas para produção de biodiesel, o catalisador ZSM5 apresentou limitações no seu desempenho catalítico. É possível perceber que a média do rendimento dos ésteres metílicos foi de 72,58 %. Isso pode ser justificado com base nas condições de reação utilizadas, incluindo o tempo e a razão entre óleo e álcool.

Quando os tempos de reação e as concentrações de álcool se aproximam de valores elevados, é possível que o sistema alcance um estado de equilíbrio, não havendo variação no rendimento dos produtos formados. Conforme observado por Khan *et al.*, (2022), após a atingir o equilíbrio, a reversibilidade da reação pode desencadear uma reação retrógrada, levando a uma redução no rendimento. O aumento do tempo de reação pode desencadear a hidrólise dos ésteres, resultando em uma maior formação de ácidos graxos e, por conseguinte, saponificação. Da mesma forma que o excesso de metanol solubiliza o glicerol, impedimento à interação do metanol com o catalisador e o óleo.

O fenômeno tem sido observado em estudos recentes, como indicado por Mansir *et al.*, (2018). Nesse estudo, foram desenvolvidos catalisadores à base de cálcio a partir de cascas residuais, utilizando o processo de impregnação úmida na presença de um sal misto Mo-Zr (XMo-Zr/CS). Esses catalisadores heterogêneos foram empregados na síntese de biodiesel por transesterificação do óleo de palma. O rendimento de ésteres metílicos aumentou com o tempo de reação de 1 a 3 horas, entretanto, o prolongamento para 4 e 5 horas resultou em uma diminuição no rendimento devido a formação de emulsão branca e gel causada pela hidrólise dos ésteres. O catalisador 10Mo-Zr/CS obteve 90,10 % de rendimento em 3 h de reação.

Rattanaphra *et al.*, (2021) investigaram a influência das razões óleo/álcool (1:10, 1:20 e 1:30) na reação de esterificação e transesterificação simultâneas, usando um catalisador de $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SZ}$. Observou-se que uma razão de 1:20 resultou em taxas de reação mais rápidas e um maior teor de ésteres metílicos em comparação com a razão de 1:10, alcançando 76,20 %. O excesso de metanol não promoveu um aumento significativo na taxa inicial da reação e no teor de ésteres.

5.2.1.1 Efeito do tempo de reação

O tempo de reação é um fator importante que afeta a velocidade de reação da transesterificação. Para avaliar o efeito do tempo de reação, os ensaios foram conduzidos em diferentes tempos de reação, 3, 4 e 5 h, temperatura de 150 °C e 3 % de catalisador. Conforme mostrado na Tabela 12, percebe-se que o rendimento aumenta com o tempo de reação para menor razão óleo:álcool. No entanto, para maiores tempos reacionais, o aumento do rendimento de ésteres metílicos foi de ~3%. Isto em razão da limitação imposta através do equilíbrio de reação, de modo que, o aumento do tempo de reação aumentaria a taxa de reação apenas, mas não o rendimento percentual (GOPINATH *et al.*, 2017).

Sahar *et al.*, (2022) conduziram experimentos variando o tempo de reação de 1 a 4 h da transesterificação do óleo de palma, utilizando como catalisadores estruturas zeolíticas funcionalizadas com heteropoliácidos e ZnO. Para o estudo, foram fixadas as condições reacionais razão óleo:álcool de 1:18, 100 °C e 5 % de catalisador. Após 3 h de reação não houve um aumento significativo no rendimento de biodiesel. Segundo os autores, para que a reação seja completada, é necessário que os reagentes tenham tempo de residência suficiente, para que a interação entre esses produzam o produto pretendido.

Da mesma forma, Marinković *et al.*, (2022) investigaram a influência do tempo de reação utilizando catalisadores heterogêneos de alumina dopado com iodeto de potássio ($\text{KI}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) na transesterificação do óleo de girassol. O rendimento foi observado retirando-se uma

alíquota da reação a cada 20 min, por um período de 5 h, em cada um dos catalisadores avaliados. O estudo revelou que na primeira hora de reação, as taxas de reação foram superiores, e que depois disto, permaneceram quase que constantes até alcançar o equilíbrio de reação em 4 h. O rendimento máximo de 99 % foi obtido utilizando o catalisador SG-KI/ γ -Al₂O₃-770, para as condições 65 °C, 2,5 % de catalisador, razão óleo:álcool 1:15 e 4 h de reação.

5.2.1.2 Efeito da razão óleo:álcool

A reação de transesterificação foi realizada em diferentes razões óleo:álcool, utilizou-se as razões de 1:20, 1:25 e 1:30. A temperatura de reação foi fixada em 150 °C e 3 % de catalisador ZSM. Ao se comparar os ensaios com mesmo tempo de reação e diferentes razões óleo:álcool (Ensaio 1 e 3) e (Ensaio 2 e 4), observa-se um aumento do rendimento de ésteres metílicos de 6,63 e 2,23 %. O rendimento máximo obtido foi de 75,51 % em uma razão molar óleo:álcool de 1:25 (Ensaio 7). Isto indica que aumentar a quantidade de metanol alteraria o equilíbrio em direção ao produto. Contudo, o rendimento não aumentou significativamente com o aumento da quantidade de álcool no meio reacional.

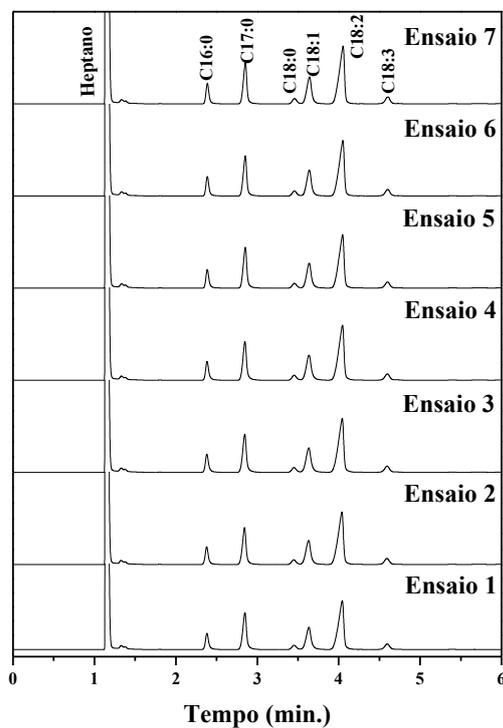
Basumatary *et al.*, (2021) investigaram os efeitos da razão óleo:álcool na transesterificação do óleo de pinhão-mansão utilizando catalisador de cinzas derivado de resíduos de biomassa. Os pesquisadores observaram que aumentando a razão óleo:álcool de 1:3 para 1:12, obtiveram um incremento de 8,3 % no rendimento de biodiesel e em consequência, o tempo de reação reduziu 0,5 h. O mesmo estudo testou as razões 1:15 e 1:18 e nenhuma alteração significativa no rendimento do biodiesel foi percebida.

