



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

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DAS RAZÕES Si/M_o E ÓLEO/ÁLCOOL NA
PRODUÇÃO DE BODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE SOJA**

Raquel Kethy Patrício Cardoso

Campina Grande – PB

2022

Raquel Kethy Patrício Cardoso

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DAS RAZÕES Si/M_o E ÓLEO/ÁLCOOL NA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE SOJA**

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

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

Campina Grande - PB

2022

C268a Cardoso, Raquel Kethy Patrício.
Avaliação do efeito das razões Si/Mo e óleo/álcool na produção de biodiesel a partir do óleo de soja / Raquel Kethy Patrício Cardoso. – Campina Grande, 2022.
74 f.: il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2022.
"Orientação: Prof.^a Dr.^a Bianca Viana de Sousa Barbosa".
Referências.

1. Biocombustível. 2. Catalisador Heterogêneo. 3. KIT-6. 4. Transesterificação. 5. Biodiesel. 6. Molibdênio. I. Barbosa, Bianca Viana de Sousa. II. Título.

CDU 662.754(043)

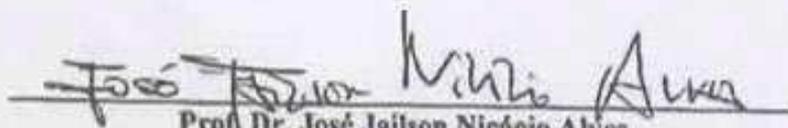
Raquel Kethy Patrício Cardoso

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DAS RAZÕES SI/M₀ E ÓLEO/ÁLCOOL NA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE SOJA**

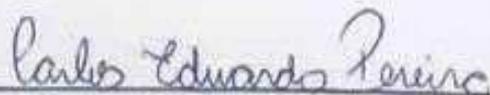
Dissertação de Mestrado apresentada em 21 de março de 2022 ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito para obtenção do título de mestre em Engenharia Química, avaliada pela banca examinadora constituída dos seguintes professores:



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



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



Pesquisador Dr. Carlos Eduardo Pereira
Examinador Interno
(UFCG/CCT/UAEQ)



Prof.ª Dr.ª Lígia Maria Ribeiro Lima
Examinadora Externa
(UEPB/CCT)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pelo dom da vida, por me abençoar, me guiar e proteger todos os dias e por sempre me dá força para seguir em frente, firme e confiante.

Aos meus Pais, José Mário Cardoso e Geralda Patrício da Silva, por nunca se esquivarem de me apoiar em minhas decisões, por toda força e apoio motivacional que foram fundamentais para que eu chegasse até o fim desse ciclo. Sem vocês, eu não teria encontrado forças, motivos e razões para seguir em frente. As minhas irmãs, Rayanne Kalyne da Silva e Renata Karituany Patrício Cardoso, por todo apoio e por me ajudarem de forma direta e indireta.

A minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Bianca Viana de Sousa Barbosa, pela confiança, ensinamentos, contribuições científicas, insistência e dedicação para conclusão deste trabalho. Sem sombra de dúvidas, cresci de uma maneira ímpar e levarei na bagagem muitos aprendizados que foram consequências de todo esse tempo trabalhando juntas.

Aos meus companheiros de vida, Emilly Nóbrega e Filipe Nóbrega, por todo incentivo, conselho e paciência comigo nos meus ápices de estresses. Por compartilharem, além da vida, essa vitória junto comigo e por segurarem na minha mão quando eu, muita das vezes, me encontrei perdida.

As professoras, Dr.^a Lígia Maria Ribeiro de Lima e Dr.^a Vera Lúcia Meira de Moraes Silva, que atuaram como minhas orientadoras durante toda a graduação e que levarei comigo para toda a vida, como exemplos de seres humanos e profissionais da educação.

A banca examinadora, pelas correções, conselhos, valiosas contribuições e sugestões para finalização deste trabalho.

As amigas e companheiros de estudos que fazem parte do LACCBIO, Bruno Taveira, Vitória Freire, Emanuely Martins, Nayara Eneias, Joyce Salviano, Gabriel Azevedo, Paula Mikaelly, Helder Lucena e Jéssica Caroline, que estiveram comigo e juntos, compartilhamos saberes e muitos momentos de alegria e desespero. Agradeço imensamente por todas as contribuições e conhecimentos compartilhados que me ajudaram a chegar até aqui. Levarei vocês sempre comigo.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de estudos.

A 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).

CARDOSO, Raquel Kethy Patrício. **Avaliação do efeito das razões Si/Mo e óleo/álcool na produção de biodiesel a partir do óleo de soja.** Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. Orientadora: Prof.^a Dr.^a Bianca Viana de Sousa Barbosa.

RESUMO

O biodiesel é um biocombustível obtido a partir de fontes renováveis, que surgiu como alternativa ao uso do diesel de petróleo para motores de combustão interna. Pode ser obtido pela reação de transesterificação de triglicerídeos presentes em óleos vegetais, gorduras animais e plantas oleaginosas, e álcoois de cadeia curta via catálise homogênea e heterogênea. Esta reação é realizada na presença de catalisadores ácidos, básicos ou enzimáticos. Os catalisadores heterogêneos são eficientes e reduzem os custos operacionais nos processos de produção desse biocombustível. Este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito das razões óleo/álcool e Si/Mo na produção de biodiesel obtido por transesterificação do óleo de soja utilizando um novo catalisador ($x_{\text{Mo-KIT-6}}$). Os catalisadores $x_{\text{Mo-KIT-6}}$ foram obtidos por síntese hidrotérmica direta com diferentes razões molares Si/Mo (10, 20, 30). Um planejamento fatorial $2^2 + 3\text{PtCt}$ foi utilizado para avaliar a influência das razões óleo/álcool e Si/Mo no rendimento do biodiesel. Os difratogramas mostraram um aumento do parâmetro de célula unitária (a_0) com o aumento da razão molar (Si/Mo) e que uma menor quantidade de molibdênio resulta na formação de um catalisador de simetria cúbica bem organizada. Os espectros de absorção na região do infravermelho dos catalisadores indicaram diferentes vibrações de estiramento do molibdênio. A análise estatística ANOVA mostrou que a razão Si/Mo foi a variável mais significativa. O planejamento fatorial mostrou que as condições para maximizar o rendimento do biodiesel foram razão óleo/álcool de 1/20, o catalisador 10_Mo-KIT-6, temperatura 150 °C e 3 h de reação. No entanto, utilizando o catalisador 20_Mo-KIT-6 com relação óleo/álcool de 1/15, o rendimento do biodiesel fica próximo ao rendimento máximo, tendo a vantagem de utilizar uma quantidade menor de metanol, o que significa que a separação do álcool não reagido consumirá menos energia.

Palavras-chave: Catalisador heterogêneo; KIT-6; transesterificação; biodiesel; molibdênio.

CARDOSO, Raquel Kethy Patrício **Avaliação do efeito das razões Si/Mo e óleo/álcool na produção de biodiesel a partir do óleo de soja**. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. Orientadora: Prof.^a Dr.^a Bianca Viana de Sousa Barbosa.

ABSTRACT

Biodiesel is a biofuel obtained from renewable sources that emerged as an alternative to the use of petroleum diesel for internal combustion engines. It can be obtained by the transesterification reaction of triglycerides present in vegetable oils, animal fats and oleaginous plants, and short-chain alcohols via homogeneous or heterogeneous catalysis. This reaction is carried out in the presence of acidic, basic or enzymatic catalysts. Heterogeneous catalysts are efficient and reduce operating costs in the production processes of this biofuel. Therefore, this work aimed to evaluate the influence of the reaction conditions oil/alcohol and Si/Mo ratios on the biodiesel yield obtained by transesterification of soybean oil using a new catalyst (x _Mo-KIT-6). The x _Mo-KIT-6 catalysts were obtained by direct hydrothermal synthesis using different Si/Mo molar ratios (10, 20, 30). A $2^2 + 3PtCt$ factorial design was used to evaluate the influence of oil/alcohol and Si/Mo ratios on biodiesel yield. The diffractograms showed an increase in the unit cell parameter (a_0) with increasing molar ratio (Si/Mo) and that a smaller amount of molybdenum results in the formation of a well-organized cubic symmetry catalyst. The FTIR spectra of the catalysts indicated different stretching vibrations of molybdenum. The textural properties of 20_Mo-KIT-6 catalyst are more stable. ANOVA statistical analysis shown that Si/Mo ratio was the most significant variable. The factorial design showed that the optimal conditions for maximizing the biodiesel yield are: using the 10_Mo-KIT-6 catalyst, and an oil/alcohol ratio of 1/20 at 150 °C for 3 hours. However, using the 20_Mo-KIT-6 catalyst with an oil/alcohol ratio of 1/15, the biodiesel yield is close to the maximum yield, having the advantage of using a lower amount of methanol, which means that the alcohol separation of non-reacted alcohol will consume less energy.

Keywords: Heterogeneous catalyst; transesterification; KIT-6; biodiesel; molybdenum.

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise de Variância
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BET	Brunauer, Emmett, Teller
DMA	Anton Paar Density Master
DRX	Difratometria de Raios-X
DTG	Termograma Diferencial
EN/ISO	Aprovado pela organização internacional para padronização
FID	Detector de ionização em chama
FTIR	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
GL	Graus de Liberdade
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LACCBIO	Laboratório de Catálise, Caracterização e Biocombustíveis
M4S1	Família dos Materiais Silicatos Mesoporosos
NBR	Norma Brasileira
P123	Direcionador Orgânico Estrutural
QM	Quadrado Médio Ajustado
SQ	Soma do Quadrado
TEOS	Tetraetilortosilicato
TG	Termogravimetria
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismo da reação de transesterificação	20
Figura 2 - Estrutura da peneira molecular KIT-6	24
Figura 3 – Etapas do procedimento de síntese do KIT-6.....	24
Figura 4 - Fluxograma da síntese da peneira molecular KIT-6.....	33
Figura 5 - Fluxograma do processo de calcinação do KIT-6	34
Figura 6 - Fluxograma da síntese dos catalisadores x_Mo-KIT-6	35
Figura 7 - Difractogramas de 0,5 a 2,5° da (a) peneira molecular KIT-6 e dos catalisadores (b) 30_Mo-KIT-6, (c) 20_Mo-KIT-6 e (d) 10_Mo-KIT-6.....	45
Figura 8 - Difractogramas de 10 a 60° dos catalisadores (a) 30_Mo-KIT-6, (b) 20_Mo-KIT-6 e (c) 10_Mo-KIT-6.....	46
Figura 9 – Análise termogravimétrica (TG) da peneira molecular KIT-6 não calcinada.	47
Figura 10 - Espectros de infravermelho a) da peneira molecular KIT-6 e dos catalisadores b) 30_Mo-KIT-6, c) 20_Mo-KIT-6 e d) 10_Mo-KIT-6.....	49
Figura 11 - Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ da (a) peneira molecular KIT-6 e dos catalisadores (b) 30_Mo-KIT-6, (c) 20_Mo-KIT-6 e (d) 10_Mo-KIT-6	50
Figura 12 -Distribuição do tamanho dos poros (a) da peneira molecular KIT-6 e dos catalisadores (b) 30_Mo-KIT-6, (c) 20_Mo-KIT-6 e (d) 10_Mo-KIT-6	51
Figura 13 - Cromatogramas das amostras de biodiesel (sigla: C16:0 - palmitato de metila; C17:0 - heptadecanoato de metila (padrão interno); C18:0 - estearato de metila; C18:1 - oleato de metila; C18:2 - linoleato de metila; C18:3 - metil linoleato)	55
Figura 14 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados ($\alpha = 0,05$).....	60
Figura 15 - Gráfico de contorno que correlaciona as razões Si/Mo e óleo/álcool com o rendimento em ésteres metílicos (%).....	60
Figura 16 - Gráfico da superfície de resposta que correlaciona as razões Si/Mo e óleo/álcool com o rendimento em ésteres metílicos (%).....	61
Figura 17 - Gráfico de cubo (médias ajustadas) para o rendimento em ésteres metílicos (%).....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificações do Biodiesel conforme a ANP, ASTM D e EN/ISO	19
Tabela 2 – Composição típica em ácidos graxos dos óleos de origem vegetal	19
Tabela 3 - Análise de Variância (ANOVA)	30
Tabela 4 - Nomenclatura dos catalisadores, a quantidade em mols do molibdênio e a razão molar (Si/Mo)	36
Tabela 5 - Faixa experimental e níveis reais e codificados das variáveis independentes.	40
Tabela 6 - Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2^2 incluindo os pontos centrais.	40
Tabela 7 - Condições operacionais para a reação de transesterificação do óleo de soja.	41
Tabela 8 - Parâmetros cristalográficos da peneira molecular KIT-6 e dos catalisadores 10_Mo-KIT-6, 20_Mo-KIT-6 e 30_Mo-KIT-6.....	47
Tabela 9 - Composição química em porcentagem mássica dos catalisadores x _Mo-KIT-6	48
Tabela 10 - Propriedades texturais do precursor catalítico KIT-6 e dos catalisadores x _Mo-KIT-6 (onde x : Si/Mo = 10, 20 e 30)	52
Tabela 11 - Dados experimentais de rendimento de ésteres metílicos, densidade e índice de acidez dos óleos obtidos	53
Tabela 12 - Composição de ésteres metílicos no biodiesel	55
Tabela 13 - ANOVA para o planejamento fatorial $2^2 + 3$ PtCt	57
Tabela 14 - Coeficientes do modelo quadrático completo previsto.....	58
Tabela 15 – Dados experimentais e preditos do rendimento de ésteres metílicos.....	59

SUMÁRIO

1	Introdução	13
2	Objetivos.....	16
2.1	Objetivo geral.....	16
2.2	Objetivos específicos	16
3	Revisão Bibliográfica	17
3.1	Biodiesel.....	17
3.2	Reação de transesterificação.....	20
3.2.1	<i>Razão óleo/álcool.....</i>	21
3.2.2	<i>Catalisador</i>	21
3.3	Peneira molecular KIT-6	23
3.3.1	<i>Síntese da Peneira Molecular KIT-6.....</i>	24
3.3.1.1	Principais parâmetros da síntese do KIT-6.....	25
3.3.2	<i>Incorporação de heteroátomos na estrutura do KIT-6</i>	26
3.3.2.1	Molibdênio	26
3.4	Planejamento fatorial.....	28
4	Metodologia.....	32
4.1	Síntese da peneira molecular KIT-6	32
4.1.1	<i>Ativação da Peneira Molecular KIT-6.....</i>	34
4.2	Síntese do catalisador x_Mo-KIT-6.....	34
4.2.1	<i>Ativação dos Catalisadores x_Mo-KIT-6.....</i>	36
4.3	Caracterizações dos precursores catalíticos e catalisadores	36
4.3.1	<i>Análise Termogravimétrica (TG/DTG).....</i>	36
4.3.2	<i>Difração de Raios X (DRX).....</i>	37
4.3.3	<i>Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios – X (EDX)</i>	37
4.3.4	<i>Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	38
4.3.5	<i>Fisissorção de N₂ (Método BET).....</i>	38
4.4	Planejamento fatorial b^k.....	40
4.5	Reação de transesterificação do óleo de soja.....	41
4.6	Caracterização dos óleos transesterificados	42

4.6.1 Cromatografia Gasosa	42
4.6.2 Densidade	43
4.6.3 Índice de Acidez	43
5 Resultados e Discussão	45
5.1 Caracterizações do precursor catalítico e dos catalisadores $x_{\text{Mo-KIT-6}}$	45
5.1.1 Difractometria de Raios X (DRX)	45
5.1.2 Termogravimetria (TG)	47
5.1.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	48
5.1.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	49
5.1.5 Fisissorção de N_2 (Método BET)	50
5.2 Especificação dos óleos transesterificados	52
5.2.1 Teores de Ésteres Metílicos	52
5.2.1.1 Efeito da razão molar Si/Mo	53
5.2.1.2 Efeito da razão óleo/álcool no rendimento do biodiesel.....	53
5.2.2 Composição química de ésteres metílicos	54
5.2.3 Densidade e Índice de Acidez	56
5.3 Análise estatística dos dados	56
6 Conclusões	63
7 Sugestões para Trabalhos Futuros	64
Referências	65

1 Introdução

A preocupação global com a crescente demanda por energia e os graves problemas ambientais causados pelo uso de combustíveis fósseis, como o aquecimento global e as mudanças climáticas, tem levado vários pesquisadores a investigar a viabilidade de combustíveis alternativos limpos, ecologicamente corretos e renováveis (MEHER; SAGAR; NAIK, 2006).

O biodiesel surge como uma alternativa aos combustíveis fósseis, e é considerado o combustível do futuro, pois a tendência é que o petróleo ao longo dos anos torne-se tão escasso a ponto do seu preço se tornar inviável. Este biocombustível apresenta similaridade com diesel do petróleo em termos de estruturas físico-química e conteúdo energético. Devido a sua característica renovável chamou a atenção tanto de países desenvolvidos como em desenvolvimento, como o Brasil que por sua vez incentivou a produção e o uso de Biodiesel, através do Programa de Produção e Uso de Biodiesel Nacional – PNPB visando, sobretudo, a sustentabilidade social e dos sistemas de produção, o desenvolvimento econômico e social dos agricultores, a segurança, soberania alimentar e a diversificação da matriz energética. O fato do biodiesel ser miscível ao óleo diesel o torna versátil, sendo puro ou em misturas binárias, pode ser utilizado sem qualquer adaptação nos motores tradicionais (RATHORE; NEWALKAR; BADONI, 2016).

No processo industrial utilizam-se catalisadores homogêneos, no entanto, esses catalisadores apresentam alto custo no processo de separação do catalisador, gera grandes quantidades de águas residuais durante a purificação dos produtos e produção do subproduto glicerol de baixo grau (LUNA et al., 2017). Embora não seja muito utilizado no processo industrial, os catalisadores heterogêneos não são corrosivos, podem ser regenerados e causam menos problemas no descarte. O processo é, portanto, contínuo. Catalisadores heterogêneos podem ser projetados para exibir maior atividade, seletividade e tempos de vida mais longos (LIANG et al., 2013).

