



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

**TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE MILHO PARA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL USANDO $x\text{-MoO}_3/\text{MCM-41}$**

Aluna: Jéssica Caroline Freitas Cavalcante
Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Bianca Viana de Sousa Barbosa

**CAMPINA GRANDE – PB
2023**

JÉSSICA CAROLINE FREITAS CAVALCANTE

**TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE MILHO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL
USANDO $x\text{-MoO}_3/\text{MCM-41}$**

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

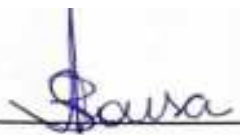
Orientadora: Prof.^a Dr.^a Bianca Viana de Sousa Barbosa

**Campina Grande - PB
2023**

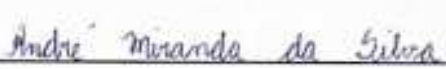
Jéssica Caroline Freitas Cavalcante

**TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE MILHO PARA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL USANDO x _MoO₃/MCM-41**


Dissertação de mestrado apresentada em 31 de Agosto de 2023 ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito à obtenção do título de Mestra em Engenharia Química. Avaliada pela banca examinadora constituída dos seguintes professores/pesquisadores:



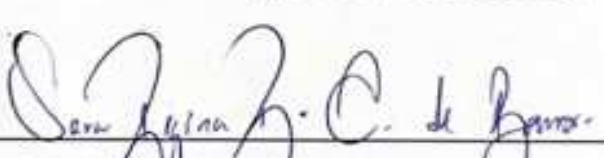
Prof.ª Dr.ª Bianca Viana de Sousa Barbosa
Orientadora
(UFCG/CCT/UAEQ)



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



Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves
Examinador Interno
(UFCG/CCT/UAEQ)



Prof.ª Dr.ª Sara Regina Ribeiro Carneiro de Barros
Examinadora Externa
(UEPB/CCT/DQ)

Campina Grande – PB

2023

C376t

Cavalcante, Jéssica Caroline Freitas.

Transesterificação do óleo de milho para produção de biodiesel usando γ - MoO_3 /MCM-41 / Jéssica Caroline Freitas Cavalcante – Campina Grande, 2024.

97 f. : il.

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

"Orientação: Profa. Dra. Bianca Viana de Sousa Barbosa."

Referências.

1. Biodiesel. 2. Molibdênio. 3. Transesterificação. 4. MCM-41. 5. Adsorção. 6. Catalisadores. I. Barbosa, Bianca Viana de Sousa. II. Título.

CDU 662.756.3(043)

DEDICO IN MEMORIAN:

A minha estrela que sabe sorrir, a minha mãe Arlinda Freitas Cavalcante, que me ensinou sobre a vida e sobre o amor, que Deus me guie para que eu seja pelo menos metade da mulher sábia que ela foi. Não existimos longe uma da outra, o infinito é muito pouco diante do nosso amor, este é resultado dos seus esforços na construção de um ser humano. Com muita gratidão, *te reencontro na eternidade!*

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo dom da vida, pela capacidade concedida, pela perseverança de viver. “Nossos sonhos a gente é quem constrói...” com Ele vou vencendo os limites, escalando as fortalezas, conquistando o impossível pela fé.

Ao meu pai, aquele que nunca mediu esforços, que se alegra comigo e que sempre foi o meu maior incentivador. O homem que quando me abraça, faz renascer como uma fênix. Tudo por vocês, tudo para vocês.

Ao meu companheiro, que caminhou junto comigo desde o primeiro dia dessa jornada, que se encaixou num mundo totalmente diferente do seu pra me ajudar a superar meus medos, minhas crises e minhas angústias. Que olhou no fundo dos meus olhos e me fez ser confiante da minha capacidade.

À professora Dr^a. Bianca Viana por ter acreditado no meu potencial e assumido me orientar, apoiar, ensinar e incentivar.

Ao professor Dr. Jailson pelas conversas cheias de ensinamentos.

Aos amigos especiais André Miranda, Vitória Andrade, Paula Mikaelly e Lucas Carneiro que entenderam minhas limitações, me ajudaram a dar os primeiros passos e colaboraram a todo instante com a vida acadêmica e pessoal.

A banca examinadora constituída por Sara Regina, José Jailson e André Miranda por aceitarem a participar da banca examinadora e colaborarem para excelência do trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pelo incentivo financeiro.

À Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, a Unidade Acadêmica de Engenharia Química - UAEQ e a Coordenação do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química - PPGEQ.

A todos que não citei, perdoem-me as falhas nesse momento. A construção desse trabalho foi de forma coletiva, fruto da colaboração de pessoas que foram suporte e que me agregaram conhecimentos.

“Na vida, não existe nada a temer, mas a ser compreendido.”

Marie Curie

CAVALCANTE, Jéssica Caroline Freitas, **Transesterificação do óleo de milho para produção de biodiesel usando x -MoO₃/MCM-41**. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. Orientadora: Prof.^a Dr.^a Bianca Viana de Sousa Barbosa.

RESUMO

A revolução industrial no século XVIII trouxe um rápido desenvolvimento das técnicas de produção e novas tecnologias. No entanto, o aumento da produção e o consumo de recursos naturais resultaram em impactos negativos, como a poluição atmosférica e o aquecimento global. Nesse contexto, os países estão buscando diversificar suas fontes de energia e reduzir a dependência de combustíveis fósseis, tanto por razões ambientais quanto pela segurança energética. Dentre as fontes de energia renovável, o biodiesel é considerado a melhor opção. A tecnologia mais utilizada para a produção de biodiesel é a reação de transesterificação, que envolve a reação entre os triglicerídeos e o álcool na presença de um catalisador. Entre os catalisadores sólidos heterogêneos, destaca-se o óxido de molibdênio (MoO₃) incorporado na peneira molecular mesoporosa MCM-41. O objetivo do trabalho é avaliar a produção de biodiesel através de transesterificação metálica do óleo de milho utilizando catalisador x -MoO₃/MCM-41, determinando as melhores condições reacionais através do planejamento fatorial 2²+3PtCt. Para isso, inicialmente a peneira molecular MCM-41 foi obtida por um processo hidrotérmico e em seguida, passou por um processo de ativação por calcinação para remoção do direcionador estrutural. Posteriormente, foi incorporado na estrutura da MCM-41 o precursor heptamolibdato de amônio, por saturação de volume de poro, nas porcentagens (em massa) de 10, 15 e 20 %. A obtenção do MoO₃ sob a peneira molecular MCM-41 se deu através do processo de ativação por calcinação. Os termogramas demonstraram a remoção do direcionador estrutural e a decomposição do sal precursor do MoO₃. Nos difratogramas foram identificadas as fases estruturais da MCM-41 e a formação da estrutura do catalisador com MoO₃ incorporado na estrutura. A partir das isotermas de adsorção/dessorção evidenciou perfil do tipo IV, característico de materiais mesoporosos, as propriedades texturais indicaram dispersão de MoO₃ na MCM-41, afetando diâmetro de poros. O TPD mostrou interação amônia-sílica-molibdênio, afetou a acidez em catalisadores. A partir do planejamento fatorial, verificou-se a reação utilizando o catalisador com 10% de MoO₃ e temperatura de 175 °C converteu 86,9% dos triglicerídeos presentes no óleo de milho em ésteres metílicos. Observou-se que a densidade, viscosidade e índice de acidez tenderam a ficar dentro dos parâmetros estabelecidos pela resolução em temperaturas superiores a 150°C. De acordo com o tratamento estatístico nos resultados obtidos confirmou-se que a variável reacional temperatura foi significativa no fator resposta (% de ésteres metílicos), sendo o fator que mais influência na variável resposta.

Palavras chave: *MCM-41, Molibdênio, Transesterificação, Biodiesel.*

CAVALCANTE, Jéssica Caroline Freitas, **Transesterification of corn oil for biodiesel production using x_MoO₃/MCM-41**. Master's dissertation (Master's in Chemical Engineering). Federal University of Campina Grande - UFCG. Advisor: Prof. Dr. Bianca Viana de Sousa Barbosa.

ABSTRACT

The Industrial Revolution in the 18th century brought rapid development of production techniques and new technologies. However, increased production and natural resource consumption led to negative impacts such as air pollution and global warming. In this context, countries are seeking to diversify their energy sources and reduce dependence on fossil fuels for both environmental and energy security reasons. Among renewable energy sources, biodiesel is considered the prime option. The most commonly used technology for biodiesel production is transesterification, involving the reaction between triglycerides and alcohol in the presence of a catalyst. Among heterogeneous solid catalysts, molybdenum oxide (MoO₃) incorporated into the mesoporous molecular sieve MCM-41 stands out. The aim of this work is to evaluate biodiesel production via methylation transesterification of corn oil using catalyst x_MoO₃/MCM-41, determining optimal reaction conditions through a 2²+3PtCt factorial design. Initially, MCM-41 molecular sieve was obtained through a hydrothermal process and subsequently activated by calcination to remove the structural template. Subsequently, the ammonium heptamolybdate precursor was incorporated into the MCM-41 structure by pore volume saturation, at percentages (by mass) of 10, 15, and 20%. MoO₃ under the MCM-41 molecular sieve was obtained through calcination activation. Thermograms demonstrated removal of the structural template and precursor salt decomposition. Diffractograms identified MCM-41 structural phases and formation of the catalyst structure with excessive MoO₃. Adsorption/desorption isotherms revealed a characteristic type IV profile of mesoporous materials, and textural properties indicated MoO₃ dispersion in MCM-41, affecting pore diameter. TPD demonstrated ammonia-silica-molybdenum interaction, impacting catalyst acidity. The factorial design revealed that using the 10% MoO₃ catalyst at 175°C converted 86.9% of triglycerides in corn oil into methyl esters. Density, viscosity, and acidity tended to align within established parameters at temperatures above 150°C. Statistical analysis confirmed that the reactive temperature variable significantly influenced the response factor (% of methyl esters), being the most influential factor on the response variable.

Keywords: *MCM-41, Molybdenum, Transesterification, Biodiesel.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Principais ácidos graxos que compõe óleos e gorduras.	24
Figura 2. Equação geral da transesterificação dos triglicerídeos.....	30
Figura 3. Estágios da transesterificação dos triglicerídeos.....	31
Figura 4. Reação de transesterificação homogênea catalisada por base: (I) Formação do alcóxido através da reação do álcool e a base (hidróxido); (II) Ataque nucleofílico do alcóxido ao carbono carbonílico triglicerídeo; (III) Formação do diglicerídeo e do alcóxido	33
Figura 5. Reação de saponificação.	34
Figura 6. Estrutura das peneiras moleculares mesoporosas da família M41S: (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50	39
Figura 7. Representação esquemática de uma micela formada por moléculas de surfactante catiônico	41
Figura 8. Diferentes formas de organização micelar em dispersão aquosa: a) micelas aquosas; b) cilíndricas; c) vesicular; d) bicamadas planares; e e) inversa.....	42
Figura 9. Mecanismo de formação da MCM-41: a) formação de micelas modelo cristal líquido; e b) modelo de mecanismo cristal líquido cooperativo.....	43
Figura 10. Ilustração das diferentes estruturas de óxidos de molibdênio suportado	45
Figura 11. Fluxograma das etapas do desenvolvimento deste trabalho.....	47
Figura 12. Fluxograma do processo de síntese do material mesoporoso.	48
Figura 13. Fluxograma do processo de ativação por calcinação da peneira molecular MCM-41.	49
Figura 14. Fluxograma de incorporação do sal a peneira molecular MCM-41 por saturação de volume de poros.....	50
Figura 15. Representação do arranjo de poros organizado hexagonalmente presente nas sílicas mesoporosas.	51
Figura 16. Reator Paar modelo 4848 para produção de biodiesel.	56
Figura 17. Fluxograma do processo de obtenção do biodiesel.....	57
Figura 18. Termogramas das peneiras moleculares (a) CTA ⁺ MCM-41, (b) MCM-41. 65	
Figura 19. Difractogramas das peneiras moleculares(a) CTA ⁺ MCM-41 e (b) MCM-41.	66
Figura 20. (a) Isoterma de adsorção de N ₂ da MCM-41 e (b) gráfico de distribuição de tamanho de poros.....	68

Figura 21. Termogramas dos catalisadores x_MoO ₃ /MCM-41 (a) antes de calcinar e (b) após calcinação.	69
Figura 22. Difratomogramas dos catalisadores x_MoO ₃ /MCM-41.	70
Figura 23. Isotermas de adsorção de N ₂ dos catalisadores (a) 10_MoO ₃ /MCM-41, (c) 15_MoO ₃ /MCM-41 e (e) 20_MoO ₃ /MCM-41 e gráficos de distribuição de tamanho de poros (b) 10_MoO ₃ /MCM-41, (d) 15_MoO ₃ /MCM-41 e (f) 20_MoO ₃ /MCM-41.	73
Figura 24. Perfis de TPD-NH ₃ dos catalisadores (a) 10_MoO ₃ /MCM-41, (b) 15_MoO ₃ /MCM-41, e (c) 20_MoO ₃ /MCM-41	74
Figura 25. Cromatograma das amostras de óleo de milho transesterificado	80
Figura 26. Gráfico de Pareto com nível de significância $\alpha = 0,05$	82
Figura 27. Gráfico normal dos efeitos padronizados ($\alpha = 0,05$)	84
Figura 28. Gráfico de contorno.....	84
Figura 29. Gráfico de superfície	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição em ácidos graxos do óleo de milho.....	26
Tabela 2. Faixa experimental e níveis reais e codificados das variáveis independentes.	58
Tabela 3. Matriz de variáveis codificadas do planejamento fatorial 2^2 incluindo o ponto central.	58
Tabela 4. Análise de variância (ANOVA).....	59
Tabela 5. Condições operacionais da reação de transesterificação metílica do óleo de milho.....	56
Tabela 6. Condições operacionais do cromatógrafo.....	61
Tabela 7. Parâmetros cristalográficos da peneira molecular.....	66
Tabela 8. Propriedades texturais da MCM-41.	67
Tabela 9. Picos e planos dos catalisadores $15_MoO_3/MCM-41$ e $20_MoO_3/MCM-41$.	71
Tabela 10. Composição química dos catalisadores.	71
Tabela 11. Parâmetros texturais dos catalisadores $x_MoO_3/MCM-41$	72
Tabela 12. Caracterização dos óleos transesterificados.....	76
Tabela 13. Composição química do óleo de milho transesterificado.....	79
Tabela 14. ANOVA para planejamento fatorial 2^2+3 PtCt dos catalisador $x_MoO_3/MCM-41$	81
Tabela 16. Teores em ésteres metílicos experimentais e de acordo com o modelo.....	83

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	OBJETIVOS	20
1.1.1	Objetivo Geral	20
1.1.2	Objetivos Específicos	20
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1	CENÁRIO ATUAL DAS ENERGIAS RENOVÁVEIS.....	21
2.2	BIODIESEL.....	22
2.2.1	Matéria prima para produção de biodiesel	23
2.2.2	Óleos e Gorduras	24
2.2.3	Óleo de milho	25
2.2.4	Produção do milho no mundo.....	28
2.3	CATALISADORES	29
2.4	REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	30
2.4.1	Transesterificação por catálise homogênea	31
2.4.2	Transesterificação por catálise heterogênea	34
2.4.3	Parâmetros que influenciam na reação de transesterificação	34
2.5	PENEIRAS MOLECULARES.....	38
2.6	SILICATOS MESOPOROSOS M41S.....	39
2.6.1	Peneira molecular mesoporosa MCM-41	40
2.6.2	Mecanismo de formação do silicato mesoporoso do tipo MCM-41	41
2.7	INCORPORAÇÃO DE METAIS EM SUPORTES POROSOS	43
2.7.1	Catalisadores de molibdênio (MoO ₃)	44
3	METODOLOGIA.....	47
3.1	INCORPORAÇÃO DE METAIS EM SUPORTES POROSOS	47
3.2	SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR MCM-41	47
3.2.1	Ativação por calcinação da peneira molecular MCM-41	49
3.3	SÍNTESE DO CATALISADOR MoO ₃ /MCM-41	49
3.4	CARACTERIZAÇÕES	51

3.4.1	Análise termogravimétrica (TGA).....	51
3.4.2	Difratometria de raio X (DRX)	51
3.4.3	Espectroscopia de raio X por energia dispersiva (EDX).....	53
3.4.4	Fisissorção de N ₂ (Método de BET).....	53
3.4.5	Dessorção térmica programada (TPD-NH ₃).....	55
3.5	TESTE CATALÍTICO: REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	55
3.6	PLANEJAMENTO FATORIAL B ^K	57
3.7	ANÁLISE ESTATÍSTICA (ANOVA)	59
3.8	CARACTERIZAÇÕES DO ÓLEO TRANSESTERIFICADO	61
3.8.1	Teor de éster por cromatografia gasosa	61
3.8.2	Densidade e viscosidade	62
3.8.3	Índice de acidez	63
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1	Propriedades da peneira molecular mesoporosa MCM-41	65
4.1.1	Análise termogravimétrica (TG/DrTG).....	65
4.1.2	Difratometria de raio X (DRX)	66
4.1.3	Fisissorção de N ₂ (Método de BET).....	67
4.2	PROPRIEDADES DO CATALISADOR x ₂ -MOO ₃ /MCM-41.....	68
4.2.1	Análise termogravimétrica (TG/DrTG).....	68
4.2.2	Difratometria de raio X (DRX)	70
4.2.3	Espectroscopia de raio X por energia dispersiva (EDX).....	71
4.2.4	Adsorção física de N ₂ (Método de B.E.T.)	72
4.2.5	Dessorção Térmica Programada (TPD).....	74
4.3	ESPECIFICAÇÕES DOS ÓLEOS TRANSESTERIFICADOS	76
4.3.1	Índice de acidez	77
4.3.2	Densidade	77
4.3.3	Viscosidade	78
4.3.4	Efeito da temperatura.....	78
4.3.5	Efeito do teor de óxido de molibdênio	79

4.3.6	Composição química dos óleos de milho transesterificados	79
4.4	ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS	81
5	CONCLUSÃO.....	86

1 INTRODUÇÃO

A industrialização iniciada no século XVIII com a revolução industrial proporcionou um desenvolvimento acelerado das técnicas de produção de bens de consumo e de novas tecnologias. A medida com que a sociedade conseguia tirar proveito dos recursos naturais havia uma produção mais rápida, eficiente e de baixo custo que começaram a gerar impactos negativos no processo de produção pela poluição da atmosfera e aquecimento global (ROCHA *et al.*, 2022).

O processo de produção aumentou a demanda por energia que em seu consumo total, 80% está associada aos recursos petrolíferos (CHANGMAI *et al.*, 2020). As energias renováveis já cresciam rapidamente antes mesmo da crise energética global, mas esta situação está entrando em uma nova fase de expansão.

Os países estão procurando aproveitar a energia renovável não apenas por razões ambientais, mas também pela segurança energética. A crise global de energia destacou a necessidade de diversificar as fontes de energia e reduzir a dependência de combustíveis fósseis, levando os países a acelerar sua transição para a energia renovável como uma alternativa mais sustentável e confiável (LOSEKANN; TAVARES, 2020).

As pesquisas afirmam que os recursos energéticos renováveis podem atender a alta demanda de energia sem impacto severo ao meio ambiente. Sendo assim, em análise detalhada para desenvolver recursos energéticos de forma eficaz, eficiente e exergia, o biodiesel aparece como sendo a melhor opção entre as diversas fontes de energia renovável (KHAN *et al.*, 2022).

A ideia surgiu em 1885 quando Rudolf Diesel inventou o motor de CI (compressão por ignição) e operou inicialmente com óleo vegetal, porém é recente o interesse significativo sobre a técnica do óleo vegetal (KHAN *et al.*, 2019). Tecnicamente, o biodiesel é definido como ésteres monoalquílicos de ácidos graxos longos obtidos de óleo vegetal ou gordura animal e atende aos requisitos da ASTM D6751 (VAN GERPEN; HE, 2014).

O biodiesel tem muitas propriedades físico-químicas superiores aos do petrodiesel mostrando comparabilidade e melhores perfis de redução das emissões de gases tóxicos (POPA, 2018). Em análise ao ciclo de vida do biodiesel, foi comprovada a redução da emissão geral de dióxido de carbono (CO₂) em 78% quando comparado ao

do petrodiesel, apresentando-se ecologicamente correto (KURLE; ISLAM; BENSON, 2013). De acordo com Musa (2016) o biodiesel tem o potencial de reduzir as emissões líquidas de gases do setor de transporte; que causa o aquecimento global e pode diminuir significativamente a massa e a carcinogenicidade das emissões de material particulado.

A tecnologia mais utilizada comercialmente para a produção do biodiesel é chamada de reação de transesterificação, sendo a reação entre os triglicerídeos e o álcool na presença de um catalisador, produzindo biodiesel e subproduto glicerol, através desse processo é possível reduzir a viscosidade do óleo vegetal (NAIDU; VENKATESWARLU, 2022).

Dentre os catalisadores sólidos heterogêneos, é comum a utilização de metais incorporados em materiais porosos por apresentar boa estabilidade térmica e elevada área de superfície. O óxido de molibdênio (MoO_3) é estudado devido a acidez de Brønsted e eficiência na produção do biodiesel (GONÇALVES *et al.*, 2021).

A MCM-41 é uma peneira molecular mesoporosa que apresenta grande volume de poro, área superficial elevada, capacidade de adsorção, estabilidade térmica e um conjunto hexagonal de mesoporos que apresenta melhoria na estabilidade térmica quando o MoO_3 é incorporado em sua estrutura, tornando menos propensa a degradação ou desestruturação em altas temperaturas e seletividade nas reações químicas (NAIDU; VENKATESWARLU, 2022).

A atividade catalítica do catalisador $\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$ na reação de transesterificação pode ser afetada por diversos fatores, como a razão óleo:álcool, concentração de catalisador, temperatura e tempo. Portanto, é importante fazer uma otimização do processo para obter os melhores resultados de conversão em ésteres metílicos.

Com base nesse contexto, este trabalho objetiva sintetizar e aplicar os catalisadores heterogêneos $x\text{-MoO}_3/\text{MCM-41}$ ($x= 10, 15$ e 20%) na produção de biodiesel através da reação de transesterificação metílica do óleo de milho e investigar as melhores condições reacionais a partir de um planejamento fatorial $2^2 + 3$ PtCt.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar os catalisadores $x\text{-MoO}_3/\text{MCM-41}$ na produção de biodiesel através da reação de transesterificação metílica do óleo de milho e investigar as melhores condições reacionais a partir de um planejamento fatorial 2^2+3 PtCt.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar e avaliar as propriedades químicas, térmicas, cristalinas e texturais dos precursores catalíticos e dos catalisadores $x\text{-MoO}_3/\text{MCM-41}$;
- Aplicar os catalisadores $x\text{-MoO}_3/\text{MCM-41}$ na reação de transesterificação do óleo de milho;
- Especificar os ésteres metílicos obtidos da reação de transesterificação do óleo vegetal através das análises de cromatografia gasosa, densidade, viscosidade e índice de acidez;
- Investigar a influência dos fatores (percentual em massa de MoO_3 e temperatura) na variável resposta (conversão em ésteres metílicos).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 CENÁRIO ATUAL DAS ENERGIAS RENOVÁVEIS

A crise energética global está impulsionando a expansão das energias renováveis. As projeções mostram que a capacidade de produção global quase dobrará nos próximos cinco anos. O relatório da International Energy Agency (AIE) apresenta que essa transição é crítica para manter o potencial de limitar o aquecimento global a 1,5 °C. Ampliando assim o uso de energia renovável que tem papel fundamental na busca de soluções sustentáveis na redução das emissões de gases de efeito estufa (RENEWABLES, 2022).

A energia renovável na Europa está sendo impulsionada pela guerra na Ucrânia. As questões energéticas e a necessidade de reduzir a dependência dos combustíveis fósseis passaram a ser cruciais devido à instabilidade dos conflitos na região. A Europa torna-se ainda mais independente e resiliente em termos energéticos, facilitando o desenvolvimento e a implantação de energias renováveis. A importância de diversificar as fontes de energia e encontrar alternativas mais sustentáveis como solar, eólica, hídrica e biomassa são a oportunidade de reduzir a dependência e acelerar a transição para energias mais limpas e seguras. A economia é fortalecida com os investimentos, mostrando que a guerra na Ucrânia acelerou a transição energética, além de gerar empregos locais e promover desenvolvimento sustentável (RENEWABLE, 2022).

Além do cenário europeu, estima-se que até 2027 a China, Estados Unidos (EUA) e Índia impulsionem o crescimento de energia renovável, estão sendo implementadas políticas e reformas regulatórias e de mercado mais rápido do que o projetado (RENEWABLE, 2022).

De acordo com o diretor executivo da International Energy Agency (IEA), Fatih Birol (2022):

A demanda global total de biocombustíveis deve crescer 22% no período 2022-2027. Os Estados Unidos (EUA), Canadá, Brasil, Indonésia e Índia representam 80% da expansão global esperada no uso de biocombustíveis, com todos os cinco países tendo políticas abrangentes para apoiar o crescimento.

Os sistemas de energia e os desafios de políticas energéticas apresentam particularidades de acordo com o país, mas compartilham o mesmo objetivo de tornar a matriz energética limpa e sustentável. As peculiaridades geram oportunidades de complementaridade e cooperação no setor energético, são oportunidades adicionais a serem exploradas (LOSEKANN, TAVARES; 2020).

O Brasil tem destaque nesse cenário por ter as matrizes mais limpas de energia do mundo, com grande potencial de fontes renováveis a custo competitivo, contribuindo para a descarbonização (EPE, 2020). O biodiesel apresenta relevância pelo potencial de contribuição no avanço dos renováveis na matriz energética (ROMAN, 2023).

2.2 BIODIESEL

Os biocombustíveis estão sendo cada vez mais aplicados no desenvolvimento de transportes, calor e energia. São combustíveis derivados de fontes que podem ser cultivadas e colhidas repetidamente (MALODE *et al.*, 2021).

O biodiesel é destaque como fonte de combustíveis biodegradáveis e renováveis que visa minimizar os principais problemas energéticos nos países em desenvolvimento (KUMAR; SINGH; SRIVASTAVA, 2022). A demanda por biodiesel deve impulsionar a expansão global pela primeira vez devido as políticas para reduzir as emissões de gases de efeito estufa nos países desenvolvidos (RENEWABLE, 2022)

O biodiesel é caracterizado conforme a matéria prima de origem, sendo: 1ª geração - produzido a partir de matérias primas alimentares, como óleo de soja, óleo de milho, óleo de girassol, entre outros; 2ª geração - produzido a partir de matérias primas não alimentares, como óleos residuais, gorduras animais, resíduos de madeira e outros materiais orgânicos e 3ª geração - produzidos a partir de macro e microalgas (MOHIDDIN *et al.*, 2021).

Existe alguns meios de produção de biodiesel, entre os quais temos: microemulsificação, pirólise e transesterificação. Para tanto, a transesterificação é o método mais eficiente e eficaz, pois requer condições operacionais simples e apresenta produção de biodiesel com alta conversão (NISAR *et al.*, 2021).

A eficiência do processo de transesterificação, em escala industrial, é utilizando catalisador para reduzir a energia de ativação dos reagentes, acelerando a velocidade da

reação de transesterificação entre o óleo e o álcool, que resulta em biodiesel e glicerol (AHMED *et al.*, 2020).

