



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

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE MILHO UTILIZANDO
CATALISADOR DE CaO/HZSM-5/SBA-15**

Nayara Eneias Souza

Campina Grande - PB

2023

Nayara Eneias Souza

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE MILHO UTILIZANDO
CATALISADOR DE CaO/HZSM-5/SBA-15**

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

2023

S729p

Souza, Nayara Eneias.

Produção de biodiesel de óleo de milho utilizando catalisador de CaO/HZSM-5/SBA-15 / Nayara Eneias Souza. – Campina Grande, 2025. 90 f. : il. color.

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

“Orientação: Profa. Dra. Bianca Viana de Sousa Barbosa”.

Referências.

1. Desenvolvimento de Processos Químicos. 2. Biodiesel – Óleo de Milho. 3. Catálise Heterogênea. 4. Catalisadores Heterogêneos Sólidos. 5. CaO – Reuso. I. Barbosa, Bianca Viana de Sousa. II. Título.

CDU 66.021(043)

Nayara Encias Souza

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE MILHO UTILIZANDO
CATALISADOR DE CaO/HZSM-5/SBA-15**

Dissertação de Mestrado apresentada no dia 29 de junho de 2023 ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. A banca avaliadora foi constituída pelos professores:



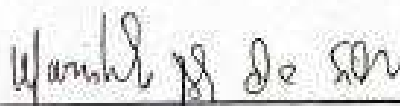
Prof.ª Dr.ª Bianca Vianna de Sousa Barbosa
Orientadora
(UFCG/CCT/UAEQ)



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



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



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

Campina Grande – PB

2023

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente a Deus, pela vida, graça imerecida, amor, força e sustento.

Sou grata aos meus pais Paulo Pereira e Maria da Penha por todo apoio, carinho e conselhos. Ao meu irmão Hesley, cunhada Janaina e meu sobrinho Heitor, vocês são a ponte mais curta para a tranquilidade. Ao meu esposo Fellipe Bruno por todo companheirismo, por estar comigo nos momentos de angústia, por me ouvir e aconselhar.

Meus amigos, colegas e companheiros do LACCBIO, Joyce Salviano, Emanuely Martins, Raquel Kethy, Helder Lucena, Bruno Taveira, Karina e Vanessa, sem vocês os dias não seriam tão mais leves.

A professora Bianca Viana de Sousa Barbosa.

A banca examinadora, Maristela Alves da Silva, José Jailson Nicácio Alves e André Miranda da Silva pelas contribuições, ajustes, colaborações e por aceitarem o convite em auxiliar na minha formação acadêmica e profissional.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), a Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado da Paraíba (FAPESQ) pelo fomento da pesquisa e 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).

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho.

SOUZA, Nayara Eneias. **Produção de biodiesel de óleo de milho utilizando catalisador de CaO/HZSM-5/SBA-15**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. Orientadora: Prof.^a Dr.^a Bianca Viana de Sousa Barbosa.

RESUMO

O aumento da demanda de energia desencadeou uma procura por fontes que pudessem servir de suporte para a modernidade. O biodiesel é uma alternativa para substituição dos derivados de petróleo por ser renovável, não tóxico e sustentável. Catalisadores heterogêneos sólidos têm sido usados para o processo de obtenção de biodiesel devido a fácil separação do produto final e a possibilidade de reutilização em múltiplos ciclos do processo. Nesse trabalho, foi verificada a eficiência do catalisador heterogêneo na reação de transesterificação do óleo de milho para obtenção de biodiesel. O CaO foi incorporado com diferentes teores (6, 9, 12, 15, 18, 21%) à peneira molecular HZSM-5/SBA-15 por meio de saturação de poros e ativados por calcinação. Nos difratogramas foram observadas as fases, micro e mesoporosa, coexistindo no mesmo material. Os aglomerados da fase ativa (CaO) nas superfícies da fase micro-mesoporosa reduziram os parâmetros texturais. Os EDX e os espectros de FTIR indicaram as vibrações associadas ao CaO. O desempenho catalítico foi avaliado na produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo de milho com metanol nas condições fixas de reação: razão molar metanol:óleo 12:1, tempo de reação 3 h e concentração de catalisador 6%. O rendimento máximo obtido foi de 90,5% utilizando o catalisador 15_CaO/HZSM-5/SBA-15. Após quatro ciclos de reuso, o catalisador apresentou redução do rendimento em biodiesel em 48%.

Palavras-chave: Catálise heterogênea, microporos-mesoporos, CaO, biodiesel, reuso.

SOUZA, Nayara Eneias. **Production of biodiesel from corn oil using CaO/HZSM-5/SBA-15**. Dissertation (Master's degree in Chemical Engineering). Federal University of Campina Grande – UFCG . Prof.^a Dr.^a Bianca Viana de Sousa Barbosa.

ABSTRACT

The increase in energy demand triggered a search for sources that could support modernity. Biodiesel is an alternative to replacing petroleum derivatives because it is renewable, non-toxic and sustainable. Solid heterogeneous catalysts have been used in the biodiesel production process due to the easy separation of the final product and the possibility of reuse in multiple process cycles. In this work, the efficiency of the heterogeneous catalyst in the transesterification reaction of corn oil to obtain biodiesel was verified. CaO was incorporated with different contents (6, 9, 12, 15, 18, 21wt.%) into the molecular sieve HZSM-5/SBA-15 through pore saturation and activated by calcination. In the diffractograms, the micro and mesoporous phases were observed coexisting in the same material. The active phase (CaO) clusters on the surfaces of the micro-mesoporous phase reduced the textural parameters. The EDX and FTIR spectra indicated vibrations associated with CaO. The catalytic performance was evaluated in the production of biodiesel from the transesterification of corn oil with methanol under fixed reaction conditions: methanol:oil molar ratio 12:1, reaction time 3 h and catalyst concentration 6 wt.%. The maximum yield obtained was 90.5 wt.% using the catalyst 15_CaO/HZSM-5/SBA-15. After four reuse cycles, the catalyst showed a 48 wt.% reduction in biodiesel yield.

Keywords: heterogeneous catalysis, micro-mesoporous, CaO, biodiesel, reuse.

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AGL	Ácidos Graxos Livres
BET	Brunauer, Emmett, Teller
DMA	Anton Paar Density Master
DRX	Difratometria de Raios X
DTG	Termograma Diferencial
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
EN/ISSO	Aprovado pela organização internacional para padronização
FAME	Éster Metílico de Ácido Graxo
FAPESQ	Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado da Paraíba
FID	Detector de ionização em chama
GL	Graus de Liberdade
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LACCBIO	Laboratório de Catálise, Caracterização e Biocombustíveis
M41S	Família dos Materiais Silicatos Mesoporosos
MFI	Mobile Five
MME	Ministério de Minas e Energia
NBR	Norma Técnica Brasileira
P123	Direcionador Orgânico Estrutural
TPAOH	Hidróxido de Tetrapropilâmonio
TEOS	Tetraetilortosilicato
TG	Termogravimetria
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de transesterificação por catalise homogênea.	20
Figura 2 - Reação de transesterificação por catálise heterogênea básica.	22
Figura 3 - Esquema de representação de poros em materiais.	23
Figura 4 - Representação da estrutura de tetraedros TO₄ na zeólita, com M⁺ cátion de compensação.	24
Figura 5 - Elementos constituintes da estrutura da ZSM-5.	25
Figura 6 - Representação esquemática da estrutura da zeólita ZSM-5 nas direções [100] e [010].	26
Figura 7 - Procedimento de troca iônica realizada na ZSM-5.	27
Figura 8 - Formação da peneira molecular SBA-15.	29
Figura 9 - Representação da formação da estrutura micro-mesoporosa.	30
Figura 10 - Representação da estrutura cúbica do óxido de cálcio: a) célula unitária, b) célula primitiva.	34
Figura 11 – Fluxograma geral.	38
Figura 12 - Fluxograma da síntese da zeólita Na-ZSM-5.	40
Figura 13 - Fluxograma da troca iônica.	41
Figura 14 - Fluxograma da síntese do catalisador micro-mesoporoso.	42
Figura 15 - Fluxograma do processo de impregnação por saturação de poros e ativação do CaO.	44
Figura 16 - Difrátogramas de raio X da zeólita Na-ZSM-5 e NH₄-ZSM-5.	55
Figura 17 - Termograma do catalisador micro-mesoporoso (NH₄ZSM-5/SBA-15).	56
Figura 18- (a) Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e (b) Distribuição de tamanho de poros da zeólita HZSM-5.	57
Figura 19 - Difrátogramas dos catalisadores HZSM-5/SBA-15 e CaO/HZSM-5/SBA-15.	59
Figura 20 – Termograma do catalisador 6_CaO_HZSM-5/SBA-15.	60
Figura 21 - (a) Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ e (b) Distribuição de tamanho de poros.	61
Figura 22 - Espectros de infravermelho dos catalisadores a) 6_CaO/HZSM-5/SBA-15 b) 9_CaO/HZSM-5/SBA-15, c) 12_CaO/HZSM-5/SBA-15, d) 15_CaO/HZSM-5/SBA-15, e) 18_CaO/HZSM-5/SBA-15, f) 21_CaO/HZSM-5/SBA-15.	65

Figura 23- Cromatogramas dos biodieseis produzidos a partir do óleo de milho.	
.....	69
Figura 24 - Cromatogramas dos biodieseis obtidos após o reuso.	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparativo do diesel comercial com o biodiesel.	17
Tabela 2 - Composição do Kernel do milho.....	19
Tabela 3 - Condições operacionais da reação de transesterificação metílica do óleo de milho.....	49
Tabela 4 - Número de cetano do éster metílico individual	54
Tabela 5 - Parâmetros cristalográficos da Na-ZSM-5 e da NH₄-ZSM-5.	56
Tabela 6 - Parâmetros texturais da estrutura HZSM-5.	58
Tabela 7 - Parâmetros texturais da estrutura micro-mesoporosa e dos catalisadores CaO/HZSM-5/SBA-15.	64
Tabela 8 - Composição química dos catalisadores CaO/HZSM-5/SBA-15.	66
Tabela 9 – Conversão, viscosidade, densidade e índice de acidez dos óleos obtidos.	67
Tabela 10 - Composição química de ácidos graxos do biodiesel de milho.	70
Tabela 11 - Estimativa das propriedades físico-químicas do biodiesel de milho a partir dos modelos obtidos por equações de regressão lineares múltiplas disponíveis na literatura.....	71
Tabela 12 – Rendimento em ésteres metílicos, viscosidade, densidade e índice de acidez dos biodieseis obtidos após o reuso do 15_CaO/HZSM-5/SBA-15.	73
Tabela 13 - Composição química do biodiesel.....	74
Tabela 14 - Estimativa das propriedades físico-químicas do biodiesel utilizando o catalisador regenerado.	75

SUMÁRIO

RESUMO	6
ABSTRACT	7
LISTA DE SIGLAS	8
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	11
1 INTRODUÇÃO.....	12
2 OBJETIVOS.....	15
2.1 Objetivo geral	15
2.2 Objetivos específicos	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 Biodiesel	16
3.1.1 Óleo de milho	18
3.1.2 Reação de transesterificação	19
3.1.3 Catálise	21
3.1.4 Catálise heterogênea	22
3.2 Materiais porosos	23
3.2. Zeólita ZSM-5	24
3.2.2 Peneira molecular SBA-15	27
3.2.3 Materiais micro-mesoporosos	29
3.3 Incorporação de metais em estruturas porosas.....	32
3.3.1 Óxido de cálcio	33
3.4 Desativação e regeneração de catalisadores	34
3.5 Estado da arte.....	35
4 METODOLOGIA	38
4.1 Síntese da Na-ZSM-5	39

4.2 Troca iônica amoniacal ($\text{Na}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$).....	40
4.3 Síntese do catalisador micro-mesoporoso.....	41
4.3.1 Síntese $\text{NH}_4\text{-ZSM-5/SBA-15}$	41
4.3.2 Ativação do catalisador HZSM-5/SBA-15	43
4.4 Incorporação do óxido de cálcio	43
4.4.1 Ativação térmica por calcinação	44
4.5 Caracterizações dos catalisadores	44
4.5.1 Difração de Raios X (DRX)	44
4.5.2 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)	46
4.5.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX).....	47
4.5.5 Infravermelho transformados por Fourier (FTIR)	49
4.6 Reação de Transesterificação.....	49
4.7 Reuso do catalisador	50
4.8 Caracterização dos óleos transesterificados	50
4.8.1 Cromatografia Gasosa	50
4.8.2 Densidade e viscosidade	51
4.8.3 Índice de Acidez	52
4.8.4 Determinação da composição química do biodiesel	53
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
5.1 Caracterizações dos catalisadores Na-ZSM-5 e $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$	55
5.2 Caracterizações dos catalisadores CaO/HZSM-5/SBA-15	58
5.3 Avaliação catalítica	67
5.3.1 Rendimento em ésteres metílicos	67
5.3.2 Densidade, Viscosidade e Índice de acidez	68
5.4 Reuso do catalisador	72
6 CONCLUSÃO	76
REFERÊNCIAS.....	77

1 INTRODUÇÃO

A matriz energética mundial é composta em sua grande maioria por fontes energéticas provenientes de origem fóssil e mineral como, petróleo, gás natural e carvão mineral. Os combustíveis provenientes dessas fontes apresentam alto poder calorífico e excelente resposta energética, sendo suporte para a demanda mundial. Com o alto consumo e a não renovabilidade desses recursos, existe a possibilidade da finalização das jazidas exploradas e escassez dessas fontes (Li *et al.*, 2022). Existindo então, uma constante preocupação no incremento e desenvolvimento de recursos energéticos renováveis que sejam menos poluentes e que apresentem características semelhantes às de origem fóssil (Quessada *et al.*, 2010).

As pesquisas voltadas para o desenvolvimento de combustíveis menos poluentes são direcionadas para o bioetanol, o biodiesel e biohidrogênio, que se apresentam como boas respostas energéticas. O bioetanol é proveniente da atividade fermentativa e destilação de matérias-primas ricas em açúcares e amido, onde ocorre a transformação da glicose em etanol (Thielmann; Cavalcante; Young, 2022). O biohidrogênio pode ser obtido através da rota termoquímica, eletroquímica ou biológica. O biodiesel é obtido empregando-se um óleo vegetal ou gordura animal como fontes de matéria-prima, como também utilizando um menor volume de óleos residuais de frituras (Davies, Deutz, Zein, 2020; Tajima *et al.*, 2022)

A transesterificação metílica dos triglicerídeos presentes nos óleos vegetais ou gorduras animais na presença de um catalisador homogêneo ou heterogêneo resulta na produção de uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME), conhecida como biodiesel, e obtém como subproduto, glicerol (Peng; Lan; Dai, 2006).

O óleo vegetal extraído do grão de milho possui alta estabilidade oxidativa e é rico em triglicerídeos, o que o torna valioso tanto para a indústria alimentícia quanto para a produção de biodiesel. Além disso, é uma fonte rica de ácidos graxos essenciais e antioxidantes naturais, que contribuem para a sua qualidade e durabilidade. O milho é amplamente cultivado em todo o Brasil, pois apresenta excelente adaptação ao clima tropical úmido, bem como às variações de relevo e aos diferentes tipos de solo. As distintas estações de crescimento da planta permitem que o cultivo do milho seja realizado em diversas épocas do ano, o que contribui para a segurança alimentar e para a economia agrícola nacional (Dantas, 2006); (Kayed; Aziz; Gad, 2024); (Alves et al, 2025); (Randell et al, 2025); (Uyumaz et al 2024); (Uyumaz e al, 2025).

Industrialmente, catalisadores homogêneos como NaOH e KOH (Reyero *et al.*, 2015) são comumente usados para a produção de biodiesel. A transesterificação catalítica homogênea é afetada pelos ácidos graxos livres e a umidade, produz sabão, enfrenta desafios no processo

de purificação e separação (catalisador – produtos), requer uma grande quantidade de água, e com isso aumenta os custos do tratamento de águas residuais (Raheem *et al.*, 2020); sofrem com a não reciclabilidade e causa danos potenciais ao reator por serem corrosivos (Zhang *et al.*, 2016; Sivanesh *et al.*, 2022). A transesterificação catalítica heterogênea é uma alternativa ecologicamente correta (Khan, Singh, 2024), tem benefícios como, fácil separação, simplicidade de regeneração e reuso do catalisador, consumo de energia reduzido e uso mínimo de água, e com isso redução dos custos operacionais (Ruatpuia *et al.*, 2024). No entanto, requerem condições experimentais mais severas para atingir a conversão de óleo vegetal semelhante à do processo homogêneo.