Vários sólidos têm sido estudados e desenvolvidos como catalisadores em potencial para a síntese do biodiesel. O desempenho destes sólidos está relacionado com a natureza dos sítios ácidos ou básicos encontrados nestes materiais. Dentre os catalisadores sólidos usados para transesterificação, as estruturas mesoporosas favorecem uma melhor disponibilidade de sítio ativo que promove a transferência de massa, além disso, tem estrutura de poros regulares, área superficial específica superior a 700 m.g^{-1} , espessura da parede do poro com cerca de 6

nm, estabilidade térmica, facilidade de separação e regeneração (ZABETI et al., 2009; LI et al., 2020a; FABA et al., 2020).

A peneira molecular KIT-6 é um material mesoporoso, possui poros grandes e uniformes, com diâmetros ajustáveis de 4 a 12 nm, e microporos complementares com cerca de 1,8 nm que interligam esses mesoporos, formando um par de redes bicontínuas interpenetrantes de canais (KLEITZ; CHOI; RYOO, 2003). No entanto, o KIT-6 apresenta baixa atividade catalítica, devido à ausência de sítios superficiais ativos. Sendo necessário a incorporação de íons metálicos na estrutura da sílica mesoporosa (LIU et al., 2016).

O molibdênio é um exemplo desses metais, que normalmente é suportado em sólidos de elevada área superficial e segundo Chen et al. (2020), pode promover atividade catalítica para produção de biodiesel. Boulaoued et al. (2012), acreditam que isso pode ser por causa da sua facilidade de alcançar alta dispersão nos materiais de suporte, levando a um número maior de sítios ativos. Porém, esse potencial catalítico depende de fatores como o método de impregnação e o tipo de suporte, sendo preferível sólidos de elevada área superficial (SILVA, 2019).

Dependendo das características desses íons metálicos, o metal atuará como um ácido de Lewis ou um precursor de sítios ácidos de Bronsted-Lowry. Esses íons podem ser incorporados diretamente, substituindo os íons metálicos ativos na matriz de sílica, ou indiretamente, quando as fases ativas do metal aparecem apenas na superfície do material de suporte (LIU et al., 2016; SILVA, 2016).

Catalisadores à base de molibdênio encontram aplicações em reações de elevada importância industrial, como no refino de petróleo e na produção de plásticos e polímeros. Assim, catalisadores à base desse metal apresentam resistências ao envenenamento por enxofre, apresentando atividade catalítica atrativa em condições sob as quais catalisadores de metais nobres se envenenariam rapidamente (OYAMA, 1992).

Sendo assim, o presente trabalho teve a finalidade de sintetizar a peneira molecular KIT-6 juntamente com o molibdênio em sua estrutura e avaliar a influência das condições reacionais, razões óleo/álcool e Si/Mo, no rendimento de biodiesel obtido por transesterificação do óleo de soja utilizando um planejamento fatorial $2^2 + 3$ pontos centrais, e caracterizá-los quanto as suas propriedades térmicas, cristalinas e texturais. Para a reação de transesterificação, o planejamento fatorial mostrou que o ponto ótimo para o rendimento de ésteres metálicos (68,51%) foi utilizando o catalisador 10_Mo-KIT-6, razão óleo/álcool de 1/20 à 150 °C por 3 h. Porém, é possível perceber que as propriedades cristalinas e texturais do catalisador 20_Mo-

KIT-6, associados as demais condições reacionais do ponto central, corroboraram para a sua utilização por ser um processo mais sustentável.

2 Objetivos

2.1 Objetivo geral

Avaliar o efeito das razões óleo/álcool e Si/Mo na produção de biodiesel obtido por transesterificação do óleo de soja utilizando um novo catalisador ($x_{\text{Mo-KIT-6}}$).

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar o precursor catalítico $x_{\text{Mo-KIT-6}}$ com diferentes razões molares Si/Mo por meio do método de síntese direta.
- Determinar as condições térmicas de ativação do catalisador $x_{\text{Mo-KIT-6}}$.
- Inferir sobre as propriedades cristalinas, texturais e químicas a efetiva incorporação do molibdênio com diferentes razões molares Si/Mo na estrutura da peneira molecular KIT-6.
- Analisar o rendimento dos ésteres metílicos (biodiesel) provenientes da reação de transesterificação do óleo de soja realizada na presença do catalisador $x_{\text{Mo-KIT-6}}$ utilizando um planejamento fatorial $2^2 + 3 \text{ PtCt}$.
- Especificar os óleos transesterificados por cromatografia gasosa, densidade e índice de acidez.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Biodiesel

O crescente aumento dos preços do petróleo, a possível diminuição das suas reservas mundiais ao longo das próximas décadas e os problemas ambientais de aquecimento global, causado pela emissão de gás carbônico proveniente da queima de combustíveis fósseis, têm aumentado a atratividade por fontes renováveis de energia. Entre essas fontes, uma com potencial para reduzir e/ou eliminar a dependência dos derivados de petróleo é o biodiesel (POUSA; SANTOS; SUAREZ, 2007).

De acordo com a Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, o biodiesel é definido como um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.

Os processos de combustão geram, tipicamente, dióxido de carbono (CO_2) e água. No entanto, a combustão nos motores, na prática, não é perfeita, devido a problemas de regulagem e desgastes, de modo que os motores liberam, também, pequenas quantidades de outros compostos, como o monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos diversos, óxidos de enxofre (SO_2) e de nitrogênio (NO_2) e fuligem (PLÁ, 2002).

O biodiesel possui propriedades como isenção de enxofre, maior ponto de fulgor, menor emissão de partículas de hidrocarbonetos, monóxido e dióxido de carbono, tem caráter atóxico e biodegradável que se sobrepõe em relação às propriedades dos derivados do petróleo (ALEGRÍA et al., 2014; ZUO et al., 2013).

O uso direto de óleos vegetais é considerado insatisfatório e impraticável tanto para motores a diesel diretos como indiretos, pois devido à sua alta viscosidade e baixa volatilidade, a utilização desses óleos como combustível apresenta algumas desvantagens como: combustão incompleta, formação de depósitos de carbono nos sistemas de injeção, diminuição da eficiência de lubrificação, obstrução nos filtros de óleo e sistemas de injeção, comprometimento da durabilidade do motor e formação de acroleína (uma substância altamente tóxica e cancerígena) pela decomposição térmica do glicerol (GARCIA, 2006; LEUNG; KOO; GUO, 2006).

A fim de solucionar tais problemas, foram desenvolvidos métodos de produção que convertem os óleos, que contêm triglicerídeos, em um combustível com características

semelhantes ao do diesel tradicional, o biodiesel. A pirólise, microemulsão, esterificação, destilação reativa e transesterificação são alguns dos vários métodos disponíveis para a produção de biodiesel, sendo a transesterificação o método mais comumente utilizado (ANDRADE, 2017).

Os óleos vegetais mais comuns, cuja matéria prima é abundante no Brasil, são soja, milho, amendoim, algodão, babaçu e palma (FILHO, 1981). A soja dispõe de uma oferta muito grande do óleo, pois quase 90% da produção de óleo no Brasil provêm dessa leguminosa (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

A produção brasileira de biodiesel, segundo dados de 2007, revelam a preferência dos produtores rurais de oleaginosas e, conseqüentemente, das indústrias, sendo que 80% de todo o biodiesel produzido pelas usinas instaladas no Brasil utilizam o óleo de soja como matéria prima, 15% corresponde a gordura animal e 5% outras oleaginosas (BIODIESEL, 2021). Os maiores índices de produtividade de soja estão localizados na região centro-oeste (43,2%), sul (30,3%), Nordeste (12,5%) e Norte (5%), já em termos de estados produtores, o Mato Grosso, Paraná, Rio Grande do Sul e Goiás detém os maiores índices (CONAB, 2020).

As especificações do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados são regidas pelo regulamento técnico da Agência Nacional de Petróleo (ANP) N° 3/2014 que está anexado a Resolução ANP N° 45, DE 25.8.2014, Normas da Sociedade Americana de Ensaio e Materiais (ASTM D7641) e o padrão das normas europeias (EN 12214). A Tabela 1 apresenta algumas das principais especificações para o biodiesel ser comercializado de acordo com a Agência Nacional de Petróleo (ANP), e as normas internacionais, Sociedade Americana de Ensaio e Materiais (ASTM) ou pelas Normas Europeias (EN).

Tabela 1 - Especificações do Biodiesel conforme a ANP, ASTM D e EN/ISO.

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

Fonte: Regulamento Técnico ANP N° 3/2014.

Os ácidos graxos são ácidos orgânicos lineares que diferem no número de carbonos que constitui a sua cadeia e pela presença de insaturações. As composições dos ácidos graxos formados a partir dos diferentes óleos vegetais são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição típica em ácidos graxos dos óleos de origem vegetal.

Óleos Vegetais	Principais ácidos graxos (%)				
	Palmítico C-16: 0	Estearico C-18: 0	Oléico C-18: 1 (n 9)	Linoléico C-18: 2 (n 9, 12)	Linolênico C-18: 3 (n 9, 12, 15)
Soja	7 – 14	1,4 – 5,5	19 – 30	44 - 62	4 – 11
Algodão	17 – 31	1 – 4	13 – 44	33 – 59	0,1 – 2,1
Girassol	3 – 10	1 – 10	14 – 65	2 – 75	< 0,7
Milho	8 – 19	0,5 – 4	19 – 50	34 – 62	4 – 11
Canola	0 - 3	0,5 – 3,1	8 - 60	11 – 23	5 - 13

Legenda: n= posição da insaturação na cadeia carbônica.

Fonte: O'Brian, (2000); Oliveira et al., (2008) e Reda e Cordeiro, (2007).

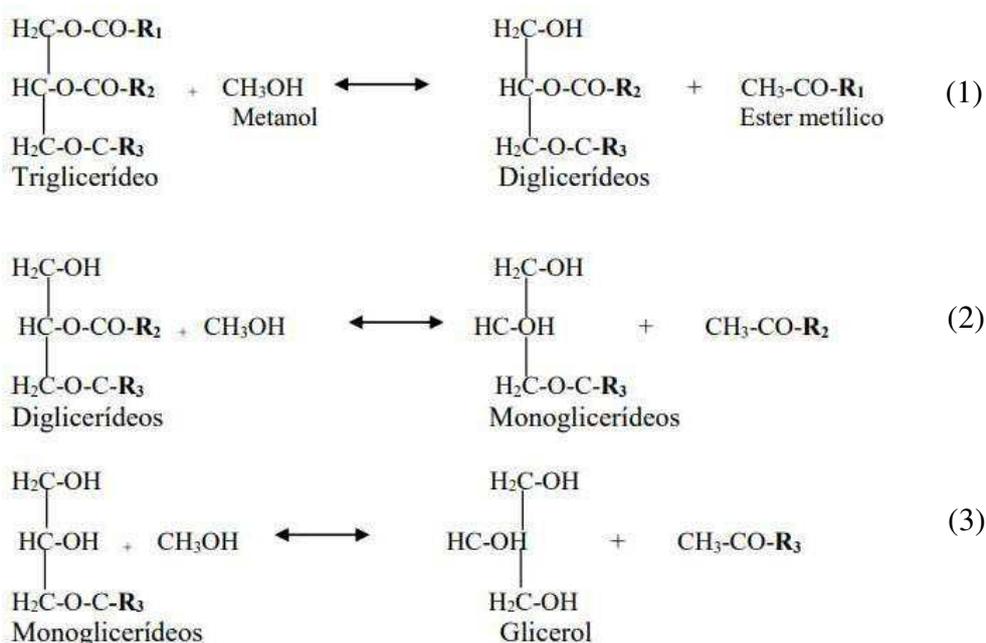
As propriedades do biodiesel que são determinadas pela estrutura de seus ácidos graxos influenciam a qualidade de ignição, calor de combustão, fluxo frio, estabilidade oxidativa, viscosidade e lubricidade (KNOTHE, 2005).

3.2 Reação de transesterificação

A reação de transesterificação é o processo de reação por meio dos quais as moléculas de triglicerídeos presentes em gorduras animais ou de óleos vegetais reagem com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador para formar ésteres e glicerol. A reação de transesterificação é composta de três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados diglicerídeos e monoglicerídeos como intermediários (BORGES; DÍAZ, 2012).

Para que a transesterificação seja estequiometricamente completa, uma proporção molar 3:1 de álcool e triglicerídeo é necessária. Devido ao caráter reversível da reação, o álcool é adicionado em excesso, deslocando a reação para formação dos produtos, contribuindo assim, para aumentar o rendimento do éster e permitir a sua separação do glicerol formado (PINTO et al., 2005). O mecanismo da reação de transesterificação é apresentado na Figura 1.

Figura 1 - Mecanismo da reação de transesterificação.



Legenda: **R₁**, **R₂** e **R₃** que representa os hidrocarbonetos (tri, di e mono) entre 15 a 21 átomos de carbono.

Fonte: Issariyakul e Dalai (2014).

A partir da Figura 1, é possível observar que ocorre, inicialmente, a reação reversível de uma molécula de triglicerídeo com álcool, formando uma molécula de diglicerídeo e éster, conforme é demonstrado na Equação (1). Em seguida, ocorre a conversão de diglicerídeo em monoglicerídeo, demonstrado na Equação (2). Na Equação (3), ocorre uma reação de uma molécula de monoglicerídeo com álcool, formando em ésteres e glicerol (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014; CHOZHAVENDHAN et al., 2020).

3.2.1 Razão óleo/álcool

Dentre os álcoois empregados na transesterificação de óleos e gorduras, os mais utilizados são metanol e etanol. O metanol, por ser mais reativo, implica em menor temperatura e tempo de reação, separação espontânea da glicerina dos ésteres metílicos e alta conversão dos triglicerídeos em ésteres. O etanol tem menor toxicidade, é renovável e produz biodiesel com maior número de cetano e lubricidade, porém o uso dele promove maior dispersão da glicerina, quando realizada a reação de transesterificação, dificultando sua separação (LOBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Deve-se destacar que todo o biodiesel produzido no Brasil, utiliza o metanol como álcool, pois é importado e de origem fóssil (PINHO et al., 2016). O metanol exerce efeito duplo como reagente e solvente na produção de biodiesel, sua presença em excesso reduz a viscosidade do meio, melhora a transferência de massa e, eventualmente, o desempenho do catalisador (KESSERWAN et al., 2020).

3.2.2 Catalisador

A presença de catalisador aumenta a velocidade da reação, logo, o rendimento do produto também aumenta. Os catalisadores utilizados para a reação de transesterificação são agrupados em três categorias: homogêneos, heterogêneos e enzimáticos. A transesterificação pode também ser realizada por um mecanismo não catalítico em condições supercríticas (BASKAR; AISWARYA, 2016).

Os catalisadores heterogêneos têm sido amplamente estudados e utilizados na produção de biodiesel, pois apresentam uma série de vantagens em relação aos catalisadores homogêneos (ANDRADE, 2017). Entre essas vantagens, destacam-se a facilidade e a purificação dos monoésteres alquílicos, permite a regeneração do catalisador ao longo de sua

vida útil e minimiza a geração de efluentes. Além disso, facilita consideravelmente a recuperação e a purificação da glicerina (CORDEIRO et al., 2011).

Os sólidos usados para o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos são resinas aniônicas, óxidos inorgânicos, sais inorgânicos, materiais mesoporosos, zeólitas, entre outros (BUENO, 2019).

Neris et al. (2015) citou que para melhorar a atividade catalítica dos sólidos utilizados como catalisadores, algumas modificações estão sendo estudadas como a pilarização, ataque ácido e a impregnação, que consiste em utilizar a superfície de um material para a dispersão de outro, o objetivo desse tratamento é melhorar a atividade e seletividade do catalisador, combinando dois, ou mais materiais que apresentem propriedades catalíticas relevantes.

Sahu (2021) testou um catalisador baseado em casca de arroz por meio da reação de transesterificação utilizando o óleo de cozinha residual e esses, apresentaram rendimento em ésteres metílicos em torno de 97%. A partir do estudo cinético, foram determinadas as variáveis que apresentaram o melhor comportamento no rendimento do biodiesel: 3,5% de catalisador, razão óleo/álcool de 1/15, 65 °C por 2,5 h e agitação de 600 rpm. O catalisador testado nesse estudo, foi reutilizado durante 9 ciclos com uma diminuição no rendimento de ésteres metílicos de 97% para 51%.

Li et al. (2021c) sintetizaram catalisadores de Zn suportados em ZrO_2 usando a impregnação de umidade incipiente. A atividade catalítica e estabilidade desses catalisadores foram avaliadas na esterificação e transesterificação de óleo de semente de litsea cubeba (LCKO). A conversão de LCKO foi em torno de 82,5% com o aumento da carga de Zn de 0 para 7% em peso. O catalisador 7%Zn/ ZrO_2 foi seco a 120 °C por 8 h e reutilizado, onde houve a diminuição na conversão de 82,5% para 37,8%, porém, a seletividade ao biodiesel permaneceu quase constante e ficou acima de 99,5%.

Faba et al. (2020) aplicaram o catalisador bimetálico NaCe/SBA-15 na reação de transesterificação homogênea para a produção de biodiesel e esses, apresentaram rendimento em ésteres metílicos de 98% fazendo uso do óleo de girassol. O catalisador apresentou alto rendimento em ésteres metílicos quando aplicada as condições de estudo: 10% de catalisador, razão óleo/álcool de 1/40 a 60 °C por 3 h. O diferencial desse catalisador foi a forte interação entre os sítios ácidos médios e fortes atribuídos ao sódio e ao cério.

3.3 Peneira molecular KIT-6

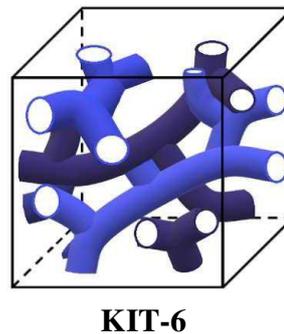
Os materiais porosos têm atraído considerável atenção desde os anos 1960 por causa de sua grande variedade de aplicações científicas e tecnológicas. Na sua definição, o termo *poro* significa um espaço limitado ou cavidade com um material contínuo. De acordo com a União Internacional Pura e Aplicada – IUPAC, os materiais porosos são divididos em três classes: microporosos (≤ 2 nm), mesoporosos (2–50 nm) e macroporosos (≥ 50 nm) (HASANZADEH et al., 2012).