Nath *et al.*, (2020) esclarecem em seu estudo, que em altas concentrações de metanol no meio reacional, extrapolando a condição ideal de reação, diminui a taxa de reação devido a diluição do óleo e a desativação do catalisador, o que resulta numa menor interação entre os reagentes na mistura de reação e um menor rendimento de biodiesel.

5.2.1.4 Composição química de ésteres metílicos

A Figura 22 apresenta os perfis dos cromatogramas para os Ensaios de 1 a 7.

Figura 22 – Cromatogramas dos Ensaio de 1 a 7. (C16:0 – palmitato de metila; C17:0 – heptadecanoato de metila (padrão interno); C18:0 estearato de metila; C18:1 oleato de metila; C18:2 – linoleato de metila e C18:3 – linolenato de metila).



Fonte: o autor (2023).

A partir dos cromatogramas da Figura 20, a formação de ácidos graxos de cadeia longa (C16-18) pôde ser indentificada para cada Ensaio. Em detalhe, a composição química encontra-se na Tabela 13.

Tabela 13 – Composição de ésteres metílicos no biodiesel.

Amostras de biodiesel	Composição de ésteres metílicos					
	[C16:0]	[C18:0]	[C18:1]	[C18:2]	[C18:3]	Outros
1	11,05	4,08	23,57	54,57	6,45	0,27
2	11,18	4,17	23,59	54,46	6,42	0,18
3	11,09	4,17	23,61	54,51	6,42	0,20
4	11,16	4,15	23,62	54,39	6,41	0,27
5	11,06	4,16	23,37	53,94	6,34	1,13
6	11,10	4,18	23,51	54,50	6,08	0,63
7	11,15	4,23	23,51	54,43	6,43	0,25

Fonte: o autor (2023).

Analisando a Tabela 13, percebe-se que as amostras dos óleos transesterificados apresentaram composição típica encontrada em biodiesel (MISHRA; BUKKARAPU; KRISHNASAMY, 2021). Os ácidos graxos saturados, ácidos palmíticos (C16:0; 11-12 %) e esteárico (C18:0; 4-5 %). Os ácidos graxos insaturados, ácido oléico (C18:1; 23-24 %), linoléico (C18:2; 53-55 %) e linolênico (C18:3; 6-7 %).

A quantificação destes ácidos graxos indica que a composição do biodiesel obtido está relacionada com óleo utilizado. A matéria-prima influencia o comprimento das cadeias carbônicas e o número de ligações duplas. Os óleos derivados de vegetais apresentam, em sua maioria, ácidos graxos insaturados, enquanto que derivados de gorduras animais, ácidos graxos saturados (MASERA; HOSSAIN, 2023).

5.2.1.4 Viscosidade e densidade

De acordo com o padrão EN ISO 3104 estabelecido para viscosidade cinemática a 40 °C, valores entre 3,5 e 5,0 mm²·s⁻¹, todos os óleos transesterificados apresentaram valores que atendem aos limites estabelecidos por esta norma.

A composição de ácidos graxos influencia as propriedades físico-químicas do biodiesel. A viscosidade cinemática diminui com o aumento das insaturações. Em consequência disto, a composição e as insaturações correspondentes explicam os valores encontrados para viscosidade dos ensaios realizados (ALVISO *et al.*, 2020). Portanto, comparando as porcentagens dos ácidos graxos para as amostras de biodiesel (Tabela 13), percebe-se que os compostos com insaturações (C18:1; C18:2 e C18:3) apresentaram maior relevância do que os compostos saturados (C16:0 e C18:0).

Alviso *et al.*, (2020) complementam que os processos de produção e purificação do biodiesel também exerce forte influência sobre a viscosidade, dado que uma reação química incompleta apresentaria um valor de viscosidade superior ao que é indicado, devido a menor quantidade de óleo convertida.

A densidade das amostras de biodiesel produzido está dentro do limite estabelecido pela EN ISO 12185, entre 860 e 900 kg m⁻³. Tanto a densidade quanto a viscosidade afetam o comportamento de combustão e atomização do combustível (OYEKUNLE *et al.*, 2023). Segundo Ramírez-Verduzco, Rodríguez-Rodríguez e Jaramillo-Jacob (2012) e Mishra, Bukkarapu e Krishnasamy (2021), a densidade também está relacionada com a composição química dos ácidos graxos, principalmente com o peso molecular e número de insaturações. As densidades das amostras de biodiesel mantiveram-se semelhantes, isto se deve aos perfis de ácidos graxos próximos e que resultam em peso moleculares comparáveis.

5.3 Análise estatística dos dados

A análise estatística e regressão dos dados experimentais foi conduzida utilizando o programa Minitab 17.0. Por meio da aplicação da análise de variância (ANOVA), foi possível obter um modelo matemático representativo dos resultados. A avaliação dos efeitos das variáveis em estudo foi realizada utilizando tanto o gráfico de Pareto quanto o gráfico de Contorno.

A Tabela 14 apresenta a análise de variância com nível de significância $\alpha = 0,05$.

Tabela 14 – ANOVA para o planejamento experimental $2^2 + 3$ PtCt.

Fonte de variação	GL	SQ	QM	P-valor	F-valor	F-valor Tabelado	Significância
A ^a	1	8,12	8,12	0,39	1,19	18,51	Insignificativo
B ^b	1	19,62	19,62	0,23	2,88	18,51	Insignificativo
AxB	1	4,84	4,84	0,49	0,71	18,51	Insignificativo
Curvatura	1	0,97	0,97	0,74	0,14	18,51	Insignificativo
Erro	2	13,64	6,82				
Total	6	47,20					
R ² = 71,10 %		R = 0,84					

^a: Tempo (h); ^b: Razão óleo:álcool; GL: Grau de liberdade; SQ: Soma dos quadrados e QM: Quadrado médio.

Fonte: o autor (2023).

Aplica-se a análise de variância (ANOVA) para fornecer resultados quantitativos em relação aos valores de P, o qual se refere à probabilidade. Declara-se o valor de P como um nível alternativo aos de rejeição, para que se evite a hipótese nula. O maior nível de P é 0,05 e para valores acima de 0,05 são considerados não significativos (SHARMA *et al.*, 2020).

Conforme observado na Tabela 14, todos fatores apresentaram $\alpha \geq 0,05$, indicando que a variação e a interação entre os fatores não foram significativas para a variável resposta teor de ésteres. Para o efeito de curvatura, tem-se que o valor de P teve o mesmo desempenho dos demais, o que aponta que não houve curvatura para a região experimental em estudo. O teste F confirma este resultado, visto que F calculado (F_{cal}) para o mesmo fator é bem menor do que F tabelado (F_{tab}).