Materiais ricos em cálcio podem ser usados para produzir catalisadores heterogêneos. O óxido de cálcio (CaO) é facilmente encontrado e por isso tem sido bastante empregado como catalisador devido ao seu baixo custo e toxicidade, baixa solubilidade em metanol, alta atividade catalítica, facilidade de separação após reações e eficácia na produção de biodiesel (Proença *et al.*, 2021). O CaO pode sofrer lixiviação parcial, especialmente em condições de alta polaridade do álcool, contaminando o biodiesel e reduzindo a pureza do produto. O CaO é altamente reativo com água e dióxido de carbono presentes no ambiente, o que pode levar à formação de Ca(OH)_2 superficial ou CaCO_3 que é insolúvel. Kouzu *et al.* (2008) mostrou que além disso, o metóxido de Ca ($\text{Ca(OCH}_3)_2$) pode ser formado pela reação de CaO e Ca(OH)_2 com o metanol. Granados *et al.*, (2009) investigaram a solubilidade do CaO em metanol e em misturas de metanol-glicerol e metanol-glicerol-biodiesel. A quantidade de sólido que é solubilizada em metanol é muito pequena. À medida que a reação progride e o glicerol é liberado, o digliceróxido de Ca é formado a partir do metóxido de Ca. Nesse estudo, os autores mostraram que espécies lixiviadas podem mostrar atividade catalítica homogênea e o grau de lixiviação afeta diretamente o número que o catalisador pode ser reutilizado ao operar em modo de batelada ou o tempo de operação ao trabalhar em um processo contínuo.

O CaO suportado em materiais sólidos inertes com alta área superficial pode reduzir sua exposição direta aos reagentes, aumenta sua resistência à lixiviação e a estabilidade da fase ativa (Witoon *et al.*, 2014). Martín-Alonso *et al.* (2007) descobriram que o potássio suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi lixiviado para o meio reacional diminuindo fortemente a atividade catalítica do catalisador heterogêneo quando foi reutilizado quatro vezes, restando apenas uma atividade residual do catalisador sólido. Uma alternativa para estabilizar esses óxidos básicos contra sua lixiviação é o uso de suportes que facilitem sua dispersão e onde a interação suporte-fase ativa pudesse impedir a lixiviação.

Neste trabalho, novos catalisadores heterogêneos básicos foram obtidos com diferentes teores de CaO suportados na peneira molecular micro-mesoporosa (HZSM-5/SBA-15). Esse tipo de peneira molecular integra a alta área superficial e a acessibilidade dos mesoporos da SBA-15 com a estrutura cristalina da ZSM-5. Os catalisadores unem propriedades como estabilidade térmica, seletividade, resistência a desativação do catalisador por envenenamento, que aumenta o tempo de vida útil do catalisador (Xue et al., 2019; Silva, 2019). A estrutura HZSM-5/SBA-15 foi sintetizada utilizando o método de core-shell a partir da zeólita ZSM-5. O CaO foi incorporado à essa estrutura por umidade incipiente. Os catalisadores sintetizados (CaO/HZSM-5/SBA-15) foram ativados por calcinação à 550 °C, caracterizados e avaliados na produção de biodiesel de milho. A dispersão dos sítios ativos e a forte interação entre CaO e HZSM-5/SBA-15 são responsáveis pelo excelente desempenho do catalisador 15_CaO/HZSM-5/SBA-15 (90,5%). O catalisador com melhor desempenho foi reutilizado por quatro ciclos e teve seu rendimento reduzido em 48%.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o desempenho e a estabilidade do catalisador heterogêneo básico (CaO/HZSM-5/SBA-15) na reação de transesterificação para produção de biodiesel de milho.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar as propriedades térmicas, texturais, cristalinas e químicas dos catalisadores HZSM-5, SBA-15 e HZSM-5/SBA-15 e do catalisador CaO/HZSM-5/SBA-15;
- Avaliar o rendimento de ésteres metílicos por cromatografia gasosa, índice de acidez, viscosidade e densidade;
- Verificar a estabilidade do catalisador através do reuso na reação de transesterificação;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biodiesel

De acordo com a resolução da (*American Society for Testing and Materials*)- ASTM (D6751) o biodiesel é definido como ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa derivados de óleos vegetais e gorduras animais. Obtido a partir da reação de transesterificação de um óleo juntamente com um álcool primário, sob a influência de um catalisador.

As pesquisas voltadas para produção de biodiesel foram intensificadas graças ao aumento nos preços do barril e da redução das jazidas produtoras de petróleo no ano de 1973, essa crise apenas acelerou as iniciativas em estudos, pois existem relatos de produção de biodiesel desde 1895 por Rudolf Diesel, com seu motor movido a óleo de amendoim, comprovando a eficiência do combustível (Ambat; Srivastava; Sillanpää, 2018; Froehner; Leithold; Lima Júnior, 2007)

A produção de biocombustíveis surge como uma alternativa para a crise do petróleo, mas também como fonte energética biodegradável, não poluente, atóxico, que pode reduzir à produção de gases danosos a camada de ozônio, inibe a produção de materiais particulados e compostos sulfatados Sharma; Singh; Upadhyay, 2008).

Além dos benefícios ao meio ambiente, o biodiesel apresenta propriedades químicas e físicas semelhantes com o diesel de petróleo (Comercial), como observado na Tabela 1, podendo facilmente substituir de forma eficiente no processo de combustão em motores. O biodiesel é totalmente miscível e apresenta capacidade calorífica, lubricidade e alto ponto de fulgor, bem semelhantes ao diesel de origem fóssil (Alcántara-Carmona; López-Giménez; Dorado, 2022)

Tabela 1 - Comparativo do diesel comercial com o biodiesel.

Propriedades físico-químicas	Diesel comercial	Biodiesel
Densidade (20 °C) / (g/cm³)	0,83	0,8779
Viscosidade cinemática (40 °C) (nm²/s)	2,7	4,38
Ponto de condensação (°C)	0	-1
Temperatura de destilação (90 °C)	352	344
Número de cetano	61	46
Valor calórico (MJ/L)	38,6	32
Ponto de fulgor (copo fechado)	60	132
Teor de oxigênio (%)	0	10
Teor de enxofre (%)	0,2	<0,001
Efeito de queima (diesel = 1,0%) (%)	100	104
Classificação de risco para quantidade de água	2	1
Bioressolução após três semanas (%)	70	98
Queima de 1 kg o consumo mínimo de ar de combustível (kg)	14,5	12,5
Ponto de filtração a frio (CFPP) - produtos de verão (°C)	0	-10
Ponto de filtração a frio (CFPP) - produtos de inverno (°C)	-20	-20

Fonte: Tan *et al.*, (2021).

De acordo com a matéria-prima, a produção dos biocombustíveis estes podem ser divididos em: primeira geração, são obtidos por fontes alimentícias, como por exemplo, soja, milho, cana-de-açúcar; segunda geração, são obtidos por fontes não utilizadas para consumo humano como por exemplo madeira, casca, óleo de frituras, terceira geração são recursos provenientes de fontes principalmente aquáticas como no caso de algas e microalgas e quarta geração são obtidos por algas geneticamente modificadas) (Silva; Silva, 2019; Mofijur *et al.*, 2021).

As matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel são provenientes de sementes de oleaginosas, gorduras animais, óleo residual de fritura, algas e microalgas. Dentre as sementes de oleaginosas destacam-se, soja, algodão, milho, mamona, colza, canola, amendoim, pião-manso (Ahn; Kim, 2021). O emprego da semente para produção do óleo está relacionado com a posição geográfica e disponibilidade de cultivo. No Brasil devido à grande extensão territorial e características climáticas tropicais, existe uma grande variedade de óleos. A soja é o grão mais empregado na produção de biodiesel, gerando restrição da matéria-prima e que pode ocasionar competitividade desse grão com a obtenção de insumos para consumo

humano, faz-se necessário então, aumentar a diversificação da capacidade de produção de biodiesel, empregando outros tipos de oleaginosas (Pinho; Teixeira, 2016).

A indústria de biocombustíveis no Brasil representa uma nova etapa na agroindústria, possui destino diferenciado aos insumos obtidos na agricultura, diversificando a atividade econômica do mercado e potencializando os ganhos. De acordo com os dados do Ministério de Minas e Energia (MME) o Brasil é o país que apresenta maior utilização de bioenergia líquida (etanol e biodiesel) no setor de transportes (Brasil, 2020). Porém existe um déficit de produção de biocombustíveis, pois o seguimento ainda não é autossuficiente e necessita de maiores investimentos na cadeia produtiva, para torná-la mais organizada e com maior rentabilidade, além de maior diversificação das matérias-primas.

A proporção da mistura binária de biodiesel ao diesel fóssil foi estabelecida no Brasil pela Lei N° 11.097 de 13 de janeiro de 2005, onde fica determinado um acréscimo em porcentagem inicial de 2% (B2) e com o decorrer dos anos o valor deveria ser aumentado (BRASIL, 2005). De acordo com o despacho da presidência da república em dezembro de 2021, na resolução de n° 25 do Conselho Nacional de Política Energética – CNPE, o valor obrigatório de biodiesel acrescido no diesel para o ano de 2022 passa a ser de 10% (B10) (Brasil, 2022).

3.1.1 Óleo de milho

A matéria-prima empregada na reação de obtenção de biodiesel visa apresentar maior taxa de conversão dos triglicerídeos em ésteres de ácidos graxos. Nesse sentido, a procura por novas fontes de óleos que possibilitem melhor rendimento, facilidade de obtenção, disponibilidade e menor custo estão ganhando cada vez mais destaque. O óleo de milho é uma fonte que apresenta significativo destaque no Brasil devido ao seu cultivo no território nacional (Freitas *et al.*, 2022).

O milho (*Zea mays L.*) é uma planta onde pode ser obtido o grão de milho que é um cereal com alto valor energético, bastante empregado na alimentação humana e de animais, rico em amido, vitaminas, gorduras, açúcares e rico em vitamina E. Apresenta boa adaptação ao clima tropical por isso é cultivado em larga escala no território nacional e também em outras partes do mundo (Carvalho, 2017). Através do processamento do grão são obtidos diversos tipos de alimentos que servem de base da pirâmide alimentar.

As sementes dessa oleaginosa são prensadas e posteriormente é realizada a extração por solventes para obtenção do óleo que apresenta em sua composição frações de ácidos graxos. O grão de milho é dividido em partes que apresentam maior ou menor concentração de óleos,

celulose e amido (Gulati *et al.*, 1996) A Tabela 2 apresenta as principais partes do grão ou kernel do milho.

Tabela 2 - Composição do Kernel do milho.

Estrutura do Grão	Quantidade (%)	Composição
Raiz	1-2	Celulose
Pericarpo	5,5-6,0	Celulose
Germe	10-14	Óleos, proteínas e carboidratos
Endosperma	82	Amidos, proteínas e gorduras

Fonte: Veljković *et al.*, (2018)

A concentração de ácidos graxos no Kernel do milho pode variar de acordo com as características no ambiente, como: a incidência de calor e a quantidade de umidade na colheita. A principal utilização do grão de milho é na produção de amido presente no endosperma. A parte do germe do grão é considerada como subproduto e apresenta a maior quantidade de óleo do grão, contendo frações de linoléico (34-62%); oléico (24-42%); palmítico (9-14%); esteárico (0,5-4,0%) e linolênico (<2,0%) e outros em menores quantidades. A presença das insaturações conferem ao óleo maior característica de reatividade e maior suscetibilidade a termo - oxidação. O óleo de milho tem maior estabilidade, pois a distribuição dos ácidos graxos na cadeia dos triglicerídeos é menos uniforme (Dantas, 2006).

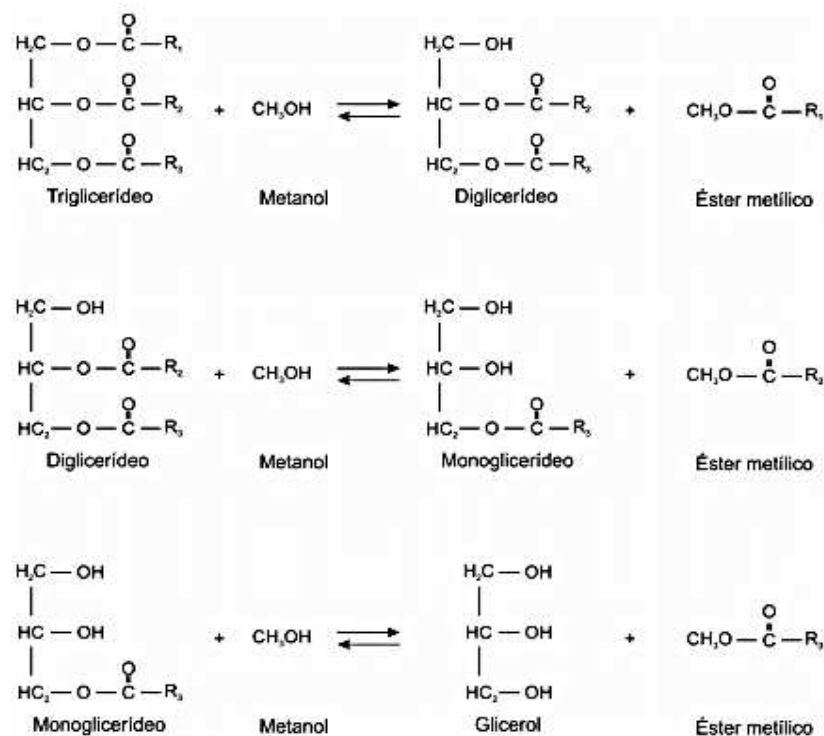
A produção e o consumo de milho têm aumentado gradativamente, isso devido ao desenvolvimento de sementes melhoradas, novas técnicas de plantio, colheita e aprimoramento das técnicas agrícolas. A safra do milho em 2022, já soma 112 milhões de toneladas nas duas safras, com crescimento de 27,6% se comparado com 2021. O cultivo de milho é a segunda maior produção de grão brasileira, perdendo apenas para a soja (Cabral; Gomes, 2022).

3.1.2 Reação de transesterificação

O óleo vegetal puro apresenta um valor alto de viscosidade, além da formação de depósitos de carbono e geração de coque quando aplicado como combustível, o que inviabiliza seu emprego direto em processo de combustão interna dos motores de ignição por compressão. A reação de transesterificação apresenta uma alternativa para obtenção de óleo renovável com o intuito de empregá-lo como combustível (Demirbas, 2005). As rotas de obtenção do biodiesel consistem na decomposição das cadeias maiores dos triglicerídeos em menores partes, os intermediários diglicerídeos e monoglicerídeos com a finalidade de obtenção dos ésteres de

ácidos graxos e como subproduto o glicerol. A reação se processa em três etapas reversíveis consecutivas, como observado na Figura 1 (Karpagam; Jawaharraj; Gnanam, 2021).

Figura 1 - Reação de transesterificação por catalise homogênea.



Fonte: Issariyakul, Dalai, (2014).

A atividade reacional se processa através da troca do grupo (COOR^1) do ácido graxo pela hidroxila do álcool (OH^-), fazendo-se necessário uma proporção maior de álcool se comparado com o óleo uma vez que a molécula de triglicerídeo apresenta três grupos ligantes, a maior quantidade de álcool é requerida e está associada também a maior formação de produtos, pois o deslocamento do equilíbrio tende para direita (Geris *et al.*, 2007).

Na reação emprega-se o álcool de cadeia menor, como: metanol, etanol, propanol e butanol. O tamanho da cadeia carbônica influencia na polaridade e reatividade (Okolie *et al.*, 2022). A reação metílica é mais empregada por razões econômicas, apresentam maior rendimento, menor tempo e se processa de forma mais simples (Garcia, 2006). A rota com etanol (etílica) é mais viável para a indústria brasileira, uma vez que o Brasil detém a tecnologia para produção desse álcool sendo autossuficiente nesse segmento energético, além de contar com matéria-prima renovável disponível em praticamente todo o território nacional, o etanol apresenta menor toxicidade se comparado com o metanol.

3.1.3 Catálise

As reações necessitam de fatores para serem processadas que influenciam na velocidade de reação. Não sendo suficiente apenas a mistura dos reagentes é importante para a velocidade da reação os estados físicos dos reagentes, a concentração, a temperatura e o uso de um catalisador (Brown, 2005).

Nas reações químicas, os catalisadores interferem na cinética da reação atuando diretamente na energia de ativação, provocam maiores interações efetivas, reduzem o tempo reacional e potencializam as atividades industriais (Araújo, 2015). Apenas uma pequena quantidade de catalisador é necessária para que a reação ocorra, proporcionando ganho econômico (Dias; Ferreira; Cunha, 2012).

O catalisador empregado em uma reação química não altera a entalpia nem entropia do sistema, o desenvolvimento de uma reação é determinado pelas condições de pressão e temperatura, a energia Livre de Gibbs (ΔG) não depende das etapas intermediárias e sim dos estados iniciais e finais do sistema. Termodinamicamente, a função de Gibbs mede a espontaneidade de um processo (Cardoso, 1987). A equação 1 apresenta a energia Livre de Gibbs

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S \quad (1)$$

Em que,

ΔG = Variação de Energia Livre de Gibbs

ΔH = Variação de Entalpia

T = Temperatura

ΔS = Variação de Entropia

Os catalisadores utilizados na reação são divididos em enzimáticos, ácidos e básicos, podendo apresentar caráter homogêneo ou heterogêneo (Ma *et al.*, 2021). Para catálise homogênea os reagentes estão na mesma fase do catalisador. Na catalise heterogênea tem-se a diferença de fases entre os reagentes, onde emprega-se catalisadores (adsorventes) sólidos e reagentes (adsorvatos) fluidos (Nain *et al.*, 2020).