A principal desvantagem dos materiais microporosos é sua baixa transferência de massa por causa de uma capacidade insuficiente para adsorver reagentes. O canal dos materiais macroporosos proporciona uma alta penetração de partículas de hóspede nos locais ativos devido à alta transferência de massa que reduz o aspecto de seletividade. Os materiais mesoporosos possuem uma grande área superficial, diâmetro médio dos poros e composição de parede controlável que são capazes de capturar reagentes de grande tamanho nos canais mesoporosos. Propriedades físico-químicas e estabilidade térmica são duas características consideráveis de materiais mesoporosos que diferenciá-los de outros tipos de materiais porosos (SOLTANI et al., 2017).

A peneira molecular KIT-6 é um material mesoporoso que possui uma estrutura cúbica de poros *Ia3d* bem ordenada com microporos que interligam os mesoporos (QIAN et al., 2012), maior estabilidade hidrotérmica (FALAHATI et al., 2011), alta área superficial, diâmetro de poros que varia de 4 a 12 nm e um grande volume de poros (KLEITZ; CHOI; RYOO, 2003; KUMARESAN et al., 2010), o que confere ao material maior aplicabilidade.

A estrutura em 3D do KIT-6 e a sua resistência ao bloqueio dos seus poros (KARTHIKEYAN; PANDURANGAN, 2012), o torna um excelente candidato a adsorção e atividade catalítica. A Figura 2 apresenta a estrutura da peneira molecular KIT-6.

Figura 2 - Estrutura da peneira molecular KIT-6.

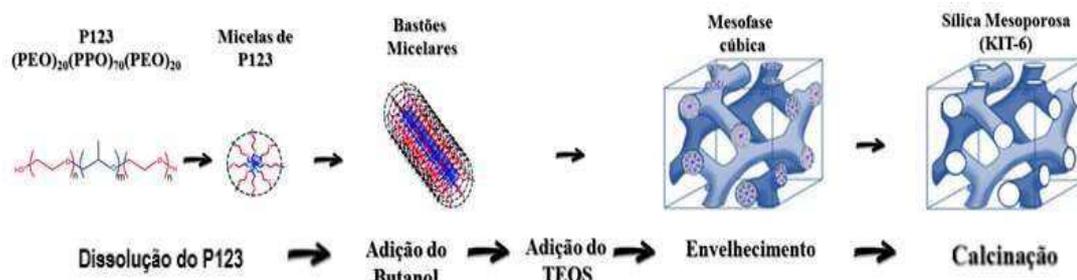


Fonte: O autor (2022).

3.3.1 Síntese da Peneira Molecular KIT-6

A Figura 3 apresenta, de forma esquemática, a síntese da peneira molecular KIT-6.

Figura 3 – Etapas do procedimento de síntese do KIT-6.



Fonte: Adaptado de Khan et al. (2020); XIAO *et al.* (2019).

Na síntese do KIT-6, os reagentes têm influência direta na formação da estrutura desse material:

✓ O direcionador orgânico utilizado é o copolímero tribloco poli-(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) ($E_mP_nE_m$) [P123]. Este copolímero possibilita a criação de materiais com poros de diferentes tamanhos e morfologias definidas, os quais podem produzir canais que permeiam o material. As moléculas dos surfactantes em água formam micelas que servem de molde para a obtenção desse tipo de material mesoestruturado (ZHAO; CHEN; ZHANG, 2008). A alteração da proporção molar do direcionador orgânico pode influenciar na formação e no tamanho das micelas afetando a formação dos canais desses materiais (FERNANDES, 2017).

✓ A presença do álcool tem a função de influenciar o comportamento das micelas do surfactante, sendo de fundamental importância para a formação dos canais do KIT-6 (WANG et al., 2009). Na síntese do KIT-6 necessita-se de um co-direcionador e por isso, se utiliza o butanol, que é um álcool de cadeia média e tem a função primordial na formação da mesoestrutura e curvatura dos canais bi contínuos do KIT-6 (FERNANDES, 2017)

✓ A fonte de sílica será a base para formar as paredes do material poroso. Na síntese do KIT-6 se utiliza o tetraetilortosilicato, mas conhecido como TEOS, de fórmula molecular $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (KLEITZ et al., 2010).

3.3.1.1 Principais parâmetros da síntese do KIT-6

Além dos reagentes básicos existem parâmetros que podem influenciar a formação de materiais mesoestruturado como o KIT-6, como:

✓ Acidez: O pH tem a função de controlar a hidrólise e a taxa de condensação de sílica e ele influenciará no tipo de material mesoestruturado. A hidrólise e a taxa de condensação da sílica são diretamente afetadas por esse valor, sendo que em valores de pH de sínteses altos ($\text{pH} > 4,7$), aceleram a reação de condensação da sílica e dificultam uma boa formação estrutural do material final, gerando materiais com porosidade mal ordenada. A hidrólise do TEOS é possível de forma otimizada, ou seja, em maior velocidade, em pH de síntese igual a 2. No caso do KIT-6, a quantidade de HCl adicionada gera o pH de síntese ideal para a obtenção desse material e isso ocorre em sínteses ligeiramente ácidas, ou seja, em acidez moderada (JIN; WANG; CUI, 2008).

✓ Agitação: A agitação tem influência direta na morfologia dos materiais mesoporosos. Essa característica pode ser observada ao analisar o trabalho desenvolvido por Pitchumani et al. (2005), que para o SBA-15, constataram que em sínteses realizadas com agitação vigorosa, os materiais formados apresentaram morfologia semelhante a fibras, já em sínteses realizadas com agitação lenta, a morfologia encontrada foi semelhante a feixes

✓ Tempo: Cada etapa da síntese desses materiais segue um tempo pré-determinado, onde cada espaço de tempo influencia desde a formação micelar até a calcinação desses materiais. O tempo inicial da síntese do KIT-6 é necessário para a dissolução do P123 e formação micelar, após a adição da fonte de silício, TEOS, ocorre a formação da estrutura cúbica (FERNANDES, 2017).

✓ Temperatura: A temperatura de síntese tem a função de influenciar na formação das micelas e essas, irão variar de acordo com o tipo de material mesoporoso que se deseja obter. A presença de microporos, que interligam os mesoporos, está intimamente relacionada com a temperatura de síntese utilizada. A microporosidade não é observada nos materiais sintetizados quando se utilizam temperaturas de síntese maiores que 100 °C (SOUSA; SOUSA, 2006).

3.3.2 Incorporação de heteroátomos na estrutura do KIT-6

Por apresentar uma estrutura formada apenas de sílica, esse tipo de peneira molecular tem baixa reatividade catalítica, porém apresenta um grande potencial de adição de sítios ativos que pode acontecer por meio de impregnação ou pela substituição do silício por heteroátomos na rede do material (PRABHU et al., 2010).

Assim como outras peneiras mesoporosas, o KIT-6 possui uma estrutura eletricamente neutra e poucos sítios ácidos de Bronsted e de Lewis (XU; WANG; GUAN, 2014). Como consequência, apresenta baixa capacidade adsorptiva e atividade catalítica. Por esse motivo, muitos pesquisadores têm se dedicado à inserção de heteroátomos cataliticamente ativos. Essa inserção possibilita um considerável aumento de reatividade devido à obtenção de sítios ativos acessíveis na rede mesoporosa (PRABHU et al., 2010).

Os métodos de incorporação dos heteroátomos podem ocorrer de forma direta que consiste na condensação do precursor do íon metálico junto com o precursor da espécie de silício na presença do surfactante antes da etapa de síntese hidrotérmica. (SCHWANKE et al., 2016). Os íons metálicos ativos são substituídos na matriz de sílica e podem alcançar altas concentrações e estabilidade dos sítios ativos. Como também, a incorporação do heteroátomo pode ocorrer após a formação da estrutura porosa, sendo por impregnação úmida ou seca (saturação por volume de poros). Neste caso, as fases ativas estão presentes apenas na superfície ou nos poros do suporte. No entanto, a estrutura dos sítios ativos, especialmente para catalisadores incorporados com molibdênio, é ambígua a nível molecular na literatura (LIU et al., 2016).

3.3.2.1 Molibdênio

O molibdênio (Mo) é um metal de transição pertencente ao grupo 6B da classificação periódica e é caracterizado pela distribuição eletrônica $[\text{Kr}]4d^55s^1$. Materiais contendo molibdênio possuem ampla relevância na catálise heterogênea, pois o óxido de metal ou o metal é utilizado em pequenas quantidades como catalisador ou mesmo como componente deste (ZIOLEK; NOWAK; LAVALLEY, 1997).

Os compostos de molibdênio mais comumente encontrados são o trióxido de molibdênio (MoO_3), molibdato de sódio ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e di e heptamolibdato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ e $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, respectivamente (PESCI, 2015).

O potencial catalítico dos catalisadores de molibdênio está relacionado aos seus diversos estados de oxidação. O grau de redução de óxidos de molibdênio, Mo^{+6} , Mo^{+5} , Mo^{+4} , Mo^{+3} , Mo^{+2} e Mo^0 presentes na superfície do sólido, podem contribuir de forma significativa na maioria dos processos catalíticos. Em termos de estabilidade, o Mo^{+6} é o mais estável (DEBECKER et al., 2011). Por outro lado, estudos na literatura mostram que o alto estado de oxidação desse metal possibilita sua atuação como um ácido de Lewis ou precursor de sítio ácido de Brønsted. O aumento na quantidade de molibdênio depositado sobre o suporte contribui para uma maior acidez de Brønsted (KITANO et al., 2013; YU et al., 2011).

Compostos de molibdênio são catalisadores importantes na indústria, aplicados nas reações de metátese de olefinas (UCHAGAWKAR et al., 2020), epoxidação (BIGI et al., 2014), hidrodesulfurização (ALI; SALEH, 2020), hidroformilação (SAKTHIVEL et al., 2015a) e processos químicos de foto-oxidação (YOUNG, 2003). As variações nos estados de oxidação do metal, permitem a manipulação da estrutura de cristal, morfologia, vacância de oxigênio e dopantes, para controlar a engenharia de estados eletrônicos, além de influenciar na reatividade e seletividade do óxido de molibdênio (SILVA et al., 2018; DEBECKER et al., 2011). Como também, têm sido avaliados nas reações de esterificação e transesterificação para a produção de ésteres alquílicos de ácidos graxos (GONG et al., 2003; SHU et al., 2009).

Xie and Zhao (2014) sintetizaram o catalisador heterogêneo $\text{CaO-MoO}_3/\text{SBA-15}$ pelo método de impregnação incipiente, o catalisador preparado foi testado na reação de transesterificação do óleo de soja para a produção de biodiesel. Foi investigado a razão molar metanol:óleo, tempo de reação e carga do catalisador. O catalisador sólido, com carga de 40% em massa de CaO-MoO_3 e calcinado a 550 °C, apresentou melhor rendimento (83,2%) após 50h de reação, utilizando 6% de catalisador na reação, razão molar metanol/óleo de 50:1 e temperatura de reação de 65 °C.

Pinto et al. (2019) obtiveram o catalisador MoO_3 a partir do método hidrotérmico em meio ácido, e estudaram a influência da temperatura de calcinação nas propriedades físico-químicas e no desempenho catalítico. O catalisador calcinado a $600\text{ }^\circ\text{C}$ foi capaz de converter uma variedade de substratos atingindo rendimentos acima de 90% nas condições reacionais otimizadas de razão molar de metanol:óleo de 45:1, 0,5% de catalisador, à $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h de reação. Nessas condições, o rendimento em ésteres metílicos foi de 94,8%.

Mohebbi et al. (2020) investigaram o efeito do MoO_3 na reação de esterificação do ácido oleico pela rota metílica para produção de biodiesel, utilizando diferentes teores de MoO_3 (5, 15, 25 e 35% em peso) impregnados no nanocatalisador mesoporoso heterogêneo B-ZSM-5. A porcentagem ótima foi de 25% em peso de MoO_3 incorporado ao nanocatalisador B-ZSM-5 nas condições ótimas de operação, que foram tempo de reação de 6 h, temperatura de $160\text{ }^\circ\text{C}$, concentração de catalisador de 3% (em peso) e razão molar metanol:ácido oleico 20:1. A conversão máxima de ácidos graxos livres foi de 98%, confirmando o alto potencial do nanocatalisador impregnado com MoO_3 desenvolvido para aplicações industriais.

Figueiredo et al. (2021) sintetizaram catalisadores heterogêneos, com diferentes teores de MoO_3 impregnados na SBA-15 e modificados pela incorporação de alumínio por síntese hidrotérmica direta, e aplicaram um planejamento fatorial $2^2 + 3$ pontos centrais na produção de biodiesel. O maior rendimento de biodiesel obtido, utilizando o catalisador com $10\text{MoO}_3/\text{Al-SBA-15}$ em 3 h de reação, foi de 98% e esse, foi reutilizado por mais cinco ciclos. Após o 5º ciclo, o rendimento do biodiesel foi diminuído de ~96 para ~62%.

3.4 Planejamento fatorial

Um planejamento experimental baseia-se em um conjunto de experimentos definidos por uma matriz composta por diferentes combinações de níveis das variáveis estudadas e deve atender certos critérios desejáveis como: proporcionar boas estimativas para os coeficientes da função que será ajustada aos dados experimentais exigindo o menor número de experimentos possíveis e fornecer condições de avaliação dos coeficientes e do modelo matemático usado (BEZERRA et al., 2008).

Os planejamentos experimentais são planejamentos fatoriais, ou seja, são investigadas as influências de todas as variáveis experimentais de interesse, bem como os efeitos de interação entre elas sobre a resposta ou respostas sob análise. Estudando-se as variáveis em pelo menos

dois níveis, pode-se determinar os efeitos destas sobre as respostas de interesse (TEÓFILO e FERREIRA, 2006).

Planejamentos fatoriais completos ou fracionários são planejamentos multivariados que se baseiam na variação de fatores simultaneamente a um limitado número de níveis (normalmente dois) para cada variável. Esses tipos de planejamentos são especialmente importantes no início de um estudo experimental, pois permite realizar triagem de variáveis evidenciando as mais significativas e quantificando suas interações. Isso é feito com uma grande economia de experimentos e de, conseqüentemente, tempo, esforços e custos ao contrário da otimização univariada que não possibilita ter uma ideia inicial do número de experimentos que serão realizados (BREITKREITZ; SOUZA; POPPI, 2014).

Ao aplicar um procedimento multivariado de otimização, deve-se reconhecer dois tipos de variáveis envolvidas: as variáveis independentes (os fatores) e as variáveis dependentes (as repostas) (BEZERRA et al., 2008). Para os fatores ou variáveis independentes, é possível estudar alguns de seus diversos níveis em diferentes combinações com os níveis de outras variáveis. Os níveis de uma variável são os diferentes valores que esta variável pode assumir. A magnitude da resposta (ou das repostas) depende da combinação entre os níveis dos fatores e se constituem dos valores de propriedades medidas a partir da execução dos experimentos definidos por uma matriz experimental (NOVAES et al., 2018).

A análise de variância (ANOVA) é utilizada para aceitar ou rejeitar, estatisticamente, as hipóteses investigadas com os experimentos. O objetivo dessa técnica é analisar a variação média dos resultados dos testes e demonstrar quais são os fatores que realmente produzem efeitos (principais e de interação) significativos nas respostas de um sistema (SILVA, 2019). A Tabela 3 apresenta a saída do software Minitab para ANOVA (Análise de Variância).

Tabela 3 - Análise de Variância (ANOVA).

Fonte de Variação	G.L	Soma Quadrática	Quadrado Médio	Valor p ¹ ou 2
Regressão (Linear/quadrático/interação)	p-1	SQreg	SQreg/p-1	-
Resíduo	n-m	SQr	SQr/n-m	
Falta de Ajuste	m-p	SQfaj	SQfaj/m-p	-
Erro Puro	n-m	SQep	SQep/n-m	
Total	n-1	SQt	SQt/n-1	
R ² R ² _{max} R				

Legenda = n: Número (n) de experimentos; p: n. de coeficientes; m: n. de experimentos distintos; G.L: Graus de Liberdade; SQ: Soma Quadrática; Valor p¹: Significativamente diferente ($p \leq 0,05$); Valor p²: Não significativo ($p > 0,05$); n: Número de observações; R²: Coeficiente de determinação; R²max: Porcentagem máxima da variável explicável; R: Coeficiente de correlação entre as variáveis.

Fonte: Montgomery e Runger (2009).

A regressão testa se os termos do modelo têm algum efeito na resposta, testa o linear, o quadrático e a interação. Os termos quadráticos são usados para avaliar se existe ou não curvatura (quadrática) na superfície de resposta. Se houver curvatura significa que a resposta não segue um plano, e sim uma curva. Já o erro (residual) mede quanto da variação não é explicada pelo modelo. Essa variação não explicada é subdividida em duas partes: lack-of-fit (é a variação devido à inadequação do modelo) e puro erro.

A partir da Tabela 3, com os resultados para ANOVA (Análise de Variância), pode-se realizar o teste P, afim de verificar os efeitos significativos dos fatores e das interações e o formato do modelo. A análise é realizada para um nível de significância de 95%.

- **Valor de P para fatores e/ou interações $\leq 0,05$:** As médias são diferentes, ou seja, houve efeito significativo do fator e/ou interação e as variáveis controláveis influenciaram na variável resposta.
- **Valor de P para fatores e/ou interações $> 0,05$:** As médias são iguais, ou seja, não houve efeito significativo do fator e/ou interação e as variáveis controláveis não influenciarão na variável resposta.
- **Valor de P para a 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.

Com os resultados da ANOVA é possível representar a variação explicável pelo modelo a partir do valor do coeficiente de determinação (R^2), que é frequentemente usado para julgar a adequação do ajuste do modelo. O coeficiente de correlação (R) definido como $R = \sqrt{R^2}$ 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 é ajustada com um modelo que pode ser linear ou quadrático completo, a fim de correlacionar a variável resposta com as variáveis independentes. O modelo completo é mostrado na Equação 4:

$$Y = a_0 + \sum_{n=1}^4 a_n x_n + \sum_{n=1}^4 a_{nn} x_n^2 + \sum_{n=1}^4 \sum_{m=n+1}^4 a_{nm} x_{nm} \quad (4)$$

em que:

Y é o fator resposta,

x_n e x_{nm} são as variáveis independentes não codificadas,

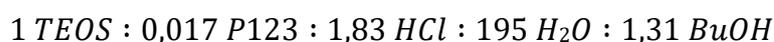
a_0 é uma constante

a_n , a_{nm} são os coeficientes de regressão.