O maior produtor de biodiesel do mundo é a Indonésia, o país fabricou em 2021, cerca de 8,98 bilhões de litros. Esses resultados mantêm o país no topo do mercado desde 2019 e a mistura obrigatória no país é a maior do mundo, com 30% de biodiesel acrescida ao petrodiesel nas bombas de combustível (ÓLEO PONTO, 2021). O Brasil e os Estados Unidos são os dois países que vêm abaixo da Indonésia no ranking global do biodiesel. Em 2021, as usinas brasileiras exportaram 42 milhões de litros (BIODIESELBR, 2023).

O biocombustível é um combustível atraente para substituir o petrodiesel, podendo ser realizada a mistura em diferentes proporções, pois apresentam propriedades similares. Logo, a tendência para a substituição parcial é a realidade (MEDEIROS, 2021).

O Brasil e a Índia impulsionam a expansão do biodiesel com requisitos de mistura e incentivos financeiros. Mundialmente, a perspectiva é de que a produção de biodiesel apresente aumento de 4,3% para 5,4% durante o período de 2022 a 2027. O programa RenovaBio representa um esquema de redução da intensidade de carbono, a demanda por biocombustíveis cresce 40% e o biodiesel representa 30% dessa expansão.

Espera-se que o Brasil expanda a mistura de 18% de biodiesel em petrodiesel até 2027. O relatório Renewable 2022 pressupõe que a produção própria do Brasil satisfará a demanda interna, considerando o potencial de produção da matéria-prima.

2.2.1 Matéria prima para produção de biodiesel

A matéria prima corresponde de 60 a 80% do custo total da produção do biodiesel. É necessário que seja uma matéria prima disponível, barata e sustentável, as mais utilizadas são os óleos comestíveis e as gorduras vegetais. Existem mais de 350 oleaginosas identificadas como fontes para produção de biodiesel (ROSCHAT *et al.*, 2021).

A quantidade de solo arável e a diversidade de culturas tornam o Brasil um dos maiores produtores de biodiesel (HYPPOLITO *et al.*, 2021). No cenário global a produção aumentou significativamente e a perspectiva é de que o biodiesel substitua totalmente a demanda energética (COSTA; ARAÚJO, 2020).

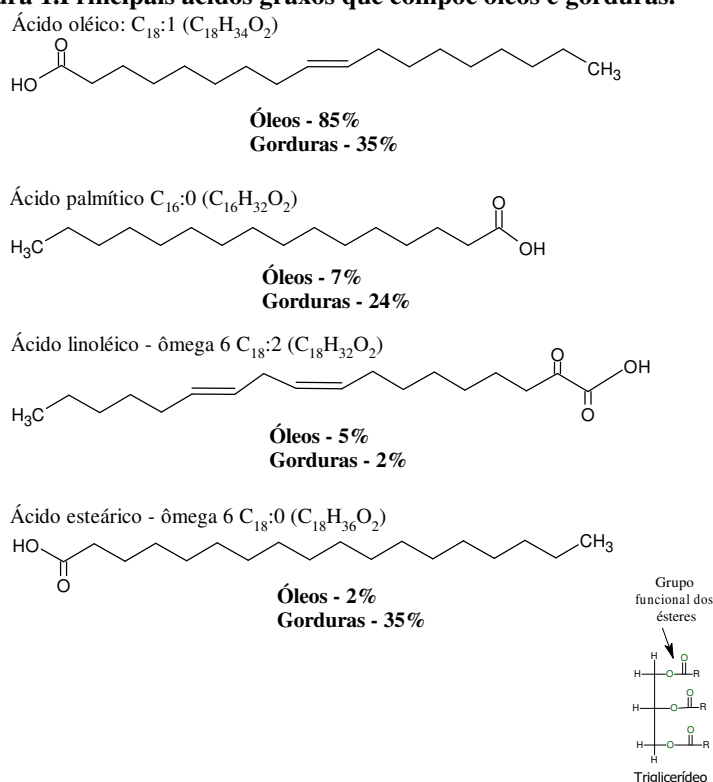
Os principais óleos vegetais são extraídos de grãos e sementes de oleaginosas. Com base nos aspectos sociais e econômicos, o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel – PNPB incentiva o cultivo das oleaginosas reduzindo o custo de produção do óleo vegetal e consequentemente do biodiesel. Dentre as culturas produzidas no Brasil, o milho apresenta grande potencial na produção de biodiesel, a produção local 2022/23 é estimada em 125,8 milhões de toneladas, 11,2% superior a safra 2021/22 (CONAB, 2023).

2.2.2 Óleos e Gorduras

Óleos e gorduras são compostos lipídicos formados predominantemente de ácidos graxos e glicerol. A cadeia carbônica dos ácidos graxos possui grupo carboxila (-COOH) em uma das extremidades o que confere propriedades hidrofóbicas (FERREIRA *et al.*, 2022)

Os principais ácidos graxos que compõem os óleos e as gorduras são apresentados na Figura 1:

Figura 1. Principais ácidos graxos que compõem óleos e gorduras.



Fonte: Autor, 2023

Os ácidos graxos podem ser classificados em insaturados, quando apresentam uma dupla ligação entre dois átomos de carbono, o que torna a molécula menos compacta e mais suscetível a reações químicas, como a oxidação e os ácidos graxos saturados não apresentam dupla ligação e são mais estáveis quimicamente (RIBEIRO FILHO, 2023).

Para a produção de biodiesel, ambos os tipos de ácidos graxos podem ser utilizados para produzir ácidos metílicos ou etílicos através da reação de transesterificação, alguns estudos sugerem a utilização de óleos que apresentem ácidos graxos insaturados, pois sofrem alterações físicas e químicas, levando a uma maior conversão de biodiesel (VERNIER, 2021).

No caso do óleo de milho, os principais ácidos graxos que o compõem são: linoléico (59,8%); oléico (25,8%); palmítico (11%); esteárico (1,7%) e linolênico (1,1%). A composição de ácidos graxos do óleo de milho pode ser influenciada pelas condições ambientais.

2.2.3 Óleo de milho

O milho (*Zea Mays L.*) é uma planta da família das gramíneas. É uma das culturas mais antigas cultivadas nas Américas e foi a principal fonte de alimento para as civilizações continentais (BARRERA-ARELLANO; BADAN-RIBEIRO; SERNA-SALDIVAR, 2019).

Acredita-se que o milho tenha se originado no centro do México, com evidências arqueológicas de seu uso datando de 5.000 a.C.. Com a descoberta das Américas, o milho se espalhou pelo mundo, chegando à Europa, África e Ásia. Uma das propriedades notáveis do milho é a sua capacidade de adaptação a diferentes condições ambientais, tais como: Diferentes zonas climáticas (tropical a temperada), altitudes (do nível do mar até 3.500 metros) e diferentes estações de crescimento das plantas (BERGER, 1984).

Na indústria, a semente de milho também é utilizada como matéria-prima para produção de bioetanol. A quantidade de ácidos graxos presentes no óleo de milho faz com que ele seja utilizado também em indústrias de pneus, cosméticos, plásticos e sabões (TRIRAHAYU, 2020).

Um dos principais insumos na produção de biodiesel é o óleo vegetal, e o óleo de milho é uma das fontes mais comuns. Os estudos mostraram que o óleo de milho é uma fonte de óleo vegetal com potencial para a produção de biodiesel, apresentando composição química semelhante a outras fontes de óleo vegetal comumente usadas (ANSARI; GOGA; MOHAN, 2022).

O milho é uma oleaginosa produzida em grandes quantidades globalmente, é um subproduto, sendo que a maior parte da produção de milho é direcionada para a fabricação de amido e etanol. O milho possui de 8 à 10% de óleo no grão, com 61 – 78% referente ao conteúdo de amido e 6 – 12% referente ao conteúdo de proteína (STRECKER; MAZA; WINNIE, 1990).

Esse óleo tem um valor agregado significativo e permite a produção integrada de etanol e biodiesel. Dessa forma, o cultivo de milho não apenas fornece matéria-prima para a produção de etanol, mas também resulta em um subproduto valioso na forma de óleo de milho, que pode ser utilizado na produção de biodiesel (VELJKOVIĆ *et al.*, 2018).

O óleo de milho é considerado uma fonte de ácidos graxos essenciais de alta qualidade. A Tabela 1 mostra a composição em percentual de ácidos graxos no óleo de milho.

Tabela 1. Composição em ácidos graxos do óleo de milho.

Ácido Graxo		Composição (%)
C < 14		< 0,3
C14:0	Mirístico	< 0,1
C16:0	Palmítico	9,0 – 14,0
C16:1	Palmitoléico	< 0,5
C18:0	Estearico	0,5 – 4,0
C18:1	Oléico	24,0 – 42,0
C18:2	Linoléico	34,0 – 62,0
C18:3	Linolênico	< 2,0
C20:0	Araquídico	< 1,0
C20:1	Eicosenóico	< 0,5
C22:0	Behênico	< 0,5
C24:0	Lignocérico	< 0,5

Fonte: Dantas, 2006

A alta estabilidade se deve principalmente à distribuição correta dos ácidos graxos na molécula de triglicerídeos. Aproximadamente 98% dos ácidos graxos presentes na posição 2 dos triglicerídeos esterificados são compostos de ácido oléico e ácido linoléico. Essa distribuição específica de ácidos graxos contribui para a estabilidade do óleo de milho e os ésteres metílicos produzidos apresentam boas propriedades físico-químicas como baixa viscosidade e alto poder calorífico (DANTAS, 2006).

As 1^a e 3^a posições são ocupadas exclusivamente por ácidos graxos saturados, essas posições são altamente reativas e propensas à oxidação. Sendo assim, os ácidos graxos presentes na 2^a posição estão bem protegidos das reações de oxidação. Isso ocorre porque eles estão localizados dentro da molécula de triglicerídeos, longe de locais externos mais reativos (DANTAS, 2006).

O biodiesel a partir de óleo de milho pode oferecer benefícios econômicos. A produção de óleo de milho é uma atividade agrícola comum em muitas regiões do mundo, tornando uma fonte de gordura vegetal acessível e disponível. Trata-se de um processo de produção de biodiesel relativamente simples (VELJKOVIĆ *et al.*, 2018).

Mata; Sousa; Caetano (2012) analisaram os efeitos de diferentes condições de operação da catálise alcalina e enzimática do óleo de milho em biodiesel, comparando a metanólise e a etanólise. Utilizando etanol:óleo (1:6) e uma porcentagem em peso de catalisador 2,8% a conversão da reação foi de 98,95%.

Afsharizadeh; Mohsennia (2021) consideraram o alto potencial catalítico do ZrO₂ e avaliou a atividade catalítica dos nanocatalisadores heterogêneos de óxidos metálicos na produção de biodiesel a partir da transesterificação do óleo residual e do óleo de milho, obtendo conversão máxima de biodiesel de 91% utilizando óleo de milho.

Manigandanet *al.*(2019) avaliaram as características de combustão, desempenho e emissões da mistura do biodiesel de milho e o diesel. Dentre os resultados apresentados, não ocorreu separação de fase, as emissões de monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos (HC) reduziram cerca de 60 e 20% na condição de carga total com isso a taxa de combustão foi mais alta e melhorou a evaporação. O estudo mostrou que o biodiesel apresenta vantagens em termos de emissões e de desempenho.

Ansari; Goga; Mohan (2022) confirmaram os estudos de emissões em motores de compressão por ignição (CI) usando 30, 50 e 70% de biodiesel de semente de milho. O nível de emissão de monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos (HC) utilizando o 70% foi reduzido em 48 e 64,5% em comparação com o diesel convencional (D100) e a opacidade da fumaça do 30% (D30) foi 85% menor que o D100. Conclui que o D30 como combustível, sem nenhuma modificação, funciona sem problemas no motor diesel CI.

2.2.4 Produção do milho no mundo

O milho é uma das culturas mais produzidas no mundo. Segundo estimativas do USDA (Departamento de Agricultura dos Estados Unidos), a safra 2022/23 deve alcançar mais de 1,168 bilhão de toneladas de produção global de milho. Esse número representa um dos maiores já registrados na história da produção de milho. Essa alta produção reflete a importância e a contínua demanda por esse importante grão em diversos setores (CONAB, 2021).

Os principais países produtores de milho, como Estados Unidos, China, Brasil, Argentina e União Europeia, desempenham um papel importante na produção global desse grão. Juntos, esses países respondem por aproximadamente 73,9% da produção mundial de milho. Essa concentração da produção demonstra a importância desses países na oferta mundial de milho e seu impacto nos mercados internacionais. Esses países têm condições favoráveis para o cultivo de milho e têm um impacto significativo na oferta e no preço do milho em todo o mundo (SYNGENTA, 2022).

No cenário atual, a produção brasileira de milho deve crescer enquanto a produção mundial de grãos deve cair 4,7%. Essa queda na produção mundial tem sido atribuída a diversos fatores, sendo o principal deles as condições ambientais adversas, principalmente nos Estados Unidos e na União Europeia. Esses países enfrentaram adversidades climáticas que afetaram negativamente suas plantações de milho. Além disso, países como Estados Unidos, Ucrânia e União Europeia tiveram menor produtividade da safra em 2022/23. Juntos, esses fatores levam a um cenário de queda na produção mundial de milho (SYNGENTA, 2022).

2.2.4.1 Produção de milho no Brasil

As últimas estimativas de produção de grãos a partir de levantamentos de campo realizados em abril de 2023 indicam produção de 313,9 milhões de toneladas, um aumento de 15,2%, ou 41,4 milhões de toneladas, em relação à safra anterior. Em volume de safra, o milho apresentou o segundo maior crescimento, com 125,5 milhões de toneladas. A área de plantio teve incremento de 1,8% ou 394,8 mil hectares (CONAB, 2021).

Para a safra 2022/2023, a Conab prevê uma produção total de milho de 125,5 milhões de toneladas, um aumento de 11% em relação à safra anterior. Este aumento foi devido ao aumento da área plantada para a segunda safra de milho e melhor produtividade em três safras. Prevê-se também um aumento de 1,8% na área plantada e um aumento de 9% na produtividade do setor.

Quanto à balança comercial, com a demanda externa aquecida, prevê-se que 48 milhões de toneladas serão exportadas via portos. Isso resultará em um aumento no volume de exportações de milho em 2023. Em fevereiro de 2024, espera-se que o estoque de milho seja de 8,2 milhões de toneladas, um aumento de 1,1% em relação à safra anterior (CONAB, 2021).

2.3 CATALISADORES

Os catalisadores são responsáveis por acelerar a produção de biodiesel. São utilizados em processos de esterificação e transesterificação, quando ocorrem na ausência de catalisadores exigem longo tempo de reação, aumentando os gastos de produção (RAMOS *et al.*, 2019; REZANIA *et al.*, 2019).

Os catalisadores são classificados de acordo com o seu estado químico e aplicação na reação de transesterificação como homogêneos ou heterogêneos. Os catalisadores homogêneos agem na mesma fase do meio reacional, enquanto os catalisadores heterogêneos agem em fase distinta do meio reacional, por isso, os catalisadores heterogêneos podem ser reciclados, oferecendo economia e sustentabilidade para produção de biodiesel (MAHLIA *et al.*, 2020; ROSCHAT *et al.*, 2018).

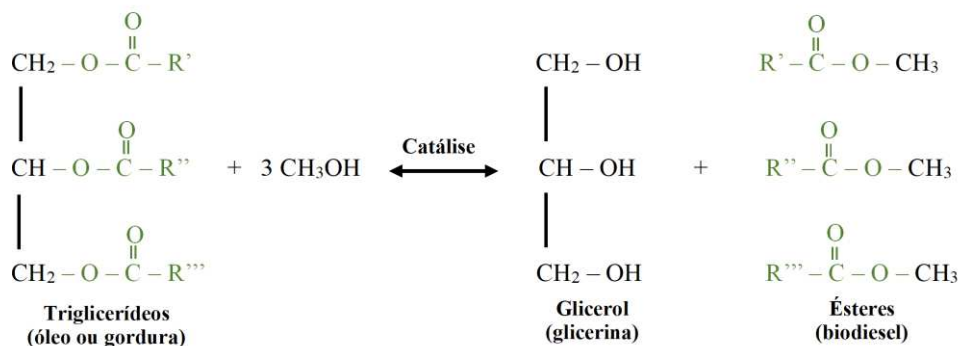
É crescente o interesse no desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos que podem ser recuperados, regenerados e reutilizados por um processo simples. Os

catalisadores são ainda classificados de acordo com a sua natureza, podendo ser básico como os óxidos de metais alcalinos terrosos ou ainda podem ser ácidos como os catalisadores a base de zircônia.

2.4 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A transesterificação é o processo de produção de biodiesel mais comum por reduzir a viscosidade do óleo por meio da conversão. Os mono, di ou triglicerídeos reagem com os álcoois para formar subprodutos (ésteres e glicerol) (JAYAKUMAR *et al.*, 2021). Durante a reação de transesterificação um grupo alquila (RO-) de um éster é substituído por um outro grupo alquila de um álcool (SUIB, 2013). A reação é representada pela equação geral na Figura 2. A transesterificação é um processo reversível e ocorre pela mistura de reagentes, na presença de um catalisador que acelera o processo de conversão em que o álcool provoca o deslocamento no equilíbrio para formação de ésteres e glicerol (GERIS *et al.*, 2007). Os radicais representados na reação por R', R'' e R''' podem ser distintos entre si por serem cadeias de ácidos graxos que estão ligados ao glicerol

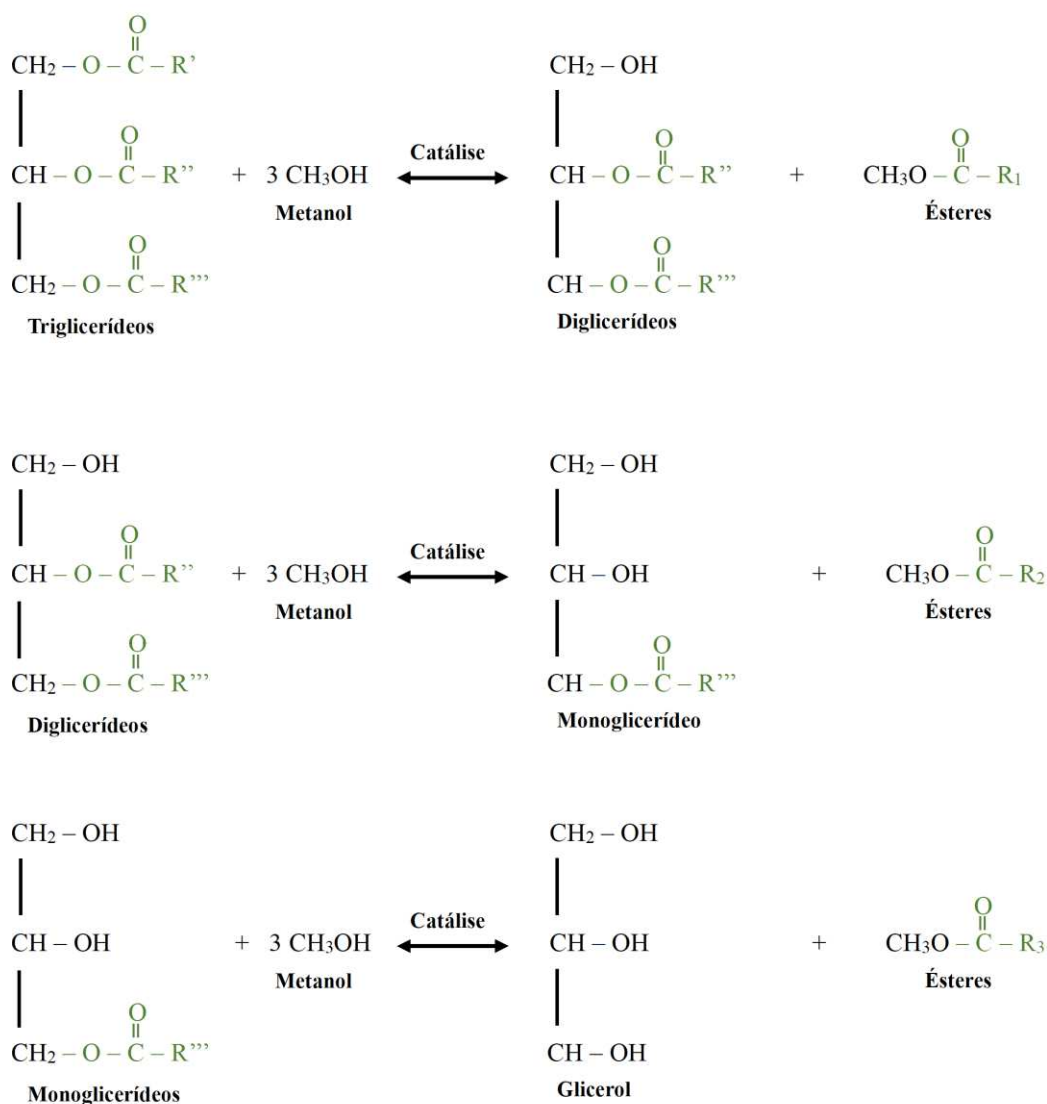
Figura 2. Equação geral da transesterificação dos triglicerídeos.



Fonte: Autor, 2023

A Figura 3 apresenta as etapas da transesterificação dos triglicerídeos, onde os di e os monoglicerídeos são etapas intermediárias. A transesterificação dos triglicerídeos por um álcool (metanol) que fornece o grupo alquila na primeira fase substitui a fração gordurosa do triglicerídeo formando diglicerídeo e o éster, posteriormente o diglicerídeo reagirá com outro álcool para formar uma nova molécula de éster e monoglicerídeo que reagirá novamente com outro álcool para obter glicerol e éster (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014).

Figura 3. Estágios da transesterificação dos triglicerídeos.



Fonte: Autor, 2023

O processo de transesterificação ocorre misturando o óleo e a álcool, na presença do catalisador (ácido ou básico) aumentando a velocidade da reação. Sendo assim, os catalisadores são extensamente estudados e caracterizados. É evidente que as reações catalisadas sob condições ácidas ou básicas nem sempre são altamente eficientes e seletivas (PINHO *et al.*, 2016)

2.4.1 Transesterificação por catálise homogênea

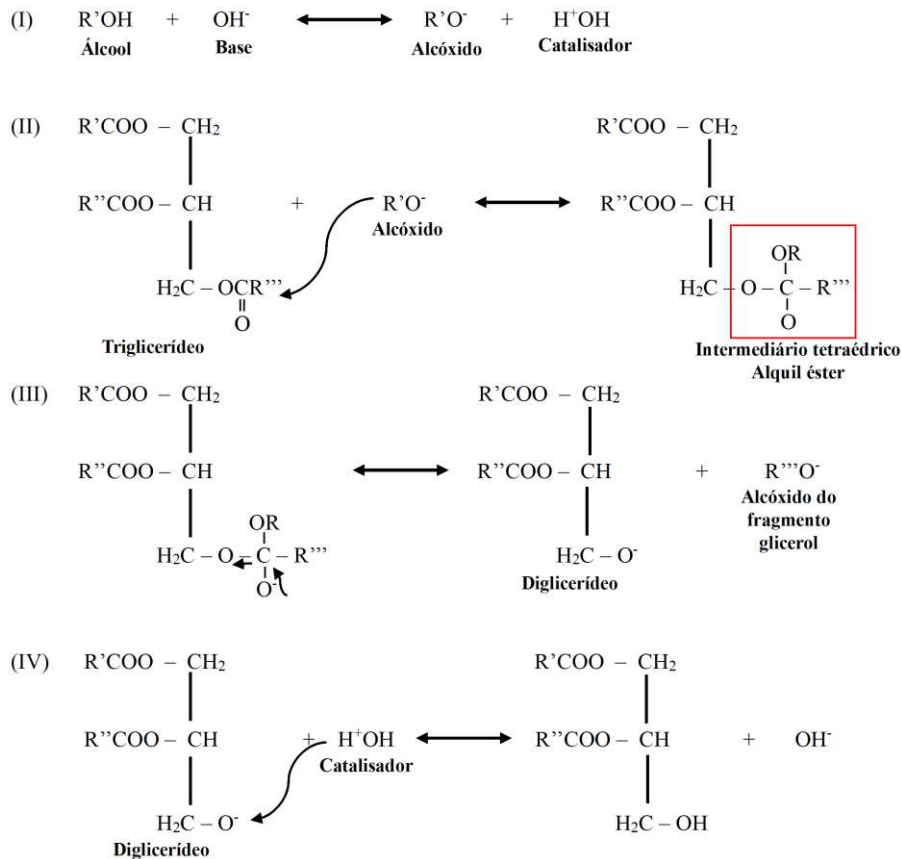
No processo de catálise homogênea, o catalisador está na mesma fase do meio e tem alta taxa de utilização e seletividade catalítica (WANG *et al.*, 2020). No entanto, os

catalisadores homogêneos não são econômicos pois apresentam alto custo de produção, perda de atividade, difícil separação, além de consumirem muita energia, água e tempo. A presença de água além do limite aceitável leva a formação de sabão que gera sérios problemas de separação do produto, reduz o rendimento final (massa do óleo/massa do biodiesel), aumenta a viscosidade e formação de gel devido à presença de sabão como subproduto na mistura reacional (BITIRE, JEN, BELAID, 2021; DANTAS, 2020).

Alguns catalisadores podem ser desativados por impurezas e a natureza ácida dos catalisadores homogêneos também causa corrosão no equipamento (MUKHTAR *et al.*, 2022). O desenvolvimento de catalisadores de transesterificação em fase sólida tem recebido atenção devido a capacidade de reutilização, melhores taxas de reação e seletividade. Além disso, eles tendem a ter taxas de reação mais rápidas e maior seletividade, o que pode levar a melhores rendimentos de produto e menos subproduto indesejados (MA *et al.*, 2021)

Em escala industrial, a transesterificação homogênea alcalina é largamente utilizada, e o catalisador é uma base forte de Brønsted e são mais rápidos e eficazes do que os catalisadores ácidos (MUKHTAR *et al.*, 2022). A Figura 4 mostra o mecanismo de reação da catálise básica.

Figura 4. Reação de transesterificação homogênea catalisada por base: (I) Formação do alcóxido através da reação do álcool e a base (hidróxido); (II) Ataque nucleofílico do alcóxido ao carbono carbonílicotriglicérido; (III) Formação do diglicérido e do alcóxido

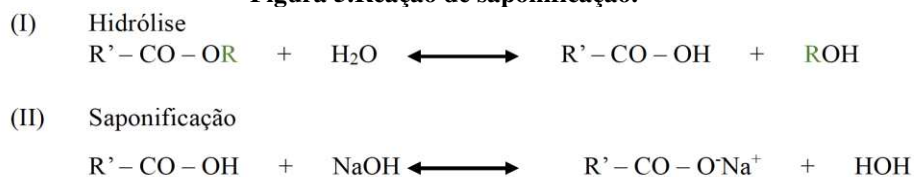


Fonte: Autor, 2023

A etapa (I) é a reação da base com o álcool, formando um alcóxido e um catalisador protonado. A etapa (II) é o ataque nucleofílico do íon do alcóxido ao carbono carbonílico do triglicérido, formando um intermediário tetraédrico que após sofrer a eliminação forma o diglicérido e um alcóxido do fragmento do glicerol na etapa (III). Na etapa (IV) a carga positiva do catalisador protonado interage com o íon carregado negativamente do alcóxido, regenerando a espécie ativa, que pode reagir novamente com outra molécula de álcool, iniciando um novo ciclo catalítico (SUAREZ *et al.*, 2015).