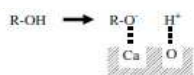
3.1.4 Catálise heterogênea

Um catalisador apresenta um papel importante na reação de obtenção de biodiesel. A procura por maior desempenho, maior rendimento e menores custos nos processos de atividades catalíticas industriais, faz com que haja uma incessante pesquisa por desenvolvimento de novos catalisadores que auxiliem na reação de transesterificação (Alagumalai *et al.*, 2021). O foco desse trabalho é a pesquisa em catálise de biodiesel empregando catalisadores heterogêneos.

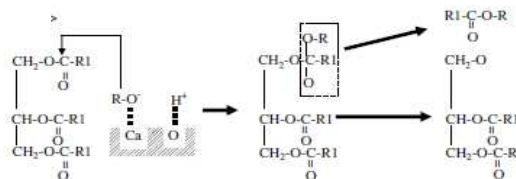
A reação com catalisadores heterogêneos ou catálise de contato se processa na superfície da fase sólida. O contato efetivo entre os reagentes ocasiona reações consecutivas de adsorção-dessorção pela quebra e formação das ligações químicas (Cardoso, 1987). Os catalisadores heterogêneos são amplamente empregados em catálise industrial devido a facilidade de recuperação, maior facilidade de purificação, regeneração e reuso, apresentam seletividade e alta superficial (Bojaraj *et al.*, 2021). A Figura 2 apresenta o processo da reação de transesterificação por catálise heterogênea básica.

Figura 2 - Reação de transesterificação por catálise heterogênea básica.

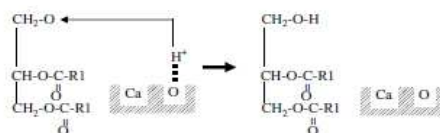
Etapa 1:



Etapa 2:



Etapa 3:



Fonte: Kouzu *et al.*, (2008).

A reação catalítica heterogênea básica é desenvolvida com reações mais rápidas, menos corrosiva, o gasto de energia é menor, com presença de sítios básicos e outras vantagens (Okechukwu *et al.*, 2022). São empregados diversos catalisadores nas reações de transesterificação, dentre os mais utilizados tem-se os óxidos de metais alcalinos terrosos, óxidos de metais mistos e metais suportados (Shan *et al.*, 2018). O cálcio tem se destacado devido sua facilidade de recuperação, alta basicidade na forma de CaO, baixo custo, bom

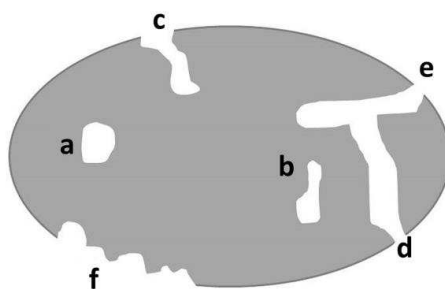
rendimento e fácil reaproveitamento (Faria *et al.*, 2020). Uma restrição da catálise básica é a sensibilidade do catalisador a quantidade de ácidos graxos livres (AGL) presentes no óleo, pois o catalisador de caráter alcalino apresenta melhor eficiência na produção de biodiesel em óleos com menor percentual de ácidos graxos. Além de apresentar maior sensibilidade a umidade presente nos reagentes, podendo ocorrer o processo de saponificação de ésteres pela interferência do catalisador alcalino (Zhang *et al.*, 2003).

A catálise heterogênea ácida se processa com sólidos que apresentam melhor resistência a ácidos graxos livres com quantidade de sítios ativos ácidos, maior área superficial, resistência mecânica, estabilidade térmica e hidrotérmica. Os catalisadores ácidos sólidos não se solubilizam nas fases líquidas da reação. Desse modo, se faz necessário o emprego de temperaturas de reação mais altas com a finalidade de obter melhor rendimento. A catálise ácida heterogênea viabiliza ainda reações de transesterificação e esterificação simultâneas (Sharma; Singh; Korstad, 2010; Tan *et al.*, 2021).

3.2 Materiais porosos

Materiais porosos são estruturas que permitem a passagem de fluidos pelo interior de seus poros, canais, cavidades e interstícios dependendo do tamanho das partículas, formato e a rugosidade da superfície (França, 2000). A seleção das moléculas que acessam o interior dos poros é descrita como peneiramento molecular. Os poros podem ser abertos ou fechados de acordo com a disponibilidade de entrada de fluidos externos como vemos na Figura 3. Os poros fechados (a); não tem acesso ao meio externo (b); poros abertos têm formato de gargalo (c); poros interconectados (d), (e); rugosidade que também são consideradas como porosidade no material (f)

Figura 3 - Esquema de representação de poros em materiais.



Fonte: Santos *et al.*, (2016).

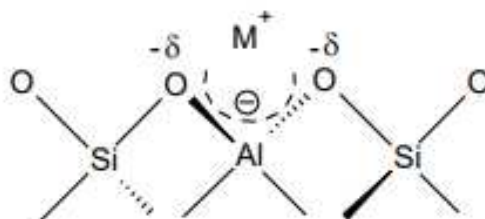
A presença de microporos e mesoporos nos materiais possibilita sua aplicação na indústria em várias finalidades como: separação de materiais, catálise, tratamento de efluentes e água, membranas, em pigmentação, agroindústrias e principalmente em petroquímicas (Espindola, 2014). A estrutura de poros, área superficial e o diâmetro são fatores indispensáveis para as seleções desses materiais para utilização nas atividades industriais.

Os compostos microporosos (tamanho de poro $< 20 \text{ \AA}$), como as zeólitas ganham significativo destaque nas atividades industriais de catálise, pois, suas propriedades de seletividade possibilitam reações mais específicas, além de apresentarem sítios ácidos ajustáveis (Cui *et al.*, 2022). As estruturas mesoporosas (tamanho de poros 20 à 500 $\text{\AA}$), representam uma nova classe de materiais inorgânicos, com diâmetro de poros maiores e com considerável estabilidade térmica e estrutural, são empregas em muitos campos como adsorção, catálise e separação (Dan *et al.*, 2020).

3.2.1 Zeólita ZSM-5

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados de estruturas abertas constituídas por tetraedros do tipo TO_4 , onde T são átomos de silício e alumínio quimicamente ligados pelo compartilhamento de átomos de oxigênio em vértices compartilhados, formando uma rede cristalina inorgânica microporosa bem compacta (Luna; Schuchardt, 2001; López; Rivera, 2018). A substituição dos átomos de silício também pode ser realizada pelo acréscimo de outros elementos na cadeia, como P, Ge, B, Fe e outros. As estruturas de SiO_4 e AlO_4^- conferem a zeólita a presença de canais e cavidades que proporcionam alta área superficial interna que são ocupados por moléculas de água e cátions (Santana, 2015). A presença do alumínio (Al^{+3}) na estrutura gera na cadeia de átomos uma descompensação negativa de carga, que são neutralizadas por átomos normalmente de metais alcalinos e alcalinos terrosos. A Figura 4 apresenta cátions de compensação representados por M^+ .

Figura 4 - Representação da estrutura de tetraedros TO_4 na zeólita, com M^+ cátion de compensação.

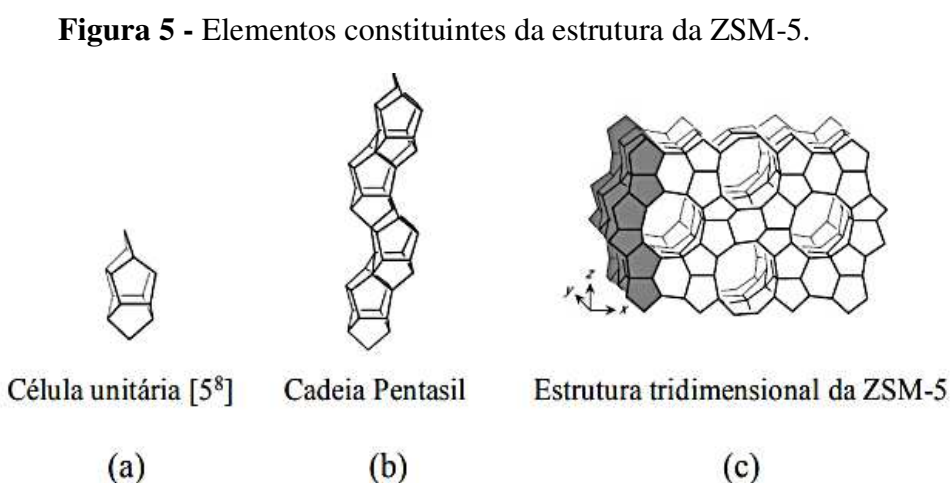


Fonte: Salbego, (2014).

As razões de Sílica/Alumina (SAR- *Sílica/Alumina Ratio*) presentes nas estruturas das zeólitas são fatores importantes nas propriedades do material. Com valores baixos de Si/Al nas estruturas essas são melhores em troca iônica e apresentam maior concentração de sítios de brønsted (Roldão *et al*, 2017). Para razões intermediárias são observadas maior estabilidade térmica e ácida e em razões mais altas de Si/Al existem uma melhor acidez para ser empregada em catálise (Neves, 2017).

As principais vantagens e propriedades das zeólitas são seletividade, acidez, alto grau de hidratação, excelente atividade catalítica, baixa densidade, volume de espaços vazios quando desidratada, estabilidade da estrutura cristalina, capacidade de troca catiônica e canais de dimensões uniformes (Aguilar; Novaes; Guarino, 2002). Dentre os materiais zeolíticos sintéticos e naturais disponíveis no mercado a ZSM-5 apresenta-se como uma das principais propostas para o seguimento de catálise.

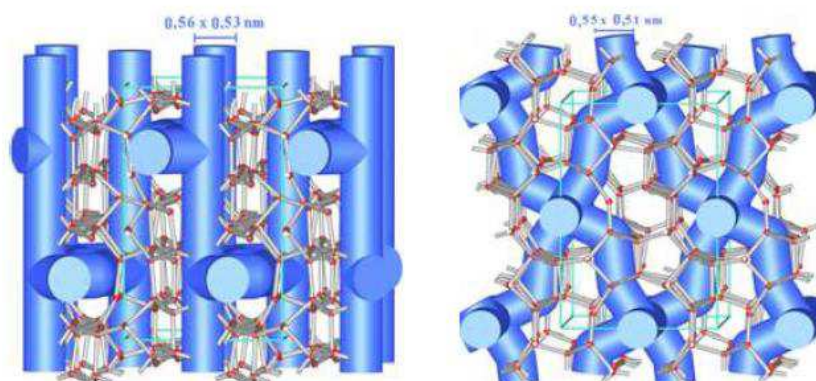
A peneira molecular microporosa de poros médios ZSM-5 (*Zeolite Socony Mobil-Five*) é um aluminossilicato com alta uniformidade de poros, que possui a designação do grupo MFI (Mobil Five) e apresentam unidades formadas por oito anéis com cinco membros (a), que se conectam para formar a cadeia pentasil (b), que são ligadas por oxigênio para formar a estrutura tridimensional da zeólita (c). Como observado na Figura 5 (Giannetto, 1999).



Fonte: Salbego, (2014).

A estrutura da ZSM-5 apresenta canais de interseção tridimensional (eixos x, y, z) retilíneos na direção [100] de dimensões $5,3 \times 5,6 \text{ \AA}$ e sinusoidais na direção [010] com dimensões $5,1 \times 5,6 \text{ \AA}$, contendo anéis de 10 membros (10MR) em cada sentido, como verificado na Figura 6 (Lok; Doorn; Almansa, 2019). O sistema de canais da ZSM-5 é responsável pelo volume de poros do material.

Figura 6 - Representação esquemática da estrutura da zeólita ZSM-5 nas direções [100] e [010].

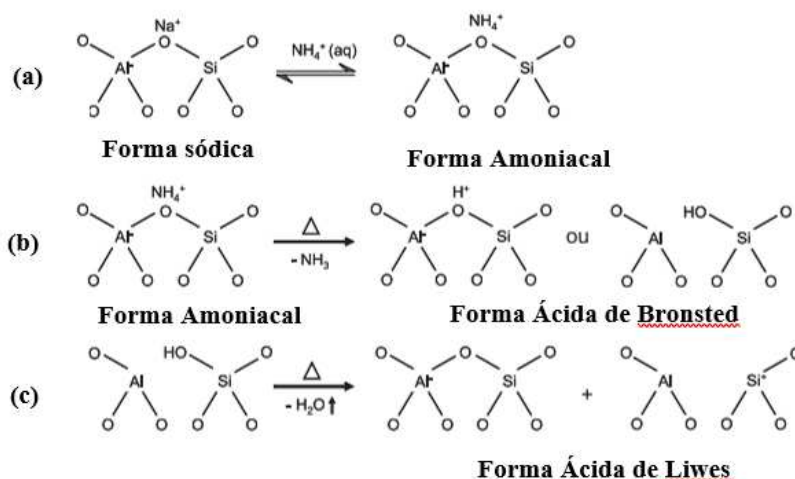


Fonte: Zoubida, Hichem (2018).

As células unitárias ortorrômbicas da ZSM-5 apresentam 96 tetraedros (TO_4), com a fórmula química empírica quando hidratada: $\text{MnAl}_n\text{Si}_{(96-n)}\text{O}_{192} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, onde M é o cátion de valência n (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , cátions orgânicos diversos), cada célula unitária contém os seguintes parâmetros de rede, dependendo da razão de Sílica/Alumina e da calcinação: $a = 20,10 - 20,07 \text{ \AA}$; $b = 19,90 - 19,86 \text{ \AA}$; $c = 13,40 - 13,36 \text{ \AA}$ (Mignoni; Detoni; Pergher, 2007), (Sousa *et al*, 2010).

A descompensação de cargas na estrutura da zeólita proveniente da substituição isomórfica dos átomos de silício por átomos de alumínio é balanceada pela presença de cátions de metais alcalinos ou alcalinos terrosos. Na estrutura da ZSM-5 esses cátions são comumente os de Na^+ . As espécies catiônicas podem ser facilmente trocadas por prótons provenientes de soluções, induzidas de forma direta ou indireta. A troca direta utiliza-se uma solução ácida, que pode danificar a estrutura de maneira mais intensa. Para troca de forma indireta emprega-se soluções contendo o sal de cátions que se deseja trocar (Frantz, 2015), (Luna; Schuchardt, 2001).

A troca iônica indireta na ZSM-5 é realizada por soluções contendo os íons amônio (NH_4^+), que substituem os cátions Na^+ da estrutura gerando a forma amoniacal. Após o processo de aquecimento libera-se o NH_3 e a fixação do próton no interior da ligação Si-Al conformando os sítios ácidos de Brønsted. Em calcinações com temperaturas acima de $500 \text{ }^\circ\text{C}$, elimina-se a água e obtém a forma protônica HZSM-5 com acidez característica de Lewis (Grecco; Rangel; Urquieta-González, 2013). A Figura 7 apresenta o processo de troca iônica realizada na zeólita.

Figura 7 - Procedimento de troca iônica realizada na ZSM-5.

Fonte: Adaptada Moreno e Rajagopal, (2009).

A microfase da ZSM-5 é sintetizada através de géis de aquosos, empregando -se fontes de silício (tetraetil-ortosilicato, sílica coloidal e silicato de sódio), e de Alumínio (nitrato de alumínio, sulfato de alumínio, alcóxido de alumínio, preferencialmente o isopropóxido, aluminato de sódio), direcionadores de estruturas ou templates (aminas como hidróxidos de tetrapropilamônio-TPAOH), que atuam como moldes para conformação das unidades pentasil e ainda regulam o pH alcalino da síntese e são utilizados agentes mineralizantes (a água e os cátions alcalinos são os mais clássicos) que auxiliam na dissolução da fonte de sílica. O processo de cristalização é realizado com temperaturas que estão na faixa de 100 - 200 °C, sob pressão autóloga por períodos de tempo que podem variar de horas até semanas (Garcia, 2008).

As principais propriedades da zeólita ZSM-5 estão relacionadas com eficácia quando empregada como catalisador devido a sua alta atividade, especificidade, alta área de superfície específica, sítios ativos moderado a forte, alta capacidade de adsorção e estrutura cristalina definida (Corregidor *et al.*, 2019).

3.2.2 Peneira molecular SBA-15

As pesquisas voltadas para o desenvolvimento de estruturas porosas com poros maiores e mais estáveis proporcionaram o desenvolvimento de materiais como KIT, MSU, MCM e SBA (Uchôa, 2011). Uma grande quantidade de exemplares da família SBA foi desenvolvida a partir das pesquisas da Universidade de Santa Barbara nos Estados Unidos (EUA), tais como, SBA-1 (cúbica), SBA-11 (cúbica), SBA-12 (em 3D rede hexagonal), SBA-14 (lamelar), SBA-15 (2D hexagonal) e SBA-16 (gaiolas cúbicas estruturadas). As estruturas ficaram conhecidas como

Ácidos de Santa Barbara, pois o gel de síntese dessas peneiras apresenta pH mais baixo (Meynen; Cool; Vansant, 2009).