4 Metodologia

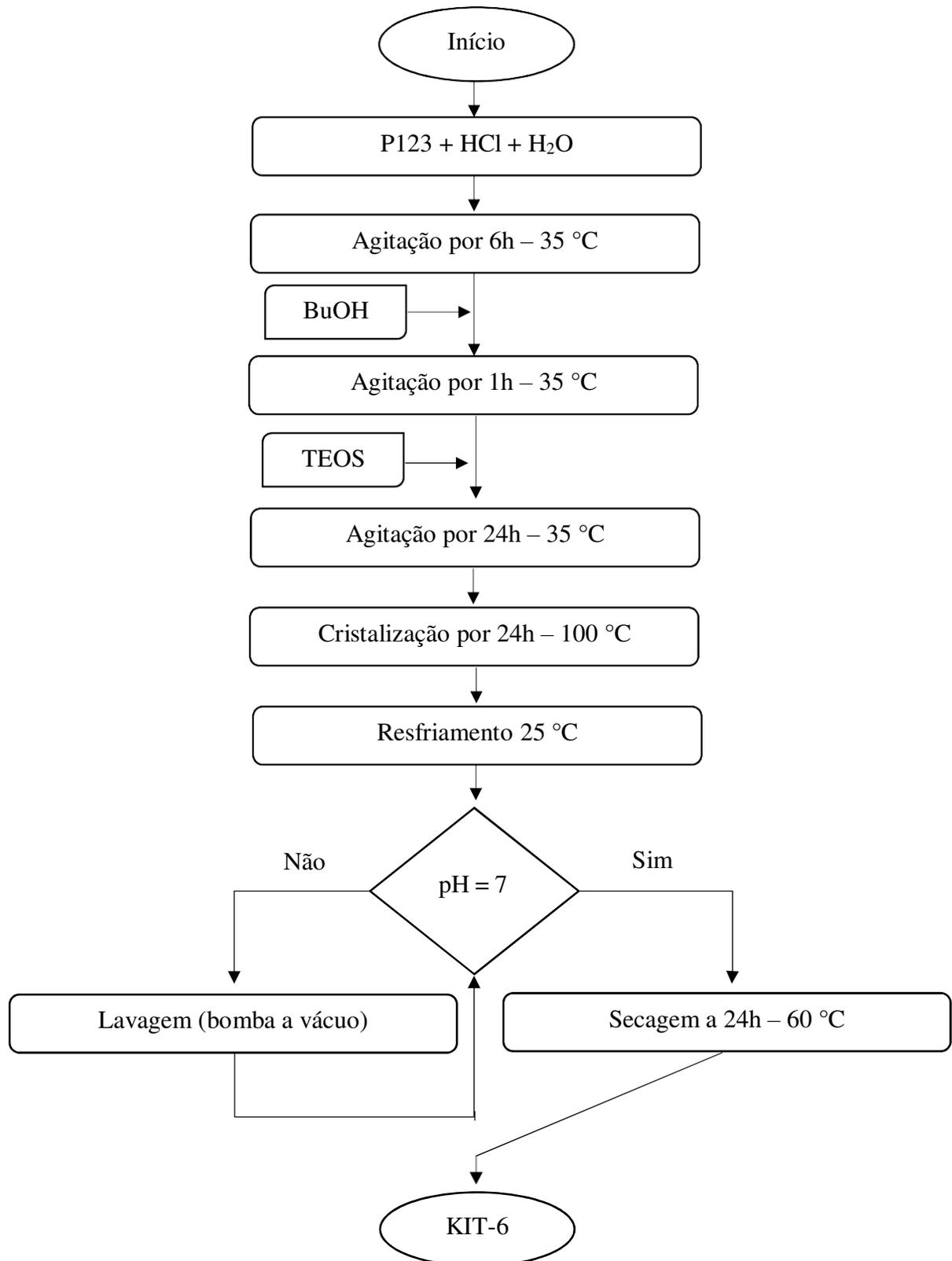
4.1 Síntese da peneira molecular KIT-6

A peneira molecular KIT-6 utilizada como precursor catalítico foi sintetizada a partir da metodologia descrita por Kleitz, Choi e Ryoo (2003), na qual foi utilizado a seguinte proporção molar:



Inicialmente, dissolveu-se o direcionador de estrutura, Pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, Sigma-Aldrich) em água deionizada com o ácido clorídrico (HCl, 37%, Vetec) sob agitação por 6 h. Após esse período, foi adicionado lentamente o co-direcionador, n-butanol (BuOH, Dinâmica Química) a esta solução, que permaneceu em agitação por 1 hora. Em seguida, a fonte de sílica tetraetilortossilicato (TEOS, Sigma-Aldrich) foi gotejada e a solução deixada em agitação por 24 h. Todas as etapas de dissolução dos reagentes foram realizadas a 35 °C. O gel obtido foi transferido para cadinhos de teflon, os quais foram encapsulados em autoclaves de aço inoxidável e levados para tratamento hidrotérmico em estufa por 24 h a 100 °C. O material obtido foi submetido a lavagem com água deionizada, filtrado ao vácuo até alcançar pH = 7 e seco em estufa a 60 °C por 24 h. Após seco, o produto foi macerado e peneirado.

A sequência das etapas de síntese da peneira molecular KIT-6 é apresentada no fluxograma ilustrado na Figura 4.

Figura 4 - Fluxograma da síntese da peneira molecular KIT-6.

Fonte: O autor (2022).

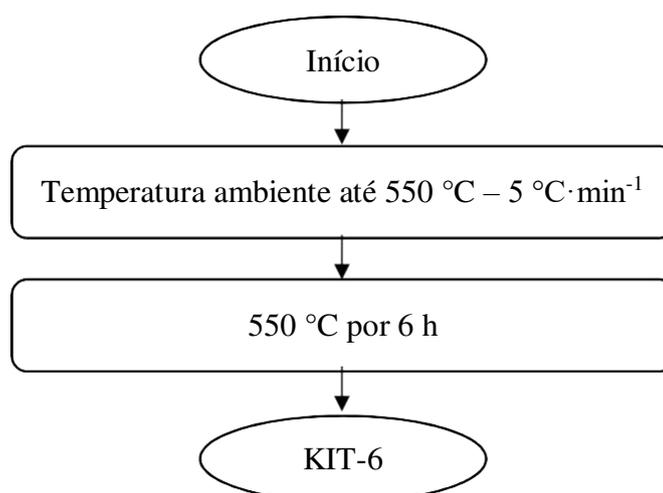
4.1.1 Ativação da Peneira Molecular KIT-6

A ativação da peneira molecular KIT-6 foi realizada por meio do processo de calcinação para remoção total do direcionador orgânico e da água fisissorvida nos poros e canais da peneira molecular.

Nesse processo, uma quantidade do precursor catalítico foi colocada em um reator e aquecido em um forno, da temperatura ambiente até 550 °C, com rampa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹, e uma taxa de fluxo de 150 mL·min⁻¹, permanecendo sob essas condições por 6 h.

As etapas do processo de ativação por calcinação da peneira molecular KIT-6 estão representadas no fluxograma na Figura 5.

Figura 5 - Fluxograma do processo de calcinação do KIT-6.



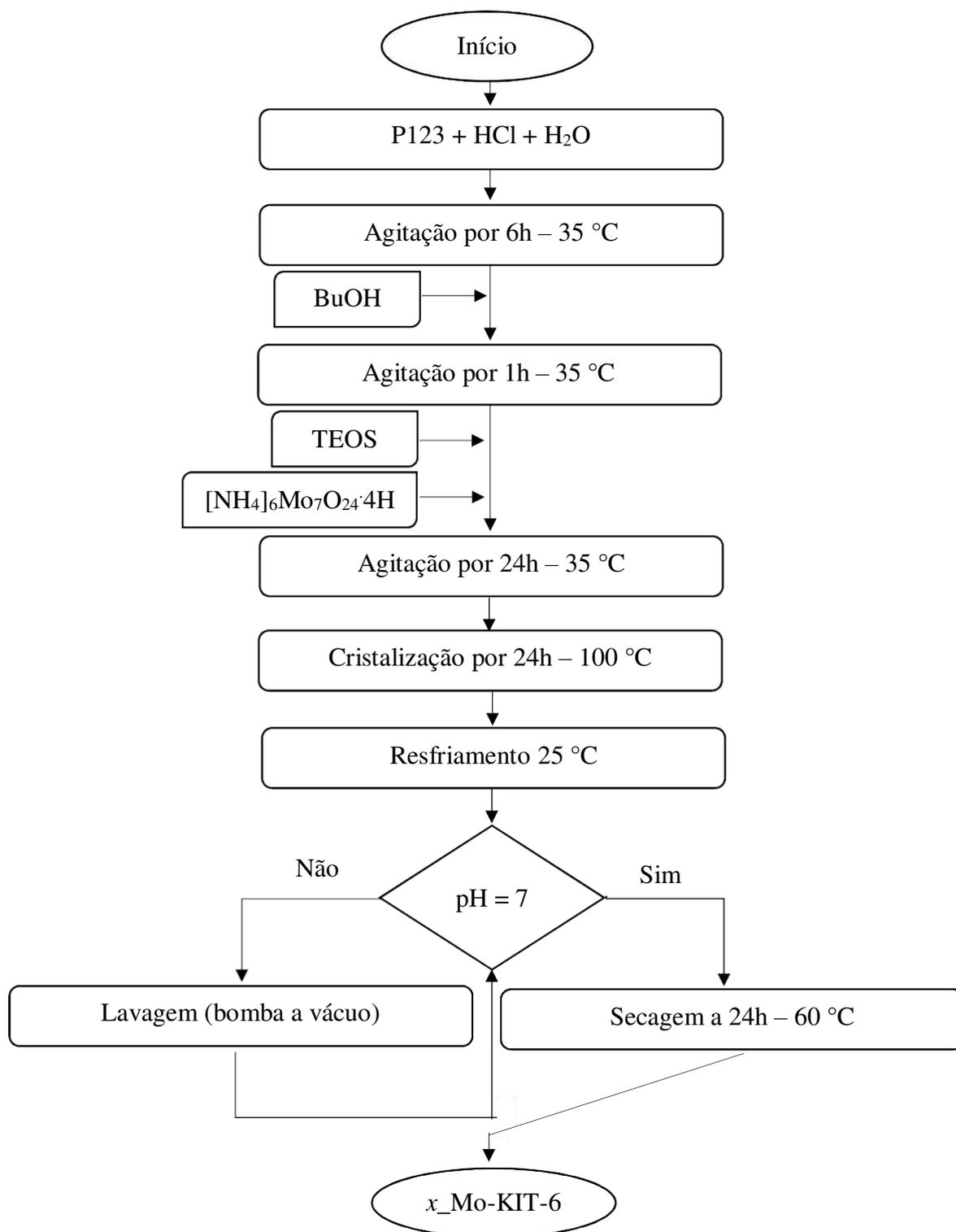
Fonte: O autor (2022).

4.2 Síntese do catalisador x _Mo-KIT-6

A síntese direta do catalisador (x _Mo-KIT-6) consiste em incorporar na estrutura da peneira molecular do KIT-6 o óxido de molibdênio durante o processo de síntese proposto por Kleitz, Choi e Ryoo (2003). A solução do sal precursor de molibdato de amônio tetrahidratado ($[\text{NH}_4]_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Vetec) foi adicionado, simultaneamente, com o TEOS a mistura reacional formada pelo Pluronic P123, ácido clorídrico e n-butanol. As demais etapas seguiram a metodologia de preparação do KIT-6.

As etapas da sequência de síntese dos catalisadores $x_{\text{Mo-KIT-6}}$ está apresentada no fluxograma na Figura 6, onde x é a razão molar Si/Mo (10, 20, 30).

Figura 6 - Fluxograma da síntese dos catalisadores $x_{\text{Mo-KIT-6}}$.



A nomenclatura dos catalisadores, a quantidade em mols do molibdênio e a razão molar (Si/Mo) estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4 - Nomenclatura dos catalisadores, a quantidade em mols do molibdênio e a razão molar (Si/Mo).

Nomenclatura	Quantidade de mol (Mo)	Si/Mo
10_Mo-KIT-6	0,006192	10
20_Mo-KIT-6	0,003096	20
30_Mo-KIT-6	0,002061	30

Fonte: O autor (2022).

4.2.1 Ativação dos Catalisadores x_{Mo} -KIT-6

A ativação dos catalisadores x_{Mo} -KIT-6 foi realizada seguindo a mesma metodologia do processo de calcinação do KIT-6 (item 4.1.1, Figura 5).

4.3 Caracterizações dos precursores catalíticos e catalisadores

4.3.1 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

A termogravimetria é uma técnica quantitativa na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada. Nas curvas de TG registra-se a perda de massa da amostra, à medida que a mesma é submetida a um aquecimento. A principal informação que a análise termogravimétrica fornece para os materiais mesoporosos à base de sílica é a temperatura necessária para que todo direcionador estrutural seja removido do catalisador, sendo essa informação utilizada no processo de calcinação. Este processo é realizado após a síntese e secagem do catalisador (SCHWANKE et al., 2016).

Os termogramas foram obtidos utilizando um Thermogravimetric Analyzer TGA-51 Shimadzu acoplado a um computador monitorado pelo Software TA-60 WS Collection Monitor. As amostras foram analisadas a uma faixa de temperatura de 30 °C a 1000 °C, uma razão de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ e fluxo de 50 mL·min⁻¹, sob atmosfera de ar sintético.

4.3.2 Difração de Raios X (DRX)

A difratometria de raios X tem como objetivo determinar as fases cristalinas presentes no sólido e os parâmetros de arranjo hexagonal. Para a difratometria de raios-x foi utilizado o equipamento SHIMADZU XRD-600 com radiação $\text{CuK}\alpha$, operando à uma tensão de 40 kV, uma corrente de 30 mA, tempo por passo de 0,60 s e varredura de $2\theta = 0,5$ à 80° .

A lei de Bragg será utilizada para determinar os parâmetros cristalográficos, distância interplanar e parâmetros de rede, segundo a Equação 5.

$$n\lambda = 2d_{(hkl)}\text{sen}\theta \quad (5)$$

Em que:

n (ordem de reflexão) = 1;

λ (comprimento de onda) = 1,5418 Å;

$d_{(hkl)}$: distância interplanar, hkl - índice de Miller.

Conhecendo-se a distância interplanar relativa ao plano (2 1 1), é possível calcular o parâmetro do arranjo cúbico da estrutura mesoporosa (a_0) utilizando a Equação 6.

$$a_0 = d_{2\ 1\ 1} \sqrt{6} \quad (6)$$

A espessura da parede (W_t), para um material que possui estrutura cúbica, é determinado por meio da Equação 7.

$$W_t = \frac{a_0}{2} \quad (7)$$

4.3.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios – X (EDX)

Esse ensaio consiste em determinar a composição química do material em termos qualitativo e semiquantitativo. O espectro obtido consiste numa série de picos representativos do tipo e da quantidade relativa de cada elemento na amostra. A amostra foi prensada por 15 segundos sob 2 toneladas e a pastilha formada foi analisada por um Espectrofotômetro de Energia Dispersiva de Raios X da marca Shimadzu, modelo EDX-7000.

As amostras foram analisadas com uma corrente de 30 uA, voltagem de 50 kV, um colimador de 10 mm e em uma atmosfera e pressão de ar.

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

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica que se baseia na interação da energia radiante com a matéria, medindo a quantidade de radiação produzida ou absorção por espécies atômicas ou moleculares. As condições para que ocorra absorção da radiação infravermelha é que haja variação do momento dipolo elétrico da molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional (o momento dipolo é determinado pela magnitude da diferença de carga e a distância entre dois centros de carga).

O espectro de absorção no infravermelho tem origem quando a radiação eletromagnética incidente tem um componente com frequência correspondente a uma transição entre dois níveis vibracionais. A análise FTIR foi realizada em espectrômetro Spectrum 400 Perkin Elmer FT-IR/FT-NIR. Os espectros foram obtidos no infravermelho médio na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com o objetivo de identificar qualitativamente as frequências vibracionais e suas respectivas atribuições referentes aos grupos funcionais e identificação da incorporação do molibdênio na peneira molecular KIT-6. As amostras foram preparadas em forma de pastilhas, homogeneizando-se uma mistura de brometo de potássio (KBr) e amostra, numa proporção aproximada de 10:1.

4.3.5 Fisissorção de N₂ (Método BET)

Os materiais foram caracterizados por adsorção física de N₂ a 77 K utilizando o equipamento da MICROMERITICS, ASAP 2020, a adsorção e dessorção foi analisada pelo método do (B.E.T). 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, aplicados na catálise heterogênea.

a) Área superficial BET

Conhecendo-se a área S ocupada por molécula do gás adsorvente, a área superficial (S_w) do material estudado pode ser determinada pela Equação 8:

$$S_w = \left(\frac{V_m \cdot S \cdot N}{M} \right) \quad (8)$$

Em que:

- V_m = Volume da monocamada
- N = Número de Avogadro
- M = Volume molecular do gás

A área específica de BET (S_{BET}) é tomada como o valor mais provável da área que mede a superfície de um grama de sólido, sendo definida como a área superficial recoberta por uma molécula de gás multiplicada pelo número de moléculas contidas em V_m . Assim sendo, tomando-se o valor de V_m nas condições normais de temperatura (273 K) e pressão (760 mmHg) e adsorção do nitrogênio a 77 K, tem-se a Equação 9.

$$S_{BET} (m^2/g) = 4,35 \cdot V_m \quad (9)$$

b) Distribuição de Tamanho de Poros

A distribuição de tamanho de poro é um parâmetro muito importante para o estudo da estrutura porosa, já que está intimamente relacionado à área total do sólido. A distribuição de tamanhos ou de volumes de poro em função do diâmetro de poro pode ser calculada a partir da pressão relativa na qual os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação de um gás (TEXEIRA et al., 2001). Este fenômeno é descrito pela Equação 10 de Kelvin (LEOFANTI et al., 1998).

$$l_n \left(\frac{P}{P_0} \right) = \left(\frac{2\gamma \cdot W_m \cdot \cos\theta}{RT r_m} \right) \quad (10)$$

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

4.4 Planejamento fatorial 2^k

Neste trabalho, um planejamento fatorial foi utilizado para encontrar as condições favoráveis para a produção de biodiesel via transesterificação do óleo de soja. Um planejamento $2^2 + 3$ pontos centrais foi aplicado para avaliar as variáveis independentes, razões molares óleo/álcool e Si/Mo presente no catalisador, tendo como variável resposta, o rendimento em ésteres metílicos, com intervalo de confiança de 95%.