É necessário o controle rígido de água no meio reacional e o pH, o éster pode sofrer hidrólise em álcoois e ácidos graxos, saponificando o meio (Figura 5). As reações secundárias são indesejadas, o sabão reage com o catalisador resultando em uma diminuição da qualidade do biodiesel, acrescentando viscosidade, formando géis e dificultando a separação da glicerina (MENEGETTI; MENEGETTI; BRITO, 2013)

Figura 5. Reação de saponificação.



Fonte: Autor, 2023

2.4.2 Transesterificação por catálise heterogênea

Os estudos mais recentes que focam na produção de biodiesel buscam o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos que podem ser facilmente separados do meio reacional. A forma com que atrai a atenção está relacionada por serem catalisadores não corrosivos e por serem recuperados, regenerados e reaproveitados (RADU; KRAUS, 2015). É uma forma de produção do biodiesel sem gerar desperdícios (OSORIO-GONZÁLEZ *et al.*, 2020).

A importância da catálise heterogênea na produção de biodiesel eliminou os deméritos associados aos catalisadores homogêneos. O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos eficazes e aplicáveis à reação de transesterificação requer muita pesquisa e desenvolvimento, existem muitos desafios que precisam ser superados para que eles possam ser amplamente utilizados na produção de biodiesel, porém o progresso recente nas pesquisas da catálise heterogênea resultou na criação da geração de biodiesel mais acessível. De acordo com Talebian-Kiakalaieh; Amin; Mazaheri (2013) o catalisador heterogêneo ideal deve ter características como um sistema interconectados de poros grandes, uma concentração média a alta de sítios ácidos fortes, superfície hidrofóbica e a capacidade de regular a hidrofobicidade da superfície para impedir o processo de desativação.

2.4.3 Parâmetros que influenciam na reação de transesterificação

As condições de reação da transesterificação por catálise heterogênea são intensificadas para aumentar as taxas de reação mais lenta que as da catálise homogênea, fatores como a temperatura, quantidade de catalisador e a razão molar óleo:álcool são variáveis principais do processo (AMESHO *et al.*, 2022)

2.4.3.1 Influência do tempo de reação

O tempo de reação representa a duração total do processo, desde a adição dos reagentes até a finalização da reação. É importante salientar que o tempo adequado de reação pode variar dependendo das condições operacionais, como a concentração de reagentes, a temperatura, a pressão e o tipo de catalisador utilizado (KHAN *et al.*, 2019).

Um tempo de reação insuficiente pode levar a uma redução no teor de ésteres metílicos, sendo o óleo e o metanol imiscíveis ao iniciar a reação. A reação deve ter tempo suficiente para que haja formação de mono e diglicerídeos para facilitar a difusão dos reagentes. Para Syazwaniet *al.*, (2017) após a reação atingir a condição de equilíbrio, é possível que o tempo adicional da reação leve ao reverso, provocando redução do teor de biodiesel formando subprodutos indesejados e maior consumo de energia.

Ameshoet *al.*, 2022 observaram que a conversão de biodiesel aumentou em proporção direta ao aumento do tempo de reação, resultando na conversão de 91,1% em 180 minutos, após esse tempo a conversão apresentou redução insignificante. Os pesquisadores afirmaram que em 180 minutos a reação havia atingido a condição de equilíbrio.

Ahmed *et al.*, 2016 produziram biodiesel a partir do óleo de semente de *Jatropha* utilizando transesterificação catalisada por hidróxido de potássio e analisaram a influência do tempo da reação variando de 30 a 90 minutos utilizando proporção molar óleo:álcool 1:4 e temperatura de 65°C, em 30 minutos de reação o teor de ésteres obtido foi mínimo (30%), os pesquisadores concluíram que a reação não ocorre completamente dentro desse tempo, o teor de ésteres máximo obtido foi em 75 minutos (85%) e após esse tempo começou a reduzir o que segundo os pesquisadores estava ocorrendo a reação inversa.

2.4.3.2 Influência da temperatura de reação

A temperatura afeta a taxa de reação provocando o movimento molecular, de acordo com a energia cinética torna as moléculas mais propensas a se colidir e reagir (YIN *et al.*, 2016). No entanto, é importante encontrar um equilíbrio entre a

temperatura e a taxa de reação, pois temperaturas muito elevadas podem levar a uma rápida evaporação do álcool, prejudicando a reação (LIN *et al.*, 2015).

A temperatura afeta o equilíbrio químico da reação. A transesterificação é uma reação de equilíbrio, o que significa que a conversão dos reagentes em produtos não é completa. A temperatura pode afetar a posição desse equilíbrio, favorecendo a formação de ésteres ou a hidrólise dos mesmos. Em geral, temperaturas mais baixas favorecem a hidrólise, enquanto temperaturas mais altas favorecem a saponificação de triglicerídeos (CHOZHAVENDHAN *et al.*, 2020).

Ameshoet *al.*, 2022 utilizaram temperaturas de 45, 55, 65, 75 e 85 °C sabendo que 65 °C é a temperatura de ebulição do metanol, concluíram que quando a temperatura era menor que 55 °C o teor de ésteres obtido era inferior a 85,3%, atingindo teor de ésteres máximo a 65 °C (91,1%). A partir dessa temperatura o teor de ésteres diminuiu significativamente, resultado previsto em vários estudos devido a evaporação do metanol, apresentando efeitos adversos.

No estudo de Yin *et al.*, (2016) utilizaram catalisador produzido a partir de resíduos de casca de ovo de pato e avaliaram o efeito da temperatura utilizando proporção molar óleo:álcool 1:10 e tempo de 90 minutos. O teor de ésteres máximo obtido foi a 60°C (95%), diminuindo com o aumento dessa temperatura. Admitindo que a reação é exotérmica, confere a redução do teor de ésteres à evaporação do metanol que tem temperatura de ebulição de 65°C.

2.4.3.3 Influência da proporção de óleo:álcool

Durante o processo de transesterificação, a proporção entre o óleo e o álcool é um fator crítico que influencia a eficiência da reação e a qualidade do biodiesel produzido. Uma proporção mais alta de metanol aumenta a taxa de reação, mas também pode ocasionar à formação de subprodutos indesejados, como sabões e glicerol. Por outro lado, uma proporção mais baixa de metanol pode reduzir a taxa de reação e o teor de ésteres obtidos (MATHEW, 2021).

Além disso, a proporção óleo:metanol também pode afetar as propriedades físicas e químicas do biodiesel produzido. A redução da proporção de metanol pode resultar em um biodiesel com menor teor de ésteres.

A transesterificação é uma reação reversível, sendo necessário uma maior proporção óleo:metanol para que a reação direta seja favorecida no sentido dos produtos (CHUA *et al.*, 2020). No estudo realizado por Buasriet *al.* (2013) utilizando óxido de cálcio como catalisador heterogêneo, o teor de éster metílico aumentou significativamente quando a razão molar foi alterada de 1:6 para 1:18, porém o aumento adicional na razão molar óleo:metanol não promoveram a reação. Para Lim; Maniam; Hamid (2009) o glicerol se dissolve no excedente do metanol, inibindo a reação.

Ameshoet *al.* (2022) utilizaram a proporção 1:7, 1:8, 1:9, 1:10 e 1:11 com 6% de catalisador em peso, observaram o aumento significativo no teor de ésteres utilizando a razão molar de 1:7 à 1:9 (84,9 para 91,1%) no entanto, para razão 1:10 ocorreu redução no teor de ésteres obtidos (89,2%), concluíram que a absorção excessiva de metanol causa desvio na estabilidade da reação.

Phan; Phan (2008) avaliaram os efeitos da proporção óleo:álcool (residual de cozinha) variando de 1:5 a 1:12, a o teor de ésteres apresentou aumento de 14% quando subiu de 1:5 para 1:8 em apenas 20 minutos de reação e em 60 minutos aumentou cerca de 24%. A diferença no teor de ésteres obtidos foi inferior quando a proporção molar aumentou de 1:8 para 1:9 e as proporções acima de 1:9 reduziram os teores de ésteres. Segundo os pesquisadores, o excesso de metanol interferiu na separação do éster alquílico e do glicerol produzido, que teve a solubilidade aumentada pelo metanol e permaneceu na fase éster, formando espuma.

2.4.3.4 Influência da carga de catalisador

A carga de catalisador utilizado na reação de transesterificação é um fator crítico que influencia diretamente no teor de ésteres obtido. Isso porque a quantidade adequada de catalisador deve ser adicionada à solução para garantir a formação termodinamicamente do produto final e fornecer direção sobre a taxa de progressão dos experimentos (KOLHE; GUPTA; RATHOD, 2022).

Uma carga insuficiente de catalisador pode causar uma redução na taxa de reação, prolongando o tempo necessário para a síntese do biodiesel. Por outro lado, uma carga excessiva de catalisador forma emulsões que aumentam a viscosidade dificultando a obtenção de ésteres metílicos/etílicos, além de aumentar os custos do processo produtivo (AWORANTI, 2013).

É importante destacar que a carga do catalisador precisa ser cuidadosamente monitorada durante todo o processo de transesterificação. O excesso de catalisador pode esterificar os ácidos graxos livres, formando mais água em menor tempo (NARULA *et al.*, 2017).

Ameshoet *al.*, (2022) verificaram a influência de diversas cargas de catalisadores à base de CaO na obtenção de ésteres e comprovaram que com o aumento da carga de catalisador de 3 para 6% apresentou conversão máxima de biodiesel de 91,1%. A medida que a carga de catalisador aumentou, observou que a conversão apresentou um declínio, o que para Syazwaniet *al.*, (2017) o excesso de catalisador interrompeu a mistura metanol, óleo e catalisador, provocando separação das fases.

Dhawaneet *al.*, (2018) utilizaram óleo de cozinha residual com diferentes concentrações de catalisador (3,8; 5,8; 8,2; 11,6 e 14% p/p), utilizando a proporção molar óleo:álcool 1:6 e tempo de reação de 5h. A quantidade ideal de catalisador foi 5,8% p/p atingindo conversão em ésteres metílicos de 95,37%. Houve redução de 10% na conversão em ésteres metílicos quando a carga de catalisador foi 11,6% p/p. Para os pesquisadores, o aumento na concentração de catalisador aumenta a viscosidade do sistema reacional, retardando a transferência de massa dos reagentes e da superfície do catalisador, diminuindo a taxa de reação.

Com base nos estudos, a concentração de catalisadores afeta diretamente a conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos/etílicos (WONG *et al.*, 2020).

2.5 PENEIRAS MOLECULARES

As peneiras moleculares são materiais porosos utilizados na separação de moléculas com base no tamanho e na forma. Elas são comumente usadas na indústria química e petroquímica, bem como em laboratórios de pesquisa e desenvolvimento. Os silicatos porosos são uma série de materiais inorgânicos que possuem estruturas e grande área de superfície (ZHAO, 2013).

As peneiras moleculares são compostas de materiais sólidos com poros de tamanho molecular controlado. Esses materiais incluem sílica, alumina, zeólitas, polímeros e carvão ativado. A estrutura porosa desses materiais é criada durante a síntese ou modificação do material. De acordo com a IUPAC, as peneiras moleculares são classificadas em três categorias:

- I. Microporosas - diâmetro de poros < 2 nm;
- II. Mesoporosas - $2 <$ diâmetro de poros < 50 nm; e
- III. Macroporosas - diâmetro de poros > 50 nm

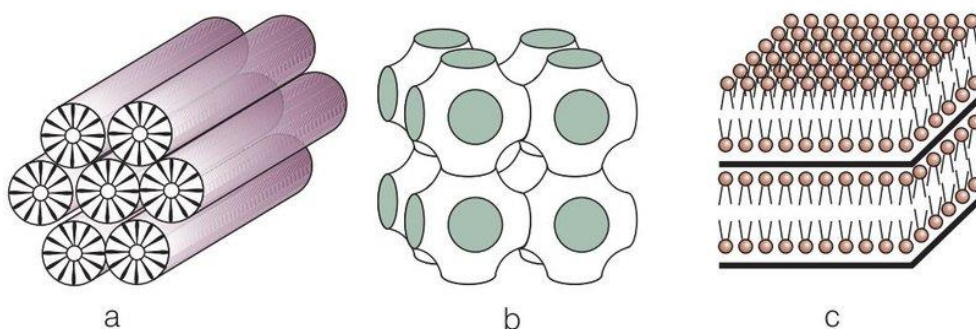
Gao *et al.*, (2023) explicaram que a presença de suporte não apenas desempenha o papel de manter o catalisador com boa estabilidade e resistência mecânica, mas também é responsável por fornecer uma grande superfície específica para uma boa dispersão dos componentes ativos, podendo melhorar efetivamente o desempenho do catalisador, bem como diminuir o uso de componentes ativos, especialmente a quantidade de metais nobres.

As peneiras moleculares à base de sílica tipo MCM-41, possuem arranjo regular de poros tubulares em rede de estrutura hexagonal uniforme, atendendo aos pré-requisitos de excelente suporte catalítico como alta área superficial específica, tamanho de poros uniformes, alta capacidade de adsorção, estabilidade térmica, forte resistência a ácidos, alta atividade catalítica e excelente estabilidade mecânica (CHEN *et al.*, 2022).

2.6 SILICATOS MESOPOROSOS M41S

O Mobil Oil Co. Group descobriu o primeiro material mesoporoso de silicato/aluminossilicato em 1992 e o denominou família M41S. A família M41S apresenta três materiais mesoporosos com diferentes arranjos de poros apresentados na Figura 6 (COSTA; PARANHOS, 2020).

Figura 6. Estrutura das peneiras moleculares mesoporosas da família M41S: (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50



Fonte: Mascarenhas *et al.*, (2001)

A formação das mesofases apresentadas na Figura 5 são influenciadas pela proporção entre sílica e surfacante utilizado. Se essa proporção for inferior a 1, uma

estrutura mesoporosa hexagonal (a) MCM-41 foi formada. Se for superior a 1, a forma cúbica (b) MCM-48 foi criada. Quando essa proporção for superior a 2,0, a forma lamelar (c) MCM-50 foi a resultante (SCHÜTH, 1995).

Essas peneiras moleculares são sintetizadas por método hidrotérmico, formando gel aquoso com fonte de sílica, surfactante (direcionador estrutural), co-solvente e um agente mineralizante. Durante a síntese, os íons da solução formam micelas que podem assumir forma esférica ou cilíndrica (SILVA, 2009).

As características físicos-químicas dos silicatos mesoporosos permitem diversas possibilidades de modificações na superfície e no interior dos poros (COSTA *et al.*, 2021). Além disso, são materiais que podem ser regenerados muitas vezes após a utilização (AIELLO; MIRABELLI; TESTA, 2012).

2.6.1 Peneira molecular mesoporosa MCM-41

A peneira molecular MCM-41 é sintetizada a partir de várias fontes de sílica, como sílica pirogênica, tetraetilortossilicato (TEOS) e silicato de sódio (GHORBANI *et al.*, 2013) e utiliza como surfactante o brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB), um molde mais coloidal que possui espaço controlável em termos de estrutura e tamanho de poro, podendo impedir a aglomeração de um óxido metálico incorporado (LIN *et al.*, 2022).

A MCM-41 na sua forma pura tem canais hexagonais regulares e um diâmetro de poro variando de 1,5 a 20 nm, possui uma rede neutra, com paredes internas amorfas, tornando fraca a atividade superficial, dessa forma do ponto de vista catalítico são utilizadas estratégias acessíveis para melhorar as propriedades da superfície adicionando outras espécies nas estruturas mesoporosas (PEI; JIANG; YUAN, 2019).

Uma metodologia utilizada para ativação da sílica mesoporosa é a incorporação de heteroátomos na estrutura, assim, as propriedades físicas e químicas podem ser significativamente melhoradas, são obtidos sítios ácidos e alta atividade catalítica (MONTENEGRO, 2013)

Alguns metais e outros grupos funcionais são incorporados a sua estrutura, os óxidos à base de MoO₃ tem destaque na catálise por possuir sítios ácidos de Lewis e Brønsted-Lowry que podem levar a grandes conversões de biodiesel (SILVA *et al.*,

2022). Devido ao tamanho de poro ajustável, a MCM-41 apresenta-se como excelente suporte de catalisadores com componentes ativos (XIE; WAN, 2019).

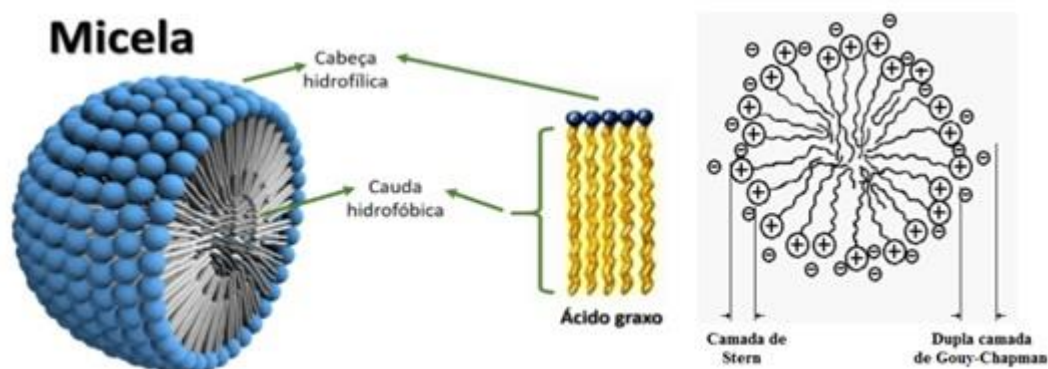
2.6.2 Mecanismo de formação do silicato mesoporoso do tipo MCM-41

Os cientistas da Mobil propuseram pela primeira vez o mecanismo de formação da MCM-41 baseado no modelo de cristal líquido (LCT – Liquid Crystal Templating).

As moléculas do surfactante se agregam para formar as micelas devido a anisotropia em solução, posteriormente inicia a formação de micelas. Essas micelas formam a fase cristais líquidos hexagonais. São moléculas anfílicas, que tem a capacidade de interagir duplamente e controlar o tamanho do poro, pois apresentam um grupamento hidrofílico polar e hidrofóbico apolar (CAMPOS, 2015).

O processo de associação dos surfactantes iônicos dando origem as micelas são resultado das interações moleculares que estabelecem um balanço das interações de Van de Waals entre a cauda hidrofóbica e as interações eletrostáticas das esferas hidrofílicas e seus contra íons (Figura 7) (ZHAO, 2013).

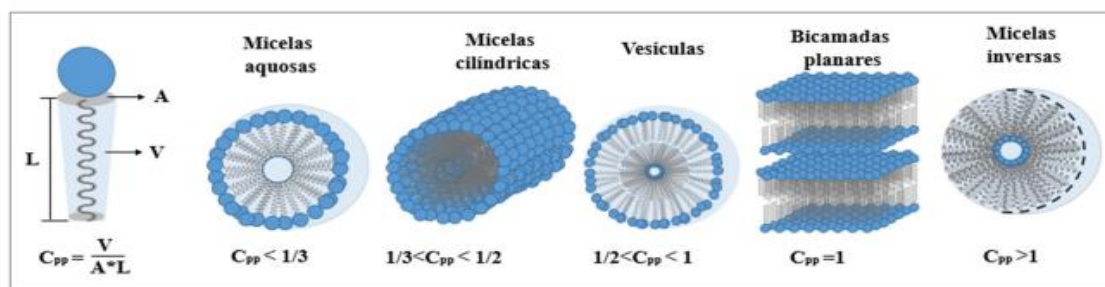
Figura 7. Representação esquemática de uma micela formada por moléculas de surfactante catiônico



Fonte: Machado, 2016

Ao adicionarmos o surfactante no solvente, sofre influência da temperatura e da concentração, por isso se organiza formando micelas esféricas. Nesse momento o grupamento polar (hidrofílico) constitui a parte externa da micela e o grupamento apolar (hidrofóbico) a parte interna. Se a concentração micelar crítica for muito alta, as micelas tendem a se organizar conforme a Figura 8 (CAMPOS, 2015).

Figura 8. Diferentes formas de organização micelar em dispersão aquosa: a) micelas aquosas; b) cilíndricas; c) vesicular; d) bicamadas planares; e e) inversa



C_{pp} – Fator de empacotamento; V – Volume da cadeia hidrofóbica; A- Área da sessão transversal da cabeça polar; e L – Comprimento da cadeia hidrofóbica.

Fonte: Medina, 2017

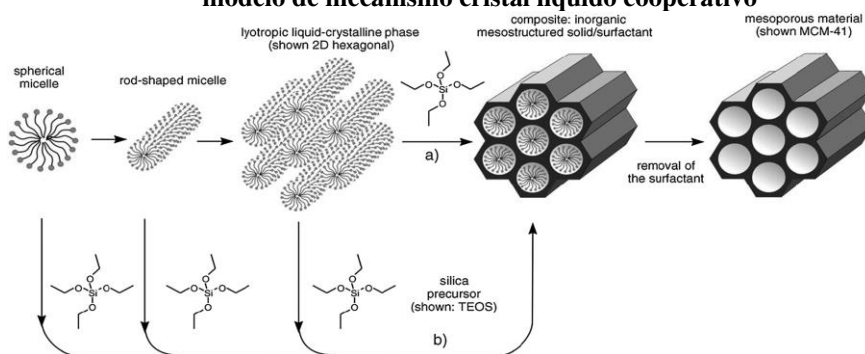
A adição do agente mineralizante ou agente alcalinizante nesse processo de síntese ajusta o pH da solução e promove a dissolução do precursor da sílica para iniciar a formação de núcleos de sílica que ajustam ao molde para formar a estrutura, por apresentar surfactante no interior dos canais é denominada CTA⁺MCM-41.

As mesoestruturas formadas durante a reação da solução sofrem reorganização, crescimento e cristalização durante o tratamento hidrotérmico. A MCM-41 apresenta planos cristalográficos segundo os índices de Miller (h k l) (1 0 0), (1 0 1), (2 0 1) e (3 0 0) em sínteses com alto grau de pureza e cristalinidade esses índices são facilmente detectados (CHUNG *et al.*, 2004).

A formação do material silicato mesoporoso ordenado tipo MCM-41 é produzido após a remoção do surfactante por lavagens e por calcinação em forno tubular sob fluxo de nitrogênio e ar. Após a calcinação, os parâmetros estruturais de volume de poros e diâmetro de poro são melhorados. O valor da cela unitária sofre redução e o pico (1 0 0) desloca-se para ângulos mais altos, mostrando a estabilidade do material em manter a estrutura (SCHMIDT *et al.*, 1994).

A Figura 9 apresenta o mecanismo de formação da MCM-41.

Figura 9. Mecanismo de formação da MCM-41: a) formação de micelas modelo cristal líquido; e b) modelo de mecanismo cristal líquido cooperativo



Fonte: Adaptado de FROBA et al., 2006

As etapas 1-4 são influenciadas pelas variações nas condições de síntese. O mecanismo cooperativo de formação da MCM-41 foi proposto por Chen (1993), Figura 9 (a) mostra sugere que os grupos silicatos interagem com as moléculas de surfactante, uma compensação de cargas entre o surfactante catiônico e os grupos silicatos aniônicos é a força motriz para organização dos complexos silicatos-surfactantes em matriz ordenada mesoporoso. Entretanto, esse mecanismo não explica a organização em diferentes estruturas quando a razão molar surfactante:sílica é alterada.

Firouzi *et al.*, (1995) propôs o mecanismo cooperativo, Figura 9 (b), onde a fonte de sílica juntamente com o surfactante utilizado determina o formato dos poros formados. Antes da adição da fonte de sílica, as moléculas do surfactante estão em equilíbrio dinâmico com seus agregados micelares esféricos e/ou cilíndricos. Quando uma fonte de sílica é adicionada, os ânions de silicato substituem os contra-íons originais do surfactante para formar pares de íons de silicato-surfactante organizados em mesofase que precedem a polimerização e a formação de sílica mesoporosa. Este mecanismo de cooperação foi posteriormente citado pelos inventores e outros grupos como o mecanismo mais provável.

2.7 INCORPORAÇÃO DE METAIS EM SUPORTES POROSOS

Os suportes catalíticos são materiais que constitui a maior parte do catalisador e que serve de base ou estrutura para o componente catalítico. Existem diversas formas de incorporar a fase ativa ao suporte, tais técnicas são utilizadas para que haja uma produção maior da área exposta para o agente ativo melhorando a atividade catalítica,

umentando a estabilidade do catalisador e mantendo os cristais ativos evitando a sinterização ou a desativação do catalisador (CIOLA, 1981).

O método de impregnação pós síntese é uma técnica de incorporação do metal em concentração suficiente para atingir determinado teor sobre um suporte, para que após a secagem e calcinação o metal esteja fixado e estável (SCHMAL, 2011).

Para se obter uma incorporação eficiente do óxido metálico, a fase ativa deve ser dispersa e fatores como área de superfície do metal, estado de oxidação do óxido metálico e número de sítios na interface metal/óxido devem ser levados em consideração para que haja forte interação entre o metal e o suporte (RABELO, 2013).

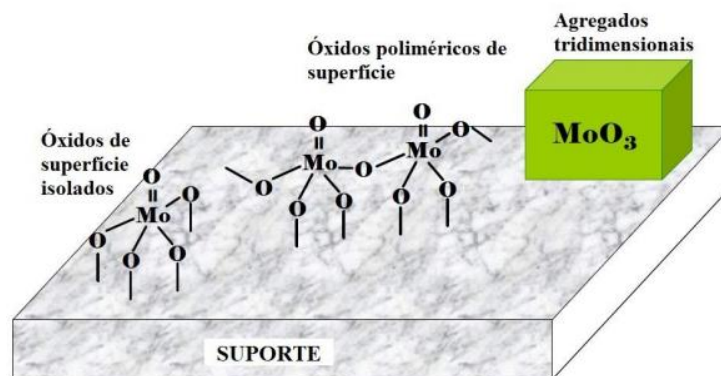
2.7.1 Catalisadores de molibdênio (MoO_3)

O trióxido de molibdênio (MoO_3) é um dos materiais de óxido de metal de transição amplamente estudado devido às suas propriedades distintas que o permitem funcionar como um componente ativo em catalisadores heterogêneos (DEKI *et al.*, 2009).

O MoO_3 é um catalisador eficiente para a reação de transesterificação para produção de biodiesel, os sítios ácidos são a principal característica para excelentes taxas de conversão (NAVAJAS; JIM; ROMERO-SARRIA, 2020), mas geralmente é instável e degrada-se rapidamente. A incorporação do MoO_3 ao suporte de materiais porosos tais como sílica, γ -alumina e zircônia aumenta a estabilidade do catalisador, a capacidade de adsorção, atividade catalítica, seletividade e resistência mecânica (SHAO *et al.*, 2012).

Os diferentes estados de oxidação dos catalisadores de molibdênio contribuem de forma significativa na maioria dos processos catalíticos, possibilitando atuar como ácido de Lewis ou precursor de sítio ácido de Brønsted (DEBECKER *et al.*, 2011). O MoO_3 tem sido estudado como fase ativa nas reações de transesterificação devido as diferentes propriedades estruturais, suportados em SiO_2 as espécies superficiais que formam a monocamada de óxido de molibdênio são isoladas com simetria entre tetraédrico e octaédrico. Nas demais camadas formam agregados tridimensionais (SILVA, 2019), como mostrado na Figura 10 que apresenta as diferentes estruturas de óxidos de molibdênio suportadas.