O coeficiente de determinação mostra que o modelo justifica apenas 71,10 % dos dados. O valor de R² indicou que o modelo não se ajustaria de maneira suficiente aos resultados obtidos. O coeficiente de correlação (R = 0,84) revelou uma correlação moderada entre os dados.

Na análise dos resultados, um modelo de primeira ordem foi utilizado para descrever o comportamento dos dados experimentais, de modo que são apresentados o modelo codificado que correlaciona a porcentagem de éster metílicos (E%) e as variáveis independentes. A Equação 10 mostra os fatores e interações que influenciam a variável resposta.

$$E(\%) = 33,5 + 6,93 T(h) + 1,32 \text{ Óleo: Álcool} - 0,22 \text{ Tempo}(h) * O:A + 0,75 CtPt \quad (10)$$

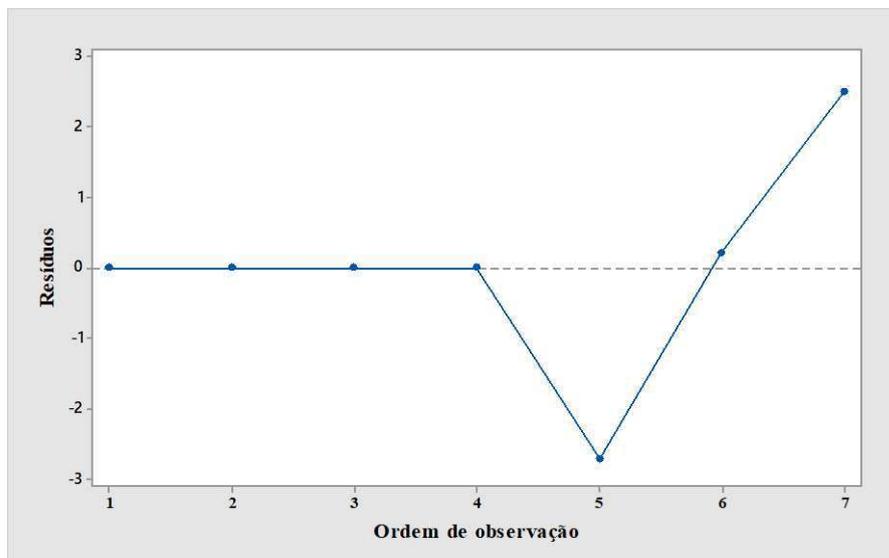
Entre os fatores e interações explicitadas na Equação 10, os fatores tempo de reação (A) e razão óleo:álcool (B) apresentaram sinais contrários em relação a interação AxB, e em consequência disto, efeitos opostos. Os coeficientes fatoriais simples indicam a influência de um fator em específico, na mesma proporção em que, coeficiente fatoriais duplos indicam a interação entre dois fatores e efeitos quadráticos. O sinal positivo significa um efeito sinérgico, e o sinal negativo, significa um efeito antagônico (CARDOSO, 2022a). A interação AxB possui efeito antagônico, demonstrando que há maior correlação do que as variáveis de forma individual.

A Tabela 15 expressa os valores experimentais e preditos pelo modelo e os gráficos de resíduos e da distribuição normal são ilustrados nas Figuras 23 e 24.

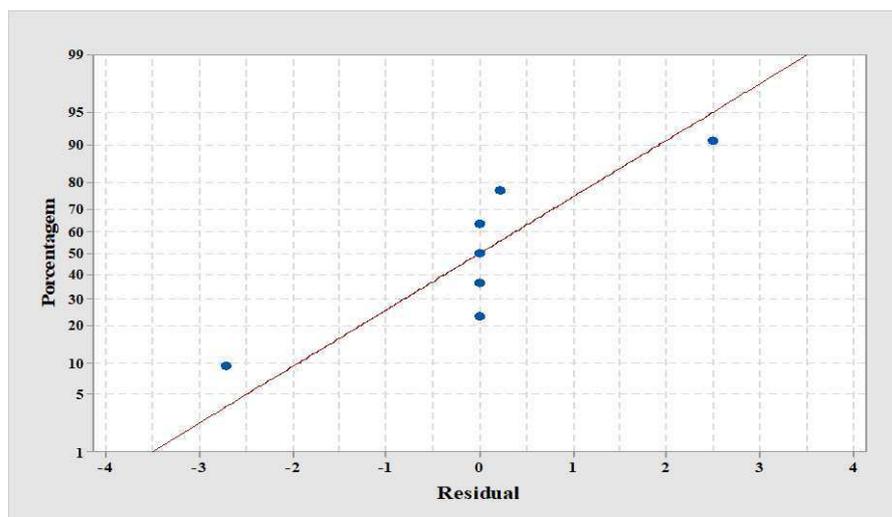
Tabela 15 – Valores experimentais, preditos pelo modelo e residual.

Ensaio	Teor de éster metílicos		
	Experimental	Predito	Residual
1	67,52	67,49	0,03
2	72,57	72,55	0,02
3	74,15	74,09	0,06
4	74,80	74,75	0,05
5	70,30	72,22	-1,92
6	73,23	72,22	1,01
7	75,51	72,22	3,29

Fonte: o autor (2023).

Figura 23 – Gráfico de resíduos em função da ordem experimental.

Fonte: o autor (2023).

Figura 24 – Distribuição normal.

Fonte: o autor (2023).

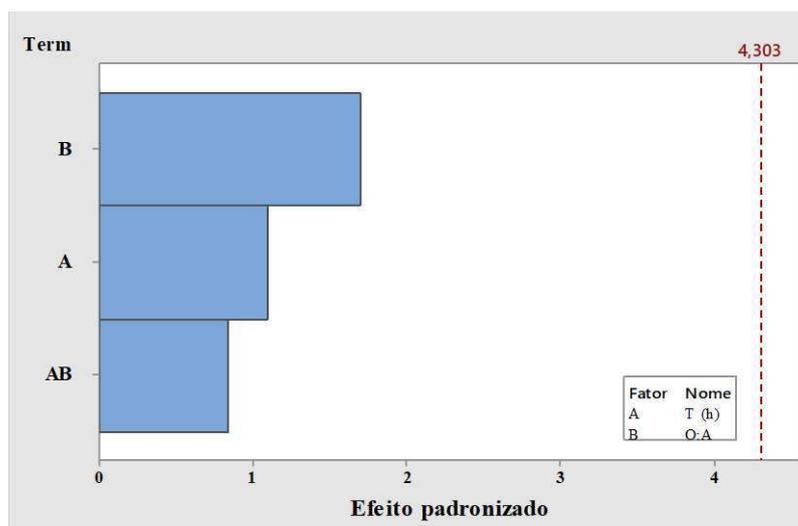
De acordo com os valores residuais especificados na Tabela 15, verifica-se que os valores preditos ficaram bem próximos do rendimento de ésteres metílicos obtidos. Isso em função do erro e do desvio padrão, e não por motivo da influência das variáveis ou previsibilidade do modelo. Observou-se um rendimento quase que constante para o conjunto de experimentos, sem importar a condição utilizada.