A Tabela 5 e 6 mostram a faixa experimental e os níveis das variáveis independentes utilizadas neste estudo, além da matriz de ensaios do planejamento fatorial 2^2 incluindo os pontos centrais.

Tabela 5 - Faixa experimental e níveis reais e codificados das variáveis independentes.

Variáveis	Símbolo	Níveis reais e codificados dos fatores		
		-1	0	+1
Óleo/álcool	A	1/10	1/15	1/20
Si/Mo	B	10	20	30

Fonte: O autor (2022).

Tabela 6 - Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2^2 incluindo os pontos centrais.

Ensaios	A	B	Óleo/álcool	Si/Mo
1	-1	-1	1/10	10
2	+1	-1	1/20	10
3	-1	+1	1/10	30
4	+1	+1	1/20	30
5	0	0	1/15	20
6	0	0	1/15	20
7	0	0	1/15	20

Fonte: O autor (2022).

O ponto central é a média aritmética dos níveis e são representados como 0 (zero). Dessa maneira, adotou-se o ponto central com níveis de: 1/15 e 20 (razão óleo/álcool e Si/Mo, respectivamente). A adição do ponto central permite avaliar a variância do erro experimental

quando os experimentos não são replicados nos pontos fatoriais, dessa forma, se reduz o número de ensaios e, conseqüentemente, os gastos, utilizando-se o mesmo intervalo de confiança (MONTGOMERY e RUNGER, 2009). Segundo Calado e Montgomery (2003), a realização de 3 pontos centrais é suficiente para a maioria dos planejamentos fatoriais.

4.5 Reação de transesterificação do óleo de soja

A avaliação do desempenho catalítico dos catalisadores ($x_{Mo-KIT-6}$) foi conduzida em um reator tipo batelada Instruments INC modelo 4848 Parr.

O sistema reacional formado pela mistura de óleo de soja, catalisador e metanol foi selado em um reator de aço inoxidável. A reação de transesterificação foi realizada seguindo as condições apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Condições operacionais para a reação de transesterificação do óleo de soja.

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

Fonte: O autor (2022)

Os óleos transesterificados foram transferidos para um funil de decantação, permanecendo até a completa separação das fases (glicerol + catalisador, óleo). A glicerina e catalisador foram removidos e o óleo transesterificado foi lavado em duas etapas: a primeira, adicionou-se uma solução de ácido clorídrico (HCl - Vetec) [2M] para remoção do excesso de álcool e catalisador; e a segunda etapa, volumes fixos de 15 mL de água deionizada foram adicionados até atingir pH = 7. O óleo foi seco com o sulfato de magnésio heptahidratado (MgSO₄.7H₂O - Vetec) por um período de 24 h e centrifugado. O óleo obtido foi caracterizado por densidade, índice de acidez e ésteres metílicos.

4.6 Caracterização dos óleos transesterificados

4.6.1 Cromatografia Gasosa

A cromatografia gasosa foi realizada com intuito de determinar os percentuais de ésteres metílicos de ácidos graxos do biodiesel seguindo a norma EN ISO 14103. Para isso, foi utilizado o equipamento cromatógrafo a gás, da marca Shimadzu, modelo GC 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 irá operar com as seguintes condições: FID em 250 $^{\circ}\text{C}$, temperatura inicial da coluna em 210 $^{\circ}\text{C}$ e final de 250 $^{\circ}\text{C}$, velocidade linear do H_2 em 30 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ e injeção em modo split na razão de 1:50.

O rendimento de ésteres de ácidos graxos foi obtido a partir do método por comparação ao padrão interno (heptadecanoato de metila ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{COOCH}_3$, 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 Solution Postrum. Para a identificação dos picos de ésteres será utilizado um mix de padrão de ésteres. A comparação será 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 11.

$$y_m^c = \frac{((\Sigma A) - Ahm)}{Ahm} \times \frac{Chm \times Vhm}{m} \times 100 \quad (11)$$

Em que:

- ΣA = Soma das áreas dos picos,
- Ahm = Área do heptadecanoato de metila,
- Chm = Concentração em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ do heptadecanoato de metila (10 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$),
- Vhm = Volume em mL de heptadecanoato de metila,
- m = massa em mg da amostra.

Com a análise cromatográfica, foi possível calcular rendimento de ésteres metílicos a partir do teor de éster na mistura final com o óleo não reagido de acordo com a Equação 12.

$$X_A = \frac{y_m^c \frac{W_A}{3W_c}}{100 - y_m + y_m \left(\frac{W_A}{3W_c} \right)} \quad (12)$$

Em que:

- y_m^c = Teor de ésteres em fração mássica
- W_A = Massa molar do óleo
- W_C = Massa molar do éster

4.6.2 Densidade

A densidade de um combustível é uma propriedade importante a ser conhecida, uma vez que afeta diretamente o desempenho no sistema de injeção do motor e a emissão de gases. Combustíveis de alta densidade podem gerar fumaça negra e uma grande liberação de materiais particulados (ALPTEKIN; CANAKCI, 2008; SAKTHIVEL et al., 2018b).

A densidade foi determinada pelo equipamento da marca Anton Paar Density Master DMA 4100 M usando as tabelas API, que é constituído de um tubo de amostra oscilante em forma de U e um sistema para excitação eletrônica, frequência contínua e visor. O analisador controla e fornece medidas precisas da temperatura da amostra durante a medição.

De acordo com a norma EN ISO 3675/12185 (ASTMD1298), a especificação do biodiesel deve atender o limite entre 850 a 900 kg.m⁻³ a temperatura de 20 °C, com precisão de 5x10⁻⁵ g.cm⁻³. A medida de densidade (Kg.m⁻³) é representada pela Equação 13.

$$d = \frac{m}{V} \quad (13)$$

Em que:

- m = massa do biodiesel
- V = volume do biodiesel

4.6.3 Índice de Acidez

O índice de acidez de um óleo vegetal (ou gordura animal) corresponde à quantidade (em miligramas) de base (KOH ou NaOH) necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em 1 g da amostra e segundo a norma EN ISO 14104 (ASTMD664), o índice de acidez deve estar abaixo de 0,5 mg KOH/g. Para isso, pesou-se em um erlenmeyer, 1 grama de biodiesel e adicionou 12,5 mL de solução de éter etílico + álcool etílico (2:1). Agitou-se a mistura e adicionou-se 4 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 14.

$$IA = \frac{[(V_a - V_b) \times C_b \times MMbase]}{P} \quad (14)$$

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 (mol/L).
- $MMbase$ = Massa molar da base ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$).
- P = Peso da amostra (g).

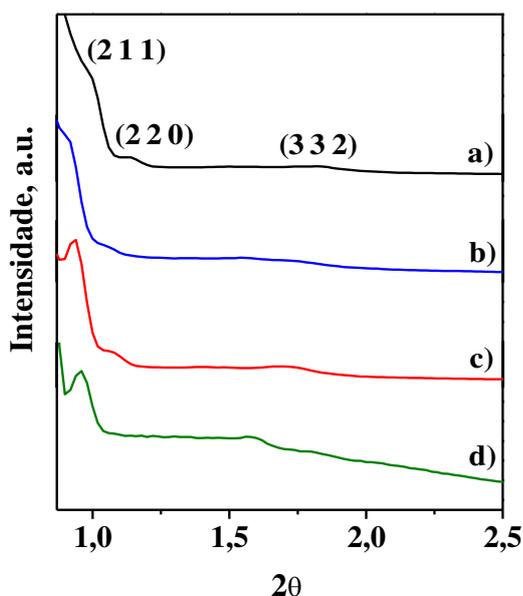
5 Resultados e Discussão

5.1 Caracterizações do precursor catalítico e dos catalisadores x_{Mo} -KIT-6

5.1.1 Difractometria de Raios X (DRX)

Na Figura 7 estão apresentados os difratogramas da peneira molecular KIT-6 e dos catalisadores x_{Mo} -KIT-6.

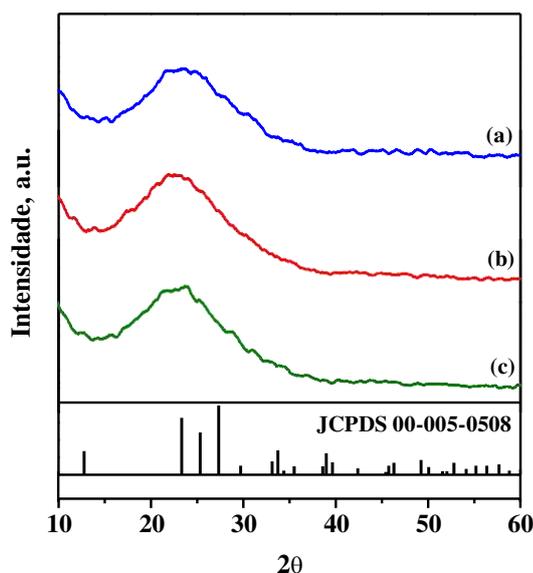
Figura 7 - Difratogramas de 0,5 a 2,5° da (a) peneira molecular KIT-6 e dos catalisadores (b) 30_Mo-KIT-6, (c) 20_Mo-KIT-6 e (d) 10_Mo-KIT-6.



É possível observar a presença de picos correspondentes às reflexões características da estrutura cúbica mesoporosa ordenada. Os difratogramas da Figura 7 (a, b, c, d), apresentam a reflexão correspondente ao índice de Miller (2 1 1), indicando a formação da estrutura $Ia3d$ cúbica; e picos de menores intensidades, correspondentes aos índices de Miller (2 2 0) e (3 3 2), indicam que a estrutura cúbica apresentou uma organização a longo alcance dos poros. Entretanto, o catalisador 10_Mo-KIT-6 apresentou menor organização estrutural, visto que a reflexão em (2 2 0) não foi identificada (KLEITZ et al., 2007, 2003).

A Figura 8 apresenta os difratogramas dos catalisadores x _Mo-KIT-6 com varredura $2\theta = 10$ a 60° .

Figura 8 - Difratogramas de 10 a 60° dos catalisadores (a) 30_Mo-KIT-6, (b) 20_Mo-KIT-6 e (c) 10_Mo-KIT-6.



A partir dos difratogramas de raios X da Figura 8 (a, b, c), observa-se que em torno do $2\theta = 23^\circ$ os materiais apresentam uma região amorfa que é característica de materiais de sílica. Não foi identificar a presença de picos característicos do molibdênio. Na síntese direta, os átomos do metal se ligam diretamente na estrutura da peneira molecular, de modo que a ausência dos picos característicos do metal é um indicativo de que os átomos do Mo substituíram os átomos de Si na rede cristalina do KIT-6 (CABRERA-MUNGUÍA et al., 2017).

Os parâmetros cristalográficos da peneira molecular KIT-6 e dos catalisadores x _Mo-KIT-6 encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros cristalográficos da peneira molecular KIT-6 e dos catalisadores 10_Mo-KIT-6, 20_Mo-KIT-6 e 30_Mo-KIT-6.

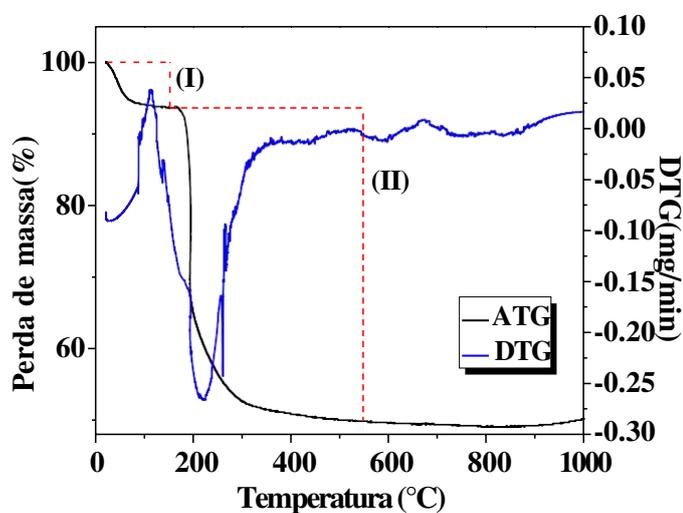
Amostra	2 θ	hkl	d _{2 1 1} (Å)	a ₀ (Å)
KIT-6	1,00	2 1 1	88,36	216,40
10_Mo-KIT-6	0,96	2 1 1	92,04	225,46
20_Mo-KIT-6	0,94	2 1 1	94,01	230,27
30_Mo-KIT-6	0,92	2 1 1	96,06	235,26

Observa-se que com o aumento do teor de molibdênio incorporado na estrutura do KIT-6, há um deslocamento para a direita do pico referente a reflexão (2 1 1), havendo uma diminuição da distância interplanar ($d_{2 1 1}$) e do parâmetro de célula unitária (a_0). LIU et al. (2016) atribui o aumento do a_0 aos átomos de molibdênio tetraedricamente coordenados na estrutura da peneira molecular, pois o comprimento das ligações Mo-O-Si são maiores do que as ligações Si-O-Si.

5.1.2 Termogravimetria (TG)

A temperatura de calcinação foi determinada a partir da curva termogravimétrica mostrada na Figura 9.

Figura 9 – Análise termogravimétrica (ATG) da peneira molecular KIT-6 não calcinada.



Observam-se duas faixas de temperatura, correspondendo a dois eventos de perda de massa. No primeiro evento (I), na faixa de temperatura entre 22,84 e 152,38 °C, ocorre uma perda de massa de 6,39% que corresponde a dessorção de água fisissorvida e da volatilização do butano; no segundo evento (II), na faixa de 152,38 a 548,54 °C há uma perda de massa de 43,71%, que é atribuída a decomposição do surfactante não iônico. Após esse último intervalo, a curva termogravimétrica entra em equilíbrio, sugerindo que a temperatura de calcinação para completa remoção do direcionador orgânico é de 550 °C.

5.1.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

O estudo da composição química foi feito com o objetivo de confirmar as composições reais dos catalisadores x _Mo-KIT-6. A Tabela 9 apresenta a composição das concentrações reais em porcentagem mássica dos catalisadores x _Mo-KIT-6.

Tabela 9 - Composição química em porcentagem mássica dos catalisadores x _Mo-KIT-6.

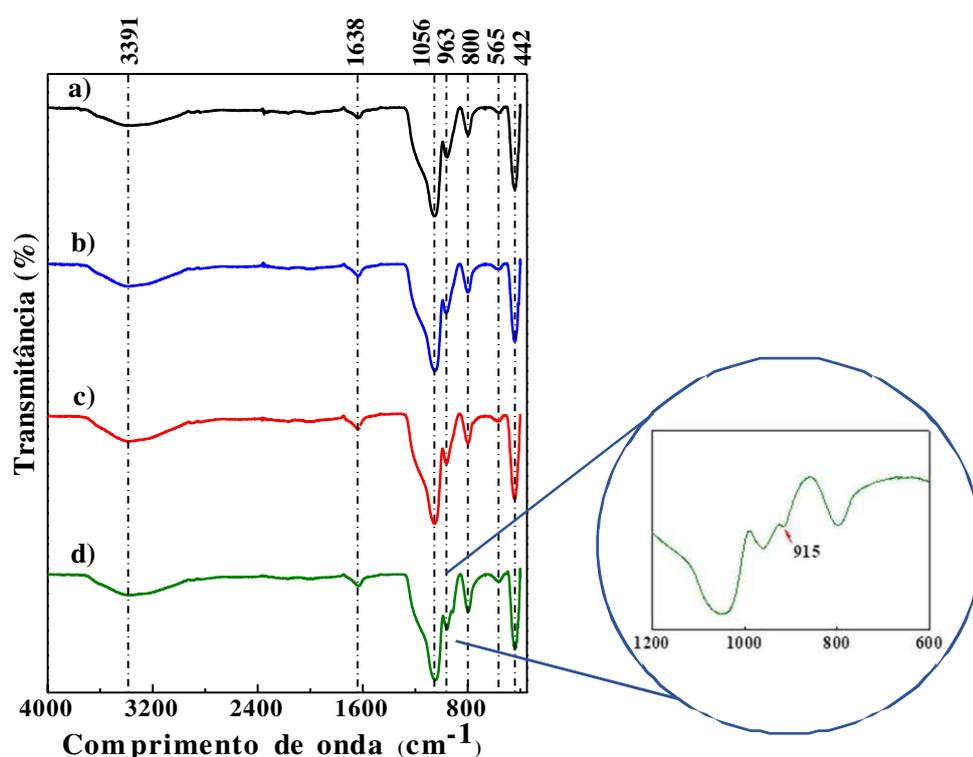
Catalisador	Elementos	Concentração real (%)	Concentração nominal (%)
10_Mo-KIT-6	Si	85,121	74,53
	Mo	11,120	25,46
	Impurezas	3,759	0,01
20_Mo-KIT-6	Si	95,834	85,42
	Mo	2,292	14,57
	Impurezas	1,874	0,01
30_Mo-KIT-6	Si	98,020	89,79
	Mo	1,458	10,20
	Impurezas	0,522	0,01

Através da espectroscopia de energia dispersiva foi possível quantificar a composição química dos catalisadores x _Mo-KIT-6. A partir dos resultados observados na Tabela 9, percebe-se que a concentração de molibdênio obtida apresenta uma grande diferença da concentração do molibdênio teórica para todos os catalisadores. Um dos fatores que pode estar influenciando a fixação do molibdênio na estrutura da peneira molecular KIT-6 é a solubilidade do sal precursor de molibdênio em água. Segundo Maia (2018), com essa solubilidade limitada, a incorporação do molibdênio tem que se dar por sucessivas etapas ou grandes quantidades de soluções, fazendo com que os catalisadores gerados tenham propriedades indesejadas, como baixa dispersão e área específica.

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

A Figura 10 apresenta os espectros de absorção do infravermelho da peneira molecular KIT-6 e dos catalisadores x _Mo-KIT-6.

Figura 10 - Espectros de infravermelho a) da peneira molecular KIT-6 e dos catalisadores b) 30_Mo-KIT-6, c) 20_Mo-KIT-6 e d) 10_Mo-KIT-6.