Figura 10. Ilustração das diferentes estruturas de óxidos de molibdênio suportado



Fonte: Khatibi, 2007

O MoO_3 pode ser encontrado em várias fases e apresenta três estruturas básicas: ortorrômbica ($\alpha\text{-MoO}_3$), hexagonal ($h\text{-MoO}_3$) e monoclinica ($\beta\text{-MoO}_3$). (MALODE *et al.*, 2021). A fase $\alpha\text{-MoO}_3$ apresenta maior estabilidade térmica, as demais fases com estruturas $h\text{-MoO}_3$ e $\beta\text{-MoO}_3$ apresentam menor estabilidade (XIE *et al.*, 2020).

A literatura mostra altas conversões de biodiesel através das reações de transesterificação utilizando catalisador de trióxido de molibdênio (MoO_3) em suportes porosos.

Gonçalves *et al.*, (2021) realizaram um estudo do composto de MoO_3 suportado em ferrita de estrôncio (SrFe_2O_4) aplicado na transesterificação do óleo residual de fritura, apresentando conversão de 95,4% de ésteres, sendo possível a recuperação por imã convencional do catalisador obtendo conversão do teor de éster acima de 84% após reuso.

Navajas; Jim; Romero-Sarria (2020) observaram que o MoO_3 suportado no óxido de alumina (Al_2O_3) melhorou em termos de utilização da fase ativa e estabilidade, embora apresente lixiviação significativa. A interação do MoO_3 e Al_2O_3 favoreceu a ancoragem do molibdênio ao suporte e a formação de novos centros de ácidos fortes e concluíram que o desenvolvimento do catalisador estável à base de MoO_3 apresentou conversões em 64% de ésteres.

Wang; Wenlei Xie; Guo (2022) prepararam um catalisador $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2/\text{KIT-6}$ com sítio ácido de Brønsted e Lewis e aplicou na reação de transesterificação dos triglicerídeos e esterificação de FFA's de óleos de baixa qualidade. Concluíram que o catalisador é eficiente e reutilizável, atingiu conversão de 92,7% de triglicerídeos e a

conversão completa de FFA's, mostrando resistência à água e sem apresentar perda catalítica perceptível mesmo após reutilizar por 5 ciclos.

Silva (2019) avaliou o potencial catalítico do MoO_3 suportado em estrutura micro-mesoporosa MCM-22/MCM-41 na reação de transesterificação do óleo de soja, detectou que após a incorporação o MoO_3 migrou para os poros reduzindo os parâmetros texturais, sugerindo a dispersão no sistema de canais. Atingiu conversão de 99,0% de ésteres.

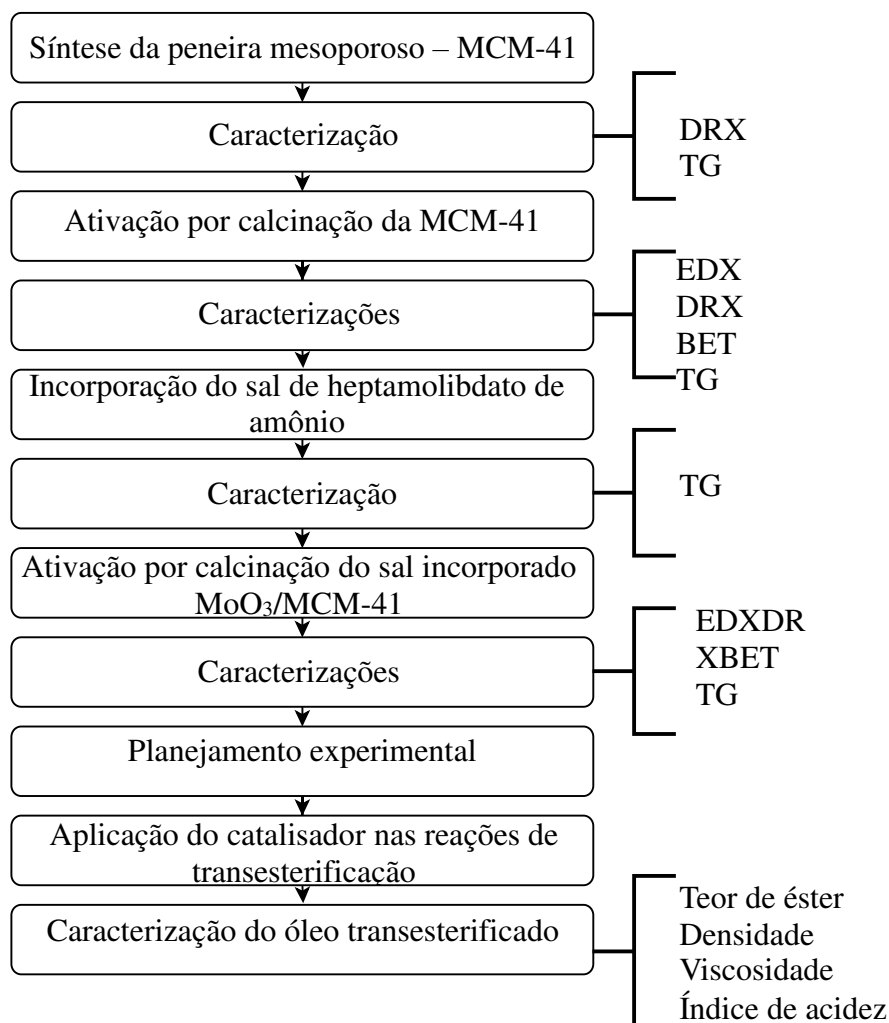
Freire (2021) incorporou o MoO_3 em estrutura micro-mesoporosa MCM-22/SBA-15, verificou a migração do MoO_3 para os poros e a partir do planejamento fatorial verificou conversão de 95% de ésteres e conclui a partir da acidez que o molibdênio lixiviado para o meio reacional contribuiu para conversão dos triglicerídios e do FFA's.

3 METODOLOGIA

3.1 INCORPORAÇÃO DE METAIS EM SUPORTES POROSOS

Neste capítulo são descritas as sínteses dos materiais, as caracterizações, avaliação catalítica da reação de transesterificação e caracterização do óleo transesterificado. O fluxograma geral da metodologia é ilustrado na Figura 11. A dissertação foi desenvolvido no Laboratório de Caracterização, Catálise e Biocombustíveis (LACCBIO) da Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

Figura 11. Fluxograma das etapas do desenvolvimento deste trabalho



3.2 SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR MCM-41

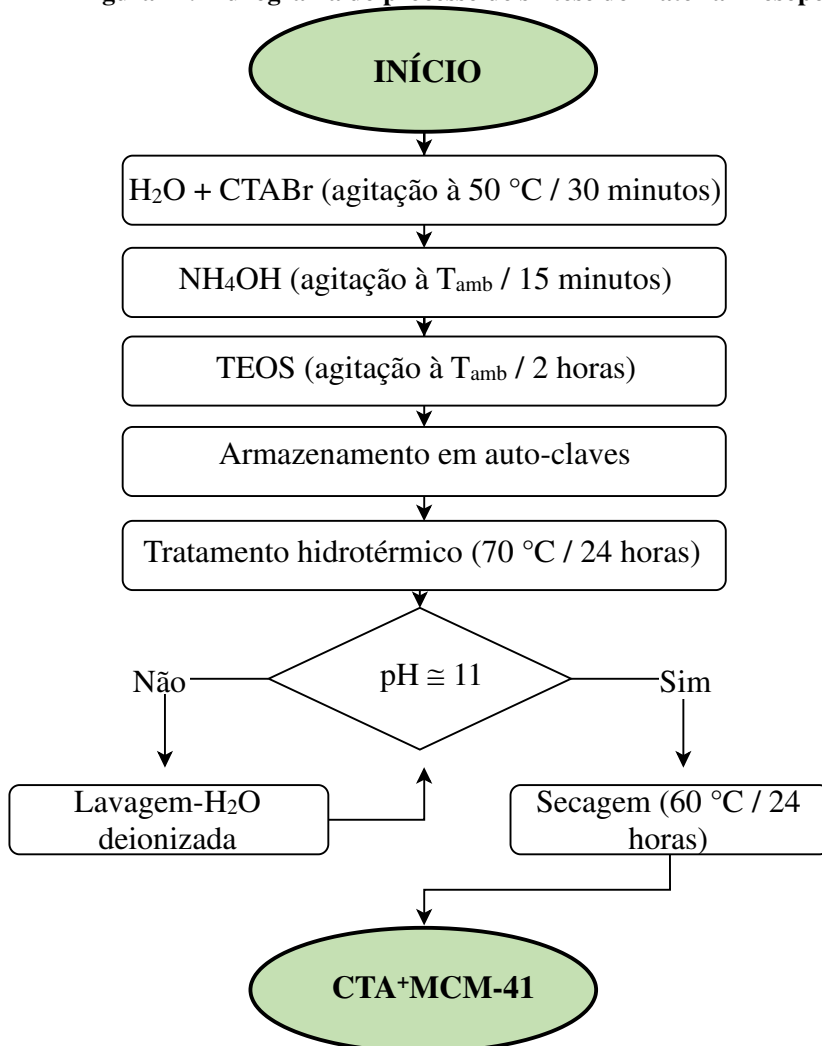
A metodologia utilizada na síntese da peneira molecular MCM-41 foi baseada no trabalho de Cruz (2010). A peneira foi preparada a partir do ortossilicato de tetraetila

(TEOS - 98%, Aldrich), do brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr - Amresco), do hidróxido de amônio (NH₄OH - Vetec) e da água deionizada. A composição molar da mistura obtida foi de:

144,0 H₂O: 0,3 CTABr: 11 NH₃: 1,0 TEOS

Inicialmente foi adicionado lentamente o direcionador estrutural CTABr em água deionizada à 50 °C sob agitação constante, permanecendo nestas condições por trinta minutos. Em seguida, a solução esfriou até a temperatura ambiente e adicionou-se o agente mineralizante NH₄OH, agitou a mistura por mais quinze minutos. Posteriormente, foi adicionada a fonte de sílica TEOS, agitando a solução por mais duas horas. Após o término do tempo reacional, o gel obtido foi submetido a um tratamento térmico em autoclaves sob pressão autógena, a 70 °C por 24 horas. O material obtido foi lavado com água deionizada até atingir pH 11 e em seguida seco em estufa a 60 °C por 24 horas. O processo de síntese é ilustrado na Figura 12.

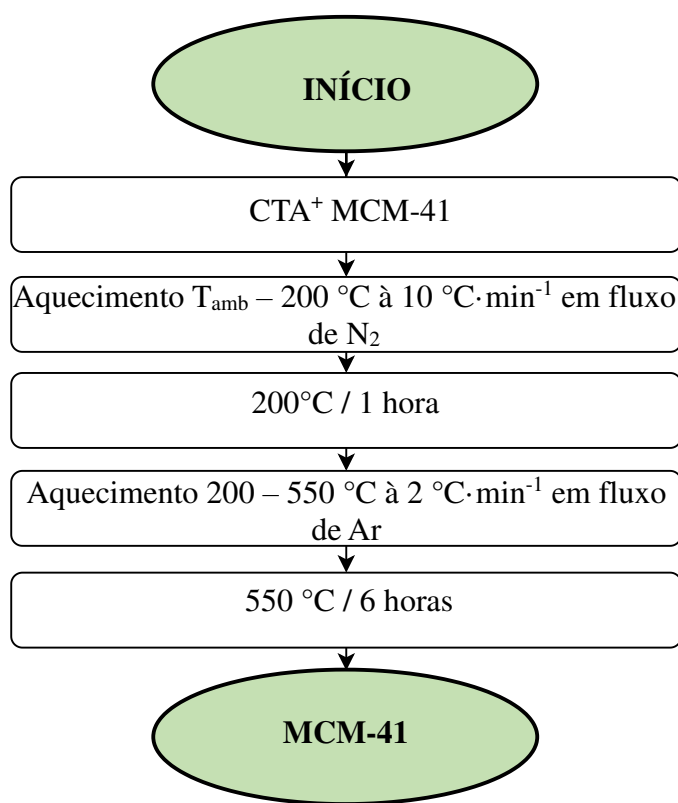
Figura 12. Fluxograma do processo de síntese do material mesoporoso.



3.2.1 Ativação por calcinação da peneira molecular MCM-41

A peneira molecular CTA⁺MCM-41 foi aquecida sob fluxo de nitrogênio da temperatura ambiente até 200 °C, com taxa de aquecimento 10 °C·min⁻¹ permanecendo nessas condições por uma hora. Após este período, o fluxo de nitrogênio foi trocado por ar sintético e a amostra foi aquecida de 200 °C até 550 °C, a uma taxa de aquecimento de 2 °C·min⁻¹, mantendo-se nessas condições por seis horas. Após a calcinação, todo direcionador estrutural foi removido da peneira molecular e foi obtido a MCM-41. A Figura 13 apresenta o fluxograma das etapas do processo de calcinação.

Figura 13. Fluxograma do processo de ativação por calcinação da peneira molecular MCM-41.

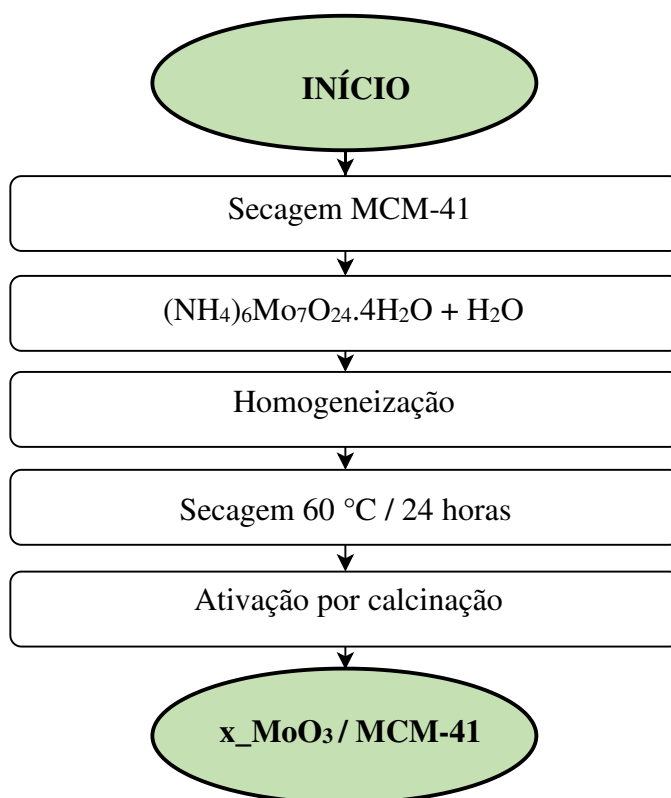


3.3 SÍNTESE DO CATALISADOR MoO₃/MCM-41

A incorporação do trióxido de molibdênio à peneira molecular MCM-41 foi realizada através do método de impregnação por saturação de volume de poro, conforme Prieto González (2010), utilizando o heptamolibdato de amônio tetrahidratado ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) como precursor, seguido de uma ativação por calcinação. Os percentuais impregnados na peneira foram de 10, 15 e 20%.

A peneira foi seca em estufa a 60 °C por 24 horas. Em seguida, a massa do sal precursor do molibdênio a ser incorporada na peneira foi dissolvida em um volume de água deionizada determinado pelo volume de poros da peneira. A solução foi adicionada ao suporte até atingir o ponto de umidade incipiente. Posteriormente, a peneira foi seca novamente em estufa a 60 °C por 24 horas. A Figura 14 mostra as etapas do processo de incorporação do sal a peneira.

Figura 14. Fluxograma de incorporação do sal a peneira molecular MCM-41 por saturação de volume de poros



Após a secagem o material passou por um processo de ativação térmica por calcinação para que ocorra a decomposição do sal, eliminando o amônio e obtendo o trióxido de molibdênio. Na fase da ativação, o material foi aquecido sob fluxo de ar sintético da temperatura ambiente até 450 °C, com taxa de aquecimento 5 °C·min⁻¹ permanecendo nessas condições por cinco horas.

3.4 CARACTERIZAÇÕES

3.4.1 Análise termogravimétrica (TGA)

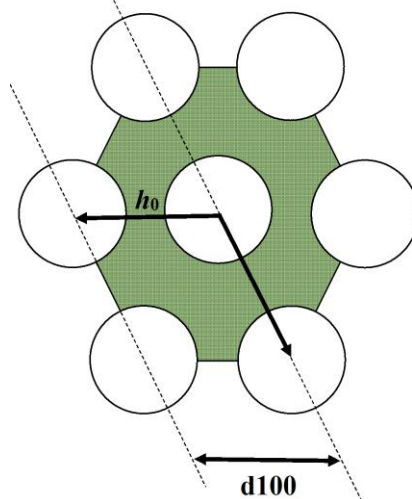
A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica que permite medir a variação da massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo, sob condições controladas de atmosfera e taxa de aquecimento (YAHIAOUI *et al.*, 2015).

Os termogramas foram obtidos utilizando um ThermogravimetricAnalyzer TGA-51 Shimadzu acoplado a um computador monitorado pelo Software TA-60 WS Collection Monitor. As amostras selecionadas (CTA⁺ MCM-41 e MCM-41) foram analisadas a uma faixa de temperatura de 25 a 1000 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ e para os suportes impregnados com sal a taxa de aquecimento utilizada foi de 5 °C·min⁻¹ e fluxo de 100 mL·min⁻¹, sob atmosfera de ar sintético.

3.4.2 Difratomia de raio X (DRX)

A caracterização por Difração de raio X é adequado para a determinação de parâmetros de rede, para a identificação de fases, tamanho de cristalito e para a quantificação do grau de organização ou cristalinidade. Para a MCM-41, sabe-se que os poros estão organizados hexagonalmente como representado na Figura 15.

Figura 15. Representação do arranjo de poros organizado hexagonalmente presente nas sílicas mesoporosas.



Fonte: Autor, 2023.

A difratometria de raio X dos materiais foram realizadas em um difratômetro da marca Shimadzu XRD-6000, utilizando a radiação Cu-K α , tamanho de passo de 0,0 β 0, tempo de contagem por passo de 1.000s e $\beta\theta$ de 1,5° a 10° para a peneira molecular

MCM-41 e de 1,5° a 80° para o catalisador x_MoO₃/MCM-41 (x = 10,15,20% em massa).

Os parâmetros cristalográficos foram calculados utilizando a Lei de Bragg descrita na Equação 1.

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

Em que:

n = Número inteiro correspondente à ordem de difração;

λ = Comprimento de onda da radiação característica incidente no caso 1,5418 Å;

d = Distância entre o índice de planos (hkl);

(hkl) = Índice de Miller;

θ = Ângulo entre o plano dos Raios X incidentes e o plano do cristal.

Já o tamanho do cristalito foi calculado, baseando-se na Equação de Scherrer(CULLITY, 1978) apresentada na Equação 2.

$$Tc = \frac{(k.\lambda)}{(\beta.\text{cos}\theta)} \quad (2)$$

Em que:

Tc = tamanho médio dos cristalitos perpendiculares ao plano relativo ao pico de difração (nm);

β = largura da integral (rad);

k = constante de proporcionalidade de Scherrer que depende da forma das partículas (geralmente assumidas como esféricas igual a 0,94);

λ = comprimento de onda dos raios (nm);

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

Sabendo que a célula unitária da peneira molecular MCM-41 pertence ao sistema cristalino hexagonal, em que os parâmetros $a = b \neq c$, determina os parâmetros pela Equação 3.

3.4.3 Espectroscopia de raio X por energia dispersiva (EDX)

A determinação da composição química é uma das características fundamentais de um material para sua posterior aplicação. Esse ensaio consiste em determinar a composição química do material em termos qualitativo e semi-quantitativo. Ocorre também a emissão de raios-X que fornece a composição química elementar de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente (MALISKA, 2014). A análise foi realizada em um espectrômetro de Raios X por energia dispersiva – EDX-700 Shimadzu.

3.4.4 Fisissorção de N₂ (Método de BET)

A Fisissorção de N₂ é um método utilizado para determinar a área superficial específica de um material sólido poroso. O método BET se baseia na adsorção de uma molécula de gás, geralmente o nitrogênio (N₂), na superfície do sólido poroso. O processo ocorre em uma câmara fechada, onde a amostra é exposta a uma atmosfera de N₂ líquido. O N₂ é então adsorvido na superfície do material poroso, formando uma camada molecular monomolecular. À medida que a pressão é aumentada, mais moléculas de N₂ são adsorvidas, formando camadas adicionais. A quantidade de gás adsorvido é medida em função da pressão.

Os materiais sintetizados foram caracterizados por adsorção e dessorção de N₂ a aproximadamente 77 K, através do equipamento QuantachromeNOVAtouch LX2 a adsorção e dessorção de N₂ foi analisada pelo método de BET. Os métodos de adsorção são importantes para a determinação das propriedades texturais, tais como áreas superficiais, áreas metálicas, volume e distribuição de poros de materiais sólidos porosos ou não, aplicados na catálise heterogênea.

3.4.4.1 Área superficial BET

Com o propósito de correlacionar os valores obtidos das isotermas de adsorção com a área específica de um sólido, é necessária uma quantidade específica de adsorvato para cobrir uma monocamada da superfície do adsorvente. Cada espécie é adsorvida em uma monocamada superficial e atua como adsorvente para uma segunda molécula, permitindo uma adsorção em multicamadas, que ocorre sob gradientes de pressão e temperatura (FREIRE, 2021).

Sabendo que a área (S) ocupada pela molécula do gás adsorvente, a Equação 3 determina a área superficial (S_w) do material estudado:

$$S_w = \left(\frac{V_m \cdot S \cdot N}{M} \right) \quad (3)$$

Em que:

V_m = Volume de monocamada;

N = Número de Avogrado;

M = Volume molecular do gás.

Define-se a área específica de BET (S_{BET}) como o valor mais provável da área que mede a superfície de um grama de sólido. Esta é determinada pela área superficial recoberta por uma molécula de gás multiplicada pelo número de moléculas contidas em V_m . Em condições normais de temperatura (273K), pressão (760 mmHg) e adsorção de nitrogênio a 77K, o valor de V_m é determinado pela Equação 4.

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

3.4.4.2 Distribuição de tamanho de poros

A distribuição de tamanhos ou volumes de poro em relação ao diâmetro do poro pode ser determinada pelo cálculo da pressão relativa na qual os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação de um gás (FREIRE, 2021). A Equação 5 de Kelvin, descreve esse fenômeno:

$$I_n \left(\frac{P}{P_0} \right) = \left(\frac{2\gamma \cdot W_m \cdot \cos \theta}{RT r_m} \right) \quad (5)$$

Em que:

P = Pressão crítica de condensação;

γ = Tensão superficial do líquido;

w_m = Volume molar do adsorvato;

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

R = Constante universal dos gases ideais;

r_m = Raio de curvatura médio do menisco do líquido.

A Equação 6 pode ser obtida ao considerar a área superficial específica S_{BET} como o valor mais provável da área que mede a superfície de um grama de sólido. Esta é definida como a área superficial recoberta por uma molécula de gás multiplicada pelo número de moléculas contidas em V_m . Ao tomar o valor de V_m nas condições normais de temperatura (273 K) e pressão (760 mmHg) e considerando a adsorção do nitrogênio a 77 K.

$$S_{BET} = \frac{(V_m \sigma N_A)}{M_v} \quad (6)$$

Em que:

N_A = Número de Avogadro, (mol^{-1});

σ = Área do adsorbato ($1,6 \times 10^{-20} \text{m}^2$);

M_v = Volume molar; no caso onde o nitrogênio é utilizado como adsorvente, a área é dada por $4,35 V_m$.

3.4.5 Dessorção térmica programada (TPD-NH₃)

Dessorção Térmica Programada de Amônia (TPD-NH₃) é uma técnica analítica de caracterização de materiais catalíticos. A amostra em atmosfera controlada, submetida a liberação gradual de amônia adsorvida é monitorada, fornecendo informações sobre sítios ativos da superfície e propriedades catalíticas.

A acidez dos catalisadores à base de molibdênio foi quantificada pela técnica de Dessorção Térmica Programada (TPD) de NH₃ foi realizada pelo equipamento MicromeriticsAutoChem II 2920, 100 mg de catalisador foram purgados em hélio a 350°C por 1 h e depois resfriados a 120°C. Em seguida, a amostra foi aquecida de a 1000°C em 10% de mistura NH₃/He a uma taxa de 10°C/min durante 30 min e dessorção de 1h com fluxo de 30cm³/min He.

3.5 TESTE CATALÍTICO: REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Os catalisadores do tipo x_MoO₃/MCM-41 serão testados na reação de transesterificação metílica do óleo de milho. As reações vão ser realizadas em um reator de bancada ParrInstruments Inc. – Modelo 4842, do tipo batelada. Utilizou-se como variáveis fixas as condições operacionais apresentadas na Tabela 5, essas condições foram comuns para todas as reações.

Figura 16. Reator Paar modelo 4848 para produção de biodiesel.



Fonte: Autor,2023

O sistema reacional formado pela mistura de óleo de milho, catalisador e metanol foi selado em um reator de aço inoxidável. A reação de transesterificação foi realizada seguindo as condições apresentadas na Tabela

Tabela 2. Condições operacionais da reação de transesterificação metílica do óleo de milho.

Variáveis	Condições
Óleo:Álcool	1:20
Catalisador (m/m)	3%
Rotação (rpm)	500
Pressão	Autógena

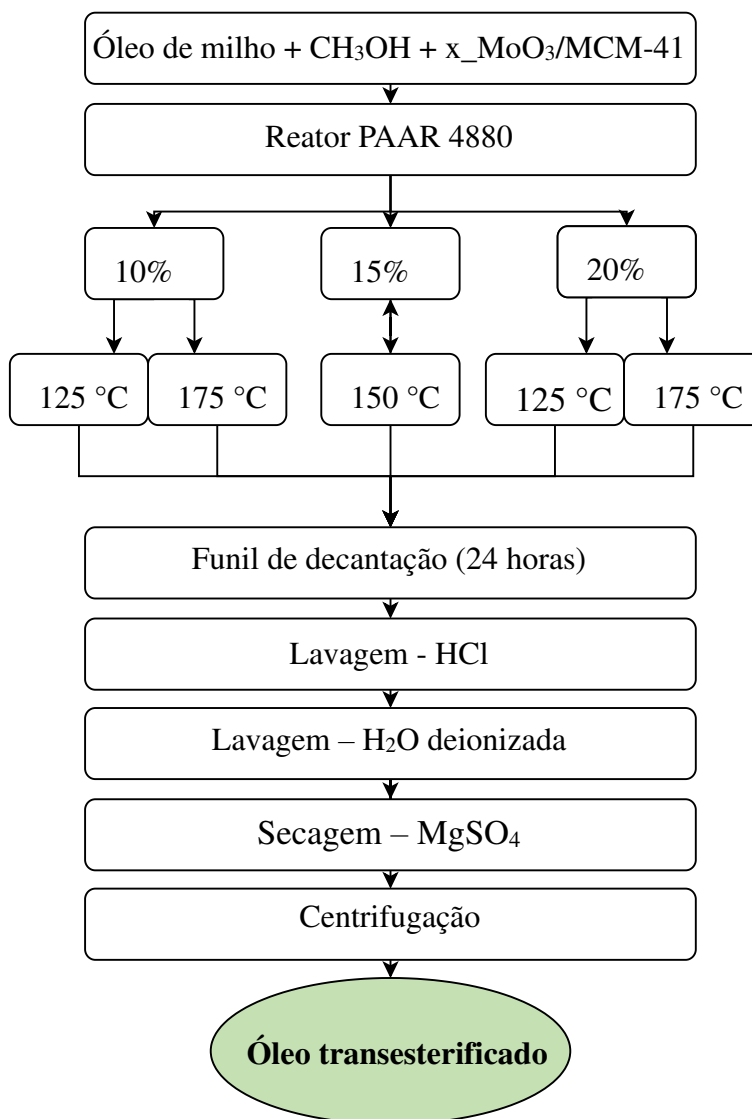
Fonte: Autor,2023

O processo, iniciou-se com a adição do catalisador $x_MoO_3/MCM-41$, metanol e do óleo de milho ao reator, que foi fechado e ajustado para condições de operação, e logo após, deu-se início à reação de transesterificação. Após a finalização do tempo reacional, os produtos obtidos, foram colocados em um funil de decantação, permanecendo em repouso por 24 horas, tempo necessário para a completa separação das fases. Posteriormente, a fase mais densa, a glicerina e o catalisador foram retirados, restando apenas o produto transesterificado.