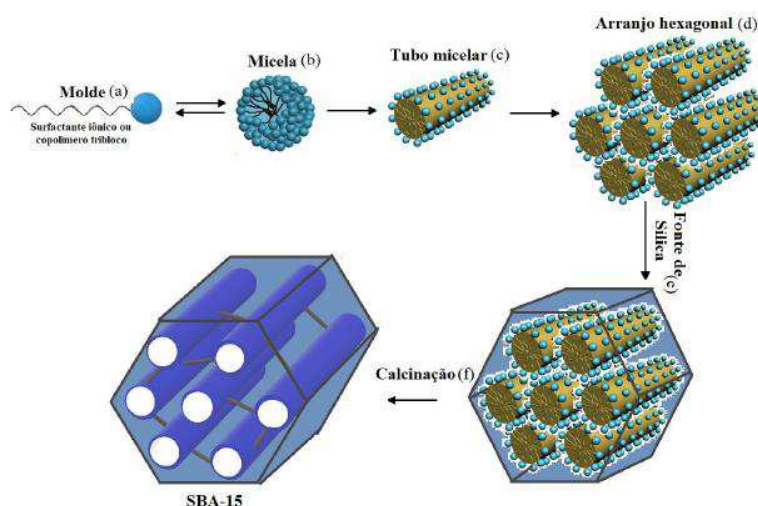
A SBA- 15 atraiu significativa atenção devido as propriedades mais desejáveis como: tamanho uniforme dos poros, estabilidade, grande volume de poros e biocompatibilidade. A primeira síntese relatada na literatura da estrutura da SBA-15 (Santa Barbara Amorphous number 15) foi desenvolvida por Zhao e colaboradores, (1998) utilizando como agente direcionador de estrutura o copolímero EO₂₀-PO₇₀-EO₂₀ (Pluronic P123) (Larki; Saghanezhad; Ghomi, 2021).

A peneira molecular SBA-15 é classificada como uma estrutura de sílica mesoporosa organizada de forma bidimensional (2D), que apresenta arranjo hexagonal (P6mm), bem ordenada, com sistema de poros micro e mesoporosos, alta área superficial, ótima estabilidade térmica e hidrotérmica e com a dimensão dos seus poros que possibilita a difusão de moléculas grandes, o que confere a vasta aplicação em catálise (Dan *et al.*, 2020). Os mesoporosos são grandes na faixa de 40-300 Å e os microporos apresentam diâmetros de 5-30 Å com espessura de parede de (30 a 60 Å). A presença de microporos na estrutura da SBA -15 favorecem a estabilidade e o transporte de massa (Figueiredo *et al.*, 2022).

A síntese da SBA-15 é realizada através do balanço entre a fonte de sílica e as interações com o agente direcionador, em etapas de organização que envolvem a agregação das partículas do agente direcionador (surfactante), seguida do controle de pH do meio e posterior adição da fonte de sílica. O copolímero tribloco P123 é composto por uma cadeia polimérica anfifílica que se comporta como surfactante apresentando uma extremidade hidrofílica (cabeça) e outra hidrofóbica (cauda) que se agregam através da diferença de polaridade originando micelas, com o aumento da concentração das micelas ocorre a constituição de estruturas cilíndricas que se condensam formando tubos micelares hexagonais, servindo de base para a deposição da sílica (Alves, 2018).

Após a formação dos moldes texturais hexagonais do direcionador, adiciona-se a fonte de sílica (TEOS ou TMOS), que sofre o processo de hidrólise em meio ácido pH ≤ 2 , seguida de condensação sobre o arranjo hexagonal. O gel obtido da agregação das estruturas de micelas e da fonte de sílica passa então pelo tratamento hidrotérmico, com temperaturas que podem variar de 60-130 °C e tempo de reação de 24-48 h. Após o término da síntese o sólido obtido é submetido a ativação térmica por calcinação, para remoção do direcionador de estrutura e desobstrução dos poros (Figueiredo, 2019). A Figura 8 apresenta as etapas de formação da SBA-15.

Figura 8 - Formação da peneira molecular SBA-15.



Fonte: Alves, (2018).

3.2.3 Materiais micro-mesoporosos

Os materiais zeolíticos como a ZSM-5 apresentam forte acidez e são considerado um dos catalisadores mais eficazes para aplicação em atividades industriais. O acesso dos poros da zeólita para moléculas volumosas é restrito devido a microporosidade da estrutura, fazendo com que as reações ocorram em sua grande maioria na parte superficial do material e que sejam realizadas de maneira mais lenta, pois as moléculas tem tempo de permanência maior no interior da estrutura. Em contrapartida, a estrutura de mesoporosos da SBA-15 apresenta significativa acessibilidade dos poros, isso relacionado com o tamanho dos poros da peneira. Contudo, a estrutura da SBA-15 não possui sítios reativos como os sítios ácidos de Brønsted e Lewis, que são verificados na estrutura da zeólita ZSM-5 (Jokar, Alavi; Rezaei, 2022; Xu, Zhu, 2022).

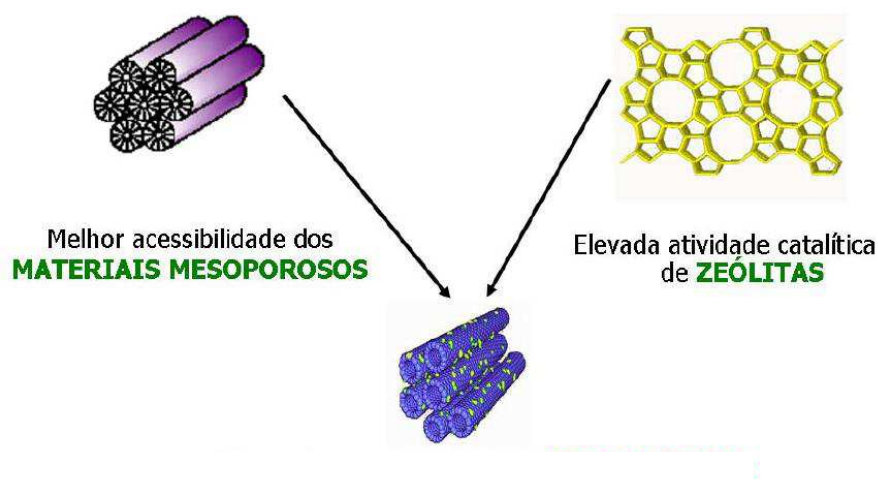
Com a finalidade de associar as características de duas estruturas, com uniformidade de suas particularidades, complementando e potencializando a eficiência do composto formado, foram desenvolvidos os materiais micro-mesoporosos que apresentam propriedades morfológicas diferentes dos de partida (Ma *et al.*, 2017).

Os materiais micro-mesoporosos apresentam uniformidade uma vez que a síntese agrega as partículas a nível molecular, geralmente na escala de nanômetro a sub-micrômetro. O sinergismo das estruturas viabiliza a soma das características individuais, refletindo a natureza química dos materiais formadores e não apenas as contribuições individuais, obtendo-se um composto que agrega todas as características (José; Prado, 2005).

A síntese homogênea de duas substâncias inorgânicas com características de poros microporosos e mesoporosos, proporciona a formação de estruturas com características morfológicas diferentes daquele que o formou, como por exemplo, a micro-meso estrutura da HZSM-5/SBA-15 apresenta metade da área superficial e o dobro da espessura de paredes do material mesoporoso precursor (Teixeira, 2013).

A Figura 9 apresenta a representação dessa combinação.

Figura 9 - Representação da formação da estrutura micro-mesoporosa.



Fonte: adaptado Teixeira, (2013).

Na literatura são relatados vários métodos de síntese do material micro-mesoporoso com procedimentos de tratamentos hidrotérmicos (Huyen *et al.*, 2018), mistura mecânica (Santana *et al.*, 2015), mecanossintética (Sobrinho *et al.*, 2019), dessilação (Jokar; Alavi; Rezaei, 2022), nano automontagem (Tang *et al.*, 2012), núcleo casca (Vu *et al.*, 2014), (Xu; Zhu, 2022) e aerossol (Yu *et al.*, 2020). empregando uma grande variedade de fontes de microporos e mesoporos e com diversas finalidades. o presente trabalho foi desenvolvido pelo método de semente com posterior tratamento hidrotérmico.

O primeiro relato da síntese de estruturas micro-mesoporosas conhecido foi realizado por Kloetstra *et al.*, (1996). Que sintetizaram a estrutura FAU/MCM-41, e observaram que a zeólita havia sido recoberta com a peneira molecular MCM-41. Desde então, muitas pesquisas foram desenvolvidas na conformação de estruturas micro-mesoporosas, assim como reportado por:

Coriolano *et al.*, (2013) sintetizaram o material micro-mesoporoso através de síntese hidrotérmica, com a finalidade de aplicar na pirólise de gásóleo de vácuo. Os resultados obtidos

foram analisados por DRX, BET, TG/DTG e cromatografia. A síntese da estrutura ZSM-5/Al-MCM-41 foi desenvolvida primeiramente através da formação da microfase da zeólita com posterior acréscimo ao gel de síntese do direcionador de estrutura da fase mesoporosa, na síntese as propriedades da MCM-41 foram modificadas com acréscimo de Al^{+3} substituindo os átomos de silício, o hidrogel obtido foi submetido a tratamento hidrotérmico. Para a formação da estrutura ácida de HZSM-5/AlMCM-41 o procedimento foi realizado com troca iônica NH_4Cl . Na análise de DRX não foram claramente observados os picos característicos da fase mesoporosa, o que demonstra uma má ordenação da estrutura das amostras híbridas.

Vu *et al.*, (2014) realizaram a síntese da estrutura ZSM-5/SBA-15 para empregar no craqueamento em fase gasosa de cumeno e 1,3,5-tri-isopropilbenzeno (TIPB) como reações de sonda. Para obtenção da estrutura micro-mesoporosa, foi realizada inicialmente a síntese da zeólita nanocristalina, e no gel de síntese da SBA-15 foi adicionado lentamente a solução semente da zeólita pré-cristalizada, com posterior ajuste do pH e em altas temperaturas. A partir dos resultados foi possível verificar a obtenção de estruturas bem ordenadas das mesoestruturas, com tempos de envelhecimento de 6, 12 e 24 h. Já com 36 horas não foi possível observar a formação da mesofase. Porém, com 24 h de envelhecimento os picos relativos a MFI não apresentam significativa intensidade, mostrando que a melhor pré-cristalização para zeólita é com 36 h.

Huyen *et al.*, (2018) obtiveram através da síntese hidrotérmica os materiais Al-SBA-15 e ZSM-5/SBA-15. Os materiais foram impregnados por via úmida de 5% em peso de (Pt). Empregando esses catalisadores no processo de hidrocrackeamento do n-decano. Observou-se que na estrutura híbrida ZSM-5/SBA-15 apresentou menos uniformidade na deposição da platina se comparado com a Al-SBA-15. Foi verificado que o material Pt/Al-SBA-15 apresenta menor acidez, uma vez que, o material micro-mesoporoso apresenta maior acidez de Brønsted. Na reação de hidrocrackeamento foi verificada melhor eficiência em catalisadores ZSM-5/SBA-15, isso pelo fato da presença de sítios ácidos de Brønsted.

Popova *et al.*, (2019) realizaram a síntese dos materiais ZSM-5/KIT-6 e ZSM-5/SBA-15, onde foi preparado o gel de síntese da zeólita e pré-cristalizadas, em seguida foi transformada em um aluminossilicato mesoporoso na presença de um molde supramolecular, posteriormente essa solução foi gotejada lentamente na solução pré-obtida de P123, o gel formado foi envelhecido e em seguida foi transferido para autoclaves para cristalização. As estruturas foram modificadas pelo método de pós-síntese funcionalizadas com 3-mercaptopropil trimetoxissilan, por dispersão de tolueno e acrescentaram verapamil, carregado por impregnação de umidade incipiente nos suportes compósitos funcionalizados.

Li *et al.* (2020), realizaram a síntese do material micro-mesoporoso hierarquicamente estruturado HZSM-5/ SBA-15 com diferentes morfologias a partir de diferentes temperaturas (35, 40, 45 e 55°C) de envelhecimento, empregando o material para a captura de compostos orgânicos voláteis (VOLGS). Verificou que as diferentes morfologias sintetizadas apresentaram melhores características de adsorção, maior hidrofobicidade superficial e maior difusão efetiva do tolueno. A morfologia do prisma hexagonal ZSM-5/SBA-15 mostrou um tempo de ruptura muito maior quando comparado com as demais estruturas.

Yu *et al.*, (2020), obtiveram o material compósito MCM-41/ZSM-5 através da síntese por aerossol com a finalidade de realizar a pirólise catalítica rápida de biomassa miscanto gigante. A síntese foi seguida com a preparação inicial do gel da MCM-41 e posterior acréscimo de 0,58 g de ZSM-5, após o passo foi gotejado a fonte de sílica e adicionado o ácido clorídrico. Foi observado que na obtenção da estrutura com encapsulamento efetivo da estrutura de ZSM-5 pelo gel de síntese da MCM-41 foi bem efetivo, proporcionando uma obtenção bem sucedida do material. Observou-se também que com a quantidade maior de zeólita no gel o rendimento de hidrocarbonetos aumentou, evidenciando que o acesso aos microporos foi efetivo. Foi verificado que a MCM-41 funcionou como peneira de sacrifício para deposição de coque.

3.3 Incorporação de metais em estruturas porosas

A incorporação de metais em suportes é uma técnica que agrega as peneiras moleculares fases ativas, visando aumentar a atividade catalítica, seletividade e estabilidade de estruturas sólidas, consiste em colocar em contato uma estrutura porosa com uma solução de sais metálicos solúveis (normalmente, nitratos) a fim de obter concentração suficiente para se chegar a um determinado teor de metal no suporte (Schmal, 2011).

A impregnação é realizada com solução que possibilite o preenchimento dos poros do suporte e para isso é imprescindível conhecer o volume de poros dos mesmos (Schmal, 2011). A impregnação por via úmida consiste na utilização de um volume maior de solução se comparado com o volume de poros. A impregnação por via seca (umidade incipiente), leva em consideração a capacidade máxima dos poros. Nas duas formas é importante que o suporte seja pré-moldado, estruturado e com propriedades bem definidas visando melhor interação entre as fases. Essa interação vai depender do tempo, temperatura, do pH e número de sítios na interface metal/óxido (Sousa, 2009). A impregnação por umidade incipiente, a inserção dos íons metálicos na estrutura de poros é realizada por forças capilares, de forma que o volume de solução utilizada não ultrapasse o volume de saturação dos poros do precursor, aumentando a

agregação da fase ativa. O processo de secagem remove o excesso de solvente adsorvido, além de depositar os precursores metálicos no interior dos poros. Estes precursores se decompõem para formação de óxidos, mediante um tratamento térmico de calcinação (González, 2010).

3.3.1 Óxido de cálcio

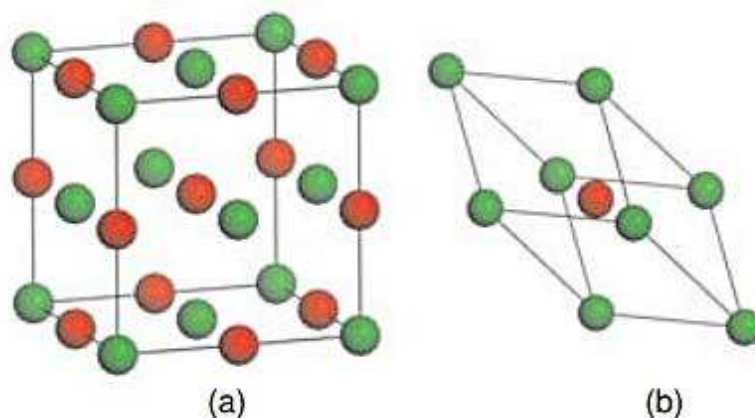
O cálcio é um metal alcalino-terroso pertencente ao grupo 2 e família 2A da classificação periódica, apresenta distribuição eletrônica $[\text{Ar}]4s^2$, com estado de oxidação Ca^{+2} . É o quinto elemento mais abundante na crosta terrestre, ocorrendo em vários países do mundo e na forma de inúmeros minerais. A forma de obtenção do cálcio é através do mineral dolomita que é calcinada e tratada com HCl e CO_2 , precipitando CaCO_3 . O metal puro é obtido através da eletrolise de CaCl_2 ou como subproduto da reação de CaCO_3 com HCl. É fonte de matéria-prima de vários produtos industriais, como cimento, tintas, construção de estradas, usado na indústria de aço, remoção de traços de N_2 no argônio, entre outros (Lee, 1999).