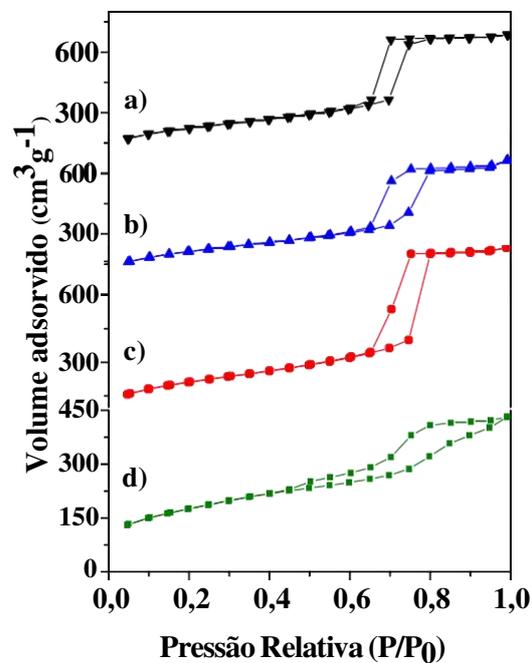
Os espectros de FTIR do precursor catalítico e dos catalisadores x _Mo-KIT-6 são mostrados na Figura 10, na qual as bandas em 3391 e 1638 cm^{-1} correspondem à vibração de estiramento $\nu(\text{O-H})$ de moléculas de água adsorvidas. Todas as amostras apresentam cinco picos de absorção em cerca de 1056, 963, 800, 565 e 442 cm^{-1} . Esses picos no KIT-6 são atribuídos ao alongamento assimétrico dos grupos Si-O-Si, ao alongamento dos átomos de oxigênio nas ligações silanol Si-OH, ao alongamento simétrico dos grupos Si-O-Si, aos grupos siloxano e a vibração de flexão dos grupos Si-O-Si (WAWRZYŃCZAK; JARMOLIŃSKA; NOWAK, 2021; ZHOU et al., 2020). Para os catalisadores, os picos na região de 500–1000 cm^{-1} são atribuídos a diferentes vibrações de estiramento do Mo-O. Para o catalisador 10_Mo-KIT-6, é possível observar a banda em 915 cm^{-1} que indica a ligação de Mo tetraédricamente

coordenada na estrutura da peneira molecular através da ligação Mo-O-Si (FIGUEIREDO et al., 2021; RAKNGAM et al., 2021).

5.1.5 Fisissorção de N₂ (Método BET)

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ da peneira molecular KIT-6 e dos catalisadores x_Mo-KIT-6 são apresentados na Figura 11.

Figura 11 - Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ da (a) peneira molecular KIT-6 e dos catalisadores (b) 30_Mo-KIT-6, (c) 20_Mo-KIT-6 e (d) 10_Mo-KIT-6.



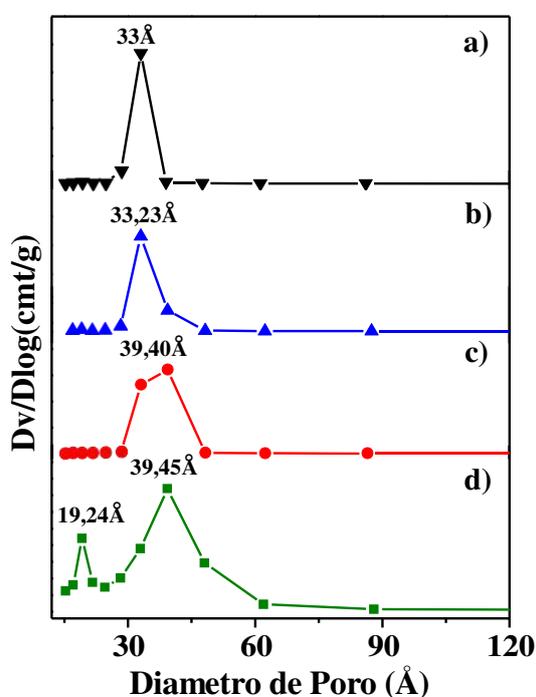
Nas Figuras 11 (a), (b) e (c) encontram-se apresentadas as isotermas de adsorção do tipo IV em três regiões distintas. A primeira, em $P/P_0 < 0,6$ está relacionado com a adsorção do N₂ na monocamada, onde há microporos; a segunda região, correspondente ao intervalo entre $0,6 < P/P_0 < 0,8$ apresenta uma inflexão acentuada característica da condensação capilar nos mesoporos; e a terceira, em alta pressão $P/P_0 > 0,9$, atribuída à adsorção nas multicamadas da superfície externa das partículas (LEOFANTI et al., 1998; ZHOU et al., 2020b).

A partir dos perfis das isotermas de dessorção é possível perceber que o suporte e os catalisadores formaram diferentes “loops” de histereses com características do tipo H1 (Figura 11 a, b, c), sendo no intervalo entre $0,6 < P/P_0 < 0,8$ associada a condensação capilar que ocorre

dentro dos mesoporos com tamanhos uniformes e sistema de poros cilíndrico. Na Figura 11d, nota-se um loop de histerese misto do tipo H1 e H3 no intervalo entre $0,4 < P/P_0 < 1$. A histerese do tipo H3 são usualmente encontradas em sólidos formados a partir de agregados de partículas, formando poros de diferentes geometrias (CYCHOSZ; THOMMES, 2018; DELITALA et al., 2009; HERNANDO et al., 2018; LI et al., 2020).

A Figura 12 apresenta os gráficos de distribuição do tamanho de poros da peneira molecular KIT-6 e dos catalisadores x _Mo-KIT-6.

Figura 12 -Distribuição do tamanho dos poros (a) da peneira molecular KIT-6 e dos catalisadores (b) 30_Mo-KIT-6, (c) 20_Mo-KIT-6 e (d) 10_Mo-KIT-6.



Como pode ser visto na Figura 12 (a, b, c), a peneira molecular KIT-6 e os catalisadores 30_Mo-KIT-6 e 20_Mo-KIT-6 apresentaram uma distribuição de tamanho de poro unimodal na faixa de mesoporos, com pico central em 33Å, 33,23Å e 39,40 Å. Já o catalisador 10_Mo-KIT-6 (Figura 12d) apresentou uma distribuição de poros bimodal na faixa de micro e mesoporosos, com picos em 19,24 Å e 39,45Å, respectivamente.

As propriedades texturais da peneira molecular KIT-6 e dos catalisadores x _Mo_KIT-6 são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Propriedades texturais do precursor catalítico KIT-6 e dos catalisadores x_Mo -KIT-6 (onde x : Si/Mo = 10, 20 e 30).

Catalisador	S_{BET}^a ($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_{ext} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{p}^{micro} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{p}^{mes} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{p}^b ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	D_p^c D_{BJH} (Å)	W_t^d (Å)
KIT-6	759,56	572,07	0,12	0,95	1,06	33,05	75,15
10_Mo-KIT-6	615,66	315,61	0,18	0,50	0,67	19,17	93,56
20_Mo-KIT-6	736,62	641,91	0,07	1,19	1,26	39,40	75,74
30_Mo-KIT-6	731,74	503,16	0,14	0,89	1,03	33,02	84,60

^a: área de superfície específica determinada pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET).
^b: volume total de poros registrado em $p/p_0 = 0,993552$.
^c: diâmetro de poro calculado pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).
^d: espessura da parede(Å) = $(a_0/2) - D_p$.

Comparativamente, o catalisador 10_Mo_KIT-6 teve uma perda relativa de ~19% da área superficial em relação ao precursor KIT-6. Como também, verifica-se que a alta concentração de molibdênio na estrutura reduziu, o volume e o diâmetro de poros e aumentou a espessura da parede. Este fato pode ser atribuído ao átomo de Mo apresentar raio atômico maior que o do Si. No processo de síntese direta o Mo ocupa a posição dos átomos de Si na estrutura do KIT-6, uma concentração excedente do metal provocou a deformação das ligações Si-O-Si através dos comprimentos de ligações maiores do Mo-O-Si. Os demais catalisadores apresentaram propriedades proporcionais, porém com menores perdas relativas de área superficial. No catalisador 20_Mo_KIT-6, a concentração de molibdênio incorporado diretamente na estrutura cristalina apresentou maior formação de mesoporos e diâmetro de poro. As propriedades texturais corroboram os espectrômetros de FTIR.

5.2 Especificação dos óleos transesterificados

5.2.1 Teores de Ésteres Metílicos

A Tabela 11 apresenta o rendimento de ésteres metílicos de ácidos graxos, densidade e índice de acidez do biodiesel obtido. Um alto rendimento em ésteres metílicos foi observado para todas as condições de razão óleo/álcool e teor de molibdênio utilizadas no planejamento experimental.

Tabela 11 - Dados experimentais de rendimento de ésteres metílicos, densidade e índice de acidez dos óleos obtidos.

Ensaio	Fatores		Rendimento de ésteres metílicos (%)	Densidade (kg m ⁻³)	Índice de acidez (mg KOH·g ⁻¹)
	Si/Mo	Óleo/álcool			
1	10	1/20	68,51	893,7	1,31
2	30	1/20	44,43	903,0	0,83
3	10	1/10	59,17	893,7	1,31
4	30	1/10	38,18	902,4	1,32
5	20	1/15	60,68	897,8	1,07
6	20	1/15	58,56	894,3	1,07
7	20	1/15	62,61	895,6	1,31
Óleo de soja				920	0,00
Resolução ANP N° 45: Rendimento em ésteres (%): > 96.5; Densidade (Kg.m ⁻³): 850 – 900; Índice de acidez (mg.KOH.g ⁻¹): 0.50.					

5.2.1.1 Efeito da razão molar Si/Mo

Os catalisadores x _Mo-KIT-6 sintetizados com diferentes razões molares Si/Mo (10, 20, 30) foram avaliados na reação de transesterificação. A partir da Tabela 11, observa-se que o rendimento em ésteres metílicos é diretamente proporcional ao aumento da concentração de molibdênio na estrutura do catalisador.

Diante das condições de reacionais, o rendimento do biodiesel aumenta com o aumento da concentração de metal na estrutura cristalina tanto para razão óleo/álcool 1/10 quanto 1/20. Esse resultado indica que a alta concentração (Si/Mo = 10) de molibdênio utilizada na estrutura, teve maior influência sobre a reação de transesterificação. As quantidades das espécies de silício não foram suficientes para formar ligações com o molibdênio, com isso, o excesso de metal se aglomerou nas paredes dos canais catalisando a reação em paralelo ao catalisador (10_Mo-KIT-6). Os rendimentos dos ésteres metílicos obtidos com as condições reacionais estimadas no ponto central demonstram que as propriedades texturais corroboraram para o desempenho catalítico utilizando menor volume de álcool.

5.2.1.2 Efeito da razão óleo/álcool no rendimento do biodiesel

Outro fator importante que influencia a reação de transesterificação é a relação óleo/álcool. Observa-se que o aumento do teor de álcool no meio reacional provocou um aumento relativo no rendimento dos ésteres metílicos em torno de 16% utilizando os catalisadores 10_Mo-KIT-6 e 30_Mo-KIT-6. Esse aumento é decorrente da maior quantidade de metanol que provoca o deslocamento do equilíbrio da reação na direção da formação dos ésteres metílicos (GOPINATH et al., 2017). O metanol também, diminui a viscosidade da mistura e favorece a solubilidade do glicerol, que é um subproduto que pode perturbar o equilíbrio da reação e, conseqüentemente, diminuir o rendimento dos ésteres metílicos. Para a razão 1/15, é possível perceber que os rendimentos de ésteres obtidos na presença do catalisador 20_Mo-KIT-6 está dentro do intervalo de rendimento obtido com o catalisador com maior concentração de metal (10_Mo-KIT-6) utilizando menor quantidade de metanol. Este fato pode ser atribuído a performance das propriedades cristalinas e texturais apresentadas pelo catalisador.

De acordo com Verma and Sharma (2016) e Mohiddin et al. (2021), uma baixa razão molar de óleo/álcool afetará a capacidade de conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos, uma vez que a falta de metanol promove uma reação incompleta. Enquanto uma razão molar em excesso poderá diminuir o rendimento, pois já foi observado que à medida que a razão molar aumenta, o rendimento do biodiesel também aumenta, mas começa a cair após atingir o pico.

5.2.2 Composição química de ésteres metílicos

Os perfis dos cromatogramas são apresentados na Figura 13, a composição do biodiesel produzido é fornecida na Tabela 12 e o rendimento de ésteres metílicos foi calculado a partir da Eq. 11.

Figura 13 - Cromatogramas das amostras de biodiesel (sigla: C16:0 - palmitato de metila; C17:0 - heptadecanoato de metila (padrão interno); C18:0 - estearato de metila; C18:1 - oleato de metila; C18:2 - linoleato de metila; C18:3 - metil linoleato).

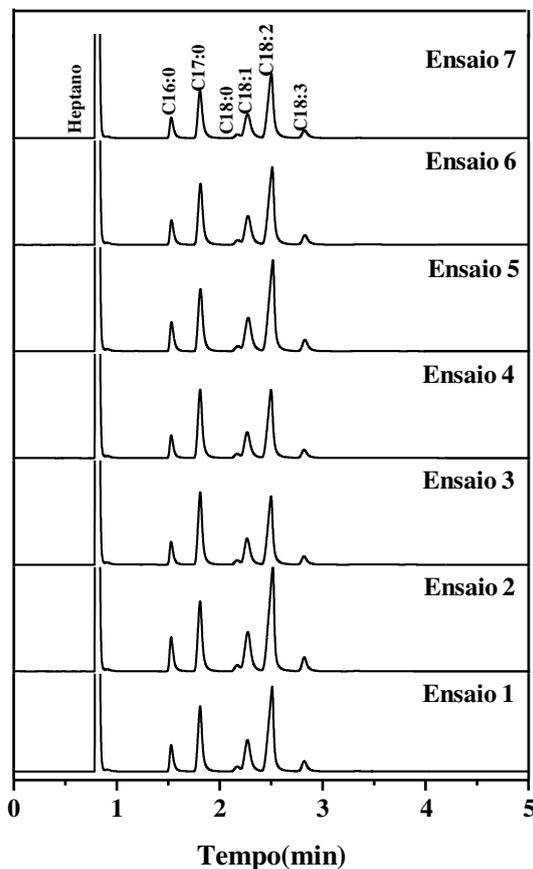


Tabela 12 -Composição de ésteres metílicos no biodiesel.

Amostra de biodiesel	Composição de ésteres metílicos					
	[C16:0]	C[18:0]	[C18:1]	[C18:2]	[C18:3]	Outros
1	11,54	2,80	22,68	54,34	7,04	1,60
2	12,32	2,98	22,86	53,74	7,01	1,09
3	11,48	2,81	22,31	53,29	6,87	3,24
4	12,35	3,08	22,75	53,51	7,06	1,25
5	11,16	2,54	21,53	51,07	6,98	6,72
6	11,04	2,52	21,40	50,93	6,81	7,30
7	11,09	3,03	21,41	51,45	6,96	6,06

Os ácidos graxos mais comumente encontrados em amostras de biodiesel são: oleico (C18:1) seguido por esteárico (C18:0), linoléico (C18:2), palmítico (C16:0) e linolênico (C18:3) (WAN GHAZALI et al., 2015). Em todas as amostras de biodiesel obtidas, os ácidos

graxos predominantes foram: ácidos graxos poliinsaturados, linoléico (C18:2; 50–54%) e linolênico (C18:3; 6–7%); ácidos graxos insaturados, ácido oleico (C18:1 - 21–23%) e ácidos graxos saturados, ácido palmítico (C16:0; 11-13%) e esteárico (18:0; 2–3%). O óleo de soja para produção de biodiesel tem a seguinte composição típica (SINGH et al., 2019): oleico (20-30%), linoléico (50-60%), palmítico (6-10%), esteárico (2-5%) e linolênico (5- 11%). Assim, o biodiesel produzido neste trabalho possui uma composição típica de biodiesel de soja relatada na literatura.

5.2.3 Densidade e Índice de Acidez

A densidade e o índice de acidez são propriedades importantes para caracterização de ésteres metílicos ou etílicos. Segundo as normas EN ISO 367/12185 (ASTM D1298) e EN 14104 (ASTM D664), o biodiesel deve ter densidade entre 850 – 900 kg/m³ e índice de acidez abaixo de 0,5 mg KOH/g (ATABANI et al., 2013; SINGH et al., 2019).

Na Tabela 11 estão apresentados os dados de densidade e índice de acidez dos óleos transesterificados. Para os testes que se utilizaram o catalisador 30_Mo-KIT-6, a densidade não está em conformidade com a especificação. Os ensaios que apresentaram menor rendimento em ésteres metílicos, há grande concentração de triglicerídeos não convertidos, que eleva a densidade da amostra por apresentarem moléculas maiores e mais densas (KNOTHE; RAZON, 2017).

Em relação ao índice de acidez, os resultados ficaram fora dos limites estabelecidos, o que pode ser atribuído aos altos teores de ácidos graxos livres e pela lixiviação do molibdênio para o meio da reação, visto que a molécula possui elevada acidez (BAIL et al., 2013).

5.3 Análise estatística dos dados

O tratamento estatístico dos dados foi realizado para avaliar os efeitos das variáveis independentes (razões Si/Mo e óleo/álcool) sobre a variável dependente (rendimento em ésteres metílicos (%)), por meio da análise estatística com 95% de confiança e com nível de significância $\alpha = 0,05$. A Tabela 13 apresenta os resultados para a ANOVA.

Tabela 13 - ANOVA para o planejamento fatorial $2^2 + 3$ PtCt.

Fonte de variação	Graus de Liberdade (GL)	Soma do quadrado (SQ)	Quadrado médio ajustado (QM)	Valor de F	Valor de P
Óleo/álcool	1	60,76	60,76	14,81	0,06
Si/Mo	1	507,83	507,83	123,75	0,01
Óleo/álcool*Si/Mo	1	2,39	2,39	0,58	0,52
Curvatura	1	110,93	110,93	27,03	0,03
Erro	2	8,21	4,10	-	-
Total	6	690,11	-	-	-
$R^2 = 98,81\%$	$R = 9,94$				

Para os valores de P menores que o nível de significância ($\alpha = 0,05$), os fatores possuem significância e influenciam na variável resposta. A partir da Tabela 13, foi possível representar a variação explicável pelo modelo a partir do valor do coeficiente de determinação (R^2).