A etapa de lavagem ocorreu em duas etapas, na primeira etapa, adicionou-se solução de ácido clorídrico [2M] ao biodiesel, para retirar excessos de álcool e catalisador. Retirou-se a fase aquosa após 15 minutos e repetiu o procedimento por mais uma vez. Na segunda etapa, adicionou volumes fixos de 15 mL de água deionizada, agitou e retirou-se a fase aquosa após

15 minutos, repetindo o procedimento até que o pH se tornasse neutro. A amostra seguiu para secagem, onde permaneceu em contato com o sulfato de magnésio por 24 horas, posteriormente o óleo transesterificado foi centrifugado. O fluxograma do processo de obtenção do biodiesel é ilustrado na Figura 17.

Figura 17. Fluxograma do processo de obtenção do biodiesel.



3.6 PLANEJAMENTO FATORIAL B^K

Com o intuito de encontrar as condições favoráveis para a produção de biodiesel via transesterificação do óleo de milho, foi realizado um planejamento fatorial do tipo 2² com três pontos centrais (2²+ 3PtCt) que foi aplicado para avaliar as variáveis independentes de

temperatura de reação em °C e percentual de MoO₃ presente no catalisador, tendo como variável resposta o teor de éster no produto transesterificado obtido, com intervalo de confiança de 95%.

As Tabelas 2 e 3 mostram a faixa experimental e os níveis das variáveis independentes que serão utilizadas neste estudo, além da matriz de ensaios do planejamento fatorial 2³ incluindo os pontos centrais.

Tabela 3. Faixa experimental e níveis reais e codificados das variáveis independentes.

Variáveis	Símbolo	Níveis e fatores reais e codificados		
		(-1)	0	(+1)
%MoO ₃	A	10	15	20
T (°C)	B	125	150	175

Fonte: Autor,2023

Tabela 4. Matriz de variáveis codificadas do planejamento fatorial 2² incluindo o ponto central.

Ensaio	%MoO ₃	T	% MoO ₃ *T	Resposta
1	+	+	-	V1
2	-	+	-	V2
3	+	-	+	V3
4	-	-	+	V4
5	0	0	0	V5
6	0	0	0	V6
7	0	0	0	V7

Fonte: Autor,2023

No planejamento fatorial, várias variáveis são testadas simultaneamente e os pontos centrais são um conjunto de pontos que representam a média das variáveis testadas. A utilização do ponto central representado como 0 (zero) permite a avaliação da variância do erro experimental quando os experimentos não são replicados nos pontos fatoriais. Isso possibilita a redução do número de ensaios necessários, resultando em uma diminuição nos custos, avaliar a curvatura da relação entre as variáveis e a resposta, detectar efeitos de interação entre as variáveis, e estimar a variabilidade experimental para garantir a validade dos resultados obtidos (MONTGOMERY, 2009).

Dessa maneira, o ponto central adotado será com níveis de: 150 °C (temperatura de reação) e 15% de MoO₃ (porcentagem de metal no catalisador). De acordo com Calado; Montgomery (2003) a realização de 3 pontos centrais é suficiente para estimar o efeito da

curvatura da relação entre as variáveis e a resposta, bem como a variabilidade experimental, para a maioria dos planejamentos fatoriais.

3.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA (ANOVA)

A ANOVA (Análise de Variância) será capaz de quantificar a variação explicável pelo modelo por meio do coeficiente de determinação (R^2) e a correlação entre as variáveis pelo coeficiente de correlação (R). O tratamento estatístico dos dados será realizado utilizando o software estatístico Minitab 19.0[®]. Para avaliar a significância estatística dos resultados obtidos, será adotado um valor de α igual a 0,05, correspondente a uma probabilidade de confiança de 95%, conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 5. Análise de variância (ANOVA)

Variação	(GL)	(SQ)	(QM)	Valor de P^{1-2}	Valor de F
A	GL_A	SQ_A	QM_A	P_A	F_A
B	GL_B	SQ_B	QM_B	F_B	P_B
A*B	GL_{AXB}	SQ_{AXB}	QM_{AB}	F_{AB}	P_{AB}
Curvatura	GL_{curva}	SQ_{curva}	QM_{curva}	F_{curva}	P_{curva}
Erro residual	GL_{erro}	SQ_{erro}	QM_{erro}		
Total	GL_{Total}	SQ_{Total}			
R^2	R				

GL = Grau de Liberdade; SQ = Soma Quadrática; QM = Quadrado Médio Ajustado; Valor p^1 = Significativamente diferente ($p \leq 0,05$); p^2 = Não significativo ($p > 0,05$); R^2 = Coeficiente de determinação; $R^2_{m\acute{a}x}$ = Porcentagem máxima da variável explicável; R = coeficiente de correlação entre as variáveis; Valor de F = teste de variância utilizando a estatística F (Fisher-Snedecor).

Fonte: Adaptado de MONTGOMERY e RUNGER (2009)

Em uma análise de regressão, é feita uma avaliação dos efeitos dos termos do modelo na resposta, incluindo testes para verificar se os termos lineares, quadráticos e de interação possuem algum impacto significativo. Os termos quadráticos são especialmente úteis para detectar a presença de curvatura na superfície de resposta. Se houver uma curvatura, significa que a resposta não segue uma relação linear e sim uma relação curvilínea. Além disso, o erro residual é calculado para medir o quanto da variação na resposta não é explicada pelo modelo. Essa variação não explicada pode ser subdividida em duas partes: falta de ajuste causada pela inadequação do modelo e erro puro.

A Tabela 4 permite avaliar os efeitos da interação entre os fatores e verificar a significância estatística. A análise do modelo de resposta gerado inclui a avaliação do formato da superfície resposta, através do gráfico de contorno que mostra os níveis de resposta em diferentes combinações dos fatores. É possível identificar o ponto ótimo e a região ótima do experimento, que maximiza ou minimiza do experimento para o nível de significância é de 95%.

Valor de P para curvatura $\leq 0,05$: Há curvatura na região avaliada, dessa forma, o modelo a ser adotado deverá ser o quadrático.

Valor de P para curvatura $> 0,05$: Não há curvatura na região avaliada, dessa forma, o modelo a ser adotado deverá ser linear.

Valor de P para curvatura $\leq 0,05$: Há curvatura na região avaliada, dessa forma, o modelo a ser adotado deverá ser o quadrático.

Valor de P para curvatura $> 0,05$: Não há curvatura na região avaliada, dessa forma, o modelo a ser adotado deverá ser linear.

O coeficiente de correlação (R) definido como $R = R^{1/2}$ representa a correlação entre as variáveis e pode ser classificado da seguinte forma:

R = 1 - Perfeita;

R = 0,75 - Forte;

R = 0,5 e $< 0,75$ - Média;

R $< 0,5$ - Fraca;

R = 0 – Inexistente

A variável resposta será ajustada com um modelo que pode ser linear ou quadrático completo, assim será possível correlacionar a variável resposta com a variável independente. O modelo completo é mostrado na Equação 7:

$$Y = a_0 + \sum_{n=1}^2 a_n X_n + \sum_{n=7}^2 a_{nn} X_n^2 + \sum_{n=1}^2 \sum_{m=n+1}^2 a_{nm} X_{nm} \quad (7)$$

Em que:

Y = Fator resposta;

x_n, x_{nm} = variáveis independentes não codificadas;

a_0 = constante;

a_n, a_{nn} e a_{nm} = coeficientes de regressão.

3.8 CARACTERIZAÇÕES DO ÓLEO TRANSESTERIFICADO

3.8.1 Teor de éster por cromatografia gasosa

A cromatografia gasosa é realizada com intuito de determinar os teores de ésteres metílicos de ácidos graxos nas amostras de biodiesel. Para isso, utilizou o equipamento cromatógrafo a gás, da marca Shimadzu, modelo CG 2010 Plus, acoplado com detector de ionização em chama (FID), injetor split/splitless, autoinjeter AOC-20i e coluna RTX-WAX com dimensão de 30 m de comprimento, 0,32 de diâmetro e 0,25 μm de espessura do filme (Restek Corporation). O equipamento operou com as condições mostradas na Tabela 6.

Tabela 6. Condições operacionais do cromatógrafo.

Parâmetros	Especificações
Gás carreador	Hidrogênio, 80 kPa
injetor	Split/splitless, auto injetor AOC-20i
Temperatura	250 °C
Velocidade linear	30 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$
Volume de injeção	1 μL
Tipo de coluna	RTX-WAX, 30 m \times 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: Autor, 2023

A conversão dos ésteres de ácidos graxos foi obtida a partir do método por comparação ao padrão interno (heptadecanoato de metila $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{COOCH}_3$), Sigma Aldrich 1 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ em n-Heptano ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ - Sigma Aldrich)), e área normalizada pelo programa GC SolutionPostrum. 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 dos tempos de retenção do mix de padrões de C14, C17 e C24. O percentual de ésteres metílicos foi determinado pela Equação 8.

$$Y_{\text{Ésteres}}(\%) = \frac{(S_A - A_{EI})}{A_{EI}} \times \frac{(C_{EI} - V_{EI})}{m} \times 100 \quad (8)$$

Em que,

$Y_{\text{Ésteres}}(\%)$ = Percentual de ésteres metílicos;

S_A = Soma das áreas de picos;

A_{EI} = Área do heptadecanoato de metila (padrão interno);

C_{EI} = Concentração em (mg/mL) do heptadecanoato de metila (10 mg/mL);

V_{EI} = Volume em (mL) de heptadecanoato de metila;

m = Massa em (mg) da amostra.

3.8.2 Densidade e viscosidade

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

A viscosidade foi obtida em um microviscosímetro automático de esfera em queda, com precisão igual a $1 \times 10^{-4} \text{ mPa} \cdot \text{s}^{-1}$ a temperaturas de 40 °C. A viscosidade cinemática é função da constante do viscosímetro e do tempo de escoamento, em segundos. As Equações 9, 10 e 11 descrevem como estão interligadas a viscosidade cinemática, o tempo de escoamento, a constante do viscosímetro e suas correções.

$$v = f(K_1 \cdot t) \quad (9)$$

$$v = K_1 \left(t - \left[\frac{0,00166\sqrt{V^3}}{K_2 \cdot L \cdot \sqrt{K_2 d}} \times \frac{1}{t^2} \right] \right) \quad (10)$$

$$K_1 = K_2 [1 + \alpha(T_0 - T_1)] \times \left[\frac{\cos \varphi_1}{\cos \varphi_2} \right] \times \left[\frac{g_1}{g_2} \right] \times \left[1 + \frac{2}{g_1 h} \times \left(\frac{1}{r_u} - \frac{1}{r_1} \right) \times \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2} - \frac{\varphi_1}{\varphi_2} \right) \right] \quad (11)$$

Em que:

v = viscosidade cinemática ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}$);

t = tempo médio de escoamento (s);

K_1 = a constante corrigida do viscosímetro calibrado ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^2$);

K_2 = é a constante do viscosímetro calibrado ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^2$);

V = volume do líquido escoado (mm^3);
 L = comprimento do capilar (mm);
 d = diâmetro do capilar (mm);
 g_1 = aceleração da gravidade no local da medição ($\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$);
 g_2 = aceleração da gravidade no local de calibração ($\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$);
 h = altura hidrostática da pressão (m);
 r_u = raio interno da parte superior do tubo (m);
 r_l = raio interno da parte inferior do tubo (m);
 σ_1 = tensão superficial do óleo medido ($\text{N}\cdot\text{m}$);
 σ_2 = tensão superficial do óleo usado para calibração ($\text{N}\cdot\text{m}$);
 ρ_1 = massa específica do óleo medido ($\text{Kg}\cdot\text{m}^3$);
 ρ_2 = massa específica do óleo usado para calibração ($\text{Kg}\cdot\text{m}^3$);
 φ_1 = ângulo da verticalidade na medição (próximo de zero);
 φ_2 = ângulo da verticalidade na calibração (próximo de zero);
 T = temperatura de medição ($^{\circ}\text{C}$);
 T_0 = temperatura de referência do viscosímetro ($^{\circ}\text{C}$);
 α = coeficiente volumétrico de expansão térmica do vidro ($1/^{\circ}\text{C}$).

3.8.3 Índice de acidez

Para determinação do índice de acidez das amostras, pesou-se em um erlenmeyer 2 gramas de Biodiesel e adicionou 25 mL de solução de éter etílico + álcool etílico (2:1). Agitou-se a mistura e adicionou-se duas gotas do indicador fenolftaleína. Titulou-se a amostra com hidróxido de potássio 0,1 M até a mudança de coloração. A partir do volume de KOH gasto na titulação, calculou-se o índice de acidez pela Equação 12.

$$IA = \frac{[(V_a - V_b) \cdot C_b \cdot MM_{base}]}{P} \quad (12)$$

Em que:

IA = índice de acidez (mg de KOH/g de óleo);

V_a = volume de KOH gasto na titulação (mL);

V_b = volume de KOH gasto na prova em branco (mL);

C_b = concentração da base;

MM_{base} = Massa molar da base ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$);

P = peso da amostra (g)

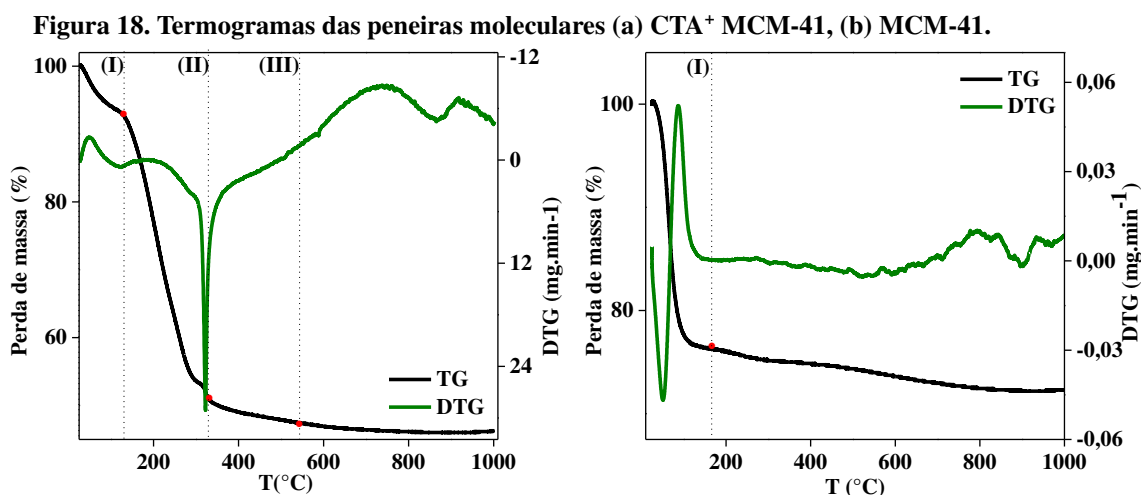
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Propriedades da peneira molecular mesoporosa MCM-41

A peneira molecular mesoporosa MCM-41 foi caracterizada por meios de suas propriedades térmicas, estruturais, químicas e texturais.

4.1.1 Análise termogravimétrica (TG/DrTG)

As curvas termogravimétricas das peneiras moleculares CTA⁺MCM-41 e MCM-41 estão ilustradas na Figura 18.



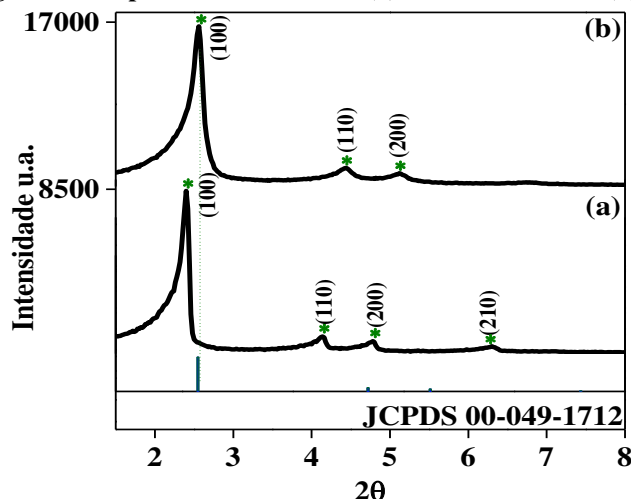
A partir das inflexões da Figura 18 (a), verifica-se três faixas de temperatura com eventos distintos atribuídos as perdas de massas. O evento (I) entre 25,77 e 124,52°C, com perda de 6,3% é atribuído a água adsorvida nos poros. O evento (II) entre 124,52 e 300,49°C, com perda de 39,74% é devido a decomposição do surfactante (CTABr) ocluído nos poros da MCM-41. E o evento (III) entre 300,49 e 541,35 °C com perda 3,44% devido condensação dos grupos silanóis (Si – OH), localizado na superfície interna dos poros, para formar ligação covalente (Si – O – Si) (PALENCIA-RUIZ, 2022). Estes eventos demonstram que a temperatura de calcinação deve ser superior a 541,35 °C para completa remoção do direcionador estrutural.

Na Figura 21 (b) é possível observar um único evento na faixa de temperatura de 22 a 140 °C com perda de 0,009% devido a umidade absorvida. Nota-se que a etapa de calcinação foi efetiva, não apresentando evento característico de decomposição do surfactante.

4.1.2 Difractometria de raio X (DRX)

Os difratogramas das peneiras moleculares CTA⁺MCM-41 e MCM-41 são apresentados na Figura 19.

Figura 19. Difratomogramas das peneiras moleculares (a) CTA⁺ MCM-41 e (b) MCM-41.



Na Figura 19 (a) nota-se a presença dos picos de difração da CTA⁺MCM-41 em $2\theta = 2,4^\circ, 4,12^\circ, 4,78^\circ$ e $6,28^\circ$ correspondente aos índices de Miller (1 0 0), (1 1 0), (2 0 0) e (2 1 0) de acordo com a carta cristalográfica JCPDS n° 00-049-1712, e na Figura 19 (b) os picos (1 0 0), (1 1 0) e (2 0 0) mantiveram-se intensos na MCM-41 em $2\theta = 2,56^\circ, 4,44^\circ$ e $5,12^\circ$ comprovando que a remoção do surfactante não afetou a estrutura, esse fato também comprova a estabilidade térmica da peneira ao ter sido submetido a um tratamento térmico.

Após a ativação por calcinação da peneira molecular CTA⁺MCM-41, nota-se um aumento na intensidade dos picos, um dos efeitos da calcinação é a melhoria da cristalinidade do material, a remoção do surfactante causa desequilíbrio na tensão superficial da parede interna do poro, à medida que o sistema contrai fisicamente, ocorre uma reorganização dos íons Si-O⁻ e a condensação dos grupos silanóis (Si-OH), formando fases cristalinas adicionais o que justifica o aumento da intensidade dos picos.

A Tabela 7 mostra os parâmetros cristalográficos obtidos a partir da difração de raios X. O tamanho do cristalito foi calculado pela fórmula de Scherrer (Equação 1).

Tabela 7. Parâmetros cristalográficos da peneira molecular.		
Propriedade	CTA ⁺ MCM-41	MCM-41
2θ	2,40	2,56

d_{100} (Å) ^a	36,81	34,51
a_0 (Å) ^b	42,50	39,85
TC (Å) ^c	262,30	165,80
^a : Distância interplanar ^b : parâmetro de rede hexagonal ^c : Tamanho do cristalito		

A peneira molecular CTA⁺MCM-41 apresenta maiores valores de distância interplanar e parâmetro de rede hexagonal, de acordo com Andrade (2016) o surfactante causa uma expansão do arranjo mesoporoso, após a calcinação a peneira molecular MCM-41 reduz os parâmetros cristalográficos devido à contração dos mesoporos, reduzindo a distância interplanar e o arranjo hexagonal.

Pode-se afirmar pela redução do tamanho do cristalito que o processo de ativação removeu o agente direcionador e proporcionou a reorganização cristalina da MCM-41.

4.1.3 Fisissorção de N₂ (Método de BET)

As propriedades texturais da peneira molecular MCM-41 estão descritas na Tabela 8.

Tabela 8. Propriedades texturais da MCM-41.

Peneira	A_{BET}^1 (m ² .g ⁻¹)	A_S (m ² .g ⁻¹)	A_{Micro} (m ² .g ⁻¹)	V_{total}^2 (cm ³ .g ⁻¹)	V_{micro} (cm ³ .g ⁻¹)	V_{meso} (cm ³ .g ⁻¹)	D^3 (Å)
MCM-41	1644,90	1423,00	221,90	0,55	0,06	0,49	34,60

¹: área superficial específica determinada pelo método de Brunauer- Emmet-Telle (BET);

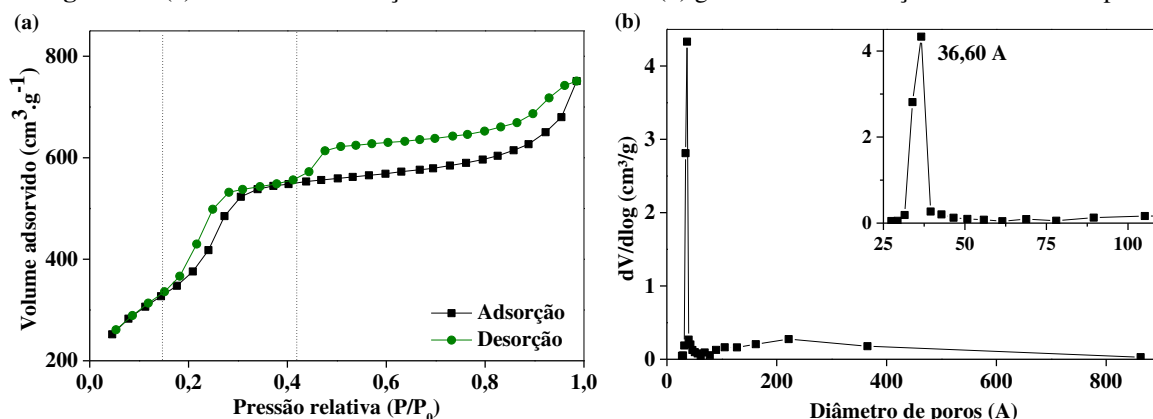
²: volume total de poro registrado em $p/p_0 = 0,99$;

³: diâmetro de poro calculado pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

De acordo com os dados apresentados na Tabela 8 referentes as áreas, é possível afirmar que a peneira molecular MCM-41 apresenta superfície porosa disponível para que ocorra as reações químicas e adsorção de moléculas. O volume de mesoporos afirma que a maior parte dos poros é do tamanho mesoporoso, o que está de acordo com o valor do diâmetro que confirma poros relativamente grandes.

As Figuras 20 (a, b) mostram as isotermas de adsorção de N₂ e a distribuição do tamanho de poros da peneira molecular MCM-41.

Figura 20. (a) Isoterma de adsorção de N₂ da MCM-41 e (b) gráfico de distribuição de tamanho de poros.



A Figura 20 (a) mostra que a curva de adsorção apresenta isoterma do tipo IV de acordo com a classificação da IUPAC. As isotermas da MCM-41 apresentam três regiões definidas: a primeira, à baixa pressão ($P/P_0 < 0,15$) corresponde à adsorção de N₂ na monocamada; a segunda no intervalo ($0,15 < P/P_0 < 0,41$) ocorre à condensação capilar em mesoporos primários, a curva apresenta histerese H1 característica de materiais com sistemas de poros cilíndricos; a terceira região ($P/P_0 > 0,41$) a adsorção de N₂ ocorre nas multicamadas da superfície externa da peneira, a histerese H3 caracteriza materiais com poros estreitos e uniformes.

De acordo com Lowell *et al.* (2005) a histerese H1 na fase de condensação capilar é devido a expansão de poros não rígidos presentes na superfície sólida, onde ocorre a adsorção de moléculas. A redução da pressão não libera completamente as moléculas adsorvidas nos poros que se expandiram durante a adsorção.

A Figura 20 (b) mostra que a distribuição de volume de poros para a peneira mesoporosa é monomodal com um pico estreito e agudo em 36,60 Å.

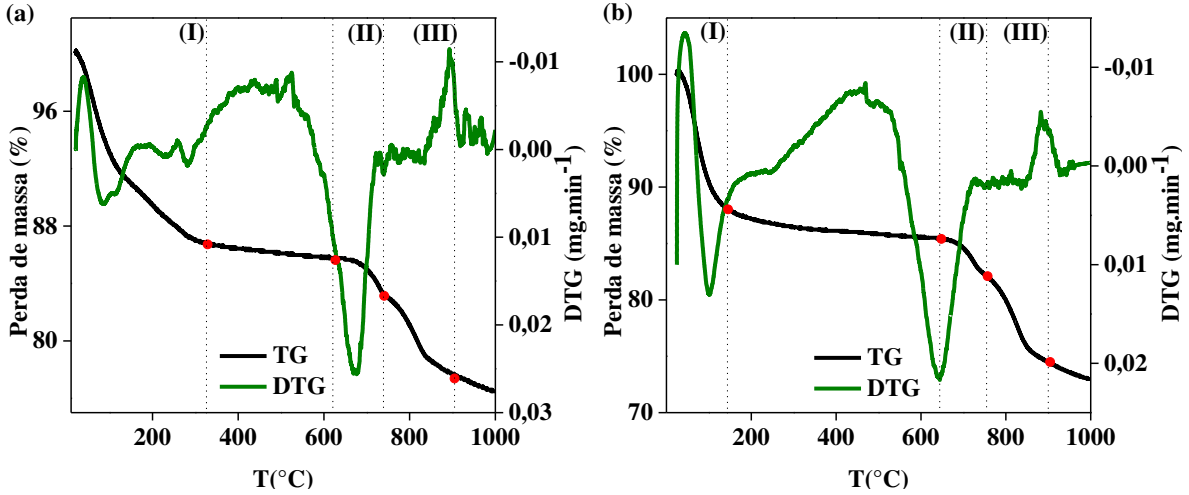
4.2 PROPRIEDADES DO CATALISADOR x_MoO₃/MCM-41

Os catalisadores x_MoO₃/MCM-41 (x = 10, 15 e 20%) foram caracterizados através das suas propriedades térmicas, estruturais, químicas e texturais.