As aplicações de cálcio são variadas e tem se demonstrado como um catalisador bastante eficiente na produção de biodiesel, por catálise heterogênea, na forma de óxido, pois possui alta atividade e baixo custo, além de apresentar uma grande quantidade de matérias-primas como casca de ovo, casca de moluscos, conchas marinhas e ainda apresentar baixa formação de sabão (Bombase Júnior *et al.*, 2021).

Apesar de ser considerado um catalisador promissor por ser fortemente básico, não tóxico, possuir baixa solubilidade no metanol, o óxido de cálcio pode reagir com a glicerina e ainda lixiviar para o meio e perdendo sua eficiência e atividade. Para contornar o problema o óxido de cálcio tem sido combinado com outros metais (Murguía-Ortiz *et al.*, 2021) através da interação eletrostática e dispersão em sólidos porosos, como zeólitas (Lawan *et al.*, 2020) ou peneiras moleculares (Vardast; Haghighi; Dehghani, 2019), que podem controlar efetivamente a lixiviação (Tong-Hui *et al.*, 2021).

O óxido de cálcio apresenta estrutura cristalina cúbica de face centrada, com grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ e com distância interplanar de 4,802 Å. Os parâmetros cristalográficos $a = b = c = 4,811$ Å definidos pelos cátions de Ca^{+2} e pelos ânions de O^- . A Figura 10 apresenta a representação do retículo espacial da estrutura cúbica do óxido de cálcio. A célula unitária de face centrada (F) está representada em “a” e a célula primitiva (P) representa em “b” (Medeiros, 2007).

Figura 10 -Representação da estrutura cúbica do óxido de cálcio: a) célula unitária, b) célula primitiva.



Fonte: Medeiros, (2007).

Os sítios ativos básicos do óxido de metais alcalinos-terrosos são provenientes da ligação Ca-O, assim a propriedade catalítica é determinada pelos ânions de oxigênio presente na estrutura. A eletronegatividade do cálcio favorece a atividade catalítica e a basicidade, pois a diferença de eletronegatividade entre os átomos de cálcio e oxigênio, tende a deslocar a densidade eletrônica para o lado do cátion metálico, porém a força eletronegativa do cátion não é tão intensa a ponto de depreciar as propriedades básicas do ânion oxigênio (Zul *et al.*, 2021).

3.4 Desativação e regeneração de catalisadores

O processo de desativação de catalisadores é uma atividade recorrente e inevitável em operações industriais, após alguns ciclos de uso o catalisador torna-se menos eficiente e passa a ser considerado como resíduo. A perda da eficiência na atividade catalítica pode ser decorrente de vários fatores como: sinterização, formação de depósitos de coque, mudanças no estado de valência, lixiviação da fase ativa de metal, envenenamento. Nesse sentido, os mecanismos de regeneração e reutilização de catalisadores são considerados os fatores mais importantes do processo de reação, além da atividade catalítica (Huang *et al.*, 2023).

Problemas relativos à desativação do catalisador estão relacionados com a redução da área superficial, pelo fechamento dos poros ou deposição e aglomeração de metais sobre os sítios ativos. Podem estar relacionados também com a obstrução dos poros, canais e cavidades de estruturas porosas pela presença de moléculas grandes impedindo a entrada de reagentes e saída de produtos (Andrade, 2017). Ainda, pelo envenenamento dos sítios ativos, que acontece pela quimissorção forte de reagentes, produtos e impurezas (metais) pelos seus sítios ativos,

bloqueando e impedindo a atividade catalítica (Wang *et al.*, 2019). Ou pela perda dos sítios ativos (ácidos ou básicos) causados pela lixiviação da fase ativa, que é normalmente incorporada em superfícies ou agregadas com outros metais (Kim *et al.*, 2023).

Visando a proteção ambiental e a viabilidade econômica do catalisador. O processo de regeneração é utilizado para recuperar a eficiência catalítica perdida durante a atividade reacional. São usados tratamentos químicos como a lavagem no álcool (metano, etanol), n-Hexano, ácido ou água e regeneração térmica através da calcinação, com a finalidade de remover resíduos de glicerina e óleos não convertidos (Ding *et al.*, 2023). Mas para que a regeneração seja efetiva é necessário que o processo de desativação sofrido possa ser anulado (Andrade, 2017).

3.5 Estado da arte

Lima *et al.* (2010) realizaram a transesterificação do óleo de milho por rota etílica variando os parâmetros operacionais e reacionais de tempo, velocidade, razão molar álcool/óleo, tipo de catalisador, proporção de catalisador e temperatura. A partir dessas condições, a amostra 10 apresentou um rendimento de 94,4% utilizando um catalisador de KOH, por 60 min, a velocidade de 100 rpm, razão molar de 9:1, concentração de catalisador no meio reacional de 0,5% à 35 °C. Foi observado que os ésteres alquílicos de ácidos graxos obtidos apresentaram características físico-químicas semelhantes ao biodiesel convencional.

Basyouny *et al.*, (2021) aplicaram na reação de transesterificação do óleo de milho e do óleo de palma o catalisador de nanocompósito de MgO/clinoptilolita obtido pelo método de síntese verde, com o intuito de verificar sua resposta catalítica com relação ao rendimento de biodiesel. Foram empregadas algumas variáveis de reação como tempo, temperatura, carga de MgO/CP e proporção de metanol. Diante disso, foi verificado que o melhor rendimento foi alcançado quando as condições reacionais estavam com o tempo de 120 min, usando 4% em peso, proporção de álcool/óleo de 15:1, à 60 °C e velocidade de agitação de 1250 rpm, chegando ao rendimento de 94% para o óleo de milho.

Afsharizadeh e Mohsennia, (2021) realizaram a reação de transesterificação do óleo de milho e do óleo residual de cozinha por rota metílica. A reação foi catalisada por $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-0.5x}-\text{ZrO}_2$ sintetizado pelo método de co-precipitação variando as composições em ($x = 0, 0,2, 0,5, 0,8$ e 1). A reação apresentou maior rendimento com a razão molar de 15:1 álcool/óleo, temperatura de 120 °C, com tempo de 3 horas e com melhor composição de 0,2.

Albuquerque *et al*, (2008) realizaram a síntese das peneiras moleculares mesoporosas SBA-15, MCM-41 e sílica pirogênica, com o objetivo de empregar o catalisador na reação de transesterificação para obtenção de biodiesel. Os suportes foram impregnados por via seca com acetato de cálcio nas concentrações de 4-20% em peso. Foi verificado que a amostra que apresenta a concentração em peso de 14% de CaO, suportado na SBA-15 é mais ativa e não lixiviou em metanol. A conversão obtida de ácidos graxos livres foi de 95% para o óleo de girassol e 65% para o óleo de mamona.

Pirouzman; Nikzad-Kojanag; Seyed-Rasulzade, (2015) realizaram a síntese do catalisador Ca/MCM-41 por dois métodos distintos, por síntese direta e para comparação foi realizada uma troca iônica do modelo com a solução de acetato de cálcio na estrutura da peneira. Os catalisadores foram utilizados na reação de transesterificação do óleo de canola para obtenção de biodiesel. Foi verificado por análise de DRX que a estrutura da peneira molecular foi mantida após a introdução do cálcio na estrutura. Confirmando que o Ca/MCM-41 atuam como um verdadeiro catalisador heterogêneo, apresentando rendimento de 84-95% de ésteres de ácidos graxos.

Silva, (2019) realizou a síntese da estrutura MCM -22/MCM-41 pelo método de semente, com a finalidade de empregar como catalisador na reação de transesterificação do óleo de soja para obtenção de biodiesel. Inicialmente foi desenvolvida a síntese da estrutura microporosa MCM-22 e através dos difratogramas foi possível identificar a formação efetiva da peneira. Posteriormente a zeólita foi adicionada ao gel de síntese da fase mesoporosa MCM-4 com acréscimo de diferentes percentuais. Os difratogramas das estruturas micro-mesoporosas apresentaram união das duas fases. A estrutura foi impregnada com trióxido de molibdênio variando o percentual em peso de 5, 10 e 15%. Através da análise de cromatografia gasosa foi possível identificar que as melhores condições reacionais foram de 3 horas, 150 °C e aplicando o catalisador com 15% em peso de óxido de molibdênio, apresentando rendimento de aproximadamente 100%.

Tong-Hui *et al*, (2021) realizaram a síntese do material a base de sílica mesoporosa KIT-6 e posteriormente impregnou-se pelo método de pós-síntese o promotor de atividade CaO variando a razão atômica Ca/Si em 0,2; 0,4 e 0,6%; o catalisador foi avaliado na reação de transesterificação do óleo de soja. Verificou-se que com a adição de 8% do catalisador CaO/KIT-6 com razão atômica de 0,4%, a conversão foi de 99,9% quando empregado na reação para produção de biodiesel.

Zhu *et al*, (2022) sintetizaram a peneira molecular SBA-15 pelo método one-pot e acrescentaram por síntese direta o nitrato de cálcio com razões atômicas de Ca/Si variando de

0,1; 0,2; 0,3 e 0,4 para obter o catalisador CaO_SBA-15 e realizam a comparação com a impregnação pelo método de umidade incipiente com a solução de nitrato de cálcio na razão de 0,3 obtendo o catalisador CaO/SBA-15. A partir da caracterização das amostras foi possível verificar que a introdução do cálcio na SBA-15 não danificou a estrutura da peneira. O catalisador 0,3CaO_SBA-15 é bastante atrativo para a reação de transesterificação de glicerol bruto, com rendimento de 99% de glicerina.

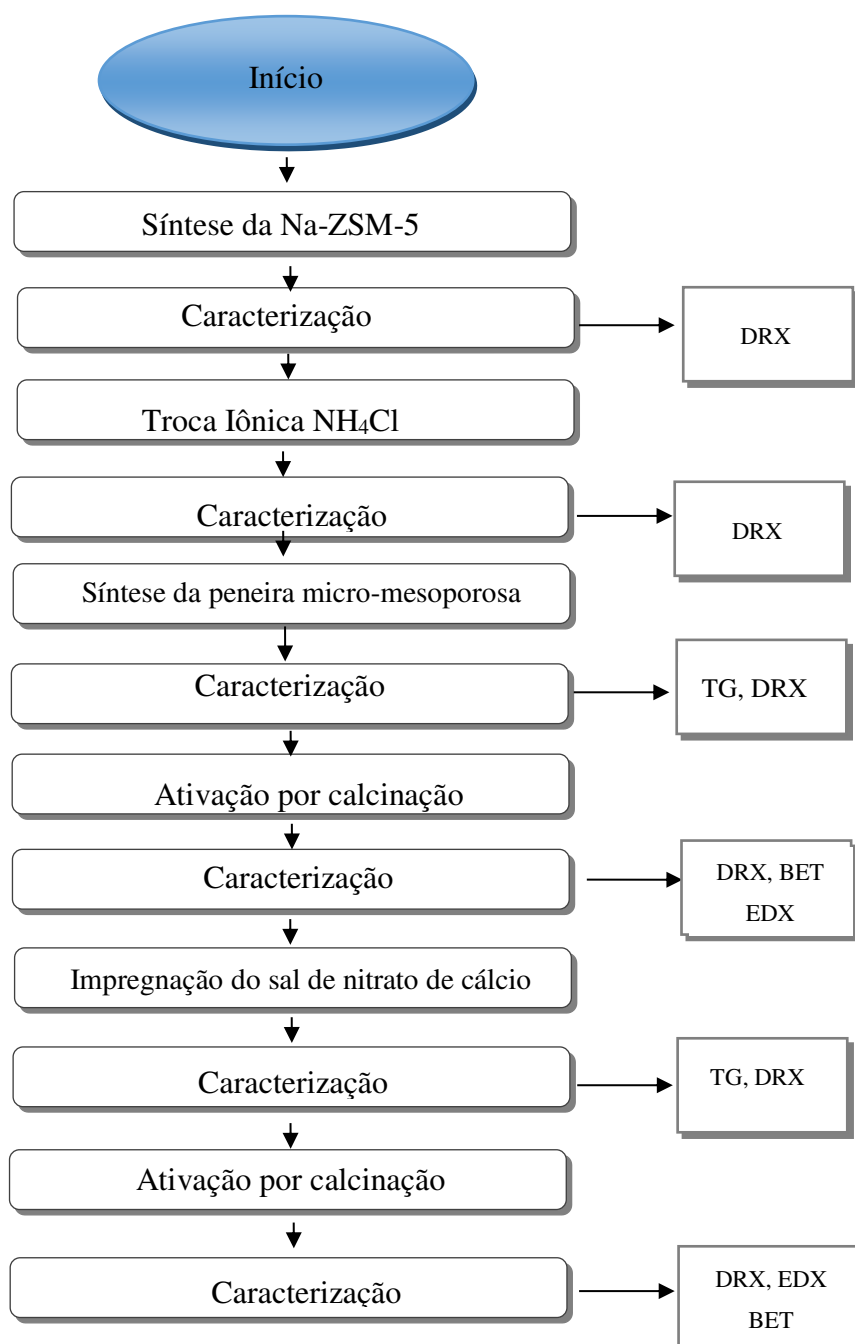
Luna *et al*, (2017) sintetizaram um novo catalisador de pedra-pomes carregado com sódio para transesterificação do óleo de soja sob condições operacionais suaves e sua reutilização foi determinada usando dois métodos. No primeiro método, os catalisadores de pedra-pomes de Na foram usados por três sucessivas reações de transesterificação sem qualquer pré-tratamento e no segundo método, foi empregado a lavagem dos catalisadores com metanol duas vezes e secagem a 120 °C por 3 h antes do uso subsequente. O maior valor obtido do rendimento de FAME foi superior a 99% utilizando um tempo de reação de 2,75 h, 13% em peso do catalisador a 60°C e razão molar de 24:1 de metanol para óleo. Para o primeiro método, uma diminuição considerável no rendimento de FAME foi observada para o segundo e terceiro uso com 85% e 79% de conversão, respectivamente. Uma possível razão para este declínio no desempenho do catalisador é o bloqueio dos sítios ativos do catalisador pelos subprodutos da reação de transesterificação. Para o segundo método, a efetividade do catalisador para a conversão de óleo de soja em biodiesel apresentou queda insignificante. Altos rendimentos de FAME (>99%) foram mantidos por pelo menos 3 execuções.

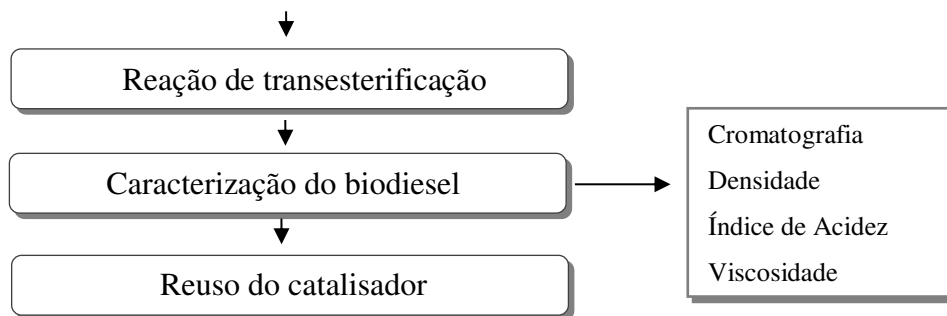
4 METODOLOGIA

Nessa seção serão descritas as metodologias para a preparação e caracterização dos catalisadores CaO/HZSM-5/SBA-15. O desenvolvimento desse trabalho foi realizado no Laboratório de Caracterização, Catálise e Biocombustíveis (LACCBIO) da Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande.

A Figura 11 apresenta o fluxograma geral das etapas de preparação, caracterização e avaliação dos catalisadores para produção de biodiesel

Figura 11 – Fluxograma geral.