Na Figura 23, percebe-se que não há desvios significativos entre os Ensaios de 1 a 4, mostrando uma certa linearidade e pouca dispersão dos resíduos. No Ensaio 5, há um desvio no sentido negativo em menor proporção, e para os Ensaios 6 e 7, de forma semelhante, há um

desvio no sentido positivo. Com relação ao gráfico da distribuição normal disposto na Figura 24, interpreta-se que não há uma distribuição normal dos resíduos, em virtude da não proximidade dos pontos em relação a reta.

A Figura 25 mostra o gráfico de Pareto dos efeitos padronizados com nível de significância de $\alpha = 0,05$.

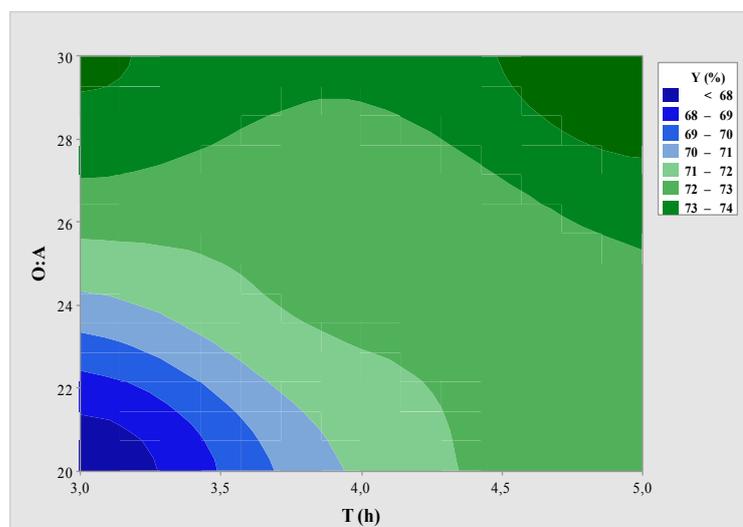
Figura 25 – Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados.



A análise do Gráfico de Pareto mostrou que os parâmetros reacionais razão óleo:álcool e tempo de reação não foram estatisticamente significativas para a reação ao nível de confiança de 95 %. Porém, verificou-se a partir da Figura 25 que as duas variáveis apresentaram efeito de sinal positivo em relação ao rendimento de éster, isto demonstra que ao se aumentar a quantidade de álcool no meio reacional e o tempo de reação, ocorre o aumento de éster de mélico.

As curvas de contorno das variáveis independentes em relação ao rendimento de biodiesel são exibidas na Figura 26.

Figura 26 – Gráfico de contorno para as variáveis independentes.



Fonte: o autor (2023).

Com base nas curvas de contorno da Figura 26, entende-se que os maiores valores de rendimento de biodiesel estão associados a maiores tempos de reação e de razão óleo:álcool, localizados nas extremidades esquerda e direita, na parte superior do gráfico, ratificando as informações extraídas a partir do gráfico de Pareto (Figura 25). Por outro lado, o aumento dessas variáveis também denotou uma estabilidade nos valores de rendimento de ésteres metílicos. Ao prolongar os tempos de reação, verificou-se uma variação de cerca de 3 % no rendimento dos ésteres metílicos. Essa variação é explicada pela restrição imposta pelo equilíbrio da reação, indicando que um aumento no tempo de reação, pouco proporciona um aumento no rendimento percentual. Efeito semelhante pôde ser observado para a razão óleo:álcool, o rendimento de éster não apresentou um aumento significativo em resposta ao aumento da concentração de álcool no sistema reacional. O excesso do álcool deslocou o equilíbrio de reação em sentido dos reagentes.

5.4 Comparação com a literatura

O estudo observou que as condições reacionais do planejamento experimental adotado resultaram em um rendimento máximo de ésteres metílicos no ponto central, sugerindo a relevância das condições de reação para o desempenho catalítico. O rendimento de biodiesel variou entre 67,52 e 75,51 %. Hossain *et al.*, (2018) sintetizaram biodiesel a partir de Sulfatado-Zr/SBA-15 e de óleo residual. O catalisador alcançou um rendimento de 95 % ao empregar a razão óleo:álcool de 1:40, a uma temperatura de 140 °C durante 10 minutos. Mahmoud, El-Molla e Ibrahim (2020) investigaram o desempenho catalítico de catalisadores mesoporosos

ZrO₂/SiO₂ na esterificação do ácido esteárico com etanol. Observou-se um aumento significativo na conversão à medida que a temperatura de reação foi elevada, alcançando um pico de 76,9 % a 125 °C em 3 h de reação. Os catalisadores ZrMo-AAS, desenvolvidos por Xie *et al.*, (2023), alcançaram uma conversão de óleo de 92,3 %, incluindo a completa conversão de ácidos graxos livres (AGL). Esse desempenho foi obtido em condições otimizadas de 130 °C durante 12 horas, utilizando uma razão molar óleo:metanol de 30.

6 Conclusão

- A partir dos difratogramas e dos parâmetros cristalográficos obtidos, observou-se que o catalisador MM apresentou características semelhantes à MCM-41, mesmo após a inserção de molibdênio na estrutura;
- O processo de impregnação do ZrO_2 e de sulfatação do catalisador MM favoreceram a fase monoclinica da zircônia, e também não comprometeram a estrutura, apesar dos parâmetros cristalográficos terem sido modificados;
- A análise de absorção no infravermelho revelou as vibrações características do molibdênio em fase ortorrômbica, da zircônia e do grupo sulfato. Observou-se uma redução significativa na área de superfície específica (S_{BET}) e no volume de poros (V_{total}) com a difusão do óxido de zircônia e dos grupos sulfatos na estrutura mesoporosa;
- A análise DTP evidenciou a intensidade da acidez no catalisador ZSMM, resultante da combinação dos sítios ácidos de Lewis e Brønsted.
- A viscosidade cinemática e densidade em todos os óleos transesterificados estão de acordo com os limites que as normas EN ISO 3104 e EN ISO 12185 especificam;
- O rendimento máximo obtido foi de 75,51 % para as condições razão óleo:álcool de 1:25, 4 h de reação e 150 °C;
- O modelo e os níveis experimentais adotados não conseguiram identificar significância das variáveis para os limites estabelecidos.

7 Sugestões para trabalhos futuros

A partir dos resultados do planejamento experimental $2^2 + 3$ PtCt, foi possível sugerir rotas para trabalhos futuros.