4.2.1 Análise termogravimétrica (TG/DrTG)

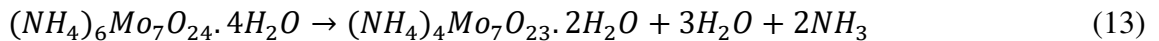
A Figura 21 mostra as curvas termogravimétricas dos catalisadores x_MoO₃/MCM-41.

Figura 21. Termogramas dos catalisadores x_MoO₃/MCM-41 (a) antes de calcinar e (b) após calcinação.

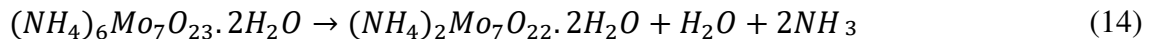


A partir do termograma da Figura 21 (a), nota-se três eventos distintos de perda de massa. O evento (I) na faixa de 22,74 à 327,11 °C com perda de 13,12% é atribuída a eliminação da água fisissorvida nos poros e da decomposição dos íons presentes no sal heptamolibdato de amônio tetrahidratado. O evento (II) na faixa de 626,88 à 744,75 °C, com perda de 2,49% é atribuída ao processo de fusão do trióxido de molibdênio. O evento (III) entre 744,75 e 914,14 °C, com perda de 5,84%, está associado ao processo de sublimação do MoO₃. Estes resultados demonstram que a temperatura de calcinação deve ser superior a 327,11 °C para decomposição do sal e formação do MoO₃. As etapas da completa decomposição do sal e formação do trióxido de molibdênio ocorre em diferentes faixas de temperaturas que estão descritas nas Equações 13, 14 e 15.

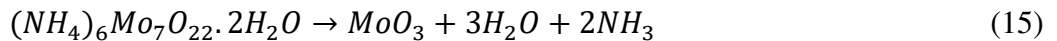
95-150 °C



190 – 275°



267 – 325°C



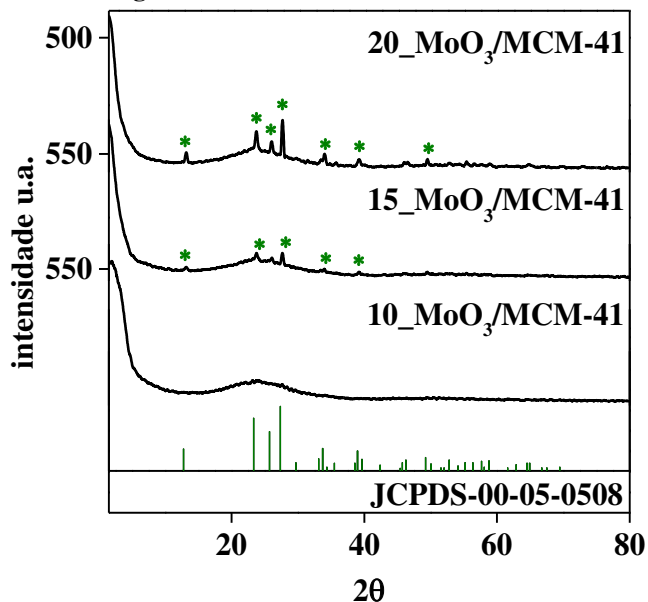
Nagyné-Kovács *et al.* (2020) obtiveram a fase α -MoO₃ na temperatura de 240°C. Chen *et al.* (2010) afirmam que com o aumento da temperatura são indexadas fases ortorrômbicas pura do MoO₃.

A partir do termograma da Figura 21 (b), nota-se três eventos distintos de perda de massa. O evento (I) na faixa de 22,14 à 148,47 °C com perda de 11,08% é atribuída a eliminação da água fisissorvida nos poros, após a calcinação, não apresenta a decomposição dos íons presentes no sal heptamolibdato de amônio tetra hidratado. O evento (II) na faixa de 646,54 à 756,74 °C, com perda de 3,40% é atribuída ao processo de fusão do trióxido de molibdênio. O evento (III) entre 756,74 e 902,16 °C, com perda de 7,65%, está associado ao processo de sublimação do MoO₃. Estes resultados demonstram que a temperatura de calcinação decompôs o sal e formou o trióxido de molibdênio.

4.2.2 Difratomia de raio X (DRX)

Os difratogramas dos catalisadores x_MoO₃/MCM-41 estão apresentados na Figura 22.

Figura 22. Difratomias dos catalisadores x_MoO₃/MCM-41.



Nota-se que após a incorporação do molibdênio não foi possível detectar os picos referentes aos planos (1 1 0), (2 0 0) e (2 1 0), Li (2002) afirma que quando a carga de MoO₃ excede a capacidade de dispersão crítica, os picos atribuídos a MCM-41 não são observados, esse fato é devido ao processo de incorporação e calcinação do

óxido de molibdênio, que forma um catalisador com menor grau de ordenação cristalográfica, quando comparado a peneira molecular MCM-41.

Para o catalisador de 10% não foram identificados picos referentes ao molibdênio, nota-se um alargamento da reflexão, indicando um halo amorfo referente a região de transição entre a sílica cristalina e a sílica amorfa.

Foram identificados os picos correspondentes as espécies do MoO₃ na fase ortorrômbica com o auxílio da carta cristalográfica JCPDS n° 00-05-0508 nos catalisadores 15 e 20 % de MoO₃, a Tabela 9 apresenta os valores de 2θ referente aos picos e seus planos presente em cada catalisador.

Tabela 9. Picos e planos dos catalisadores 15_MoO₃/MCM-41 e 20_MoO₃/MCM-41.

(h k l)	15_MoO ₃ /MCM-41	20_MoO ₃ /MCM-41
	2θ	
0 2 0	12,90	12,90
1 1 0	23,79	23,51
0 4 0	-	25,63
0 2 1	27,48	27,48
1 1 1	33,60	33,89
0 6 0	38,92	39,17
0 0 2	-	49,02

4.2.3 Espectroscopia de raio X por energia dispersiva (EDX)

As composições químicas dos catalisadores x_MoO₃/MCM-41 estão apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10. Composição química dos catalisadores.

Catalisadores	SiO ₂	MoO ₃	Outros (%)
MCM-41	99,41	-	0,59
10_MoO ₃ /MCM-41	92,38	7,53	0,09
15_MoO ₃ /MCM-41	82,49	17,51	0,00
20_MoO ₃ /MCM-41	80,04	19,96	0,00

A partir da Tabela 10 observa-se que os teores de molibdênio apresentaram valores próximos aos pretendidos, confirmando a eficiência do método de incorporação adotado e que o MoO₃ foi incorporado sobre a peneira molecular MCM-41.

Corroborando com os resultados do DRX, que apresentou picos característicos da fase ortorrômbica do MoO₃.

4.2.4 Adsorção física de N₂ (Método de B.E.T.)

Na Tabela 11 são apresentados os parâmetros texturais dos catalisadores x_MoO₃/MCM-41.

Tabela 11. Parâmetros texturais dos catalisadores x_MoO₃/MCM-41.

Material	A _{BET} (m ² .g ⁻¹)	A _S (m ² .g ⁻¹)	A _{Micro} (m ² .g ⁻¹)	V _{total} (cm ³ .g ⁻¹)	V _{micro} (cm ³ .g ⁻¹)	V _{meso} (cm ³ .g ⁻¹)	D (Å)
MCM-41	1644,90	1423,00	221,90	0,55	0,06	0,49	36,60
10_MoO ₃ /MCM-41	308,34	139,19	169,16	0,24	0,09	0,15	36,67
15_MoO ₃ /MCM-41	186,74	33,97	152,77	0,11	0,08	0,03	42,85
20_MoO ₃ /MCM-41	134,31	89,63	44,69	0,14	0,03	0,11	36,57

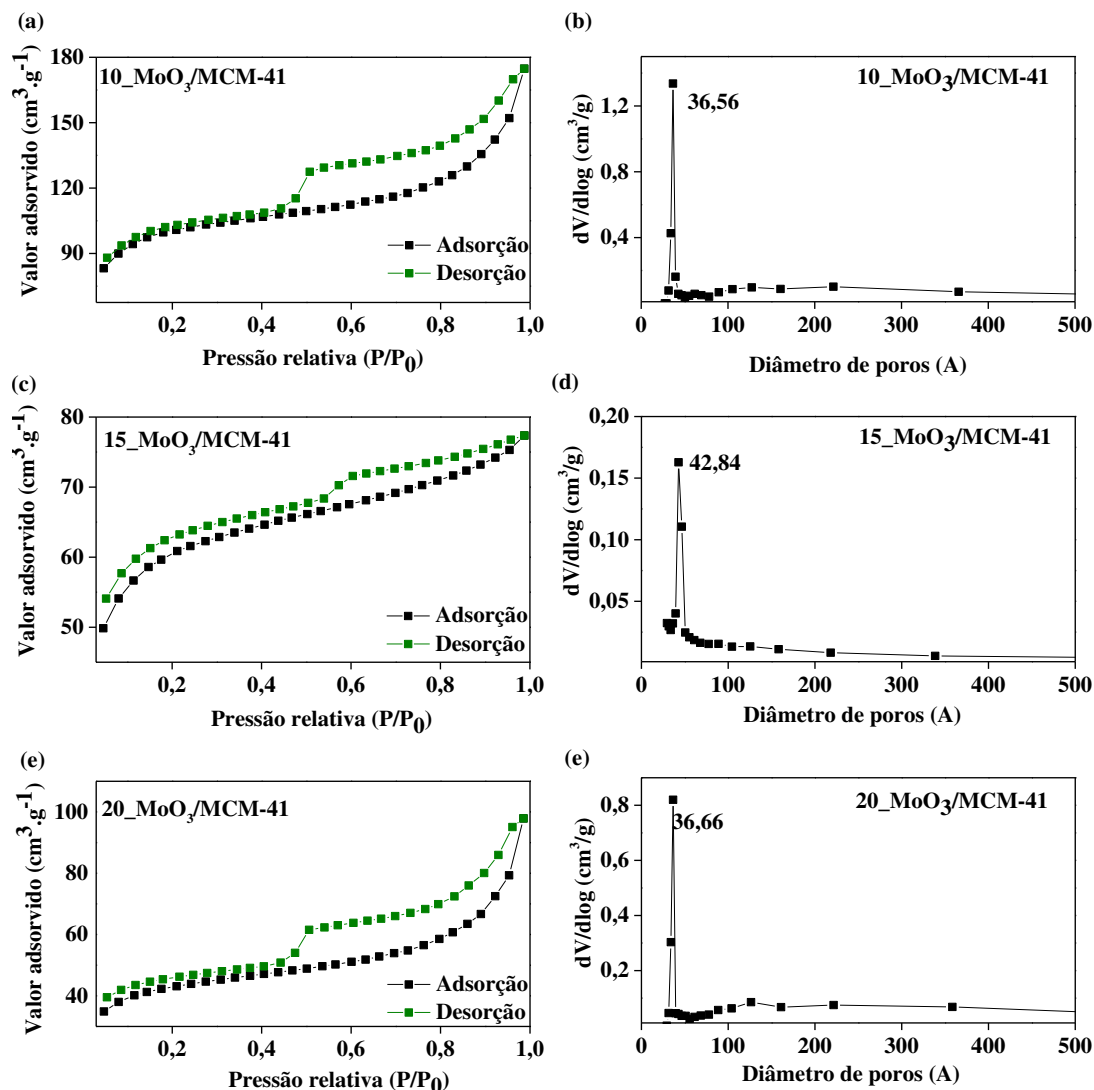
A Tabela 11 mostra que a incorporação de 10 e 20% de MoO₃ na estrutura da MCM-41 não alterou o diâmetro de poro. O catalisador 10_MoO₃/MCM-41 apresentou maior área superficial e volume de poros, isto ocorreu devido a maior disponibilidade da espécie ativa, indicando uma maior dispersão do MoO₃ nos poros do suporte, conforme constatado no difratograma pela ausência de picos referente ao MoO₃.

No catalisador 15_MoO₃/MCM-41 constata-se que o recobrimento da monocamada reduziu a área externa e contribuiu para uma diminuição do volume de mesoporos e, conseqüentemente, uma redução no volume total. Esta redução indica que o MoO₃ incorporado ficou disperso na superfície da MCM-41 o que pode ter provocado um aumento do diâmetro médio dos poros.

No catalisador 20_MoO₃/MCM-41 os parâmetros microporosos (S_{micro} e V_{micro}) foram inferiores aos parâmetros mesoporosos, o que justifica a migração da fase ativa para os microporos. De acordo com Topkaet *al.* (2006) a localização do MoO₃ em microporos não são acessíveis às moléculas de triglicerídeos.

A Figura 23 apresenta as isotermas de adsorção de N₂ para os catalisadores x_MoO₃/MCM-41.

Figura 23. Isotermas de adsorção de N₂ dos catalisadores (a) 10_MoO₃/MCM-41, (c) 15_MoO₃/MCM-41 e (e) 20_MoO₃/MCM-41 e gráficos de distribuição de tamanho de poros (b) 10_MoO₃/MCM-41, (d) 15_MoO₃/MCM-41 e (f) 20_MoO₃/MCM-41.



Após a incorporação do MoO₃ as isotermas dos catalisadores permaneceram do tipo IV, porém apenas com duas regiões. Para os catalisadores 10_MoO₃/MCM-41 e 20_MoO₃/MCM-41 na primeira região ($P/P_0 < 0,45$) ocorre a adsorção de N₂ na monocamada e a segunda região ($P/P_0 > 0,45$) ocorre adsorção de N₂ nas multicamadas da superfície externa dos catalisadores, com histerese do tipo H3. Para o catalisador 15_MoO₃/MCM-41, a primeira região foi a ($P/P_0 < 0,55$) e a segunda em ($P/P_0 > 0,55$), além da histerese do tipo H3 ser mais estreita em relação aos demais catalisadores, indicando uma menor mesoporosidade, corroborando com os parâmetros texturais da Tabela 11.

Pode-se afirmar pela abertura das isotermas que os catalisadores sofreram quimissorção, esse tipo de adsorção pode ser irreversível e as moléculas adsorvidas não foram facilmente removidas da superfície sólida quando a pressão foi reduzida,

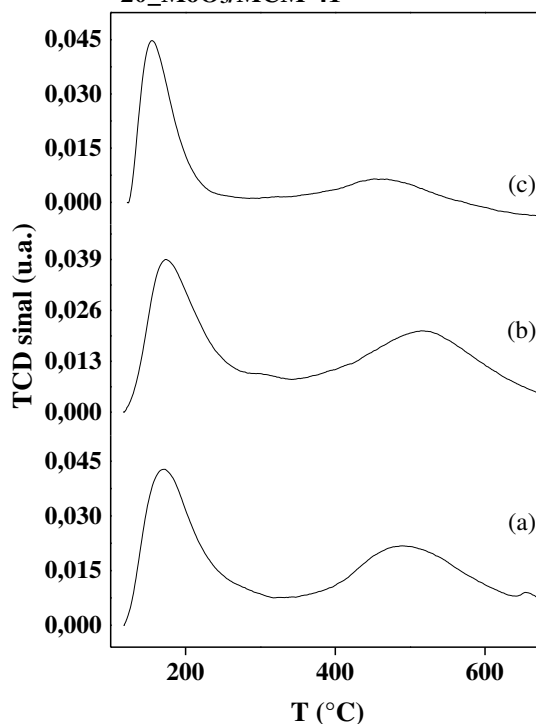
resultando em uma quantidade de adsorção que não diminui linearmente (LOWELL *et al.*, 2005).

As Figuras 23 (b, d, e) mostram gráficos de distribuição do diâmetro médio de poros monomodais, para os catalisadores 10_MoO₃/MCM-41 e 20_MoO₃/MCM-41 o pico ficou centrado em torno de 36,60 Å e para o catalisador 15_MoO₃/MCM-41 o pico foi de 42,84 Å. De acordo com a IUPAC o diâmetro de poro entre 20 Å <D_p< 50 Å caracteriza mesoporos.

4.2.5 Dessorção Térmica Programada (TPD)

Os perfis de TPD-NH₃ dos catalisadores x_MoO₃/MCM-41 estão representados na Figura 24.

Figura 24. Perfis de TPD-NH₃ dos catalisadores (a)10_MoO₃/MCM-41, (b) 15_MoO₃/MCM-41, e (c) 20_MoO₃/MCM-41



A partir do perfil de desorção do catalisador 10_MoO₃/MCM-41 verifica-se 3 regiões de adsorção de NH₃. A primeira região na faixa de temperatura de 120,57 °C a 283,30 °C com temperatura máxima em 172,32 °C correspondente a 3,46 cm³.g⁻¹ de NH₃ fisissorvida na superfície do catalisador via ligação de hidrogênio formando cátions NH⁴⁺ originados da quimissorção prévia da amônia nos sítios ácidos de Brønsted dos grupos(YANG *et. al.*, 2006). A segunda região na faixa de temperatura de 371,37 °C a 606,74 °C com temperatura máxima em 489,99 °C e a terceira região na

faixa de temperatura de 637,44 °C a 675,63 °C com temperatura máxima em 654,59 °C, ambas regiões correspondentes a dessorção de 4,41 e 0,006 cm³.g⁻¹ de NH₃ ao MoO₃ que atua como sítios ácidos de Lewis recebendo pares de elétrons, sendo necessária maior energia para promover a dessorção (LIMA *et. al.*, 2019)

O perfil de dessorção do catalisador 15_MoO₃/MCM-41 verifica-se 2 regiões de adsorção de NH₃. A primeira região na faixa de temperatura de 114,80 °C a 271,77 °C com temperatura máxima em 174,19 °C correspondente a 3,66 cm³.g⁻¹ de NH₃ fisissorvida na superfície do catalisador. A segunda região na faixa de temperatura de 363,73 °C a 645,55 °C com temperatura máxima em 519,14 °C correspondente a dessorção de 4,59 cm³.g⁻¹ de NH₃ dos sítios ácidos fortes.

O perfil de dessorção do catalisador 20_MoO₃/MCM-41 verifica-se 2 regiões de adsorção de NH₃. A primeira região na faixa de temperatura de 122,60 °C a 251,50 °C com temperatura máxima em 152,37 °C correspondente a 1,82 cm³.g⁻¹ de NH₃ fisissorvida na superfície do catalisador. A segunda região na faixa de temperatura de 382,91 °C a 603,47 °C com temperatura máxima em 462,25 °C correspondente a dessorção de 0,31 cm³.g⁻¹ de NH₃ dos sítios ácidos fortes.

Os dados apresentados corroboram com a Tabela 11, o catalisador 10_MoO₃/MCM-41 tem mais sítios ativos para adsorção da amônia (NH₃) devido à alta dispersão do óxido de molibdênio e a maior área superficial e volume de poros. Esses fatores forneceram ao catalisador maior exposição dos grupos ácidos na superfície do catalisador.

O catalisador 20_MoO₃/MCM-41 apresentou migração da fase ativa para os microporos, limitando a disponibilidade dos sítios ácidos na superfície acessível para adsorção de NH₃ e conseqüentemente menor acidez. O mesmo ocorreu para o catalisador 15_MoO₃/MCM-41, em que o recobrimento da superfície e a diminuição da área superficial diminuiu a disponibilidade de sítios ácidos na superfície do catalisador. O catalisador 15_MoO₃/MCM-41 apresentou acidez intermediária devido a quantidade significativa de grupos ácidos na superfície que pode ter permitido interagir com a amônia durante a análise de TPD.

4.3 ESPECIFICAÇÕES DOS ÓLEOS TRANSESTERIFICADOS

A Tabela 12 apresenta os teores de ésteres metílicos do óleo de milho transesterificado, densidade, viscosidade e índice de acidez das reações utilizando catalisadores $x_MoO_3/MCM-41$.

Tabela 12. Caracterização dos óleos transesterificados

Ensaio	T (°C)	x_MoO_3	I.A. (mg KOH.g ⁻¹)	Densidade (Kg.m ³)	Viscosidade (mm ² .s ⁻¹)	Teor de ésteres (%)
1	125	10	0,687	0,895	7,036	65,80
2	175	10	0,919	0,882	4,417	86,91
3	125	20	0,914	0,898	8,260	63,06
4	175	20	1,145	0,883	4,520	84,36
5	150	15	1,149	0,883	4,482	86,11
6	150	15	1,146	0,882	4,397	88,29
7	150	15	0,913	0,882	4,440	89,22

Resolução ANP N° 45: Conversão em ésteres (%): > 96.5; Densidade (Kg.m⁻³): 850 – 900; Índice de acidez (mg.KOH.g⁻¹): < 0.50; Viscosidade 3 – 6 mm².s⁻¹.

Valores expressos da média e do desvio padrão dos pontos centrais:

Média da densidade: $\bar{d} = 0,882 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Desvio padrão: (Ensaio 5) $d = +0,001$; (Ensaio 6) $d = 0,000$ e (Ensaio 7) $d = 0,000$.

Média do índice de acidez: $\bar{a} = 1,069 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$.

Desvio padrão: (Ensaio 5) $d = +0,080$; (Ensaio 6) $d = +0,077$ e (Ensaio 7) $d = -0,156$.

Média da viscosidade: $\bar{v} = 4,439 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Desvio padrão: (Ensaio 5) $d = 0,043$; (Ensaio 6) $d = -0,042$ e (Ensaio 7) $d = 0,001$.

Média do teor em ésteres metílicos: $\bar{y} = 87,27 \%$.

Desvio padrão: (Ensaio 5) $d = -1,16$; (Ensaio 6) $d = +1,02$ e (Ensaio 7) $d = +1,95$.

Nos pontos centrais foram calculados a média e o desvio padrão do índice de acidez, da densidade, viscosidade e do teor em ésteres metílicos com o intuito de determinar a representatividade dos ensaios e expressar o grau de dispersão do conjunto de dados. Os valores de desvio padrão foram próximos de 0 confirmando a homogeneidade dos dados referentes as caracterizações dos óleos transesterificados.

4.3.1 Índice de acidez

O óleo de milho é composto em sua grande parte de ácidos graxos de cadeia curta e média, com cadeias carbônicas variando de 14 a 18 átomos de carbono. De acordo com a Tabela 1 os ácidos graxos predominantes na composição são os ácidos linoléicos (C18:2) e oléico (18:1). Assim, pode-se afirmar que a incompleta conversão dos ácidos graxos pode ser atribuída a lixiviação do molibdênio.

É possível que a lixiviação durante a reação de transesterificação seja resultado da capacidade de dispersão crítica excedida e do aumento da temperatura que pode ter causada a difusão do molibdênio. Observa-se que o catalisador 10_MoO₃/MCM-41 a 125 °C atingiu maior redução no índice de acidez.

Lee *et al.*, 2010 resumiu as condições de reação para vários tipos de catalisadores na transesterificação, e dentre as vantagens e desvantagens citadas dos catalisadores ácidos heterogêneos, os autores afirmam a contaminação por lixiviação dos sítios ativos do catalisador.

4.3.2 Densidade

As densidades a 20 °C dos óleos transesterificados estão em conformidade com a resolução da ANP N° 45. De acordo com Miranda (1999) o comprimento da cadeia carbônica é proporcional a densidade, este valor diminuirá quanto maior for o número de insaturações presentes na molécula, essa afirmação corrobora com o fato de a composição do óleo de milho ser predominante de ácido graxos insaturados.

Esses valores de densidade são indicativos da ausência de álcool e de impurezas, uma vez que esses fatores podem elevar a densidade do óleo.

Alfredo (2022) realizou um trabalho de monitorização da reação de transesterificação do óleo de algodão refinado, considerou como parâmetros de influência da reação: a temperatura, proporção óleo:álcool e percentual de catalisador, estudou o efeito dessas variáveis na redução da densidade e viscosidade e na conversão do óleo em ésteres metílicos de ácidos graxos. Os resultados mostraram que o biodiesel era constituído majoritariamente por esteresspoliinsaturados com densidade é da ordem de 883 kg.m³.

4.3.3 Viscosidade

As viscosidades cinemáticas à 40 °C estão em conformidade com a resolução da ANP para os ensaios 2, 4, 5, 6 e 7 quando as temperaturas reacionais foram de 150 e 175 °C. Pode-se afirmar que os catalisadores apresentaram sítios ativos suficientes para ocorrer a reação. De acordo com Zheng (2023) os óleos são afetados pela temperatura, que aumenta o movimento de agitação das moléculas, reduzindo as forças de interação causando redução na viscosidade. Pode-se afirmar que a 125 °C não houve fornecimento de energia cinética suficiente para que houvesse colisão entre as moléculas, as reações não ocorreram completamente, por isso apresentam viscosidades mais elevadas.

As viscosidades quando comparadas à do óleo de milho bruto apresentaram redução significativa, mostrando a eficiência e atividade do catalisador na reação de transesterificação.

A baixa viscosidade facilita o movimento do biodiesel e atomiza o combustível mais rapidamente em motores a diesel, o que reduz o atraso da ignição. Por outro lado, o biodiesel de alta viscosidade é indesejável, pois causa entupimento de filtros e tubulações, combustão incompleta, atomização deficiente do combustível, ignição retardada e emissões desfavoráveis (OCANHA; FERREIRA-PINTO; ZANETTE, 2022).

4.3.4 Efeito da temperatura

Verificou-se que o aumento da temperatura (125 → 175 °C) aumentou o teor de ésteres obtidos. O teor de ésteres obtidos foi quase constante de 150 → 175 °C, Garlapatiet *al.*, (2021) atribuíram esse fato as reações secundárias indesejadas ou a volatilização do álcool ou dos ésteres.

Basyouny *et. al.*, 2021 analisaram a influência da temperatura e concluíram que as temperaturas mais altas aceleram a reação de transesterificação do óleo de milho até determinado intervalo de tempo. Tal observação é comum para as reações endotérmicas que são induzidas pelo aumento da temperatura reacional.

4.3.5 Efeito do teor de óxido de molibdênio

O aumento do teor de MoO₃ incorporado (10 → 20%) na peneira MCM-41 resultou na redução do teor de ésteres obtidos. É importante ressaltar que o catalisador 10_MoO₃/MCM-41 a 175 °C apresentou maior teor em ésteres. Esse fato é atribuído a acessibilidade dos triglicerídeos as espécies ativas, corroborando com os dados apresentados na Tabela 11.

Cardoso (2022) avaliou o efeito das razões óleo:álcool e Si:Mo utilizando catalisador x_Mo-kit-6 e concluiu que o aumento da razão Si:Mo aumenta a área superficial apresentando maior influência sobre a reação de transesterificação.

4.3.6 Composição química dos óleos de milho transesterificados

A Tabela 13 apresenta a composição química dos óleos de milho transesterificados.