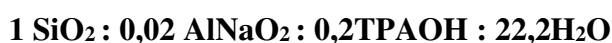




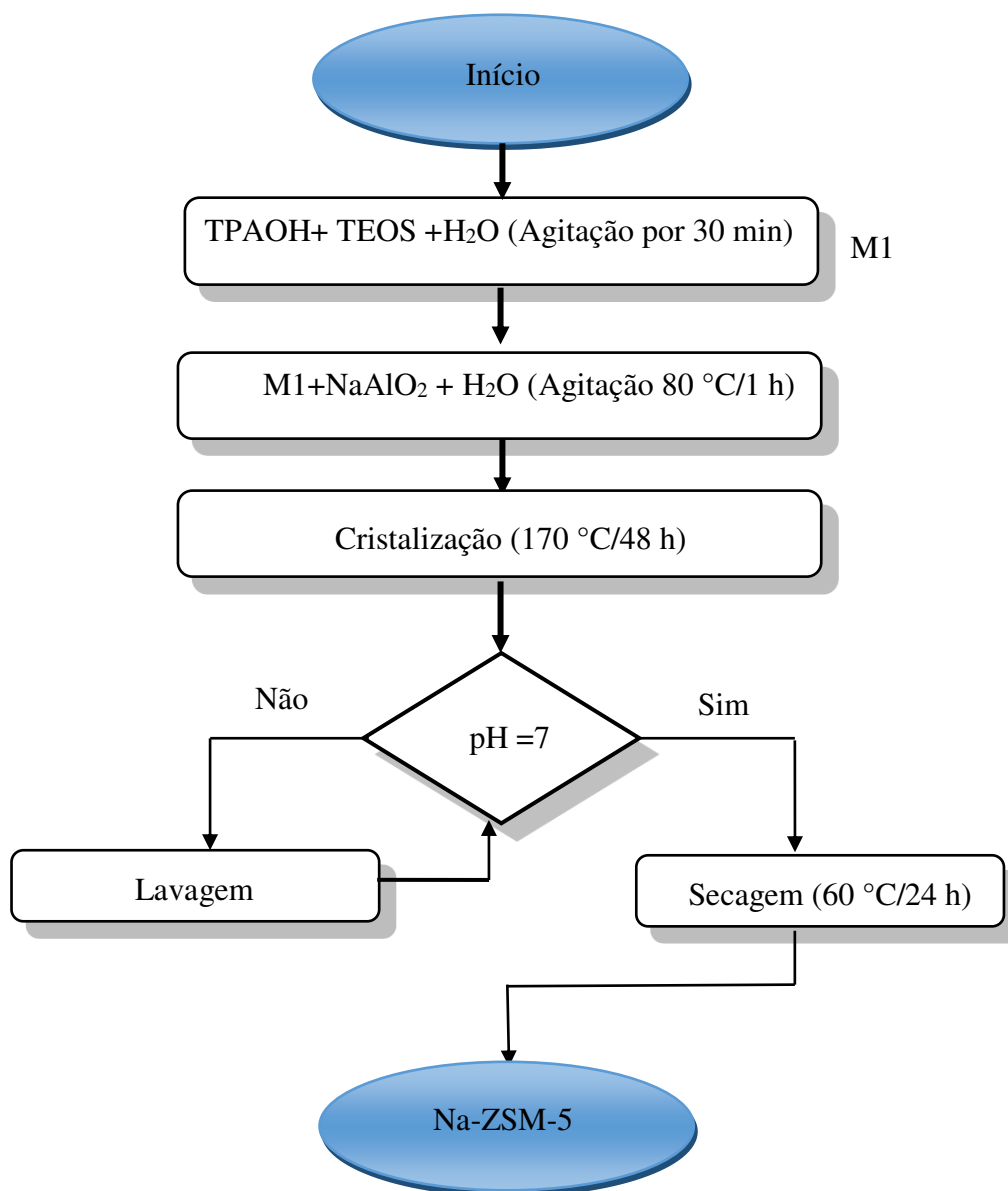
Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

4.1 Síntese da Na-ZSM-5

A síntese da zeólita Na-ZSM-5 foi adaptada do trabalho realizado por Kim, Lauterbach, (2021) e pela patente (n° 8506248) registrada pela PETROBRAS e desenvolvida por Lam Yiu Lau (Lau, 1987). O gel de síntese tem a seguinte composição molar:



Inicialmente, o direcionador hidróxido de tetrapropilâmonio (TPAOH, Sigma Aldrich) foi dissolvido em água deionizada e adicionou-se vagarosamente o tetraetilortosilicato (TEOS, Sigma Aldrich) sob agitação por 30 min. Em seguida, foi adicionada uma solução de aluminato de sódio (NaAlO_2 , Sigma Aldrich) e deixou-se sob agitação por 1 h a 80 °C. O gel obtido foi transferido para cadinhos de teflon, os quais foram encapsulados em autoclaves de aço inoxidável e levados para cristalização em estufa por 48 h à 170 °C. O material obtido foi lavado com água deionizada até obter pH neutro. O sólido obtido foi seco em estufa a 60 °C por 24 h. A Figura 12 apresenta o fluxograma da síntese da zeólita Na-ZSM-5.

Figura 12 - Fluxograma da síntese da zeólita Na-ZSM-5.

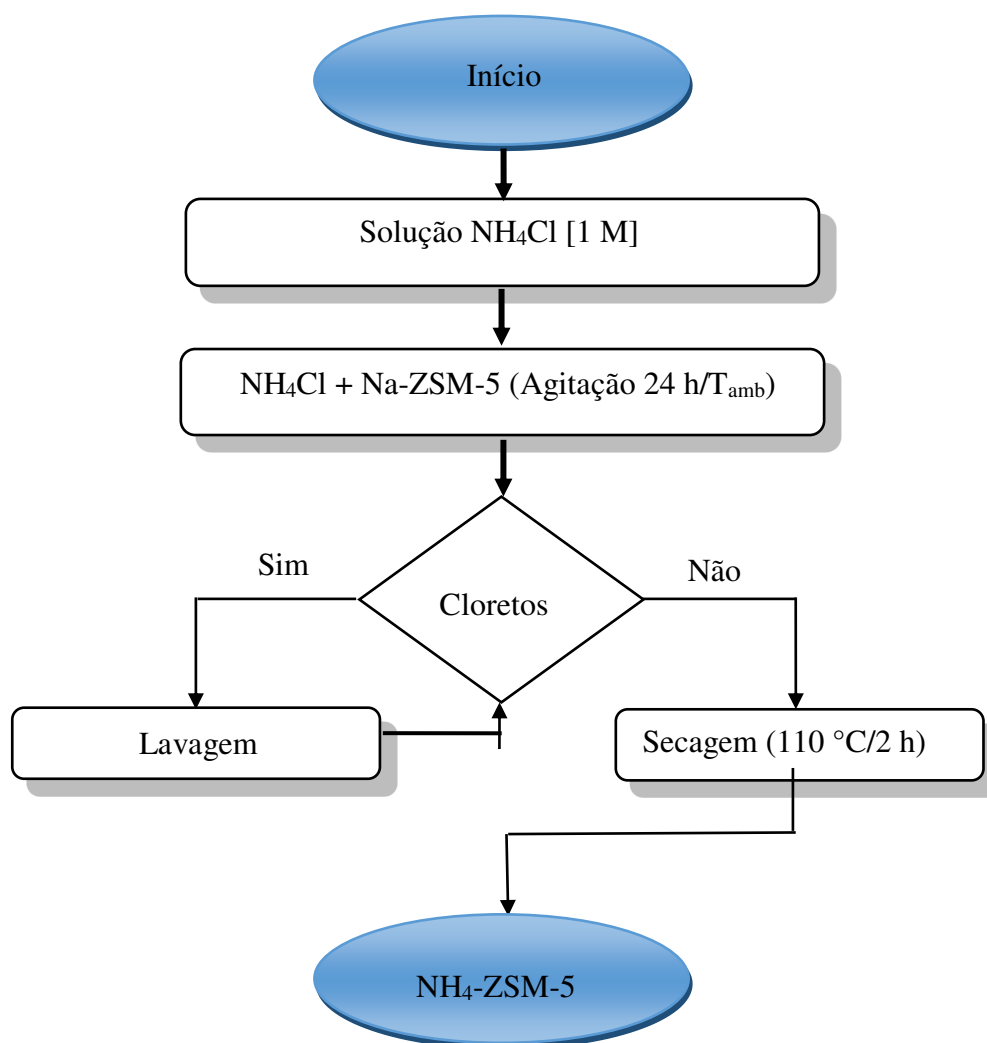
Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

4.2 Troca iônica amoniacal ($\text{Na}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$)

A troca iônica da zeólita Na-ZSM-5 foi adaptada do trabalho de Gomes (2011). Inicialmente, preparou-se a solução de cloreto de amônio (NH_4Cl , IMPEX) com concentração de 1 mol/L e determinou-se a razão de volume de solução por massa de zeólita de $R\left(\frac{V_{\text{Solução}}}{m_{\text{Zeólita}}}\right) = 14 \text{ mL/g}$. A zeólita Na-ZSM-5 e a solução de amônio foi agitada por 24 h em temperatura ambiente, após esse período a mistura foi lavada até a completa remoção dos íons cloretos. O teste de cloretos foi realizado com o acréscimo de duas gotas da solução nitrato de Prata 0,2

mol/L à água de lavagem. O material obtido foi seco em estufa à 110 °C por 2 h. A troca iônica foi realizada duas vezes com a finalidade da efetiva troca de cátions na estrutura da zeólita. O fluxograma mostrado na Figura 13 apresenta as etapas da troca iônica para obtenção da zeólita na forma amoniacal.

Figura 13 - Fluxograma da troca iônica.



Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

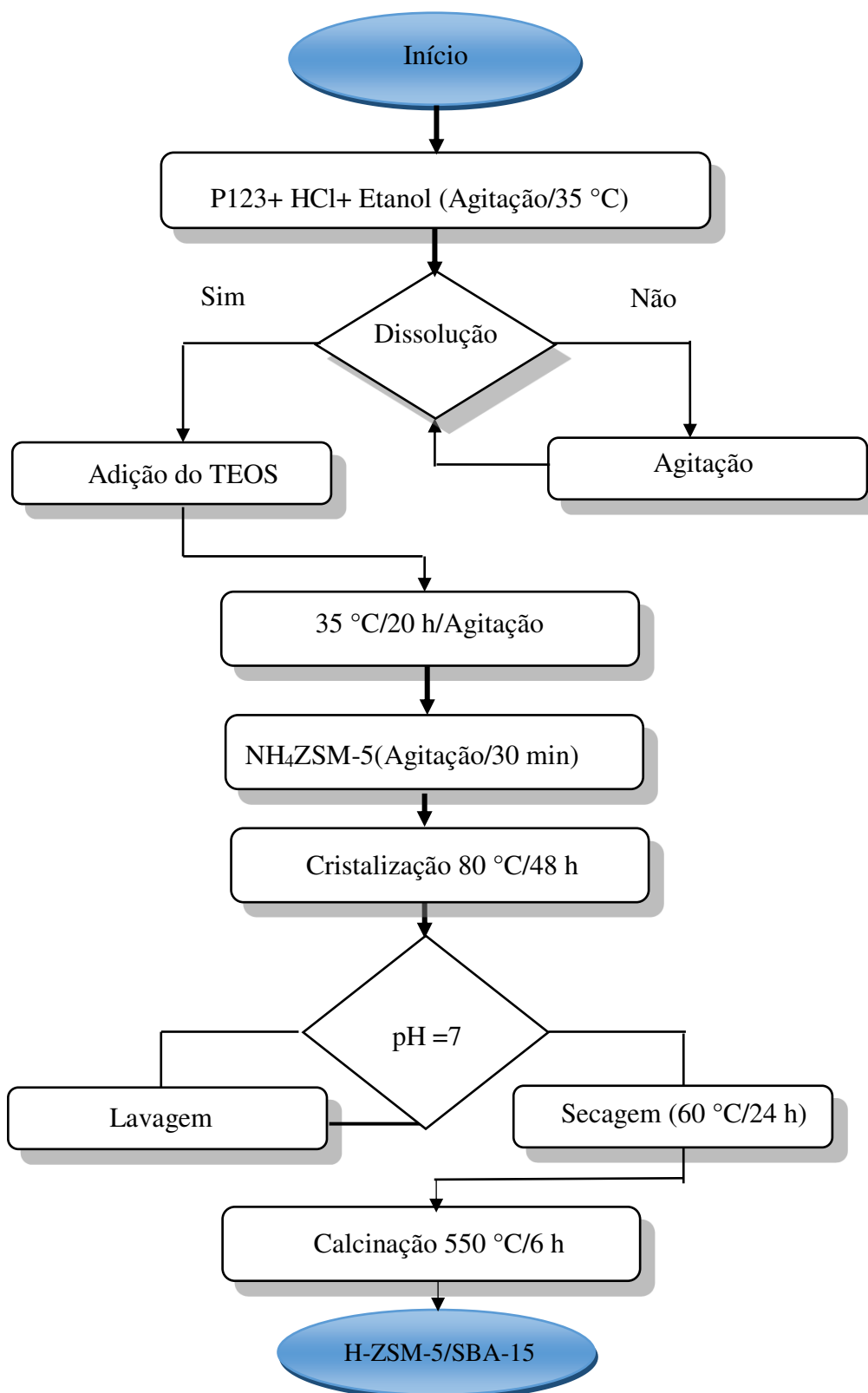
4.3 Síntese do catalisador micro-mesoporoso

4.3.1 Síntese NH₄-ZSM-5/SBA-15

A reação de síntese hidrotérmica para conformação da estrutura micro-mesoporosa HZSM-5/SBA-15 foi realizada pelo método de núcleo-casca adaptada da metodologia empregada por Lu *et al.* (2018). A síntese de SBA -15 foi realizada de acordo com Zhao *et al.*

(1998) com adaptação de Costa (2015). A Figura 14 apresenta o fluxograma das etapas de síntese do catalisador micro-mesoporoso.

Figura 14 - Fluxograma da síntese do catalisador micro-mesoporoso.



Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

Inicialmente, o material mesoporoso SBA-15 foi sintetizado. O co-polímero tribloco pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, Sigma-Aldrich) foi dissolvido em uma solução de HCl 2 mol/L, água deionizada e o co-solvente álcool etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, NEON) sob agitação à 35 °C. Após completa homogeneização, adicionou-se o tetraetilortosilicato (TEOS, Sigma Aldrich). A solução formada foi deixada sob agitação por 20 h à 35 °C. Após esse período, acrescentou-se 5% da massa da zeólita $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$, levando em consideração a massa total do gel de síntese da SBA-15. O gel obtido permaneceu sob agitação por 30 min e foi transferido para cadinhos de teflon, os quais foram encapsulados em autoclaves de aço inoxidável por um período de 48 h a 80 °C. A amostra foi lavada com água deionizada para ajuste do pH = 7, seca à 60 °C por 24 h.

4.3.2 Ativação do catalisador HZSM-5/SBA-15

O catalisador micro-mesoporoso HZSM-5/SBA-15 foi ativado termicamente em forno de calcinação, com fluxo de ar sintético a 550 °C por 6 h, com rampa de aquecimento de 3 °C/min. As etapas de ativação térmica do catalisador estão descritas no fluxograma da Figura 14.

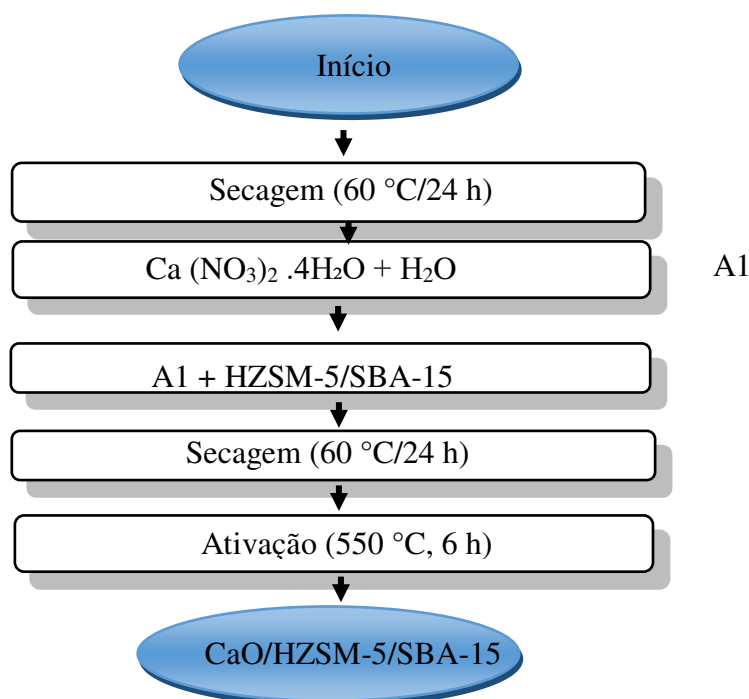
4.4 Incorporação do óxido de cálcio

A incorporação do óxido de cálcio à peneira molecular micro-mesoporosa (HZSM-5/SBA-15) foi realizada pelo método de saturação de poros. Inicialmente, o catalisador foi seco à 60 °C por 24 h. A massa do sal de nitrato de cálcio tetrahidratado $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foi pesada de acordo com o teor de 6, 9, 12, 15, 18 e 21% (m/m) de óxido de cálcio que se deseja incorporar na estrutura. O volume água deionizada foi determinado através do produto do volume total de poros da estrutura obtido através da análise de fisissorção de N_2 pelo método de B.E.T, pela massa que se deseja incorporar. A solução foi dispersada na estrutura HZSM-5/SBA-15 até o ponto de umidade incipiente. A amostra foi seca à 60 °C por 24 h em estufa.

4.4.1 Ativação térmica por calcinação

A ativação térmica do catalisador foi realizada no formato de calcinação com temperatura à 550 °C por 6 h sob fluxo de ar sintético e rampa de aquecimento de 5 °C/min. A Figura 15 apresenta o fluxograma das etapas de impregnação do metal e ativação térmica do CaO.

Figura 15 - Fluxograma do processo de impregnação por saturação de poros e ativação do CaO.



Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

4.5 Caracterizações dos catalisadores

4.5.1 Difração de Raios X (DRX)

A difratometria de raios X pode ser aplicada na identificação da estrutura e das fases dos materiais possibilitando a quantificação dessas fases, cristalinidade e o tamanho de cristalito. É uma das técnicas mais importantes para o estudo de peneiras moleculares (Schmal, 2011). A difratometria de raios X foi realizada em um equipamento SHIMADZU XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, operando à uma tensão de 40 kV, uma de corrente 30 mA, tempo por passo de 0,60 s e varredura de $2\theta = 0,5$ à 80° .

Os parâmetros cristalográficos foram determinados utilizando a Lei de Bragg descrita na Equação 2.

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

Em que:

n = Número inteiro correspondente à ordem de difração;

λ = Comprimento de onda da radiação característica incidente (1,5418) CuK α ;

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

(h k l) = Índice de Miller;

θ = índice de Bragg (ângulo de incidência da radiação).

A cristalinidade dos materiais obtidos consiste em separar as intensidades integradas cristalinas em um intervalo de difração medido em 2θ , foi selecionado os picos com valores entre 22 e 25° e comparando com o seu padrão. Após a separação das áreas, o percentual de cristalinidade é dado pela Equação 3.

$$C(\%) = \left(\frac{\Sigma A_a}{\Sigma A_p} \right) \cdot 100 \quad (3)$$

Em que:

C = é a cristalinidade relativa em porcentagem;

ΣA_a = o somatório das áreas sob os picos de difração de maior intensidade a ser analisado,

ΣA_p = é a soma das áreas sob os mesmos picos da amostra com maior área, definida como padrão.

As determinações de tamanho médio de cristalitos (T_c) foram calculadas através da Equação de Scherrer, segundo a Equação 4.

$$t_c = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (4)$$

Em que:

k = é uma constante de proporcionalidade que pode variar de acordo com a simetria do cristal (em geral assume-se valor igual a 0,91)

λ = representa o comprimento de onda médio da fonte de radiação utilizada na análise ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$)

β = Representa a largura à meia altura da região de pico considerada, em radianos (rad)

θ = é o ângulo de Bragg no ponto máximo deste pico cujos valores são convertidos para radianos.

Os parâmetros de rede **a**, **b** e **c** foram determinados aplicando-se a Equação 5 sabendo-se que a cela unitária da zeólita Na-ZSM-5, HZSM-5 e HZSM-5/SBA-15 pertencem ao sistema cristalino ortorrômbico, em que os parâmetros $a \neq b \neq c$.

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (5)$$

Em que:

(h k l) - Índice de Miller

a, b, c - Arestas do sistema cristalino (parâmetros de rede).

Os volumes de cela unitária (V) para o precursor e para a zeólita Na-ZSM-5, HZSM-5 e HZSM-5/SBA-15 foram calculados utilizando a Equação 6.

$$V = a \cdot b \cdot c \quad (6)$$

Conhecendo-se a distância interplanar relativa ao plano (1 0 0) é possível calcular o a_0 (parâmetro do arranjo hexagonal da estrutura mesoporosa) para a peneira molecular SBA-15 e para a parte mesoporosa da estrutura HZSM-5/SBA-15. O cálculo é apresentado na Equação 7.

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (7)$$

4.5.2 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

A análise termogravimétrica é a técnica que verifica a perda de massa de uma estrutura com o aumento gradativo da temperatura. Nesse trabalho, o objetivo foi determinar a temperatura necessária para a completa remoção dos compostos orgânicos (direcionadores de estrutura) do interior dos poros e a temperatura de calcinação do mesmo Denari, 2012). Os termogramas foram obtidos utilizando um Thermogravimetric Analyzer TGA-51 Shimadzu

acoplado a um computador monitorado pelo Software TA-60 WS Collection Monitor. Os catalisadores foram analisados a uma faixa de temperatura de 25 a 1000 °C, uma razão de aquecimento de 10 °C/min e fluxo de ar sintético de 50 mL/min

4.5.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

A Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX) é utilizada para semi-quantificar e qualificar a composição química de matérias. Os dados obtidos no espectro apresentam a microanálise elementar da amostra em dados percentuais. Nos espectros de contagem com feixes de radiação é possível observar a emissão de uma faixa de energia característica dos elementos (Vieira *et al*, 2021). As amostras foram prensadas por 15 segundos com carga de 2 toneladas, as pastilhas formadas foram analisadas por EDX no equipamento da marca Shimadzu, modelo EDX-7000, com uma corrente de 30 uA, voltagem de 50 kV e um colimador de 10 mm sob pressão à vácuo.

4.5.4 Fisissorção de N₂ (Método BET)

A técnica Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T) baseia-se na adsorção de partículas sobre a superfície de estruturas, em multicamadas. As camadas sobrepostas de gases proporcionam a determinação de áreas superficiais (S_{BET}), volume de microporos (t-plot) e mesoporos pelo método Barrett- Joyner- Halenda (BJH), diâmetros de poros de materiais sólidos porosos ou não. Com este método determina-se a textura do catalisador e a área ativa dos metais suportados. As isotermas são obtidas a partir dos dados observados da quantidade de N₂ adsorvida e dessorvidas sob pressões baixas (Schmal, 2011).

A determinação da área superficial é realizada pela quantidade de gás (adsorvato) em monocamada adsorvidos em uma superfície porosa (adsorvente). Os adsorvatos normalmente utilizados para esse fim são gases e, por isso, torna-se necessário o estudo da interação entre o gás e o sólido no processo de adsorção. Conhecendo-se a área ocupada pelo adsorvato na superfície do material é possível determinar a área superficial da estrutura (Teixeira *et al*, 2021) utilizando a Equação 8.

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

Em que:

S_w - área superficial;

V_m - volume da monocamada;

S - Área ocupada por moléculas de adsorvato;

N - número de Avogrado;

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 considerando-se a adsorção do nitrogênio a 77 K, S_{BET} é dada pela Equação 9.

$$S_{BET} = 4,35 \cdot V_m \quad (9)$$

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 (Teixeira *et al*, 2001). Essa medida pode ser calculada pela Equação 10 de Kelvin.

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

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

Os materiais foram caracterizados por fisissorção de N_2 , com nitrogênio líquido a 77 K, utilizando o equipamento Quantachrome Nova Touch LX². A análise possibilita o acesso dos

poros da superfície e no interior no material com a finalidade de determinar as propriedades texturais de superfícies porosas aplicadas em catálise heterogênea.

4.5.5 Infravermelho transformados por Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho transformados por Fourier (FTIR) para os catalisadores foram obtidos com um espectrofotômetro Spectrum 400 Perkin Elmer. A análise foi realizada na região de 4000 a 400 cm^{-1} de número de onda com resolução de 4 cm^{-1} utilizando uma mistura sólida com KBr.

4.6 Reação de Transesterificação

A avaliação do desempenho dos catalisadores CaO/HZSM-5/SBA-15 na reação de transesterificação do óleo de milho ocorreu no reator Paar modelo 4848, do tipo batelada. A reação de realizada foi realizada com os reagentes (catalisador + metanol + óleo de milho) no reator cilíndrico de aço inoxidável padrão sob condições operacionais fixas apresentadas na Tabela 3. Para avaliar o potencial catalítico, as condições de reação foram experimentadas com base nos trabalhos da literatura (Albuquerque *et al.*, 2008), (Pasupulety *et al.*, 2013), (Moradi; Mohadesi; Hojabri, 2014).

Tabela 3 - Condições operacionais da reação de transesterificação metílica do óleo de milho.

Variáveis	Condições
Óleo/Álcool (molar)	1:12
Catalisador (m/m)	6%
Temperatura (°C)	150
Tempo (h)	3
Rotação (rpm)	500
Pressão	Autógena

Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

Após o término da reação os produtos reacionais foram transferidos para um funil de separação e permaneceram em repouso por 24 h, com a finalidade de completa separação das fases (catalisador, glicerol, óleo). O catalisador e a glicerina são removidas, e o óleo que permaneceu no funil é lavado em duas etapas: na primeira, uma solução de ácido clorídrico

(HCl - Vetec) 10% é utilizada para remoção do excesso de álcool e do restante de catalisador; na segunda etapa, água deionizada é utilizada com o objetivo de regular o pH neutro. A amostra foi seca com sulfato de magnésio (MgSO_4 , Vetec) por um período de 24 h e centrifugada.

4.7 Reuso do catalisador

Após a reação de transesterificação, o catalisador foi recuperado e regenerado com n-hexano por 3 h utilizando um extrator do tipo soxhlet. O catalisador foi em estufa à 60 °C por 24 h. A condição de regeneração do catalisador foi desenvolvida tomando como base o trabalho de Andrade (2017). O catalisador após ser lavado foi reutilizado na reação de transesterificação metílica do óleo de milho. O processo de regeneração e reuso foi realizado por quatro ciclos. O catalisador utilizado no reuso foi o que apresentou o melhor rendimento de ésteres metílicos.

4.8 Caracterização dos óleos transesterificados

4.8.1 Cromatografia Gasosa

A técnica cromatográfica consiste na separação das fases constituintes de uma amostra através do auxílio de um solvente. No método de cromatografia gasosa emprega-se gases inertes de arraste que perfazem as fases estacionárias objetivando separar os componentes da amostra de acordo com a distribuição diferencial dos componentes (Pedrosa, 2018). No biodiesel, a cromatografia tem a finalidade de determinar os rendimentos de ésteres metílicos.

O equipamento utilizado foi o cromatógrafo a gás, Shimadzu, modelo CG 2010 Plus, acoplado com detector de ionização em chama (FID), injetor split/splitless, autoinjeter AOC-20i e coluna RTX-WAX com dimensão de 30 m de comprimento, 0,32 de diâmetro e 0,25 μm de espessura do filme (Restek Corporation). O equipamento foi operado com as seguintes condições: FID em 250 °C, temperatura inicial da coluna em 210 °C e final de 250 °C, velocidade linear do H_2 em 30 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ e injeção em modo split na razão de 1:50.

A conversão dos ésteres de ácidos graxos foi obtida a partir do método por comparação ao padrão interno (heptadecanoato de metila $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ em heptano), e área normatizada pelo programa GC Solution Postrum. Para a identificação dos picos de ésteres foi utilizado um mix de padrão de ésteres. A comparação foi feita pelos tempos de retenção de ésteres do biodiesel e dos tempos de retenção do mix de padrões de C14, C17 e C24. O percentual de ésteres metílicos foi determinado pela Equação 11.

$$\%X = \frac{((\Sigma A) - Ahm)}{Ahm} \times \frac{Chm \times Vhm}{m} \times 100 \quad (11)$$

Em que:

X= Percentual de ésteres metílicos;

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.

Vhm = Volume em mL de heptadecanoato de metila.

m = massa em mg da amostra.

4.8.2 Densidade e viscosidade

Os valores observados de densidade em amostras estão relacionados com o tamanho das moléculas, quanto maior o comprimento das cadeias maior a densidade, é também influenciada pela presença de insaturações. A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Combustível (ANP), estabelece que a especificação do biodiesel deve atender os limites entre 850 a 900 kg/m^3 com determinação pelo método ABNT NBR 14065 para densímetros digitais (Lobô; Ferreira; Cruz, 2009).

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

A viscosidade cinemática é função da constante do viscosímetro e do tempo de escoamento, em segundos. As Equações 12, 13 e 14 descrevem como estão interligadas a viscosidade cinemática, o tempo de escoamento, a constante do viscosímetro e suas correções. A viscosidade foi obtida em um microviscosímetro automático de esfera em queda, com precisão igual a $1 \times 10^{-4} \text{ mPa}\cdot\text{s}^{-1}$ a temperaturas de 40 °C que permite um intervalo de 3,0 a 6,0 mm^2/s de acordo com a Resolução da ANP N° 07/08 (Lobô; Ferreira; Cruz, 2009)

$$v = f(K_1 \cdot t) \quad (12)$$

$$v = K_1 (t - [\frac{0,00166\sqrt{V^3}}{K_2 \cdot L \cdot \sqrt{K_2 d}} \times \frac{1}{t^2}]) \quad (13)$$

$$k_1 = K_2 [1 + \alpha \cdot (T_0 - T_1)] \times \left[\frac{\cos \varphi_1}{\cos \varphi_2} \right] \times \left[\frac{g_1}{g_2} \right] \times \left[1 + \frac{2}{g_1 h} \times \left(\frac{1}{r_u} - \frac{1}{r_l} \right) \times \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2} - \frac{\varphi_1}{\varphi_2} \right) \right] \quad (14)$$

Em que:

v é a viscosidade cinemática (mm²/s);

t é o tempo médio de escoamento (s);

K₁ é a constante corrigida do viscosímetro calibrado (mm²/s²);

K₂ é a constante do viscosímetro calibrado (mm²/s²);

V é o volume do líquido escoado (mm³);

L é o comprimento do capilar (mm);

d é o diâmetro do capilar (mm);

g₁ é a aceleração da gravidade no local da medição (m/s²);

g₂ é a aceleração da gravidade no local de calibração (m/s²);

h é a altura hidrostática da pressão;

r_u é o raio interno da parte superior do tubo (m);

r_l é o raio interno da parte inferior do tubo (m);

σ₁ é a tensão superficial do óleo medido (N/m);

σ₂ é a tensão superficial do óleo usado para calibração (N/m);

ρ₁ é a massa específica do óleo medido (kg/m³);

ρ₂ é a massa específica do óleo usado para calibração (kg/m³);

φ₁ é o ângulo da verticalidade na medição (próximo de zero);

φ₂ é o ângulo da verticalidade na calibração (próximo de zero);

T é a temperatura de medição (°C);

T₀ é a temperatura de referência do viscosímetro (°C);

α é o coeficiente volumétrico de expansão térmica do vidro (1/°C).

4.8.3 Índice de Acidez

A análise de índice de acidez consiste na quantidade em mg de hidróxido de potássio (KOH) necessário para neutralizar os ácidos graxos livres de um grama de óleo, determinado pelo ponto de viragem do indicador de ácido-base fenolftaleína (Tofoni, 2004). A técnica

consiste na titulação do óleo transesterificado juntamente com uma de solução 2:1 de éter etílico e álcool etílico através da solução de KOH a 0,1 mol/L. O índice de acidez foi calculado pela Equação 15.

$$IA = \frac{[(V_a - V_b) \times C_b \times MMbase]}{P} \quad (15)$$

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).

4.8.4 Determinação da composição química do biodiesel

A medida da composição química dos ésteres de ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poli-insaturados experimental do biodiesel produzido foi utilizada para estimar propriedades físico-químicas utilizando equações de regressão linear múltipla (MLR) disponíveis na literatura (Park *et al.*, 2008; Ramos *et al.*, 2009). As propriedades físico-químicas estimadas neste trabalho foram estabilidade à oxidação (Y), ponto de entupimento do filtro frio (CFPP) e número de cetano (CN).

Em relação ao modelo de regressão linear da estabilidade à oxidação em função da composição dos ésteres de ácidos graxos foi utilizada a Equação 16.

$$Y = \frac{117,9295}{X} + 2.9505 \quad (16)$$

Em que,

X é a soma do teor em massa dos ésteres metílicos poli--insaturados (C18:2 + C18:3).

O modelo de regressão linear do CFPP adotado em função da composição dos ésteres de ácidos graxos é dado pelas Equações (17, 18).

$$Y = -0,4880X + 36,0548 \text{ para } (0 < X < 88) \quad (17)$$

$$Y = -2,7043X + 232,0036 \text{ para } (88 < X < 100) \quad (18)$$

Em que,

X é a soma do percentual em massa dos ésteres metílicos monoinsaturados e poli--insaturados (C18:1 + C18:2 + C18:3).

O número de cetano é calculado utilizando a Equação 19:

$$CN = ((\sum X_{ME}(Wt\%)*CN_{ME}))/100 \quad (19)$$

Em que,

CN_{ME} é o número de cetano do éster metílico individual

X_{ME} é % em massa de cada éster metílico.