O valor apresentado no coeficiente de determinação (R^2), avalia a qualidade do ajuste obtido, indicando o quanto o modelo foi capaz de esclarecer os resultados coletados. Já o valor apresentado pelo coeficiente de correlação (R), indica a correlação entre os dados coletados. Assim, o coeficiente de determinação (R^2) explica o modelo em 98,81% e o coeficiente de correlação, indicou uma forte correlação entre os dados ($R = 9,94$).

Analisando os valores de P obtidos na ANOVA, Tabela 13, foi possível observar que a variável Si/Mo apresentou valor menor que o nível de significância, comportando-se como uma variável significativa e influenciando na variável resposta, assim como o teste de curvatura, concluindo que houve curvatura na região avaliada e o modelo adotado foi o quadrático. Já a variável óleo/álcool e a interação óleo/álcool*Si/Mo, apresentaram valor maior que o nível de significância, comportando-se como variáveis não significativas.

Os coeficientes de regressão e as constantes não codificadas para prever o modelo quadrático completo para o rendimento em ésteres metílicos (%) são observados na Tabela 14.

Tabela 14 - Coeficientes do modelo quadrático completo previsto.

Termos	Coefficientes
Constante	52,57
Óleo/álcool	3,90
Si/Mo	-11,27
Óleo/álcool*Si/Mo	-0,77
PtCt	8,04

O modelo codificado que relaciona o rendimento em ésteres metílicos (%) com as variáveis independentes é apresentado na Equação 15.

$$\text{Rendimento em ésteres metílicos (\%)} = 52,57 + 3,09 \text{ Óleo/álcool} - 11,27 \frac{\text{Si}}{\text{Mo}} - 0,77 \text{ Óleo/álcool} * \frac{\text{Si}}{\text{Mo}} + 8,04 \text{ CtPt} \quad (15)$$

Esta equação revela como os fatores individuais ou a interação entre dois fatores afetam o rendimento em ésteres metílicos (%) através da reação da transesterificação do óleo de soja. Coeficientes de fator único na equação acima indicam o efeito do fator específico, enquanto coeficientes de dois fatores e termos de primeira ordem indicam a interação entre os dois fatores e um efeito linear, respectivamente. O sinal positivo representa um efeito sinérgico, enquanto um sinal negativo representa um efeito antagônico. Dentre os fatores e interações consideradas no modelo, o fator óleo/álcool e o Ct Pt apresentam efeito sinérgico, enquanto o fator Si/Mo e a interação óleo/álcool*Si/Mo apresentam efeito antagônico.

Os valores experimentais e previstos de rendimentos em ésteres metílicos (%) apresentado pelo modelo são observados na Tabela 15.

Tabela 15 – Dados experimentais e preditos do rendimento de ésteres metílicos.

Ensaio	Rendimento de ésteres metílicos (%)		
	Exp. ^a	Pred. ^b	Res. ^c
1	68,51	63,84	-4,67
2	44,43	41,3	-3,13
3	59,17	63,84	4,67
4	38,18	41,3	3,12
5	60,68	52,57	-8,11
6	58,56	52,57	-5,99
7	62,61	52,57	-10,04

^a Valores experimentais de resposta.

^b Valores previstos de resposta.

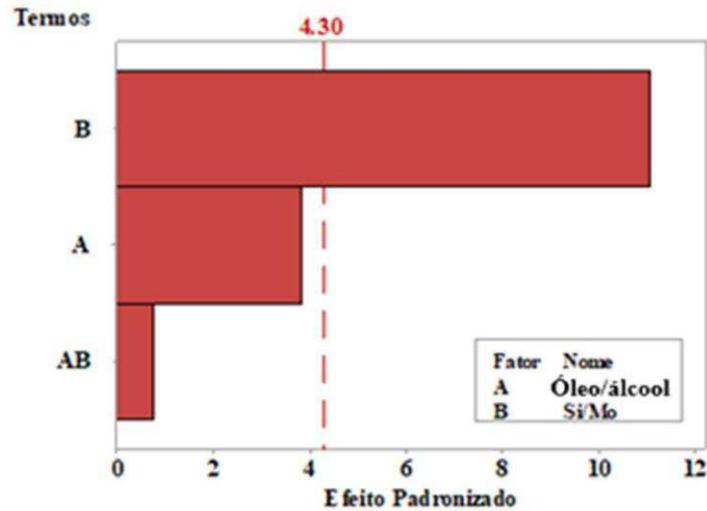
^c Erro residual.

Na Tabela 15, observou-se que o modelo quadrático adotado representou de forma satisfatória os dados experimentais, visto que os resultados de rendimento em ésteres metílicos (%) previstos pelo modelo foram próximos dos resultados obtidos experimentalmente, apresentando uma pequena diferença entre os valores. Conforme o valor de $R^2 = 98,81\%$ obtido na ANOVA (Tabela 13), indica que a percentagem de variação na resposta é explicada pelo modelo e se ajusta aos dados.

Para avaliar a adequabilidade (qualidade) do ajuste realizado, é necessário verificar se as hipóteses de normalidade e variância constante dos resíduos são satisfeitas. Essa avaliação do ajuste é realizada por meio dos gráficos de Pareto, normal dos efeitos padronizados e resíduos versus variável resposta.

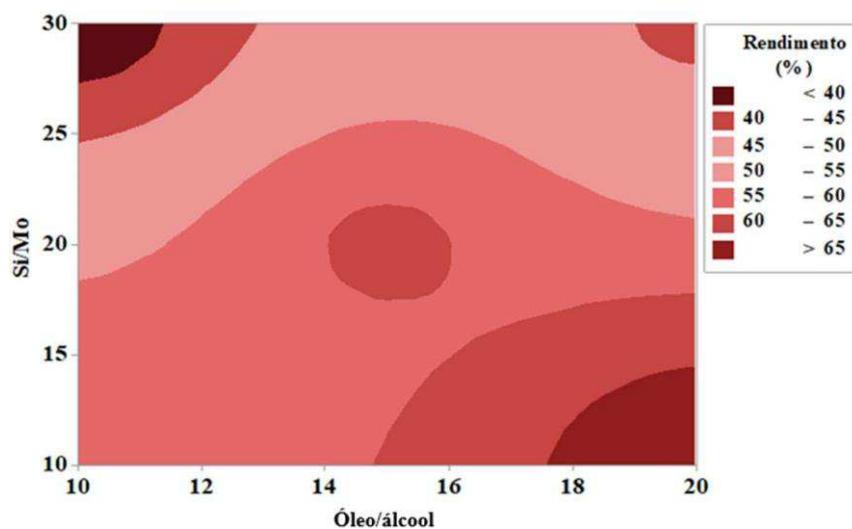
O diagrama de Pareto, Figura 14, ilustra a significância dos fatores na reação de transesterificação no intervalo de confiança de 95%.

Figura 14 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados ($\alpha = 0,05$).



A partir da Figura 14 foi possível observar que o único fator que apresentou influência na variável resposta foi a razão molar Si/Mo. Esse resultado corrobora com os resultados de rendimento obtidos na Tabela 15, visto que a influência da razão óleo/álcool foi menor do que a razão molar Si/Mo utilizadas. O gráfico de contorno e a superfície de resposta são mostrados na Figura 15 e 16, respectivamente.

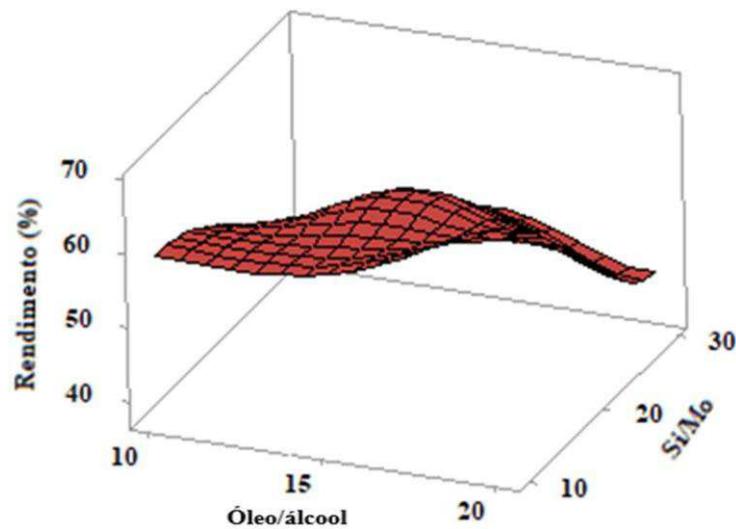
Figura 15 - Gráfico de contorno que correlaciona as razões Si/Mo e óleo/álcool com o rendimento em ésteres metílicos (%).



A partir do gráfico de contorno, é possível observar que as mesmas condições para o rendimento máximo em ésteres metílicos foram obtidas e estão localizadas na extremidade

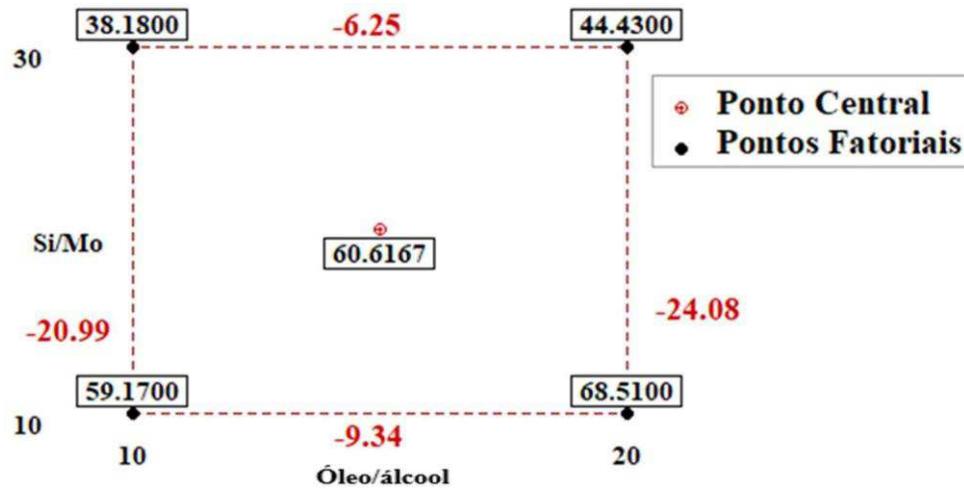
inferior direita do gráfico em condições otimizadas de razões molares Si/Mo e óleo/álcool. Condições iguais a 14,5 e 20,92, respectivamente, com o rendimento em ésteres metílicos igual a 68,51% e função de deseabilidade (D) igual a 1, onde é interpretado como um excelente valor desta função. O gráfico da superfície de resposta que correlaciona as razões Si/Mo e óleo/álcool com o rendimento em ésteres metílicos (%) é apresentado na Figura 16.

Figura 16 - Gráfico da superfície de resposta que correlaciona as razões Si/Mo e óleo/álcool com o rendimento em ésteres metílicos (%).



A Figura 16 apresenta curvatura em regiões de alto rendimento em ésteres metílicos e apresenta uma inclinação superior a direita na região aonde ocorre rendimento máximo que concordam com os resultados obtidos na Tabela 15, onde as melhores condições para esse resultado foram razões molares Si/Mo e óleo/álcool iguais a 10 e 1/20, respectivamente. O gráfico de cubo é apresentado na Figura 17.

Figura 17 - Gráfico de cubo (médias ajustadas) para o rendimento em ésteres metílicos (%).



A partir da Figura 17, é possível observar todas as interações entre os fatores. O maior valor apresentado é de 68,51 ao se utilizar o catalisador 10_Mo-KIT-6 e uma razão molar óleo/álcool de 1/20. A média dos efeitos principais, razão Si/Mo e óleo/álcool são de 7,79 e 22,53, respectivamente. A média resultante do efeito principal (Si/Mo), apresentou um aumento em torno de 65% no rendimento em ésteres metílicos em relação ao efeito óleo/álcool.

6 Conclusões

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- A partir da análise termogravimétrica a temperatura ótima de ativação do catalisador foi de 550 °C.
- Os parâmetros cristalográficos e os texturais indicaram que com o aumento da razão molar (Si/Mo) aumenta o parâmetro de célula unitária (a_0) e maior área superficial.
- O planejamento fatorial apresentou como variável significativa a razão molar Si/Mo e mostrou que o ponto ótimo do rendimento em ésteres metílicos foi de 69,7% utilizando o catalisador 10_Mo-KIT-6 e uma razão óleo/álcool de 1/20, com temperatura de 150 °C por 3 h.
- O catalisador 20_Mo-KIT-6 utilizado no meio reacional com razão óleo/álcool de 1/15, o rendimento do biodiesel fica próximo ao rendimento máximo, tendo a vantagem de utilizar uma quantidade menor de metanol, o que significa que a separação do álcool não reagido consumirá menos energia.

7 Sugestões para Trabalhos Futuros

Após ter sido realizado o estudo da avaliação do efeito das razões Si/Mo e óleo/álcool na reação de transesterificação a partir do óleo de soja, são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros:

- 1) Utilizar uma outra fonte de sal de molibdênio para obtenção do Mo-KIT-6.
- 2) Incorporar o molibdênio na forma de óxido por meio da síntese direta.
- 3) Ampliar o estudo em relação ao catalisador do ponto central (20_Mo-KIT-6).
- 4) Obter do trióxido de molibdênio (MoO_3) por microondas.
- 5) Fazer a regeneração e reuso dos catalisadores na produção de biodiesel.

Referências

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP n° 45, de 25 de agosto de 2014. Disponível em: <<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu>>. Acesso em: 17/06/2021.

ALEGRÍA, A.; ARRIBA, A. L. F.; MORÁN, J. R.; CUELLAR, J. Biodiesel production using 4-dodecylbenzenesulfonic acid as catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 160–161, n. 1, p. 743–756, 2014.

ALI, I.; SALEH, T. A. Zeolite-graphene composite as support for molybdenum-based catalysts and their hydrodesulfurization performance. **Applied Catalysis A: General**, v. 598, p. 117542, 2020.

ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M. Determination of the density and the viscosities of biodiesel-diesel fuel blends. **Renewable Energy**, v. 33, n. 12, p. 2623–2630, 2008.

ANDRADE, M. R. DE 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.

ARAÚJO, N. F. **Estudo das variáveis operacionais na síntese da peneira molecular mesoporosa Al-SBA-15**. p. 77, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2013.

ATABANI, A. E.; SILITONGA, A. S.; ONG, H. C.; MAHLIA, T. M. I.; MASJUKI, H. H.; BADRUDDIN, I. A.; FAYAZ, H. Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 18, p. 211–245, 2013.

AVHAD, M. R.; MARCHETTI, J. M. A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 696–718, 2015.

BAIL, A.; SANTOS, V. C.; FREITAS, M. R.; RAMOS, L. R.; SCHREINER, W. H.; RICCI, G. P.; CIUFFI, K. J.; NAKAGAKI, S. Investigation of a molybdenum-containing silica catalyst synthesized by the sol-gel process in heterogeneous catalytic esterification reactions using methanol and ethanol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 130–131, p. 314–324, 2013.

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

BERGMANN, J. C.; TUPINAMBÁ, D. D.; COSTA, O. Y. A.; ALMEIDA, J. R. M.; BARRETO, C. C.; QUIRINO, B. F. Biodiesel production in Brazil and alternative

biomass feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 411–420, 2013.

BEZERRA, M. A.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA, L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, n. 5, p. 965–977, 2008.

BIGI, F.; PISCOPO, C. G.; PREFIERI, G.; SARTORI, G.; SCOTTI, R.; ZANONI, R.; MAGGI, R. Molybdenum-MCM-41 silica as heterogeneous catalyst for olefin epoxidation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 386, p. 108–113, 2014.

BORGES, M. E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 2839–2849, 2012.

BOULAOUED, A.; FECHETE, I.; DONNIO, B.; BERNARD, M.; TUREK, P.; GARIN, F. Mo/KIT-6, Fe/KIT-6 and Mo-Fe/KIT-6 as new types of heterogeneous catalysts for the conversion of MCP. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 155, p. 131–142, 2012.

BREITKREITZ, M. C.; DE SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para planejamento de experimentos: Avaliação das condições experimentais na determinação espectrofotométrica de ferro II com o-fenantrolina. um tutorial, parte III. **Química Nova**, v. 37, n. 3, p. 564–573, 2014.

BUENO, L. N. **Síntese e caracterização de catalisador heterogêneo para produção de biodiesel**. p. 42, Trabalho de Conclusão de Curso (Monografia em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, PR, 2019.

CABRERA-MUNGUÍA, D. A.; GONZÁLES, H.; GUTIÉRREZ-ALEJANDRE, A. G.; RICO, J. L.; ACUÑA, R. H.; MAYA-YESCAS, R.; RÍO, R. E. Heterogeneous acid conversion of a tricaprylin-palmitic acid mixture over Al-SBA-15 catalysts: Reaction study for biodiesel synthesis. **Catalysis Today**, v. 282, p. 195–203, 2017.

CALADO, V.; MONTGOMERY D. C. **Planejamento de experimentos usando o Statística**. 1 ed. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 2003.

CARIOCA, J. O. B.; HILUY FILHO, J. J.; LEAL, M. R. L. V.; MACAMBIRA, F. S. The hard choice for alternative biofuels to diesel in Brazil. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 6, p. 1043–1050, 2009.

CHEN, C.; CAI, L.; ZHANG, L.; FU, W.; HONG, Y.; GAO, X.; JIANG, Y.; LI, L.; YAN, X.; WU, G. Transesterification of rice bran oil to biodiesel using mesoporous NaBeta zeolite-supported molybdenum catalyst: Experimental and kinetic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 382, p. 122839, 2020.

CHOZHAVENDHAN, S.; SINGH, M. V. P.; FRANSILA, B.; KUMAR, R. P. 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.

CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPUCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 477–486, 2011.

CYCHOSZ, K. A.; THOMMES, M. Progress in the Physisorption Characterization of Nanoporous Gas Storage Materials. **Engineering**, v. 4, n. 4, p. 559–566, ago. 2018.

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.

DELITALA, C.; ALBA, M. D.; BECERRO, A. L.; DELPIANO, D.; MELONI, D.; MUSU, E.; FERINO, I. Synthesis of MCM-22 zeolites of different Si/Al ratio and their structural, morphological and textural characterisation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 118, n. 1–3, p. 1–10, 2009.

DIYA'UDDEEN, B. H.; AZIZ, A. R. A.; DAUD, W. M. A. W.; CHAKRABARTI, M. H. Performance evaluation of biodiesel from used domestic waste oils: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 90, n. 3, p. 164–179, 2012.