Tabela 13. Composição química do óleo de milho transesterificado

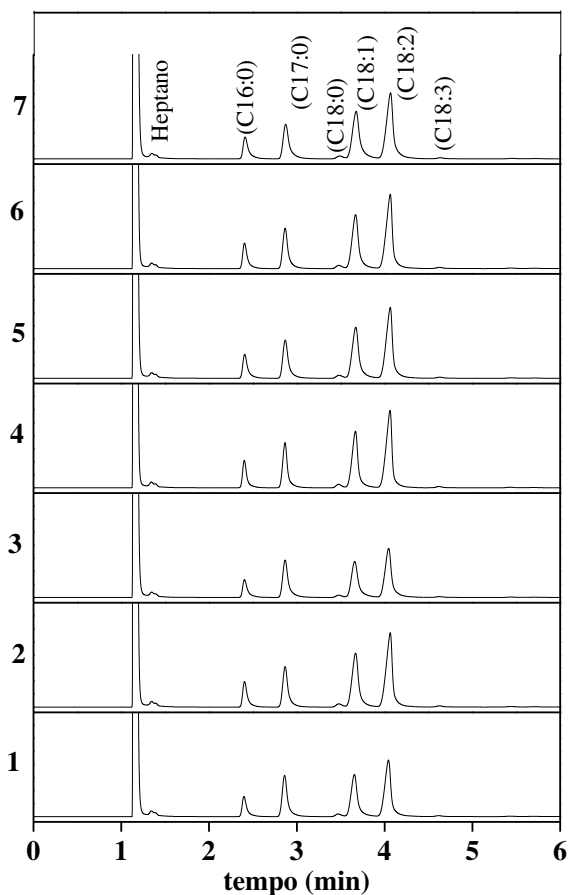
Amostra	Composição em ésteres metílicos					
	(C16:0)	(C18:0)	(C18:1)	(C18:2)	(C18:3)	Outros
1 10_MoO ₃ /MCM-41 125°C	12,56	1,49	36,44	48,76	0,75	0,00
2 10_MoO ₃ /MCM-41 175°C	12,17	1,40	36,62	48,94	0,76	0,11
3 20_MoO ₃ /MCM-41 125°C	12,84	1,42	36,35	48,61	0,18	0,06
4 20_MoO ₃ /MCM-41 175°C	12,07	1,53	36,01	49,32	1,03	0,04
5 15_MoO ₃ /MCM-41 150°C	12,19	1,35	36,59	49,02	0,75	0,10
6 15_MoO ₃ /MCM-41 150°C	12,15	1,24	36,66	49,19	0,74	0,01
7 15_MoO ₃ /MCM-41 150°C	12,07	1,83	36,43	48,86	0,72	0,09

Observa-se que os ensaios 1 e 3 apresentaram maior quantidade de ácidos graxos saturados (C16:0 e C18:0) em sua composição, quando comparados aos demais ensaios, tal fato já era esperado diante do apresentado na Tabela 12 que mostra que esses ensaios apresentaram maior densidade (0,895 e 0,898). De acordo com Ribeiro *et. al.*, (2007) os ácidos graxos saturados são menos reativos e apresentam ponto de fusão superior em relação aos ácidos graxos insaturados correspondentes. Pode-se afirmar que a temperatura dos ensaios favoreceu a formação de ácidos graxos saturados contribuindo

para maior densidade devido a estrutura molecular com menos espaçamento, que firmam umas com as outras, o que também ocasionou maiores viscosidades, pois a temperatura não foi suficiente para enfraquecer as interações entre as moléculas.

Os ensaios 2, 4, 5, 6 e 7 possuem em média 86,3% da composição de ácidos graxos insaturados (C18:1, C18:2 e C18:3) corroborando com os dados apresentados na Tabela 12, que mostra que a temperatura dos ensaios favoreceu a formação de ácidos graxos insaturados que por possuírem cadeias com ligações duplas contribuíram para maior fluidez diminuindo a viscosidade e densidade. De acordo com Lehninger (2002) a predominância na concentração de ácidos graxos insaturados confere estado líquido ao óleo em temperatura ambiente.

Figura 25. Cromatograma das amostras de óleo de milho transesterificado



(C16:0) – **Palmitático**; (C17:0) – **Heptadecanoato de metilila (Padrão interno)**; (C18:0) – **Estearato**; (C18:1) – **Oleato**; (C18:2) – **Linoleato**; (C18:3) – **Linolenato**.

De acordo com a Tabela 1 o óleo de milho apresenta composição média centrada em três ácidos graxos principais: palmítico (9 – 14,0%), oléico (24,0 – 42,0%) e

linoléico (34,0 – 62,0%), observa-se na Tabela 13 e na Figura 24 que a proporção relativa foi mantida após a reação de transesterificação, comprovando que os ésteres de ácidos graxos resultantes são os principais componentes e que a reação não afetou a estrutura, os ésteres passaram a estar ligados por grupos alquila proveniente do álcool.

Pode-se afirmar pelo teor de oleato de metila (C18:1) que o biodiesel apresenta excelentes características, os ácidos graxos monoinsaturados conferem qualidade de ignição e emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x). Em contrapartida, o teor predominante de Linoleato de metila (C18:2) afeta negativamente o biodiesel, a dessaturação dos ácidos graxos poliinsaturados diminui a estabilidade afetando o número de cetano, reduzindo a estabilidade oxidativa (QU, *et. al.*, 2012).

De acordo com Ramos *et. al.*, (2017) a predominância de ácidos graxos insaturados implica em uma menor estabilidade oxidativa, as duplas ligações tornam os ácidos graxos mais reativos e disponíveis aos ataques de radicais livres. Sia *et. al.*, (2020) mostra que a posição das insaturações influencia a estabilidade, quando as ligações duplas são conjugadas, são menos reativas por conta da menor disponibilidade de elétrons pi em movimentação nesse tipo de estrutura

De acordo Kumar *et. al.*, (2016) a presença do palmitático (C16:0) torna o biodiesel vantajoso para baixas temperaturas e a presença de ácidos graxos saturados reduz o material particulado e torna o biodiesel oxidativamente estável. Knothe (2008) justifica que a presença predominante de ésteres metílicos de cadeia longa produzidos pela transesterificação aumenta o calor da combustão reduzindo o consumo de combustível.

4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

O tratamento estatístico dos dados foi realizado para avaliar os efeitos das variáveis independentes (temperatura e MoO₃) sobre a variável dependente (teor de ésteres), por meio da análise estatística com 95% de probabilidade de confiança e nível de significância $\alpha = 0,05$. A Tabela 14 apresenta a saída dos resultados obtidos através da ANOVA.

Tabela 14. ANOVA para planejamento fatorial 2²+3 PtCt dos catalisador x MoO₃/MCM-41

Fontes de variação	Graus de liberdade (GL)	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio Ajustado	Valor de F	Valor de P	Valor de F-tabulado
--------------------	-------------------------	-----------------------	-------------------------	------------	------------	---------------------

(QM)						
A	1	449,652	449,652	176,46	0,006	18,51
B	1	6,996	6,996	2,75	0,239	18,51
A*B	1	0,009	0,009	0,00	0,958	18,51
Curvatura	1	282,663	282,663	110,93	0,009	
Erro residual	2	5,096	2,548			
Total	6	744,417				
R² 99,32		R 0,9966				

Analisando os valores de P obtidos na ANOVA, observou-se que a variável independente B e a interação AB não foram significativos, afirmando que a variável independente A apresenta influência na variável resposta. O valor do coeficiente de determinação (R^2) afirma que o modelo explica 99,32% os valores observados na variável de resposta.

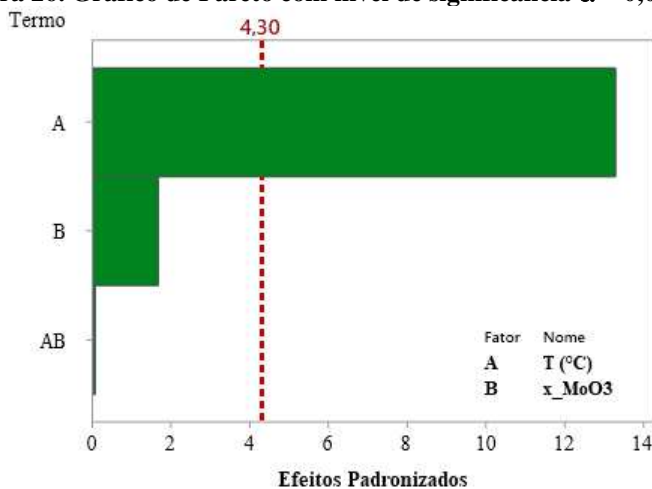
O modelo não codificado da relação entre o teor de ésteres e as variáveis independentes é apresentada na Equação 16.

$$Y = 16,2 + 0,418A - 0,321B + 0,00038AB + 12,84 PtCt \quad (16)$$

O sinal positivo referente ao fator A e a interação entre os fatores AB na equação informa que este fator influencia positivamente na obtenção de ésteres metílicos e o sinal negativo no fator B representa o efeito negativo desse fator na resposta.

Pode-se afirmar que a alteração no fator resposta está associado a uma alteração equivalente no fator A e antagônico ao fator B. A Figura 25 apresenta o gráfico de Pareto em relação a significância dos fatores e a probabilidade normal dos efeitos.

Figura 26. Gráfico de Pareto com nível de significância $\alpha = 0,05$



O gráfico de Pareto mostra que o fator A influência de forma significativa no teor de ésteres obtidos com significância de $\alpha = 0,05$. O gráfico corrobora com os dados em relação ao grau de significância dos fatores interações apresentadas na Tabela 14 correlacionados com o valor de P.

Os teores em ésteres metílicos experimentais e preditos pelo modelo da Equação 16 são apresentados na Tabela 15.

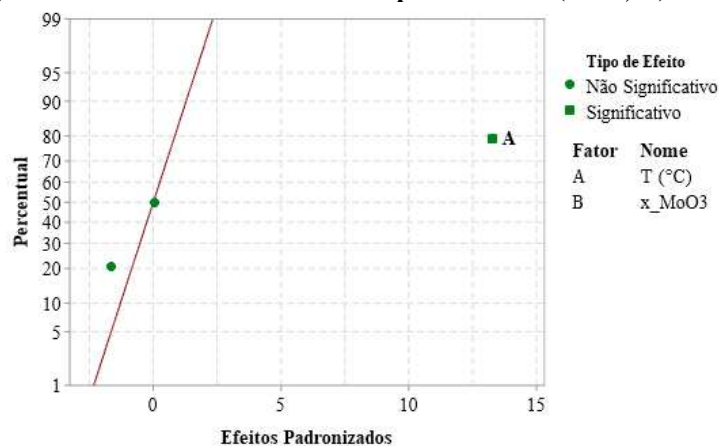
Tabela 15. Teores em ésteres metílicos experimentais e de acordo com o modelo

Amostra	Teor em ésteres metílicos		
	Experimental	Predito	Residual
10_MoO ₃ /MCM-41 125°C	65,80	65,72	0,08
10_MoO ₃ /MCM-41 175°C	86,91	86,81	0,10
20_MoO ₃ /MCM-41 125°C	63,06	62,98	0,08
20_MoO ₃ /MCM-41 175°C	84,36	84,98	0,62
15_MoO ₃ /MCM-41 150°C	86,11	74,94	11,17
15_MoO ₃ /MCM-41 150°C	88,29	74,94	13,35
15_MoO ₃ /MCM-41 150°C	89,22	74,94	14,28

A remoção do ponto central para fins de cálculo é uma estratégia que permite avaliar especificamente os fatores das extremidades, assim, é possível determinar os fatores que afetam as respostas em níveis extremos possibilitando avaliação precisa dos efeitos. Nota-se que o modelo linear adotado tem um bom ajuste aos dados e representa satisfatoriamente os dados experimentais quando comparados os teores em ésteres metílicos experimentais e preditos, corroborando com o valor de $R^2 = 99,32\%$ obtido na ANOVA.

A Figura 26 apresenta o gráfico normal dos efeitos padronizados, permitindo analisar se os dados seguem distribuição normal.

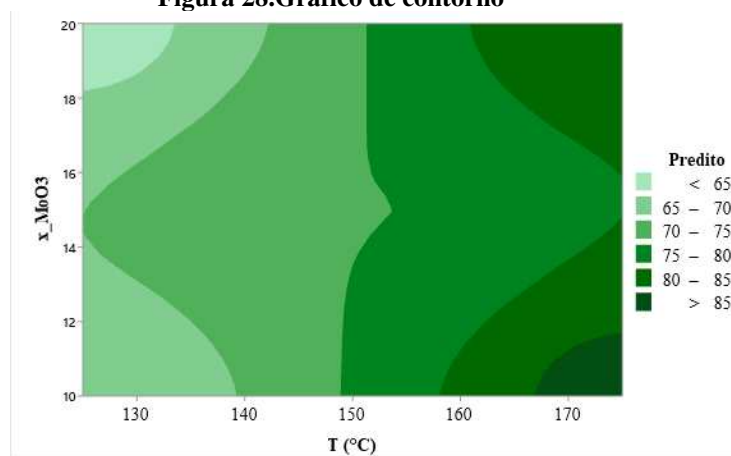
Figura 27. Gráfico normal dos efeitos padronizados ($\alpha = 0,05$)



Nota-se que o fator A é estatisticamente significativo no nível de 0,05, apresentando-se no gráfico além de 0. O gráfico corrobora com a equação 16, a alteração do fator A é equivalente ao fator resposta.

A Figura 27 apresenta o gráfico de superfície de resposta obtida a partir do modelo de regressão.

Figura 28. Gráfico de contorno



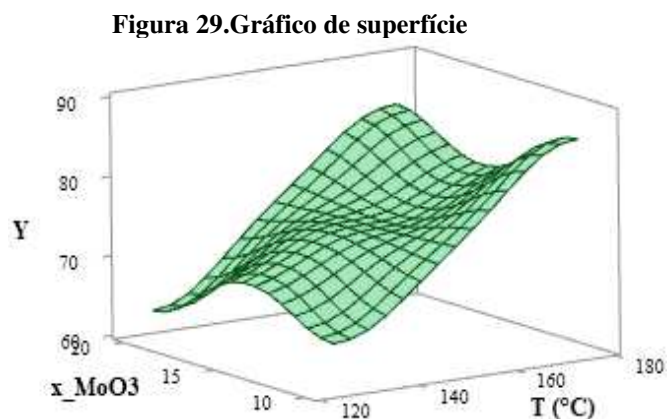
Nota-se que as condições ótimas e os melhores teores de ésteres ocorreram na região da extremidade direita inferior, nas condições de reação superior a 165 °C e x_MoO₃ entre 10,0 – 12,0%. De acordo com Miranda (2019) os catalisadores ácidos apresentam maior eficiência na sua função catalítica quando submetidos a altas temperaturas.

A literatura cita a forte influência da temperatura na obtenção de ésteres metílicos. Xavier (2022) realizou a transesterificação etílica do óleo de canola variando

temperatura, tempo e razão molar, obteve rendimento de 87,83% na temperatura de 370°C e enfatizou a influência da temperatura na reação, visto que temperaturas de 350°C resultaram nos menores rendimentos do processo.

He *et. al.*,(2007)afirmaram que a elevada temperatura resulta no aumento acentuado nas conversões de reação e nas taxas de reações iniciais, entretanto em temperatura mais elevadas é observado a diminuição do rendimento. Vieitezet. *al.*, (2012)explicaram que a temperatura ideal irá depender do comprimento e do grau de saturação dos ácidos graxos.

O gráfico de superfície de resposta para a interação dos fatores A e B é apresentado na Figura 28.



O gráfico apresenta a região de maior obtenção do teor de ésteres (>85%) quando o teor de molibdênio for 10% e a temperatura é acima de 160 °C, corroborando com o apresentado no gráfico de contorno.

5 CONCLUSÃO

Baseado nos resultados obtidos é possível concluir que a análise termogravimétrica para a peneira molecular MCM-41 indicou a remoção do direcionador estrutural à 550°C. Os termogramas dos catalisadores indicaram a decomposição dos íons presentes no sal heptamolibdato de amônio tetrahidratado. Os difratogramas da peneira molecular MCM-41 confirmaram que houve a formação da estrutura hexagonal. Os difratogramas dos catalisadores 15 e 20_MoO₃/MCM-41 apresentaram planos característicos do MoO₃ na fase ortorrômbica, o catalisador 10_MoO₃/MCM-41 apresentou apenas alargamento de reflexão. Os catalisadores excederam a capacidade crítica de dispersão da carga de MoO₃ justificando a ausência dos picos referentes a MCM-41. A espectroscopia de raio-X por energia dispersiva (EDX) concluiu que os teores de molibdênio incorporados apresentaram valores próximos aos pretendidos. As propriedades texturais mostraram que a incorporação de 10 e 20% de MoO₃ não alterou o diâmetro de poros, enquanto que com 15% causou um aumento no diâmetro, indicativo que o MoO₃ ficou disperso na superfície da MCM-41. As isotermas de adsorção de N₂ caracterizaram padrão mesoporosos e evidenciaram quimissorção. Para o catalisador 10_MoO₃/MCM-41 a alta dispersão de MoO₃ proporcionou alta atividade ácida devido a maior disponibilidade de sítios ativos para adsorção da amônia. Para o catalisador 15_MoO₃/MCM-41, o recobrimento da superfície preservou a acidez devido à presença de grupos silanóis retidos na superfície. O catalisador 20_MoO₃/MCM-41 apresentou menor disponibilidade de sítios direcionados na superfície, limitando a acidez e a quantidade de amônia adsorvida.

A partir do índice de acidez dos óleos transesterificados é possível deduzir que o óxido de molibdênio lixiviado contribuiu para a conversão incompleta dos ácidos graxos. As densidades estão em conformidade com a resolução da ANP. As viscosidades apresentaram conformidade com a resolução da ANP quando a temperatura dos ensaios foi superior a 150 °C. Os ensaios que apresentaram composição média de ácidos graxos insaturados em 86,3% apresentaram óleos menos densos.

Por meio da análise do gráfico de Pareto, com nível de significância de $\alpha = 0,05$, o fator A foi a variável que mais influenciou significativamente na variável resposta. De acordo com a análise dos gráficos de contornos e superfície de respostas foi possível perceber que as maiores conversões ocorreram em temperaturas superiores a 165 °C e com 10% de MoO₃.

REFERÊNCIAS

- AFSHARIZADEH, M.; MOHSENNIA, M. Novel rare-earth metal oxides-zirconia nanocatalysts for biodiesel production from corn oil and waste cooking oil. **Fuel**, v. 304, p. 121350, 2021.
- AHMED, F., GIWA, S. O., IBRAHIM, M., & GIWA, A. Production of biodiesel from *Jatropha curcas* seed oil using base catalysed transesterification. **International Journal of ChemTech Research**, v. 9, n. 6, p. 322–332, 2016.
- AHMED, M., PATLE, D. S.; AHMAD, Z.; ABDULLAH, A.; ROHMAN, F. S. Energy and economic analysis of in situ biodiesel production from microalgal biomass. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 97, n. 10a, p. 1762–1768, 2020.
- AIELLO, D.; MIRABELLI, I.; TESTA, F. Adsorption of 2-methylbenzoic acid onto MCM-41 mesoporous material: Kinetics and equilibrium studies. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 64, n. 1, p. 1–8, 2012.
- ALFREDO, F. G. A., **Monitorização da reação de transesterificação de óleos vegetais por medidas de viscosidade.** p 120. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade de Coimbra, Coimbra 2022.
- AMESHO, K. T. T.; LIN, Y.; CHEN, C.; CHENG, P. 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, 2022. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.123876
- ANDRADE, M. R. D. A. **MoO₃ suportado na mcm-41 como catalisador heterogêneo reutilizável na reação de transesterificação.** p 95. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB, 2017.
- ANSARI, K.; GOGA, G.; MOHAN, R. Performance and emission investigation of CI engine using blends of corn oil biodiesel and turpentine. **Materials Today: Proceedings**, v. 71, p. 300–305, 2022.
- AWORANTI, O. Statistical Optimization of Process Variables for Biodiesel Production from Waste Cooking Oil Using Heterogeneous Base Catalyst. **British Biotechnology Journal**, v. 3, n. 2, p. 116–132, 2013. DOI: 10.9734/BBJ/2013/1381
- BASYOUNY, M. G., ABUKHADRA, M. R., ALKHALEDI, K., EL-SHERBEENY, A. M., EL-MELIGY, M. A., SOLIMAN, A. T. A., LUQMAN, M., Insight into the catalytic transformation of the waste products of some edible oils (corn oil and palm oil) into biodiesel using MgO/clinoptilolite green nanocomposite. **Molecular Catalysis**, v. 500, 2021,
- BARRERA-ARELLANO, D.; BADAN-RIBEIRO, A. P.; SERNA-SALDIVAR, S. O. Corn Oil: Composition, Processing, and Utilization. **AACC International Press**, 2019, p 593-613, 2019. DOI: 10.1016/B978-0-12-811971-6.00021-8.
- BERGER, K. G. The practice of frying. **Porim Technol.**, v. 9, n. 5, p. 26, 1984.
- BERGSLIEN, E. T. X-ray diffraction (XRD) evaluation of questioned cremains. **Forensic Science International**, v. 332, p. 111171, 2022.
- BITIRE, S. O.; JEN, T.; BELAID, M. Yield Response from the Catalytic Conversion of Parsley Seed Oil into Biodiesel Using a Heterogeneous and Homogeneous Catalyst. **ACS**

omega. v. 6, p. 25124-25137, 2021

BIODIESELBR Brasil exportou 42 mil m³ de biodiesel em 2022. Disponível em < <https://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/producao/brasil-exportou-42-mil-m-de-biodiesel-em-2022-260123> > Acessado em 26 de janeiro de 2023.

BRAHMA, S.; NATH, B.; BASUMATARY, B.; DAS, B., SAIKIA, P., PATIR, K., BASUMATARY, S. Biodiesel production from mixed oils: A sustainable approach towards industrial biofuel production. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 10, p. 100284, 2022.

BUASRI, A.; CHAIYUT, N., LORYUENYONG, V.; WORAWANITCHAPHONG, P.; TRONGYONG, S. Calcium oxide derived from waste shells of mussel, cockle, and scallop as the heterogeneous catalyst for biodiesel production. **The Scientific World Journal**, v. 2013, 2013. DOI: 10.1155/2013/460923

CALADO, V.; MONTGOMERY D. C. Planejamento de experimentos usando o Statistica. **E-Papers Serviços Editoriais**, v. 1, 2003.

CAMPOS, A. F. P., **Síntese e propriedades de sílicas híbridas contendo surfactantes catiônicos**. p 207. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP, 2015.

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

CHANGMAI, B.; VANLALVENI, C.; INGLE, A. P.; BHAGAT, R.; ROKHUM, S. L.. Widely used catalysts in biodiesel production: A review. **RSC Advances**, v. 10, n. 68, p. 41625–41679, 2020. DOI: 10.1039/d0ra07931f

CHEN, D., SHEN, H., ZHANG, Y., ZOU, X., GUAN, A., & WANG, Y. HCHO Catalytic Oxidation Performance over Cerium Containing MCM-41 Type Mesoporous Materials Supported Ag Catalysts. **Catalysis Letters**, v. 152, n. 1, p. 187–198, 2022. DOI:10.1007/s10562-021-03611-x

CHEN, Y., LU, C., XU, L., MA, Y., HOU, W., & ZHU, J.-J. Single-crystalline orthorhombic molybdenum oxide nanobelts: Synthesis and photocatalytic properties. **CrystEngComm**, v. 12, n. 11, p. 3740–3747, 2010. DOI: 10.1039/C000744G

CHOZHAVENDHAN, S., VIJAY PRADHAP SINGH, M., FRANSILA, B., PRAVEEN KUMAR, R., KARTHIGA DEVI, G.. A review on influencing parameters of biodiesel production and purification processes. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 1–2, p. 1–6, 2020. DOI:10.1016/j.crgsc.2020.04.002

CHUA, S. Y., PERIASAMY, L. A., GOH, C. M. H., TAN, Y. H., MUBARAK, N. M., KANSEDO, J.; ABDULLAH, E. C. Biodiesel synthesis using natural solid catalyst derived from biomass waste — A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 81, p. 41–60, 2020. DOI:10.1016/j.jiec.2019.09.022

CHUNG, J.-S., KIM, D.-J., AHN, W.-S., KO, J.-H., & CHEONG, W.-J. Synthesis, Characterization, and Applications of Organic-Inorganic Hybrid Mesoporous Silica. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 1, p. 132–139, 2004. DOI: 10.1007/bf02705391

CIOLA, R. Fundamentos da catálise. Ed. Moderna, Ed. da Universidade de São Paulo, 1981.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento da Safra Brasileira de Grãos, Brasília, DF, v. 10, safra 2022/23, n. 8 oitavo levantamento, maio 2023.

- COSTA, J. A. S., DE JESUS, R. A., SANTOS, D. O., NERIS, J. B., FIGUEIREDO, R. T., & PARANHOS, C. M. Synthesis, functionalization, and environmental application of silica-based mesoporous materials of the M41S and SBA-n families: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 3, 2021. DOI: 10.1016/j.jece.2021.105259
- COSTA, J. A. S.; PARANHOS, C. M. Mitigation of silica-rich wastes: An alternative to the synthesis eco-friendly silica-based mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 309, 2020. DOI: 10.1016/j.micromeso.2020.110570
- COSTA, L. L. F.; ARAÚJO, A. A. L., **Biodiesel obtido de várias oleaginosas: uma revisão bibliográfica**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em ciência e tecnologia). Universidade Federal Rural do Semiárido - Pau dos Ferros, RN, 2020.
- CRUZ, F. T. **Efeito das condições de preparação da [CTA+]-MCM-41 na atividade de transesterificação**. p 90. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP, 2010.
- CULLITY, B. D. Elements of DIFFRACTION. Wesley, London, 1978.
- DANTAS, J.; LEAL, E.; CORNEJO, D. R.; KIMINAMI, R.H.G.A.; COSTA, A.C.F.M. Biodiesel production evaluating the use and reuse of magnetic nanocatalysts Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ synthesized in pilot-scale, **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, p. 3026-3042, 2020.
- DANTAS, M. B. **Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho (Zea mays L.)**. p 133. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa - PB, 2006.
- DEBECKER, D. P., STOYANOVA, M., RODEMERCK, U., & GAIGNEAUX, E. M.. Preparation of MoO₃/SiO₂-Al₂O₃ metathesis catalysts via wet impregnation with different Mo precursors. **Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical**, v. 340, n. 1-2, p. 65-76, 2011. DOI: 10.1016/j.molcata.2011.03.011
- DEKI, S., BÉLÉKÉ, A. B., KOTANI, Y., & MIZUHATA, M. Liquid phase deposition synthesis of hexagonal molybdenum trioxide thin films. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, n. 9, p. 2362-2367, 2009. DOI:10.1016/j.jssc.2009.06.033
- DHAWANE, S. H., KARMAKAR, B., GHOSH, S., & HALDER, G. Parametric optimisation of biodiesel synthesis from waste cooking oil via Taguchi approach. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 3971-3980, 2018. DOI: 10.1016/j.jece.2018.05.053
- EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, Aalálise socioambiental das fontes energéticas do PDE 2031. Disponível em <<https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-607>> Acessado em 4 de abril de 2023.
- FERREIRA, P. G., FOREZI, L. S. M., SILVA, F. C. S., FERREIRA, V. F., Aqui tem química: Supermercado parte I. Óleos e gorduras. **Revista Virtual de Química**, v. 14, n. 2, p. 185 - 199, 2021. DOI: 10.21577/1984-6835.20210113
- FIROUZI, A.; KUMAR, D.; BULL, L. M. et al. Cooperative organization of inorganicsurfactant and biomimetic assemblies. **Science**, v. 267, n. 5201, p. 1138-43, 1995.
- FREIRE, V. A. **Avaliação de catalisadores MoO₃/MCM-22/SBA-15 na produção de biodiesel**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB, 2021.
- FROBA, M.; HOFFMANN, F.; CORNELIUS, M. silica-based mesoporous organic-

inorganic hybrid materials. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 45, p. 3216 - 3251, 2006.