1. Realizar um novo planejamento experimental que contemple a variável temperatura para o catalisador estudado neste trabalho;
2. Modificar a porcentagem de zircônia sulfatada, afim de fornecer mais força ácida ao catalisador e mais área de superfície;
3. Estudar a lixiviação do grupo $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ao meio reacional;
4. Reutilizar o catalisador desenvolvido;
5. Realizar a cinética de reação.

Referências

ABIOVE – Associação Brasileira das indústrias de óleos Vegetais. Estatísticas. Disponível em <https://biodiesel.abiove.org.br/usinas-e-estatisticas/>. Acesso em 12 de março de 2023.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP nº 45**. Brasília: ANP, 2014.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Nota Técnica Conjunta Nº 10/2021/ANP**. Brasília: ANP, 2021.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim de Biocombustíveis e Qualidade de Produtos**. Brasília: ANP, 2022.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível**. Brasília: ANP, 2022a.

ALAEI, S. *et al.* Conventional vs. hybrid methods for dispersion of MgO over magnetic Mg-Fe mixed oxides nanocatalyst in biofuel production from vegetable oil. **Renewable Energy**, v. 154, p. 1188–1203, 1 jul. 2020.

ALVES, B, T, S. **Síntese Direta do Catalisador CeO₂-SBA-15 Dopado com MoO₃ para Aplicação na Reação de Transesterificação do óleo de soja**. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2018.

ALVISO, D. *et al.* Flash point, kinematic viscosity and refractive index: variations and correlations of biodiesel–diesel blends. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, v. 42, n. 6, p. 347, 1 jun. 2020.

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, 1 jul. 2018.

AMESHO, K. T. T. *et al.* Kinetics studies of sustainable biodiesel synthesis from *Jatropha curcas* oil by exploiting bio-waste derived CaO-based heterogeneous catalyst via microwave heating system as a green chemistry technique. **Fuel**, v. 323, p. 123876, 1 set. 2022.

ANAND, C. *et al.* Direct synthesis and characterization of highly ordered cobalt substituted KIT-5 with 3D nanocages for cyclohexene epoxidation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 167, p. 146–154, 1 fev. 2013.

ARRAIS GONÇALVES, M. *et al.* Statistical optimization of biodiesel production from waste cooking oil using magnetic acid heterogeneous catalyst MoO₃/SrFe₂O₄. **Fuel**, v. 304, p. 121463, 15 nov. 2021.

ATADASHI, I. M. *et al.* Production of biodiesel using high free fatty acid feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 3275–3285, 1 jun. 2012.

ATEŞ, A.; HATIPOĞLU, H. Synthesis and characterization of molybdenum trioxide with an orthorhombic crystal structure for supercritical water gasification application. **Journal of Molecular Structure**, v. 1275, p. 134563, 5 mar. 2023.

AVANI, A. V.; ANILA, E. I. Recent advances of MoO₃ based materials in energy catalysis: Applications in hydrogen evolution and oxygen evolution reactions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 47, p. 20475–20493, 1 jun. 2022.

BALAGA, R. *et al.* The role and performance of isolated zirconia sites on mesoporous silica for aldol condensation of furfural with acetone. **Applied Catalysis A: General**, v. 648, p. 118901, 25 nov. 2022.

BASKAR, G.; AISWARYA, R. Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 496–504, 1 maio 2016.

BASUMATARY, S. *et al.* Utilization of renewable and sustainable basic heterogeneous catalyst from *Heteropanax fragrans* (Kessuru) for effective synthesis of biodiesel from *Jatropha curcas* oil. **Fuel**, v. 286, p. 119357, 15 fev. 2021.

BONYAD-SHEKALGOURABI, S. M.; SHARIATINIA, Z. Designing photoelectrode architecture modified with mesoporous MCM-41/CeO₂ composites as specific scattering layers for dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 443, p. 114904, 1 set. 2023.

BOORAMURTHY, V. K. *et al.* Nano-sulfated zirconia catalyzed biodiesel production from tannery waste sheep fat. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 17, p. 20598–20605, 1 jun. 2020.

CARDOSO, R. K. P. *et al.* Evaluation of the effect of Si/Mo and oil/alcohol ratios in the production of biodiesel from soybean oil. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 15, n. 9, p. 104074, 1 set. 2022.

CARDOSO, P. **Avaliação do efeito das razões Si/Mo e óleo/álcool na produção de biodiesel a partir do óleo de soja**. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2022a.

CHEN, C. *et al.* Transesterification of rice bran oil to biodiesel using mesoporous NaBeta zeolite-supported molybdenum catalyst: Experimental and kinetic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 382, p. 122839, 15 fev. 2020.

CHOLAPANDIAN, K.; GURUNATHAN, B.; RAJENDRAN, N. Investigation of CaO nanocatalyst synthesized from *Acalypha indica* leaves and its application in biodiesel production using waste cooking oil. **Fuel**, v. 312, p. 122958, 15 mar. 2022.

CIESLA, U.; SCHÜTH, F. Ordered mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 27, n. 2–3, p. 131–149, 1 fev. 1999.

COLMENARES-ZERPA, J. *et al.* High zirconium loads in Zr-SBA-15 mesoporous materials prepared by direct-synthesis and pH-adjusting approaches. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 312, p. 123296, 1 ago. 2022.

CONSOLI, D. F. *et al.* Influence of Framework Heteroatoms on Olefin Metathesis Activity Using MoO₃-MFI Catalysts. **Organic Process Research and Development**, v. 22, n. 12, p. 1683–1686, 21 dez. 2018.

CORMA, A. *et al.* Influence of preparation conditions on the structure and catalytic properties of SO₄²⁻/ZrO₂ superacid catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 116, n. 1–2, p. 151–163, 1 set. 1994.

COSTA, M. W.; OLIVEIRA, A. A. M. Social life cycle assessment of feedstocks for biodiesel production in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 159, p. 112166, 1 maio 2022.

CRUZ, F. T. **Efeito das condições de preparação da [CTA+]-SiMCM-41 na atividade da transesterificação**. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

CUESTA ZAPATA, P. M. *et al.* Synthesis of Cu/SiO₂(MCM-41) mesostructured catalysts. Effect of the preparation method on the textural properties and chemical structure. **Materials Chemistry and Physics**, v. 287, p. 126232, 1 ago. 2022.

DEGHANI, S.; HAGHIGHI, M. Sono-enhanced dispersion of CaO over Zr-Doped MCM-41 bifunctional nanocatalyst with various Si/Zr ratios for conversion of waste cooking oil to biodiesel. **Renewable Energy**, v. 153, p. 801–812, 1 jun. 2020.

DHAL, J. P.; DASH, T.; HOTA, G. Iron oxide impregnated mesoporous MCM-41: synthesis, characterization and adsorption studies. **Journal of Porous Materials**, v. 27, n. 1, p. 205–216, 9 fev. 2020.