FABA, E. M. S.; FERRERO, G. O.; DIAS, J. M.; EIMER, G. A. Na-Ce-modified-SBA-15 as an effective and reusable bimetallic mesoporous catalyst for the sustainable production of biodiesel. **Applied Catalysis A: General**, v. 604, n. July, 2020.

FALAHATI, M.; MA'MANI, L.; SABOURY, A.; SHAFIEE, A.; FOROUMADI, A.; BADIEI, A. R. Aminopropyl-functionalized cubic Ia3d mesoporous silica nanoparticle as an efficient support for immobilization of superoxide dismutase. **Biochimica et Biophysica Acta - Proteins and Proteomics**, v. 1814, n. 9, p. 1195–1202, 2011.

FERNANDES, F. R. D. **Otimização da Síntese do Material Mesoporoso Kit-6 e sua Aplicação na captura de Co₂**. p. 97, Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais) - Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Mossoró, RN, 2017.

FERRARI, R. A.; DA SILVA OLIVEIRA, V.; SCABIO, A. Biodiesel from Soybean: Characterization and consumption in an energy generator. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19–23, 2005.

FIGUEIREDO, J. S. B.; ALVES, B. T. S.; FREIRE, V. A.; ALVES, J. J. N.; BARBOSA, B. V. S. Preparation, characterization and evaluation of x-MoO₃/Al-SBA-15 catalysts for biodiesel production. **Materials for Renewable and Sustainable Energy**, n. 0123456789, 2021.

FILHO, P. P. **O álcool combustível: obtenção e aplicação nos motores**. Ed. Nobel: São Paulo, 1981.

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais**. p. 120, Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2006.

- GONG, J.; MA, X.; WANG, S.; LIU, M.; YANG, X.; XU, G. Transesterification of dimethyl oxalate with phenol over MoO₃/SiO₂ catalysts. **Chemistry & Biology**, v. 10, n. 1, p. 161–168, 2003.
- GOPINATH, S.; KUMAR, P. S. M.; ARAFATH, K. A. Y.; THIRUVENGADARAVI, K. V.; SIVANESAN, S.; BASKARALINGAM, P. Efficient mesoporous SO₄²⁻/Zr-KIT-6 solid acid catalyst for green diesel production from esterification of oleic acid. **Fuel**, v. 203, p. 488–500, 2017.
- HASANZADEH, M.; SHADJOU, N.; ESKANDANI, M.; GUARDIA, M. L. Mesoporous silica-based materials for use in electrochemical enzyme nanobiosensors. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 40, p. 106–118, 2012.
- HERNANDO, H.; FERMOSO, J.; OCHOA-HERNÁNDEZ, C.; OPANASENKO, M.; PIZARRO, P.; CORONADO, J. M. CEJKA, J.; SERRANO, D. P. Performance of MCM-22 zeolite for the catalytic fast-pyrolysis of acid-washed wheat straw. **Catalysis Today**, v. 304, p. 30–38, 2018.
- ISSARIYAKUL, T.; DALAI, A. K. Biodiesel from vegetable oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 446–471, 2014.
- JIN, Z.; WANG, X.; CUI, X. A two-step synthesis of well-ordered cubic mesoporous silica materials under mildly acidic conditions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 108, n. 1–3, p. 183–192, 2008.
- KARTHIKEYAN, G.; PANDURANGAN, A. Post synthesis alumination of KIT-6 materials with Ia3d symmetry and their catalytic efficiency towards multicomponent synthesis of 1H-pyrazolo[1,2-] phthalazine-5,10-dione carbonitriles and carboxylates. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 361–362, p. 58–67, 2012.
- KHAN, S.; RAJ, R. P.; MOHAN, T. V. R.; SELVAM, P. Electrochemical performance of nano-sized LiFePO₄-embedded 3D-cubic ordered mesoporous carbon and nitrogenous carbon composites. **RSC Advances**, v. 10, n. 51, p. 30406–30414, 2020.
- KITANO, T.; OKAZAKI, S.; SHISHIDO, T.; TERAMURA, K.; TANAKA, T. Brønsted acid generation of alumina-supported molybdenum oxide calcined at high temperatures: Characterization by acid-catalyzed reactions and spectroscopic methods. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 371, p. 21–28, 2013.
- KLEITZ, F.; BÉRUBÉ, F.; GUILLET-NICOLAS, R.; YANG, C.; THOMMES, M. Probing adsorption, pore condensation, and hysteresis behavior of pure fluids in three-dimensional cubic mesoporous KIT-6 silica. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 20, p. 9344–9355, 2010.
- KLEITZ, F.; CHOI, S. H.; RYOO, R. Cubic Ia3d large mesoporous silica: Synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes. **Chemical Communications**, v. 3, n. 17, p. 2136–2137, 2003.
- KLEITZ, F.; YANG, C. M.; THOMMES, M. Structural characterization and systematic gas adsorption studies on a series of novel ordered mesoporous silica materials with 3D

cubic Ia-3d structure (KIT-6). **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 165, p.161-164, 2007.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 10, p. 1059–1070, 2005.

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

KUMARESAN, L.; PRABHU, A.; PALANICHAMY, M.; MURUGESAN, V. Mesoporous Ti-KIT-6 molecular sieves: Their catalytic activity in the epoxidation of cyclohexene. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 41, n. 6, p. 670–675, 2010.

LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1–3, p. 207–219, 1998.

LEUNG, D. Y. C.; KOO, B. C. P.; GUO, Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 2, p. 250–256, 2006.

LI, L.; YAN, B.; LI, H.; YU, S.; GE, X. Decreasing the acid value of pyrolysis oil via esterification using ZrO₂/SBA-15 as a solid acid catalyst. **Renewable Energy**, v. 146, p. 643–650, 2020a.

LI, R.; XUE, T.; LI, Z.; WANG, Q. Hierarchical structure ZSM-5/SBA-15 composite with improved hydrophobicity for adsorption-desorption behavior of toluene. **Chemical Engineering Journal**, v. 392, n. January, p. 124861, 2020b.

LI, D.; FENG, W.; CHEN, C.; CHEN, S.; FAN, G.; LIAO, S.; WU, G.; WANG, Z. Transesterification of litsea cubeba kernel oil to biodiesel over zinc supported on zirconia heterogeneous catalysts. **Renewable Energy**, v. 177, p. 13-22, 2021c.

LIANG, C.; WEI, M.; TSENG, H.; SHI, E. Synthesis and characterization of the acidic properties and pore texture of Al-SBA-15 supports for the canola oil transesterification. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, p. 785–794, 2013.

LIU, Q.; LI, J.; ZHAO, Z.; GAO, M.; KONG, L.; LIU, J.; WEI, Y. Synthesis, characterization, and catalytic performances of potassium-modified molybdenum-incorporated KIT-6 mesoporous silica catalysts for the selective oxidation of propane to acrolein. **Journal of Catalysis**, v. 344, p. 38–52, 2016.

LOBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596–1608, 2009.

LUNA, M. D. G.; CUASAY, J. L.; TOLOSA, N. C.; CHUNG, T. Transesterification of soybean oil using a novel heterogeneous base catalyst: Synthesis and characterization of Na-pumice catalyst, optimization of transesterification conditions, studies on reaction kinetics and catalyst reusability. **Fuel**, v. 209, n. July, p. 246–253, 2017.

MAIA, A. L. **Síntese e caracterização de complexos peroxo-oxo-carboxomolibdato**

de amônio. p. 76, Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2018.

MASCARANHAS, ARTUR J. SANTOS; OLIVEIRA, ERICA C. E PASTORE, H. O. Peneiras Moleculares: Seleccionando as moléculas por seu tamanho. **Química Nova na Escola**, v. Edição esp, p. 25–34, 2001.

MEHER, L. C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 3, p. 248–268, 2006.

MOHEBBI, S.; ROSTAMIZADEH, M.; KAHFOROUSHAN, D. Effect of molybdenum promoter on performance of high silica MoO₃/B-ZSM5 nanocatalyst in biodiesel production. **Fuel**, v. 266, p. 117063, 2020.

MOHIDDIN, M. N. B.; TAN, Y. H.; SEOW, Y. X.; KANSEDO, J.; MUBARAK, N. M.; ABDULLAH, M. O.; CHAN, Y. S.; 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.

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

NERIS, A. M.; ARAÚJO, D.; CAVALCANTE, Y.; FARIAS, A. F. F.; MOURA, K. F.; CUTRIN, A. A.; NASCIMENTO, J. D. S. S. LONGO, E.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I, M. G. Avaliação de argilas pura e impregnada com SnO₂ como catalisador para a produção de biodiesel. **Cerâmica**, v. 61, n. 359, p. 323–327, 2015.

NOVAES, C. G.; YAMAKI, R. T.; PAULA, V. F.; NASCIMENTO JUNIOR, B. B.; BARRETO, J. A.; VALASQUES, G. S.; BEZERRA, M. A. Otimização de métodos analíticos usando metodologia de superfícies de respostas - Parte II : Variáveis de mistura. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 2, p. 393–420, 2018.

O'BRIAN, R.D.; FARR, W.E.; WAN, P.J. **Introduction to fats and oil technology**. Champing-II (EUA): AOCS Press, 2000.

OLIVEIRA, F.C.C.; SUAREZ, P.A. Z.; SANTOS, W.L.P. Biodiesel: Possibilidades e Desafios. **Química nova na escola**, n.28, p.3 - 8 2008.

PESCI, R. B. P. **Síntese e Caracterização de Ligantes Bioativos e seus Complexos de Molibdênio de Interesse Farmacológico e de Índio e Gálio como Modelos para Medicina Nuclear**. p. 7503, Tese de Doutorado (Doutorado em Química) - Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2015.

PITCHUMANI, R.; LI, W.; COPPENS, M. Tuning of nanostructured SBA-15 silica using phosphoric acid. **Catalysis Today**, v. 105, p. 618-622, 2005.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: An overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 6 B, p. 1313–1330,

2005.

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.

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

PLÁ, J. A. Perspectivas do biodiesel no Brasil. **Indic. Econ. FEE**, v. 30, n. 2, p. 179–190, 2002.

POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v. 35, n. 11, p. 5393–5398, 2007.

PRABHU, A.; KUMARESAN, L.; PALANICHAMY, M.; MURUGESAN, V. Cerium-incorporated cage-type mesoporous KIT-6 materials: Synthesis, characterization and catalytic applications. **Applied Catalysis A: General**, v. 374, n. 1–2, p. 11–17, 2010.

QIAN, L.; REN, Y.; LIU, T.; PAN, D.; WANG, H.; CHEN, G. Influence of KIT-6's pore structure on its surface properties evaluated by inverse gas chromatography. **Chemical Engineering Journal**, v. 213, p. 186–194, 2012.

RAKNGAM, I.; OSAKOO, N.; WITTAYAKUN, J.; CHANLEK, N.; PENGSAWANG, A.; SOSA, N.; BUTBUREE, T.; FAUNGNAWAKIJ, K.; KHEMTHONG, P. Properties of mesoporous Al-SBA-15 from one-pot hydrothermal synthesis with different aluminium precursors and catalytic performances in xylose conversion to furfural. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 317, n. November 2020, p. 110999, 2021.

RATHORE, V.; NEWALKAR, B. L.; BADONI, R. P. Processing of vegetable oil for biofuel production through conventional and non-conventional routes. **Energy for Sustainable Development**, v. 31, p. 24–49, 2016.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. ÓLEOS E GORDURAS: Aplicações e implicações. **Revista Analytica**, n.27, p.1-8, 2007.

SAHU, O. Characterization and utilization of heterogeneous catalysts from waste ricestraw for biodiesel conversion. **Fuel**, v.287, p.119543, 2021.

SAKTHIVEL, A.; MAHATO, N. R.; BASKARAN, T.; CHRISTOPHER, J. Molybdenum carbonyl grafted onto silicate intercalated cobalt-aluminum hydrotalcite: A new potential catalyst for the hydroformylation of octene. **Catalysis Communications**, v. 65, p. 55-61, 2015a.

SAKTHIVEL, R.; RAMESH, K.; PURNACHANDRAN, R.; SHAMEER, M. A review on the properties, performance and emission aspects of the third generation biodiesels.

Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 82, n. 5, p. 2970–2992, 2018b.

SCHWANKE, A. J.; PERGHER, S. B. . Peneiras moleculares mesoporosas MCM-41: uma perspectiva histórica, o papel de cada reagente na síntese e sua caracterização básica. **Perspectiva**, v. 36, n. 135, p. 113–125, 2012.

SCHWANKE, A.; SANTOS, A.; SANTOS, A. G.; BIESEKI, L.; SOUZA, L.; CAMPOS, P; PERGHER, S. **Materiais mesoporosos um caminho acessível**. p. 181, Natal: Edufrn, 2016.

SHU, Q.; ZHANG, Q.; XU, G.; WANG, J. Preparation of biodiesel using s-MWCNT catalysts and the coupling of reaction and separation. **Food and Bioproducts Processing**, v. 87, n. 3, p. 164–170, 2009.

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

SILVA, C. A. A.; SILVA, C. F.; MATOS, J. M. E. Síntese, caracterização e aplicação do trióxido de molibdênio na fotocatalise de efluente têxtil sintético. **Cerâmica**, v. 64, p. 454-465, 2018.

SILVA, P. C. M. **Modelagem e análise experimental da transesterificação do óleo de soja através de microondas**. p. 40, Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2016.

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, n. March, p. 60–71, 2019.

SINGH, S. P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 1, p. 200–216, 2010.

SOLTANI, S.; RASHID, U.; AL-RESAYES, S. I.; NEHDI, I. A. Recent progress in synthesis and surface functionalization of mesoporous acidic heterogeneous catalysts for esterification of free fatty acid feedstocks: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 141, p. 183–205, 2017.

SONI, K.; RANA, B. S.; SINHA, A. K.; BHAUMIK, A.; NANDI, M.; KUMAR, M.; DHAR, G. M. 3-D ordered mesoporous KIT-6 support for effective hydrodesulfurization catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, n. 1–2, p. 55–63, 2009.

SOUSA, A.; SOUSA, E. M. B. Influence of synthesis temperature on the structural characteristics of mesoporous silica. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, (32-35), p. 3451-3456, 2006.

SREE, R.; BABU, S.; PRASAD, P. S. S.; LINGAIAH, N. Transesterification of edible and non-edible oils over basic solid Mg/Zr catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 1, p. 152–157, 2009.

TED OYAMA, S. Crystal structure and chemical reactivity of transition metal carbides and nitrides. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 96, n. 2, p. 442–445, 1992.

TEIXEIRA, V.G, COUTINHO, F.M.B, GOMES, A.S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, vol. 24, no. 6, pag.808-818, 2001.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. C. Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 338-350, 2006.

UCHAGAWKAR, A.; RAMANATHAN, A.; HU, Y.; SUBRAMANIAM, B. Highly dispersed molybdenum containing mesoporous silicate (Mo-TUD-1) for olefin metathesis. **Catalysis Today**, v. 343, p. 215-225, 2020.

VERMA, P.; SHARMA, M. P. Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 1063–1071, 2016.

WAN GHAZALI, W. N. M. W.; MAMAT, R.; MASJUKI, H. H.; NAJAFI, G. Effects of biodiesel from different feedstocks on engine performance and emissions: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 585–602, 2015.

WANG, Y.; ZHANG, F.; WANG, Y.; REN, J.; LI, C.; LIU, X.; GUO, Y.; GUO, Y.; LU, G. Synthesis of length controllable mesoporous SBA-15 rods. **Materials Chemistry and Physics**, v. 115, n. 2–3, p. 649–655, 2009.

WAWRZYŃCZAK, A.; JARMOLIŃSKA, S.; NOWAK, I. Nanostructured KIT-6 materials functionalized with sulfonic groups for catalytic purposes. **Catalysis Today**, 2021.

WONG, Y. C.; TAN, Y. P.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; RAMLI, I. Effect of calcination temperatures of CaO/Nb₂O₅ Mixed Oxides Catalysts on Biodiesel Production. **Sains Malaysiana**, v. 43, n. 5, p. 783–790, 2014.

XIAO, J.; JING, Y.; YAO, Y.; WANG, X.; JIA, Y. Synthesis of amidoxime-decorated 3D cubic mesoporous silica via self-assembly co-condensation as a superior uranium(VI) adsorbent al. **Journal of Molecular Liquids**, v. 277, p. 843–855, 2019.

XIE, W.; ZHAO, L. Heterogeneous CaO-MoO₃-SBA-15 catalysts for biodiesel production from soybean oil. **Energy Conversion and Management**, v. 79, p. 34-32, 2014.

XU, L.; WANG, C.; GUAN, J. Preparation of acid-base bifunctional mesoporous KIT-6 (KIT: Korea Advanced Institute of Science and Technology) and its catalytic performance in Knoevenagel reaction. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 213, p.

250–255, 2014.

YOUNG, C. G. Molybdenum, in: *Comprehensive Coordination Chemistry II*. Elsevier, pp. 415-527, 2003.

YU, W.; ZHU, J.; QI, L.; SUN, C.; GAO, F.; DONG, L.; CHEN, Y. Surface structure and catalytic properties of MoO₃/CeO₂ and CuO/MoO₃/CeO₂. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 364, n. 2, p. 435–442, 2011.

ZHAO, Y.; CHEN, X.; ZHANG, G. Mesoscopic simulation on phase behavior of pluronic P104 aqueous solution at moderate concentrations. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 29, n. 9, p. 1331–1337, 2008.

ZHOU, X.; ZHAO, H.; LIU, S.; YE, D.; QU, R.; ZHENG, C.; GAO, X. Engineering nano-ordered of Ni nanoparticles on KIT-6 for enhanced catalytic hydrogenation of nitrobenzene. **Applied Surface Science**, v. 525, p. 146382, 2020.

ZIOLEK, M.; NOWAK, I.; LAVALLEY, J. C. Acidity study of Nb-containing MCM-41 mesoporous materials. Comparison with that of Al-MCM-41. **Catalysis Letters**, v. 45, n. 3, p. 259–265, 1997.

ZUO, D.; LANE, J.; CULY, D.; SCHULTZ, M.; PULLAR, A.; WAXMAN, M. Sulfonic acid functionalized mesoporous SBA-15 catalysts for biodiesel production. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 129, p. 342–350, 2013.