GAO, W., TANG, X., YI, H., JIANG, S., YU, Q., XIE, X., & ZHUANG, R. Mesoporous molecular sieve-based materials for catalytic oxidation of VOC: A review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 125, p. 112–134, 2023. DOI: 10.1016/j.jes.2021.11.014

GARLAPATI, V. K., MOHAPATRA, S. B., MOHANTY, R. C., DAS, P. Transesterified Olax scandens oil as a bio-additive: Production and engine performance studies. **Tribologyinternational**, v. 153, n. 106653, p. 106653, 2021.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja – Reação de transesterificação para aulas práticas de química. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1369-1373, 2007.

GHORBANI, F., YOUNESI, H., MEHRABAN, Z., ÇELIK, M. S., GHOREYSHI, A. A., & ANBIA, M. Preparation and characterization of highly pure silica from sedge as agricultural waste and its utilization in the synthesis of mesoporous silica MCM-41. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, n. 5, p. 821–828, 2013. DOI: 10.1016/j.jtice.2013.01.019

GONÇALVES, M. A., MARES, E. K. L., ZAMIAN, J. R., ROCHA, G. N. da, CONCEIÇÃO, L. R. V. da. Statistical optimization of biodiesel production from waste cooking oil using magnetic acid heterogeneous catalyst MoO₃/SrFe₂O₄. **Fuel**, v. 304, 2021. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.121463.

HE, H., TAO, W., ZHU, S., Continuous production of biodiesel from vegetable oil using supercritical methanol process. **Fuel**, v. 86, p. 442-447, 2007.

HYPPOLITO, M. L., SOUZA, L. A. DE, SILVA, I. M. DA, SILVA, F. C. DA, LOPES, L. F.. Produção e caracterização das misturas do diesel com biodiesel de óleo de milho. **Revista em Agronegócio e Meio Ambiente**, v. 14, n. 4, p. 1–16, 2021. DOI: 10.17765/2176-9168.2021v14n4e8872

ISSARIYAKUL, T.; DALAI, A. K. Biodiesel from vegetable oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 446-471, 2014.

ÓLEOPONTO Indonésia produz quase 9 bilhões de litros de biodiesel em 2021. Disponível em < <https://oleoponto.com.br/indonesia-produz-quase-9-bilhoes-de-litros-de-biodiesel-em-2021/> > Acessado em: 4 de fevereiro de 2022.

LEE, J. Y., RAO, S. V., KUMAR, B. N., KANG, D. J., REDDY, B. R., Nickel recovery from spent Raneynickel catalyst through dilute sulfuric acid leaching and soda ash precipitation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, n. 1-3, p. 1122-1125.

JAYAKUMAR, M.; KARMEGAM, N.; GUNDUPALLI D, M. P.; GEBEYEHU, K. B.; ASFAW, B. T.; CHANG, S. W.; RAVINDRAN, B.; AWASTHI, M. K.; Heterogeneous base catalysts: Synthesis and application for biodiesel production – A review. **Bioresource Technology**, v. 331, p. 125054, 2021.

KHAN, A. M., SAFI, A. H., AHMED, M. N., SIDDIQUI, A. R., USMANI, M. A., KHAN, S.-U.-H.; YASMEEN, K.. Biodiesel synthesis from waste cooking oil using a variety of waste marble as heterogeneous catalysts. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 36, n. 4, p. 1487–1500. 2019. DOI:10.1590/0104-6632.20190364s201900021

KHAN, M. Y.; RAO, P. S.; PABLA, B. S.; GHOTEKAR, S.. Innovative biodiesel production plant: Design, development, and framework for the usage of biodiesel as a sustainable EDM

fluid. **Journal of King Saud University - Science**, v. 34, n. 6, p. 102203, 2022.

KHATIBI, M.; KHORASHEH, F.; LARIMI, A. Biodiesel production via transesterification of canola oil in the presence of Na–K doped CaO derived from calcined eggshell. **Renewable Energy**, v. 163, p. 1626–1636, 2021.

KHATIB, S. J. **Catalizadores de óxidos de metales de transición (Mo, V, Cr) soportados en γ -alúmina para deshidrogenación oxidativa de propano**. Tese (Doutorado em Ciências Químicas), Departamento de Química-Física Aplicada, Universidad Autónoma de Madrid – Madrid, 2007.

KIRUBAKARAN, M.; SELVAN, V. A. M., A comprehensive review of low cost biodiesel production from waste chicken fat. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 390–401, 2018. DOI: 10.1016/j.rser.2017.09.039

KOLHE, N. S.; GUPTA, A. R.; RATHOD, V. K. Production and purification of biodiesel produced from used frying oil using hydrodynamic cavitation. **Resource-Efficient Technologies**, v. 3, n. 2, p. 198–203, 2017.

KUMAR, A.; SINGH, V. P.; SRIVASTAVA, A. Quality biodiesel via biotransesterification from inedible renewable sources. **Journal of Cleaner Production**, v. 379, p. 134653, 2022.

KUMAR, H., RENITA, A. A., & ANDERSON, A. Response surface optimization for biodiesel production from waste cooking oil utilizing eggshells as heterogeneous catalyst. **Materials Today: Proceedings**, v. 47, p. 1054–1058, 2021. DOI:10.1016/j.matpr.2021.06.244

KUMAR, M., GHOSH, P., KHOSLA, K., THAKUR, I. S., Biodiesel production from municipal secondary sludge, **Bioresource Technology**, v 216, p. 165-171, 2016

KURLE, Y. M.; ISLAM, M. R.; BENSON, T. J. Process development and simulation of glycerol-free biofuel from canola oil and dimethyl carbonate. **Fuel Processing Technology**, v. 114, p. 49–57, 2013.

LEHNINGER, A. L., NELSON, D. L., COX, M. M. *Princípios de bioquímica*. 3. ed. São Paulo: Sarvier, 2002.

LIM, B. P.; MANIAM, G. P.; HAMID, S. A. Biodiesel from adsorbed waste oil on spent bleaching clay using CaO as a heterogeneous catalyst. **European Journal of Scientific Research**, v. 33, n. 2, p. 347–357, 2009.

LIMA, E. G., BARBOSA, T. L. A., VASCONCELOS, P. N. M., RODRIGUES, M. G. F., Comparison of catalysts (VD and MoO₃/vd) in the transesterification of soybean oil for biodiesel production. **JCEC**. v. 5, n. 2, 2019. DOI: 10.18540/jcecv15iss2pp0158-0167

LIN, Y.-C., CHEN, S.-C., WU, T.-Y., YANG, P.-M., JHANG, S.-R., LIN, J.-F. Energy-saving and rapid transesterification of jatropha oil using a microwave heating system with ionic liquid catalyst. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 49, p. 72–78, 2015. DOI: 10.1016/j.jtice.2014.11.014

LIN, Y.-W., LEE, W.-H., CHEN, C.-Y., LIU, Y.-J., ZHANG, W.-Q., LIN, M.-Y., & LIN, K.-L. Synthesis of aluminum-mesoporous MCM-41 humidity control material from thin-film transistor liquid crystal display waste glass and sandblasting waste and its application. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, 2022. DOI: 10.1016/j.bsecv.2022.06.003

LOWELL, S. et al. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. Springer S ed. 2004 SPRINGER SCIENCE+BUSINESS MEDIA, LLC, 2005.

LOSEKANN, L., TAVARES, A., Transição energética e potencial de cooperação nos BRICS

em energias renováveis e gás natural. **IPEA**, v. 1. 2020.

MA, X.; KIU, F.; HELIAN, Y.; LI, C.; WU, Z.; LI, H.; CHU, H.; WANG, Y, WANG, Y.; LU, W.; GUO, M.; YU, M.; ZHOU, S. Current application of MOFs based heterogeneous catalysts in catalyzing transesterification/esterification for biodiesel production: A review **Energy Conversion and Management**, v.229, p.113760, 2021.

MACHADO, A.R. **Encapsulação de compostos fenólicos extraídos de microalgas submetidos ao sistema gastro intestinal in vitro**. p; 267 Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal do Rio Grande –Rio Grande do Sul, 2016.

MAHLIA, T. M. I.; SYAZMI, Z.A.H.S.; MOFIJUR, M.; ABAS, A.E. Pg.; BILAD, M. R.; ONG, H. C.; SILITONGA, A. S. Patent landscape review on biodiesel production: Technology updates. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 118, p. 109526, 2020.

MALISKA, A.M. MICROSCÓPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA. Disponível em: <http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_index.htm>. Acesso em: 20 de março de 2023.

MALODE, S. J.; PROBHU, K. K.; MASCARENHAS, R. J.; SHETTI, N. P.; AMINABHAVI, T. M., Recent advances and viability in biofuel production. **Energy Conversion and Management: X**, v. 10, p. 100070, 2021.

MANIGANDAN, S.; GUNASEKAR, P.; DEVIPRIYA, J.; NITHYA, S. Emission and injection characteristics of corn biodiesel blends in diesel engine. **Fuel**, v. 235, p. 723–735, 2019.

MASCARENHAS, T. S.; ISOLANI, P. C.; PASTORE, H. O. Peneiras Moleculares: Selecionando as Moléculas por seu Tamanho. **Química Nova na Escola**, Edição Especial, 2001.

MATA, T. M.; SOUSA, I. R. B. G.; CAETANO, N. S. Transgenic corn oil for biodiesel production via enzymatic catalysis with ethanol. **Chemical Engineering Transactions**, v. 27, p. 19–24, 2012.

MATHEW, G.M., RAINA, D., NARISSETTY, V., KUMAR, V., SARAN, S., PUGAZHENDI, A., SINDHU, R., PANDEY, A., BINOD, P. Recent advances in biodiesel production: challenges and solutions. **Sci. Total Environ.** v. 794, p. 148751, 2021 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148751>.

MEDEIROS, S. A. S. L., **Catalisadores heterogêneos à base de MoO₃: Influência da anisotropia e efeitos eletrônicos em reações de transesterificação para produção de biodiesel**. 2021. 180f. Tese (Doutorado) -Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2021.

MEDINA, D. A. V., CABAL, L. F. R., SARTORE, D. M., LIMA, A. M., & SANTOS, Á. J. DOS, NETO. Solventes supramoleculares: Uma alternativa na microextração em fase líquida para análises cromatográficas. **Scientia Chromatographica**, v. 9, n. 2, p. 83–100, 2017. DOI:10.4322/sc.2017.008

MENEGHETTI, S. M. P., MENEGHETTI, M. R., BRITO, Y. C., A reação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção de Biodiesel, **Revista Virtual de Química**, v. 5, p. 63-73, 2013

MOHIDDIN, M. N. B., TAN, Y. H., SEOW, Y. X., KANSEDO, J., MUBARAK, N. M., ABDULLAH, M. O., KHALID, M. Evaluation on feedstock, technologies, catalyst and reactor for sustainable biodiesel production: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 98, p. 60–81, 2021.

MONTENEGRO, D. L. **Reforma a seco de metano com catalisadores Ni/MCM-41 sintetizados a partir de fontes alternativas de sílica**. 80f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. *Estatística Aplicada e probabilidade para Engenheiros*. 4 ed. Rio de Janeiro: **LTC Editora**, 2009

MUKHTAR, A.; SAQIB, S.; LIN, H.; SHAH, M. U. H; ULLAH, S.; YOUNAS, M.; REZAKAZEMI, M.; IBRAHIM, M.; MAHMOOD, A.; ASIF, S.; BOKHARI, A. Current status and challenges in the heterogeneous catalysis for biodiesel production. **Elsevier**. v. 157. p. 11012, 2022. DOI: 10.1016/j.rser.2021.112012

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, 2016. DOI: /10.1016/j.ejpe.2015.06.007

NAGYNÉ-KOVÁCS, T., STUDNICKA, L., LUKÁCS, I. E., LÁSZLÓ, K., PASIERB, P., SZILÁGYI, I. M., & POKOL, G. Hydrothermal Synthesis and Gas Sensing of Monoclinic MoO₃ Nanosheets. **Nanomaterials**, v. 10, p. 891, 2020. DOI: 10.3390/nano10050891

NAIDU, B. R.; VENKATESWARLU, K. Dried water extract of pomegranate peel ash (DWEPA) as novel and biorenewable heterogeneous catalyst for biodiesel production and biopotent quinoxalines synthesis. **Bioresource Technology Reports**, v. 18, 2022. DOI: 10.1016/j.biteb.2022.1

NARULA, V., THAKUR, A., UNİYAL, A., KALRA, S., JAIN, S.. Process parameter optimization of low temperature transesterification of algae-Jatropha Curcas oil blend. **Energy**, v. 119, p. 983–988, 2017. DOI: 10.1016/j.energy.2016.11.043

NAVAJAS, A.; JIM, E.; ROMERO-SARRIA, F. Molybdenum Oxide for the Production of Biodiesel from Oil with High Free Fatty Acids Content. **Catalysts**, v. 10, p. 1–14, 2020.

NISAR, S., HANIF, M. A., RASHID, U., HANIF, A., AKHTAR, M. N., & NGAMCHARUSSRIVICHAI, C. Trends in widely used catalysts for fatty acid methyl esters (Fame) production: A review. **Catalysts**, v. 11, n. 9, 2021. DOI: 10.3390/catal11091085

OCANHA, V. F., FERREIRA-PINTO, L., ZANETTE, A. F., Determinação experimental e aplicação de modelo numérico da densidade e viscosidade de blendas diesel e óleo vegetal. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 12, 2022.

OSORIO-GONZÁLEZ, C. S.; GÓMEZ-FALCON, N.; SANDOVAL-SALAS, F.; SAINI, R.; BRAR, S. K.; RAMIREZ, A. A production of biodiesel from castor oil: A review. **Energies**, v. 13, n. 10, p. 1–22, 2020.

PALENCIA-RUIZ, S., SACHSE, A., AMAR, F., GUCUYENER, C., BATS, N., BATALHA, N., PINARD, L.. Understanding the mechanism of large-scale template elimination during calcination of Mcm-41, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 338, 2022.

PEI, Y.; JIANG, Z.; YUAN, L. Facile synthesis of MCM-41/MgO for highly efficient adsorption of organic dye. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 581, p. 123816, 2019.

PHAN, A. N.; PHAN, T. M. Biodiesel production from waste cooking oils. **Fuel**, v. 87, n. 17–18, p. 3490–3496, 2008.

PINHO, D. M. M.; SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; RANGEL, E. T. Problemas de formação de borras durante a estocagem verificados após a obrigatoriedade do biodiesel e as possíveis causas. **Armazenagem e uso do biodiesel: problemas associados e formas de**

controle. v. 1, cap. 1, 2016

POPA, V. I. Biomass as Renewable Raw Material to Obtain Bioproducts of High-Tech Value, **Elsevier**, p. 1-37, 2018. DOI: 10.1016/B978-0-444-63774-1.00001-6

PRIETO GONZÁLEZ, G. Requerimientos físico-químicos y estructurales en catalizadores avanzados para la conversión de gas de síntesis. p. 459, 2010.

PYDIMALLA, M., HUSAINI, S., KADIRE, A., KUMAR VERMA, R. Sustainable biodiesel: A comprehensive review on feedstock, production methods, applications, challenges and opportunities. **Materials Today: Proceedings**, 2023. DOI: 10.1016/j.matpr.2023.03.593

QU, J., MAO, H. Z., CHEN, W., GAO, S. Q., Desenvolvimento de plantas de *Jatropha* transgênicas livres de marcadores com níveis aumentados de ácido oleico nas sementes. **Biotechnol Biofuels**, v. 5, n. 10, 2012. DOI: 10.1186/1754-6834-5-10

RABELO, A.C. **Nano partículas de Pt-TiO₂ com propriedades catalíticas efotocatalíticas**. 60f. Tese (Doutorado em Química) -Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

RADU, D. R.; KRAUS, G. A. Heterogeneous catalysts for biodiesel production. **RSC Green Chemistry**, v. 2015, n. 33, p. 117–130, 2015.

RAMOS, M.; DIAS, A. P. S; PUNA, J. F.; GOMES, J.; BORDADO, J. C. Biodiesel production processes and sustainable raw materials. **Energies**, v. 12, n. 23, 2019.

RAMOS, L. P., KOTHE, V., CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F., MUNIZ-WYPYCH, A. S., NAKASAKI, S., KRIEGER, N., CORDEIRO, C. S. Biodiesel: matérias-primas, tecnologias de produção e propriedades combustíveis. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 317-369, 2017. DOI: 10.21577/1984-6835.20170020

RENEWABLE power's growth is being turbocharged as countries seek to strengthen energy security. **IEA website**. Disponível em < <https://www.iea.org/news/renewable-power-s-growth-is-being-turbocharged-as-countries-seek-to-strengthen-energy-security> >

REZANIA, S., ORYANI, B., PARK, J., HASHEMI, B., YADAV, K. K., KWON, E. E., CHO, J. Review on transesterification of non-edible sources for biodiesel production with a focus on economic aspects, fuel properties and by-product applications. **Energy Conversion and Management**, v. 201, n. October, p. 112155, 2019. DOI: 10.1016/j.enconman.2019.112155

RIBEIRO FILHO, P. R. C. F., **Síntese e características tribológicas de lubrificantes de base biológica obtidos a partir dos óleos desoja e mamona**. p 116. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 2023

RIBEIRO, A. P. B., MOURA, J. M. L. N., GRIMALDI, R., GONÇALVES, L. A. G., Interesterificação química: alternativa para obtenção de gorduras zero trans, **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1295-1300, 2007

ROCHA, M. G. da; NAKAGAKI, S; MACHADO, G. S. Revisitando a História da Catálise: as Contribuições de Elizabeth Fulhame e Outros Aspectos Históricos. **Revista Virtual de Química**, p. 1–12, 2022. DOI: /10.21577/1984-6835.20220115

ROMAN, S., O que esperar do futuro do biodiesel. **Correio Braziliense**, 2023. Disponível em: <<https://www.correiobraziliense.com.br/opiniao/2023/02/5075817-artigo-o-que-esperar-do-futuro-do-biodiesel.html>>. Acesso em: 26 de março de 2023.

ROCHAT, W., PHEWPHONG, S., KHUNCHALEE, J., MOONSIN, P. Biodiesel production by ethanolysis of palm oil using SrO as a basic heterogeneous catalyst. **Materials Today**:

Proceedings, v. 5, n. 6, p. 13916–13921, 2018.

ROSCHAT, W., PHEWPHONG, S., PHOLSUPHO, P., NAMWONGSA, K., WONGKA, P., MOONSIN, P., PROMARAK, V. The synthesis of a high-quality biodiesel product derived from Krabok (*IrvingiaMalayana*) seed oil as a new raw material of Thailand. **Fuel**, v. 308, n. May 2021, p. 122009, 2022. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.122009

SCHMAL, M. Catálise heterogênea. Rio de Janeiro: Synergia. 358p. 2

SCHMIDT, R., AKPORIAYEA, D., STÖCKER, M., & ELLESTAD, O. H. . Synthesis of Al-containing MCM-41 materials: Template interaction and removal., **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 84, p. 61–68, 1994.

SCHÜTH, F. Surface Properties and Catalytic Performance of Novel Mesostructured Oxides. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* v. 99, p. 1306-1315, 1995.

SHAO, X., ZHANG, X., YU, W., WU, Y., QIN, Y., SUN, Z., & SONG, L. Effects of surface acidities of MCM-41 modified with MoO₃ on adsorptive desulfurization of gasoline. **Applied Surface Science**, v. 263, p. 1–7, 2012. DOI:10.1016/j.apsusc.2012.07.142

SIA, C. B., KANSEDO, J., TAN, Y. H., & LEE, K. T. Evaluation on biodiesel cold flow properties, oxidative stability and enhancement strategies: A review. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 24, p. 101514, 2020. DOI: 10.1016/j.bcab.2020.101514

SILVA, A. L., FARIAS, A. F. F., MENEGHETTI, S. M. P., SANTOS, A. E., COSTA, A. C. 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, 2022. DOI: 10.1016/j.arabjc.2022.104012

SILVA, A. M. **Avaliação do MoO₃ suportado em material micro-mesoporoso na reação de transesterificação do óleo de soja** Avaliação do MoO₃ suportado em material micro-mesoporoso na reação de transesterificação do óleo de soja. p 137. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB, 2019.

SILVA, M. L. P. DA. **Síntese e caracterização de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e AIMCM-41 a partir de fontes alternativas de sílica e de alumínio.** Tese(Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN, 2009.

SINGH, D., SHARMA, D., SONI, S. L., SHARMA, S., & KUMARI, D. Chemical compositions, properties, and standards for different generation biodiesels: A review. **Fuel**, v. 253, p. 60–71, 2019. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.04.174

SUAREZ, P. A. Z.; LIRA, H. N.; RODRIGUEZ, C. G. V.; OLIVEIRA, R. S. O Parâmetros físico-químicos para os processos de produção de biodiesel. **Biodiesel**. v. 1, c. 1, 2015.

SUIB, S. L. New and Future Developments in Catalysis: Catalytic Biomass Conversion. **Elsevier**, p. 614, v. 13, 2013

STRECKER, L. R.; MAZA, A.; WINNIE, G. F. Corn oil: composition, processing and utilization. In: erickson, d.r. (ed.). **World conference proceeding edible fats and oils processing: basic principles and modern practices.** ,p 309-323, 1990.

SYAZWANI, O. N., TEO, S. H., ISLAM, A., TAUFIQ-YAP, Y. H.. Transesterification activity and characterization of natural CaO derived from waste venus clam (*Tapesbelcheri* S.) Material for enhancement of biodiesel production. **Process safety and environmental protection : transactions of the Institution of Chemical Engineers**, n. 105, p. 303–315,

2017. DOI: 10.1016/j.psep.2016.11.011

SYAZWANI, O. N. et al. Transesterification activity and characterization of natural CaO derived from waste venus clam (*Tapes belcheri* S.) material for enhancement of biodiesel production. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 105, p. 303–315, 2017.

SYNGENTA BRASIL. (2023). Milho: Cenário aponta recuperação e boa perspectiva para safra 2022/23. Disponível em: < <https://portal.syngenta.com.br/noticias/milho-cenario-aponta-recuperacao-e-boa-perspectiva-para-safra-2022-23/> >

TALEBIAN-KIAKALAEH, A.; AMIN, N. A. S.; MAZAHERI, H. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Energy**, v. 104, p. 683–710, 2013.

TOPKA P., BALCAR H., RATHOUSKÝ J., ŽILKOVÁ N., VERPOORT F., ČEJKA J. Metathesis of 1-octene over MoO₃ supported on mesoporous molecular sieves: The influence of the support architecture. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 96 (1-3), p. 44 - 54. 2006. DOI: 10.1016/j.micromeso.2006.06.016

TRIRAHAYU, D. A. Process simulation of glycerol production from corn oil via transesterification. IOP Conference Series. **Materials Science and Engineering**, v. 830, n. 2, 2020.

VAN GERPEN, J. H.; HE, B. B. Biodiesel and renewable diesel production methods. *Advances in biorefineries*, p 441-475, 2014. DOI: 10.1533/9780857097385.2.441

VELJKOVIĆ, V. B.; BIBERDŽIĆ, M. O.; BANKOVIĆ-ILIĆ, I. B.; DJALOVIĆ, I. G.; TASIĆA, M. B.; NJEŽIĆ, Z. B. Biodiesel production from corn oil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 91, p. 531–548, 2018.

VERNIER, L. J., **Produção contínua de ésteres metílicos de ácidos graxos a partir do destilado da desodorização do óleo de soja e acetato de metila em condições supercríticas.** p 75. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria - RS, 2021.

VICENTINI, F. C., FIGUEIREDO-FILHO, L. C. S., JANEGITZ, B. C., SANTIAGO, A., PEREIRA-FILHO, E. R., & FATIBELLO-FILHO, O. Planejamento fatorial e superfície de resposta: Otimização de um método voltamétrico para a determinação de Ag(I) empregando um eletrodo de pasta de nanotubos de carbono. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 825–830, 2011.

VIEITEZ, I., IRIGARAY, B., CASULLO, P., PARDO, M. J., GROMPONE, M. A., JACHMANIÁN, I. Effect of free fatty acids on the efficiency of the supercritical ethanolysis of vegetable oils from different origins. **Energy & Fuels: An American Chemical Society Journal**, v. 26, n. 3, p. 1946–1951, 2002. DOI: 10.1021/ef201977s

VIMALI, E., GUNASEELAN, S., CHITRA DEVI, V., MOTHIL, S., ARUMUGAM, M., ASHOKKUMAR, B., VARALAKSHMI, P. Comparative study of different catalysts mediated FAME conversion from macroalga *Padina tetrastratica* biomass and hydrothermal liquefaction facilitated bio-oil production. **Chemosphere**, v. 292, n. September 2021, p. 133485, 2022.

WANG, J., ZHANG, M., LI, G., ZHOU, Y., ZHANG, Y., ZHANG, W., ZHANG, H. Ultrafine Au nanoparticles confined in three-dimensional mesopores of MCM-48 for efficient and regenerable Hg⁰ removal sorbent in H₂S and H₂O containing natural gas. **Fuel**, v. 286, n. July 2020, 2021.

WANG, Q.; WENLEI XIE; GUO, L. Molybdenum and zirconium oxides supported on KIT-6

silica: A recyclable composite catalyst for one-pot biodiesel production from simulated low-quality oils. **Renewable Energy**, v. 187, p. 907–922, 2022.

WONG, W.-Y., LIM, S., PANG, Y.-L., SHUIT, S.-H., CHEN, W.-H., & LEE, K.-T. Synthesis of renewable heterogeneous acid catalyst from oil palm empty fruit bunch for glycerol-free biodiesel production. **Science of the Total Environment**, v. 727, p. 138534, 2020. DOI.: 10.1016/j.scitotenv.2020.138534

XIE, S., ZHANG, H., LIU, G., WU, X., LIN, J., ZHANG, Q., WANG, Y. nanocomposites with enhanced catalytic activity for CO₂ photoreduction under visible light. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 41, n. 7, p. 1125–1131, 2020.

XIE, W.; WAN, F. Immobilization of polyoxometalate-based sulfonated ionic liquids on UiO-66-2COOH metal-organic frameworks for biodiesel production via one-pot transesterification-esterification of acidic vegetable oils. **Chemical Engineering Journal**, v. 365, n. February, p. 40–50, 2019.

YANG, T.; WEN, X.; LI, J.; YANG, L., Theoretical and experimental investigations on the structures of purified clay and acid-activated clay. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 6154–6161, 2006.

YAHIAOUI, M., HADOUN, H., TOUMERT, I., & HASSANI, A. Determination of kinetic parameters of *Phlomis bovei* de Noé using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 196, p. 441–447, 2015.

YIN, X., DUAN, X., YOU, Q., DAI, C., TAN, Z., & ZHU, X.. Biodiesel production from soybean oil deodorizer distillate using calcined duck eggshell as catalyst. **Energy Conversion and Management**, v. 112, p. 199–207, 2016. DOI.: 10.1016/j.enconman.2016.01.026

ZAMBARE, V., PATANKAR, R., BHUSARE, B., & CHRISTOPHER, L. Recent Advances in Feedstock and Lipase Research and Development towards Commercialization of Enzymatic Biodiesel. **Processes**, v. 9, p. 1743, 2021.

ZHAO, D., WAN, Y., ZHOU, W.. *Ordered Mesoporous Materials*. **Wiley**. 2013

ZHENG, H., WEIJIE NV, WANG, Y., FENG, Y., YANG, H.. Molecular kinematic viscosity prediction of natural ester insulating oil based on sparse Machine learning models. **Journal of molecular liquids**, v. 385, n. 122355, p. 122355, 2023.