DHARMALINGAM, B. *et al.* A review on different additives and advanced injection strategy on diesel engine characteristics fuelled with first, second and third generation biodiesel. **Materials Today: Proceedings**, 8 ago. 2022.

DIONIZIO, D. G. B. *et al.* Enhancement of hydrodeoxygenation catalytic performance through the addition of copper to molybdenum oxide-based catalysts. **Molecular Catalysis**, v. 536, p. 112882, 1 fev. 2023.

EL-DEEB, Z. M. *et al.* Gasoline and diesel-like fuel production via hydrocracking of hydrotreated tire pyrolytic oil over Ni-W/MCM-41 derived from blast furnace slag. **Journal of the Energy Institute**, v. 103, p. 84–93, 1 ago. 2022.

EL-GENDY, D. M.; ALLAM, N. K.; EL SAWY, E. N. Novel high energy density electrodes based on functionalized/exfoliated molybdenum oxide nanoflakes for high-performance supercapacitors. **Materials Today Chemistry**, v. 29, p. 101414, 1 abr. 2023.

EPE – EMPRESA DE PESQUISA ENÉRGICA. **Nota Técnica EPE/DPG/SDB/2022/02 - Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis**. Brasília: EPE, 2022.

ERCHAMO, Y. S. *et al.* Improved biodiesel production from waste cooking oil with mixed methanol–ethanol using enhanced eggshell-derived CaO nano-catalyst. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, 1 dez. 2021.

ESMAEILI, H. A critical review on the economic aspects and life cycle assessment of biodiesel production using heterogeneous nanocatalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 230, p. 107224, 1 jun. 2022.

FARRAG, M. Electrostatic adsorption of ultra-small silver nanoclusters on titanium dioxide modified mesoporous MCM-41 as a high-performance photocatalyst for wastewater treatment. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 422, p. 113551, 1 jan. 2022.

FATIMAH, I. *et al.* ZrO₂-based catalysts for biodiesel production: A review. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 143, p. 109808, 1 set. 2022.

FIGUEIREDO, J. S. B. *et al.* Preparation, characterization and evaluation of x-MoO₃/Al-SBA-15 catalysts for biodiesel production. **Materials for Renewable and Sustainable Energy**, v. 11, n. 1, p. 17–31, 1 abr. 2022.

FOROUTAN, R. *et al.* Transesterification of waste edible oils to biodiesel using calcium oxide@magnesium oxide nanocatalyst. **Waste Management**, v. 105, p. 373–383, 15 mar. 2020.

GARDY, J. *et al.* Biodiesel production from used cooking oil using a novel surface functionalised TiO₂ nano-catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 207, p. 297–310, 15 jun. 2017.

GARDY, J. *et al.* A magnetically separable SO₄/Fe-Al-TiO₂ solid acid catalyst for biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 234, p. 268–278, 15 out. 2018.

GOH, B. H. H. *et al.* Progress in utilisation of waste cooking oil for sustainable biodiesel and biojet fuel production. **Energy Conversion and Management**, v. 223, p. 113296, 1 nov. 2020.

GOPINATH, S. *et al.* Efficient mesoporous SO₄²⁻/Zr-KIT-6 solid acid catalyst for green diesel production from esterification of oleic acid. **Fuel**, v. 203, p. 488–500, 1 set. 2017.

GOPINATH, S. *et al.* Cs-tungstosilicic acid/Zr-KIT-6 for esterification of oleic acid and transesterification of non-edible oils for green diesel production. **Fuel**, v. 234, p. 824–835, 15 dez. 2018.

GUAZZATO, M. *et al.* Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II. Zirconia-based dental ceramics. **Dental Materials**, v. 20, n. 5, p. 449–456, 1 jun. 2004.

GÜNAY, M. E.; TÜRKER, L.; TAPAN, N. A. Significant parameters and technological advancements in biodiesel production systems. **Fuel**, v. 250, p. 27–41, 15 ago. 2019.

- HAMZA, M. *et al.* A review on the waste biomass derived catalysts for biodiesel production. **Environmental Technology & Innovation**, v. 21, p. 101200, 1 fev. 2021.
- HE, X. *et al.* Improved utilization of CuO for efficient adsorption of iodine in gas and solution by mesoporous CuO-SBA-15 via solvothermal reduction method. **Chemical Engineering Journal**, v. 462, p. 142175, 15 abr. 2023.
- HOFFMANN, F. *et al.* Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 20, p. 3216–3251, 12 maio 2006.
- HOSSAIN, M. *et al.* Biodiesel from Hydrolyzed Waste Cooking Oil Using a S-ZrO₂/SBA-15 Super Acid Catalyst under Sub-Critical Conditions. **Energies**, v. 11, n. 2, p. 299, 29 jan. 2018.
- HU, C. *et al.* Aptamer-based carbohydrate antigen 125 sensor with molybdenum disulfide functional hybrid materials. **Analytical Biochemistry**, p. 115213, 22 jun. 2023.
- HUANG, P.; LIU, M.; CHANG, Q. L. MoO₃/Al-SBA-15 modified catalyst and its application in coal tar hydrocracking. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 48, n. 9, p. 1079–1086, 1 set. 2020.
- HUSSAIN, M. K.; KHALID, N. R. Surfactant-assisted synthesis of MoO₃ nanorods and its application in photocatalytic degradation of different dyes in aqueous environment. **Journal of Molecular Liquids**, v. 346, p. 117871, 15 jan. 2022.
- JAMIL, U. *et al.* Copper and calcium-based metal organic framework (MOF) catalyst for biodiesel production from waste cooking oil: A process optimization study. **Energy Conversion and Management**, v. 215, p. 112934, 1 jul. 2020.
- KHAN, S. G. *et al.* Mussel shell based CaO nano-catalyst doped with praseodymium to enhance biodiesel production from castor oil. **Fuel**, v. 330, p. 125480, 15 dez. 2022.
- LEOFANTI, G. *et al.* Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1–3, p. 207–219, 28 maio 1998.
- LI, D. *et al.* Transesterification of Litsea cubeba kernel oil to biodiesel over zinc supported on zirconia heterogeneous catalysts. **Renewable Energy**, v. 177, p. 13–22, 1 nov. 2021.
- LI, H. *et al.* Efficient esterification over hierarchical Zr-Beta zeolite synthesized via liquid-state ion-exchange strategy. **Fuel**, v. 342, p. 127786, 15 jun. 2023.
- LIU, Q. *et al.* Synthesis, characterization, and catalytic performances of potassium-modified molybdenum-incorporated KIT-6 mesoporous silica catalysts for the selective oxidation of propane to acrolein. **Journal of Catalysis**, v. 344, p. 38–52, 1 dez. 2016.
- LIZAMA, L. Y.; KLIMOVA, T. E. SBA-15 modified with Al, Ti, or Zr as supports for highly active NiW catalysts for HDS. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 24, p. 6617–6628, 1 dez. 2009.

MAHDI, H. I. *et al.* A comprehensive review on nanocatalysts and nanobiocatalysts for biodiesel production in Indonesia, Malaysia, Brazil and USA. **Chemosphere**, v. 319, p. 138003, 1 abr. 2023.

MAHMOUD, H. R.; EL-MOLLA, S. A.; IBRAHIM, M. M. Biodiesel production via stearic acid esterification over mesoporous ZrO₂/SiO₂ catalysts synthesized by surfactant-assisted sol-gel auto-combustion route. **Renewable Energy**, v. 160, p. 42–51, 1 nov. 2020.

MAHMUDUL, H. M. *et al.* Production, characterization and performance of biodiesel as an alternative fuel in diesel engines – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p. 497–509, 1 maio 2017.

MANAL, A. K.; SRIVASTAVA, R. Zr-KIT-6 catalyzed renewable synthesis of N-aryl pyrroles for producing bioactive synthetic compounds. **Applied Catalysis A: General**, v. 650, p. 119018, 25 jan. 2023.

MANSIR, N. *et al.* Investigation of heterogeneous solid acid catalyst performance on low grade feedstocks for biodiesel production: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 141, p. 171–182, 1 jun. 2017.

MANSIR, N. *et al.* Efficient waste Gallus domesticus shell derived calcium-based catalyst for biodiesel production. **Fuel**, v. 211, p. 67–75, 1 jan. 2018.

MARINKOVIĆ, M. *et al.* The effect of process parameters and catalyst support preparation methods on the catalytic efficiency in transesterification of sunflower oil over heterogeneous KI/Al₂O₃-based catalysts for biodiesel production. **Fuel**, v. 315, p. 123246, 1 maio 2022.

MASERA, K.; HOSSAIN, A. K. Advancement of biodiesel fuel quality and NO_x emission control techniques. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 178, p. 113235, 1 maio 2023.

MATHEW, G. M. *et al.* Recent advances in biodiesel production: Challenges and solutions. **Science of The Total Environment**, v. 794, p. 148751, 10 nov. 2021.

MME – MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Plano Decenal de Expansão de Energia 2031**. Brasília: MME, 2022.

MIRANDA M, C. D. *et al.* Superficial effects and catalytic activity of ZrO₂-SO₄ as a function of the crystal structure. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 398, p. 325–335, 1 mar. 2015.

MISHRA, S.; BUKKARAPU, K. R.; KRISHNASAMY, A. A composition based approach to predict density, viscosity and surface tension of biodiesel fuels. **Fuel**, v. 285, p. 119056, 1 fev. 2021.

MOHEBBI, S.; ROSTAMIZADEH, M.; KAHFOROUSHAN, D. Effect of molybdenum promoter on performance of high silica MoO₃/B-ZSM-5 nanocatalyst in biodiesel production. **Fuel**, v. 266, p. 117063, 15 abr. 2020.

MOLINA-CONDE, L. H. *et al.* Mesoporous Ni/Al-MCM-41 catalysts for highly active and selective hydrodeoxygenation of anisole to cyclohexane. **Applied Catalysis A: General**, p. 119313, 27 jun. 2023.

MUKHTAR, A. *et al.* Current status and challenges in the heterogeneous catalysis for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 157, p. 112012, 1 abr. 2022.

MUNIR, M. *et al.* Biodiesel production from novel non-edible caper (*Capparis spinosa* L.) seeds oil employing Cu–Ni doped ZrO₂ catalyst. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 138, p. 110558, 1 mar. 2021.

MUNYENTWALI, A.; LI, H.; YANG, Q. Review of advances in bifunctional solid acid/base catalysts for sustainable biodiesel production. **Applied Catalysis A: General**, v. 633, p. 118525, 5 mar. 2022.

MUSA, I. A. The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 25, n. 1, p. 21–31, 1 mar. 2016.

NATH, B. *et al.* Highly efficient renewable heterogeneous base catalyst derived from waste *Sesamum indicum* plant for synthesis of biodiesel. **Renewable Energy**, v. 151, p. 295–310, 1 maio 2020.

NISAR, J. *et al.* Enhanced biodiesel production from *Jatropha* oil using calcined waste animal bones as catalyst. **Renewable Energy**, v. 101, p. 111–119, 1 fev. 2017.

OYEKUNLE, D. T. *et al.* Heterogeneous catalytic transesterification for biodiesel production: Feedstock properties, catalysts and process parameters. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 177, p. 844–867, 1 set. 2023.

PATTANAİK, B. P.; MISRA, R. D. Effect of reaction pathway and operating parameters on the deoxygenation of vegetable oils to produce diesel range hydrocarbon fuels: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 73, p. 545–557, 1 jun. 2017.

PEREIRA, C. E. **Incorporação da zircônia sulfatada a peneira molecular MCM-41 para ser utilizada na reação de transesterificação**. Tese (Programa de Pós-graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2017.

PINTO, B. F. *et al.* Effect of calcination temperature on the application of molybdenum trioxide acid catalyst: Screening of substrates for biodiesel production. **Fuel**, v. 239, p. 290–296, 1 mar. 2019.

PIROUZMAND, M.; ANAKHATOON, M. M.; GHASEMI, Z. One-step biodiesel production from waste cooking oils over metal incorporated MCM-41; positive effect of template. **Fuel**, v. 216, p. 296–300, 15 mar. 2018.

RAIA, R. Z. *et al.* Biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil by simultaneous esterification and transesterification using sulphated zirconia. **Catalysis Today**, v. 289, p. 105–114, 1 jul. 2017.

RAMÍREZ-VERDUZCO, L. F.; RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, J. E.; JARAMILLO-JACOB, A. D. R. Predicting cetane number, kinematic viscosity, density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl ester composition. **Fuel**, v. 91, n. 1, p. 102–111, 1 jan. 2012.

RATTANAPHRA, D. *et al.* Catalytic behavior of La₂O₃-promoted SO₄²⁻/ZrO₂ in the simultaneous esterification and transesterification of palm oil. **Energy Reports**, v. 7, p. 5374–5385, 1 nov. 2021.

ROCHA-MENESES, L. *et al.* Recent advances on biodiesel production from waste cooking oil (WCO): A review of reactors, catalysts, and optimization techniques impacting the production. **Fuel**, v. 348, p. 128514, 15 set. 2023.

BECK, J. *et al.* A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 27, p. 10834–10843, 1 dez. 1992.

SAHAR, J. *et al.* Highly efficient heteropoly acid decorated SnO₂@Co-ZIF nanocatalyst for sustainable biodiesel production from Nannorrhops ritchiana seeds oil. **Renewable Energy**, v. 198, p. 306–318, 1 out. 2022.

SAKTI LA ORE, M. *et al.* The synthesis of SO₄/ZrO₂ and Zr/CaO catalysts via hydrothermal treatment and their application for conversion of low-grade coconut oil into biodiesel. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104205, 1 out. 2020.

SAMANTARAY, S. *et al.* Solution combustion synthesis and physicochemical characterization of ZrO₂–MoO₃ nanocomposite oxides prepared using different fuels. **Ceramics International**, v. 37, n. 8, p. 3101–3108, 1 dez. 2011.

SHAHID, E. M.; JAMAL, Y. Production of biodiesel: A technical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p. 4732–4745, 1 dez. 2011.

SHARMA, A. *et al.* Effective utilization of tobacco (*Nicotiana Tabaccum*) for biodiesel production and its application on diesel engine using response surface methodology approach. **Fuel**, v. 273, p. 117793, 1 ago. 2020.

SHI, G. L. *et al.* Synthesis of tetragonal sulfated zirconia via a novel route for biodiesel production. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 45, n. 3, p. 311–316, 1 mar. 2017.

SILVA, A. L. *et al.* Optimization of biodiesel production via transesterification of soybean oil using α-MoO₃ catalyst obtained by the combustion method. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 15, n. 8, p. 104012, 1 ago. 2022.

SILVA JUNIOR, M. G. **Avaliação da incorporação de La₂O₃ na zeólita NH₄-MCM-22 na produção de biodiesel.** Dissertação (Programa de Pós-graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2019.

- SINGH, S. *et al.* Synthesis of CoO–NiO promoted sulfated ZrO₂ super-acid oleophilic catalyst via co-precipitation impregnation route for biodiesel production. **Renewable Energy**, v. 158, p. 656–667, 1 out. 2020.
- SMOLIKOV, M. D. *et al.* Effect of hydrogen reduction and palladium promotion of tungstate-modified zirconia on isomerization of heptane. **Molecular Catalysis**, v. 529, p. 112527, 1 ago. 2022.
- SUHAIL, F. *et al.* Enhanced CO₂ separation performance of polysulfone membranes via incorporation of pyrazole modified MCM-41 mesoporous silica as a nano-filler. **Fuel**, v. 350, p. 128840, 15 out. 2023.
- TAKASE, M. *et al.* Optimisation of the reaction conditions for biodiesel from *Parkia biglobosa* oil via transesterification with heterogeneous clay base catalyst. **Fuel Communications**, v. 15, p. 100089, 1 jun. 2023.
- TANG, F. *et al.* Synthesis of molybdenum trioxide/graphite carbon nitride heterojunction modified by biomass carbon dots and its application in photocatalytic degradation of methylene blue. **Diamond and Related Materials**, v. 137, p. 110078, 1 ago. 2023.
- TANGCHUPONG, N. *et al.* Effect of calcination temperature on characteristics of sulfated zirconia and its application as catalyst for isosynthesis. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 1, p. 121–126, 1 jan. 2010.
- TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, dez. 2001.
- THANGASAMY, P.; SHANMUGAPRIYA, V.; SATHISH, M. One-dimensional growth of hexagonal rods of metastable h-MoO₃ using one-pot, rapid and environmentally benign supercritical fluid processing. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 99, p. 189–193, 1 maio 2018.
- THUNYARATCHATANON, C. *et al.* Synthesis and characterization of Zr incorporation into highly ordered mesostructured SBA-15 material and its performance for CO₂ adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 253, p. 18–28, 15 nov. 2017.
- TOPARE, N. S. *et al.* A review on application of nano-catalysts for production of biodiesel using different feedstocks. **Materials Today: Proceedings**, v. 72, p. 324–335, 1 jan. 2023.
- VARDAST, N.; HAGHIGHI, M.; DEGHANI, S. Sono-dispersion of calcium over Al-MCM-41 used as a nanocatalyst for biodiesel production from sunflower oil: Influence of ultrasound irradiation and calcium content on catalytic properties and performance. **Renewable Energy**, v. 132, p. 979–988, 1 mar. 2019.
- WANG, H. G. *et al.* Mild synthesis of biofuel over a microcrystalline S₂O₈²⁻/ZrO₂ catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 145, p. 9–13, 1 maio 2016.

WANG, S. *et al.* Alkylation for removing trace olefins from reforming aromatics over novel $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ catalysts derived from the ZrO_2 -coated $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ strategy. **Separation and Purification Technology**, v. 308, p. 122731, 1 mar. 2023.

WANG, Y. *et al.* Calcium-Loaded Municipal Sludge-Biochar as an Efficient and Stable Catalyst for Biodiesel Production from Vegetable Oil. **ACS Omega**, v. 5, n. 28, p. 17471–17478, 6 jul. 2020.

WIJAYA, K. *et al.* Nickel-modified sulfated zirconia catalyst: Synthesis and application for transforming waste cooking oil into biogasoline via a hydrocracking process. **Fuel**, v. 322, p. 124152, 15 ago. 2022.

WU, X. *et al.* Doping molybdenum oxides with different non-metal atoms to promote bioelectrocatalysis in microbial fuel cells. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 645, p. 371–379, 1 set. 2023.

XIE, W. *et al.* Improved Biodiesel Production from Soybean Oil Using Molybdenum-Zirconium Doped Aluminosilicates as Heterogeneous Catalysts. **BioEnergy Research**, 29 ago. 2023.

YUSUFF, A. S. *et al.* Synthesis and characterization of coal fly ash supported zinc oxide catalyst for biodiesel production using used cooking oil as feed. **Renewable Energy**, v. 170, p. 302–314, 1 jun. 2021.

ZHANG, G.; XIE, W. ZrMo oxides supported catalyst with hierarchical porous structure for cleaner and sustainable production of biodiesel using acidic oils as feedstocks. **Journal of Cleaner Production**, v. 384, p. 135594, 15 jan. 2023.

ZHANG, Q. *et al.* Bimetallic $\text{Zr}_x\text{-Al}_y\text{-KIT-6}$ modified with sulfate as acidic catalyst for biodiesel production from low-grade acidic oils. **Renewable Energy**, v. 217, p. 119144, 1 nov. 2023.

ZHANG, W. *et al.* Efficient and economic transesterification of waste cooking soybean oil to biodiesel catalyzed by outer surface of ZSM-22 supported different Mo catalyst. **Biomass and Bioenergy**, v. 167, p. 106646, 1 dez. 2022.

ZHANG, W. *et al.* Biodiesel production by transesterification of waste cooking oil in the presence of graphitic carbon nitride supported molybdenum catalyst. **Fuel**, v. 332, p. 126309, 15 jan. 2023.

ZHAO, X. Y. *et al.* Conversion of lignite-derived volatiles into aromatics over $\text{Zn}@\text{MCM-41}$ and ZSM-5 tandem catalysts with a high stability. **Fuel**, v. 339, p. 127430, 1 maio 2023.