O número de cetano de cada éster metílico individual é mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 - Número de cetano do éster metílico individual

Éster	Número de cetano
Mirístico (14:0)	66.2
Palmítico (16:0)	74.5
Palmitoleico (16:1)	51
Esteárico (18:0)	86.9
Oléico (18:1)	55
Linoléico (18:2)	42.2
Linolênico (18:3)	26.7

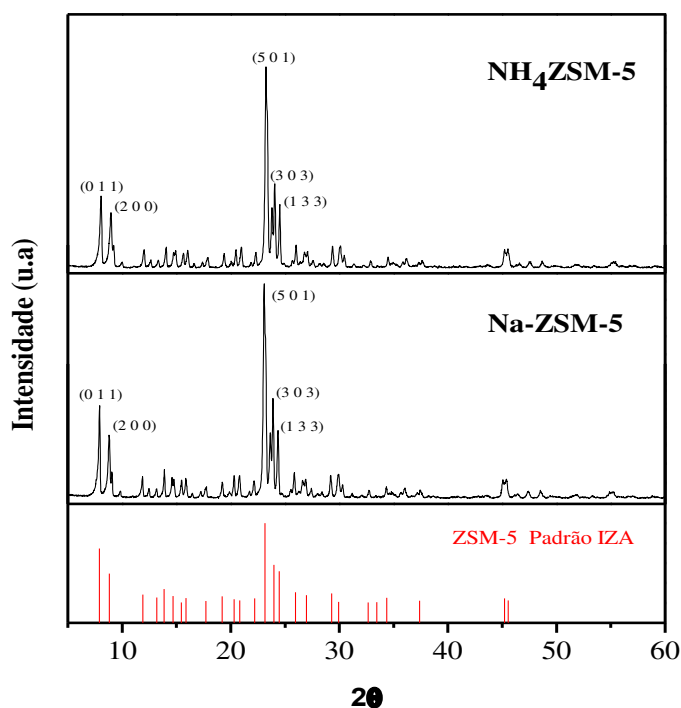
Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterizações dos catalisadores Na-ZSM-5 e NH₄-ZSM-5

Os difratogramas de raio X dos catalisadores Na-ZSM-5 e NH₄-ZSM-5 são observados na Figura 16.

Figura 16 - Difratogramas de raio X da zeólita Na-ZSM-5 e NH₄-ZSM-5.



Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

Na Figura 16 é possível observar através dos difratogramas a presença de picos correspondentes às reflexões características da estrutura microporosa da zeólita ZSM-5, quando comparados com o padrão estabelecido pela *Data base of Zeolite Structures - IZA Structure Commission*. Os índices de Miller característicos da estrutura MFI são observados em (0 1 1), (2 0 0), (3 3 2), (5 0 1), (3 0 3), (1 3 3) com cinco picos característicos da zeólita, sendo os dois primeiros, os dupletos e os três seguintes, os tripletes. Após o processo de troca iônica é possível observar no difratograma da zeólita NH₄-ZSM-5 não houve modificação. Os parâmetros cristalográficos e o padrão da IZA são observados na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros cristalográficos da Na-ZSM-5 e da NH₄-ZSM-5.

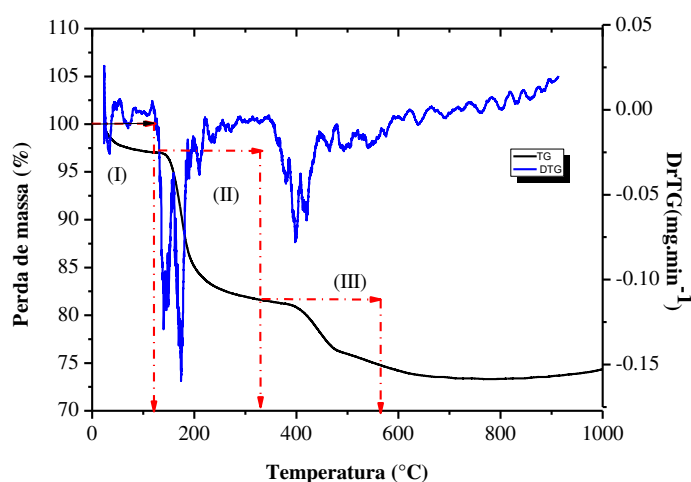
Zeólita	Parâmetros de rede (Å)			Cristalinidade (%)	Tamanho Cristalito (Å)	Volume da célula unitária (Å) ³
	a	b	C			
Na-ZSM-5	20,07	20,09	13,45	90	352,4	5423
NH ₄ -ZSM-5	19,82	19,13	13,43	100	398,6	5092
HZSM-5 /SBA-15	20,14	19,96	13,41	100	493,4	5390
Padrão IZA*	20,02	19,89	13,38	-	-	5327

*International Zeolite Association

Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

A partir dos planos (0 1 1), (2 0 0) e (3 0 3) verifica-se que os parâmetros de rede observados na Tabela 5 estão em conformidade com o padrão *International Zeolite Association* - IZA. A troca iônica amoniacal resultou em uma reorganização na estrutura cristalina da zeólita, formação de cristais maiores e menor volume da célula unitária. Os íons de amônio substitutos preenchem vacâncias ou corrigi outras imperfeições na rede cristalina, resultando em um crescimento maior e mais ordenado dos cristalitos. A formação da estrutura micro-mesoporosa confere maiores propriedades cristalográficas.

O termograma do catalisador micro-mesoporoso (NH₄ZSM-5/SBA-15) é observado na Figura 17.

Figura 17 - Termograma do catalisador micro-mesoporoso (NH₄ZSM-5/SBA-15).

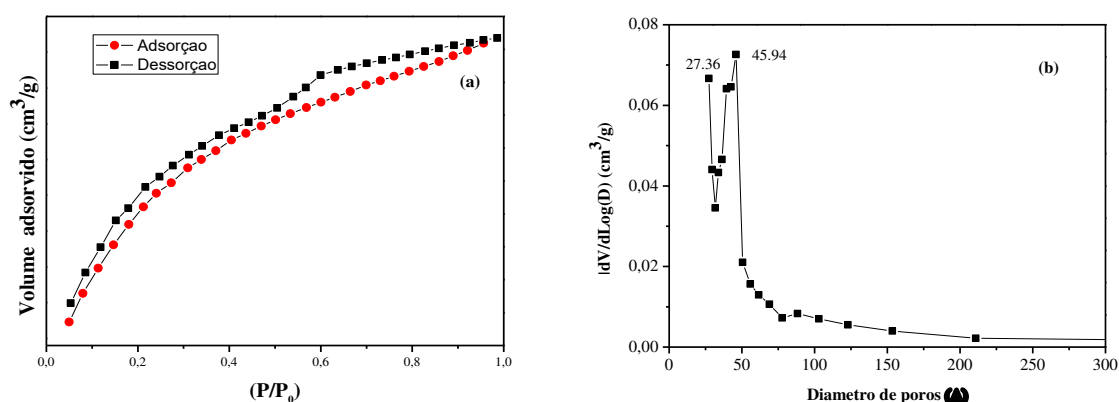
Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

Através do termograma apresentado na Figura 17 foi possível perceber três eventos de perda de massa ocorrendo em intervalos diferentes de temperatura. O evento (I) refere-se a

primeira perda de massa de 3%, na faixa de 23,76 – 119,08 °C, correspondente a dessorção da água fisissorvida; o segundo evento (II), a perda de 15%, correspondente a eliminação do direcionador copolímero tribloco P123 da estrutura na faixa de temperatura de 119,08 – 330,13 °C; por fim, o evento (III) foi observado na faixa entre 330 - 560 °C, com perda de 7% referente a desidroxilação dos grupos silanóis e os resquícios do direcionador de estrutura TPAOH da zeólita ZSM-5. De acordo com o perfil do termograma, a temperatura para completa eliminação do direcionador P123 é à 550 °C. Wu et al., (2013) observaram que em temperaturas de 345 a 500 °C ocorre à decomposição oxidativa do direcionador presente nos poros da zeólita.

As Figuras 18 mostram (a) isotermas de adsorção e dessorção de N₂ e (b) o gráfico de distribuição de poros da zeólita HZSM-5.

Figura 18- (a) Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e (b) Distribuição de tamanho de poros da zeólita HZSM-5.



Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

Na Figura 18 (a) observa-se a isoterma de adsorção do tipo I característica de materiais microporosos com “loop” de histerese do tipo H4 entre $P/P_0 = 0,46 - 0,88$, indicando a presença de mesoporos de tamanhos pequenos nos cristais da zeólita HZSM-5. Kim e Lauterbach (2021) observaram o “loop” de histerese semelhantes para as isotermas da HZSM-5 obtida pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas e convencional. Através do gráfico de distribuição de poros na Figura 18 (b) foi possível verificar uma distribuição unimodal na faixa de mesoporos com picos em 27,36 e 45,94 Å. Os parâmetros texturais da estrutura HZSM-5 são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros texturais da estrutura HZSM-5.

Catalisadores	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	S_{micro} ($m^2.g^{-1}$)	S_{ext} ($m^2.g^{-1}$)	V_{total} ($cm^3.g^{-1}$)	V_{micro} ($cm^3.g^{-1}$)	V_{meso} ($cm^3.g^{-1}$)	D_p (Å)
HZSM-5	345	229	53	0,14	0,12	0,02	27,36
Kim, Lauterbach (2021)	370	211	159	0,24	0,105	0,14	-

S_{BET} = Área superficial específica; S_{ext} = área superficial externa; V_{total} = volume de poros total; V_{micro} = volume de microporos; V_{meso} = volume de mesoporosa; D_p = diâmetro de poros.

Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

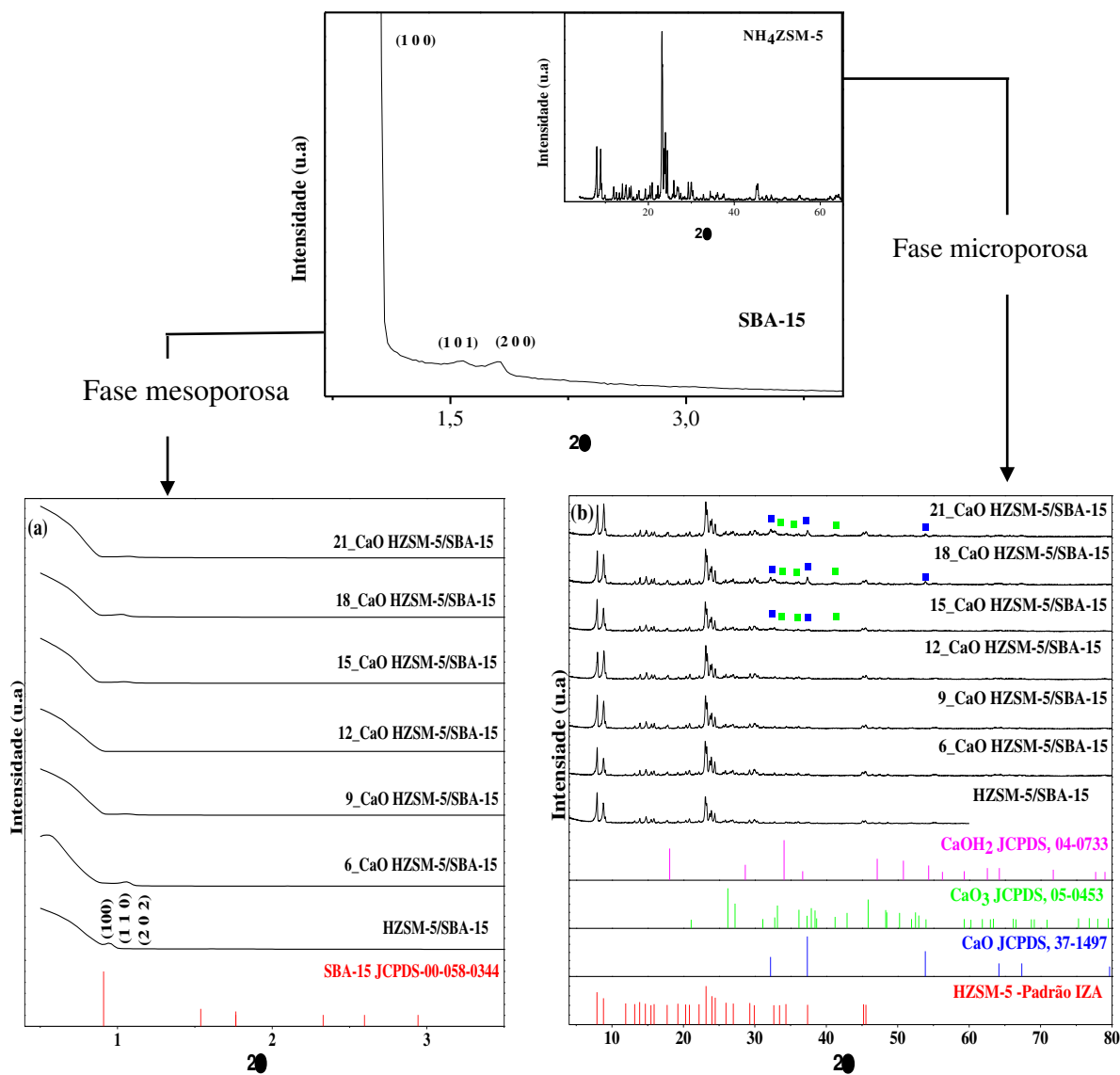
Os parâmetros texturais (Tabela 6) evidenciam a microporosidade da zeólita HZSM-5 sintetizada. Os resultados obtidos são consistentes com os reportados por Kim; Lauterbach, (2021) na síntese da zeólita ZSM-5, realizada por meio de duas abordagens: uma através do método convencional de aquecimento hidrotérmico e outra por meio do método que aquecimento assistido por micro-ondas. Na rota convencional, os volumes de micro e mesoporos encontrados foram próximos aos obtidos neste estudo, reforçando a semelhança nos resultados por meio da metodologia.

5.2 Caracterizações dos catalisadores CaO/HZSM-5/SBA-15

Os catalisadores CaO/HZSM-5/SBA-15 foram caracterizados por suas propriedades cristalinas, termogravimétricas, texturais e químicas.

A partir dos difratogramas das Figura 19 (a) pode-se observar que o catalisador HZSM-5/SBA-15 foi obtido com as fases, micro e mesoporosa, coexistindo no mesmo material. As reflexões nos planos (1 0 0), (1 1 0) e (2 0 0) são característicos da peneira molecular da SBA-15 que corresponde a estrutura hexagonal ordenada e mesoporosa. No difratograma do catalisador HZSM-5/SBA-15, Figura 19 (b), foram identificados os planos característicos da estrutura microporosa da zeólita em $2\theta = 7,94; 8,86; 23,16; 23,94; 24,42$. Li et al. (2020), sintetizaram o catalisador ZSM-5/SBA-15 com diferentes proporções de ZSM-5 e observaram que ocorreu a sobreposição da estrutura microporosa da ZSM-5 com os teores acima de 5%.

Figura 19 - Difratomogramas dos catalisadores HZSM-5/SBA-15 e CaO/HZSM-5/SBA-15.



Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

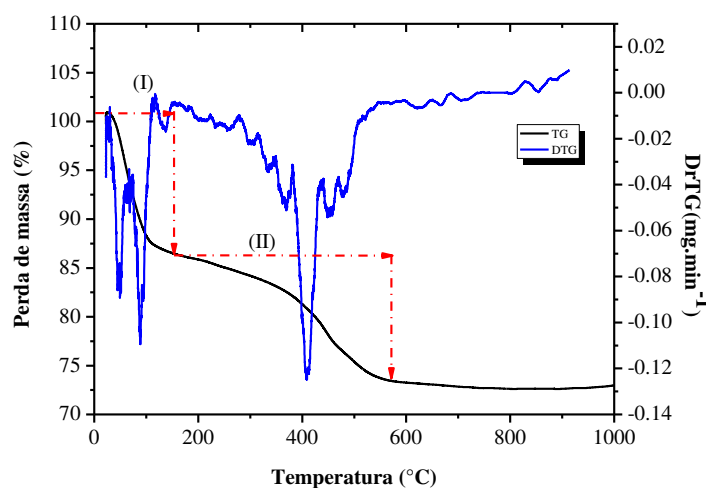
No difratograma apresentado na Figura 19 (b) foram identificados picos característicos do óxido de cálcio para os catalisadores com 15, 18 e 21% de CaO em $2\theta = 32,29; 37,46; 54,02; 64,36; 67,59; 79,93$ que correspondem aos planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2) e (4 0 0) de acordo com a biblioteca do *International Center for Diffractional Data* (JCPDS), com o auxílio da carta cristalográfica N° JCPDS 37 – 1497. A partir da carta cristalográfica N° 05 – 0453 foram identificados picos característicos de carbonato de cálcio (CaCO₃) em $2\theta = 32,76; 36,31; 41,20$ nesses mesmos catalisadores indicando a interação da fase ativa do óxido de cálcio com o dióxido de carbono da atmosfera (Ali *et al*, 2024). Nos demais catalisadores, não foram

identificados esses picos característicos de CaO devido à dispersão no interior dos micros e mesoporos.

Zhu *et al.*, (2022) obtiveram resultados semelhantes a este trabalho incorporando o CaO à SBA-15, e atribuíram a ausência dos picos ao tamanho pequeno do cristal de CaO. Sun *et al.* (2010), incorporaram o óxido de cálcio na estrutura micro-mesoporosa e perceberam que as intensidades dos picos relativos aos planos característicos do catalisador reduziram devido do a redução do contraste de dispersão entre a parede de poros e do espaço poroso. Zhao *et al.*, (2017) observaram picos do óxido de cálcio apenas no difratograma de 20_CaO/SBA-15 após a incorporação de CaO com diferentes teores de 5, 10, 15 e 20% à SBA-15, e atribuíram este fato a saturação dos poros internos e dispersão na superfície.

A Figura 20 apresenta o termograma do catalisador 6_CaO_HZSM-5/SBA-15.

Figura 20 – Termograma do catalisador 6_CaO_HZSM-5/SBA-15.



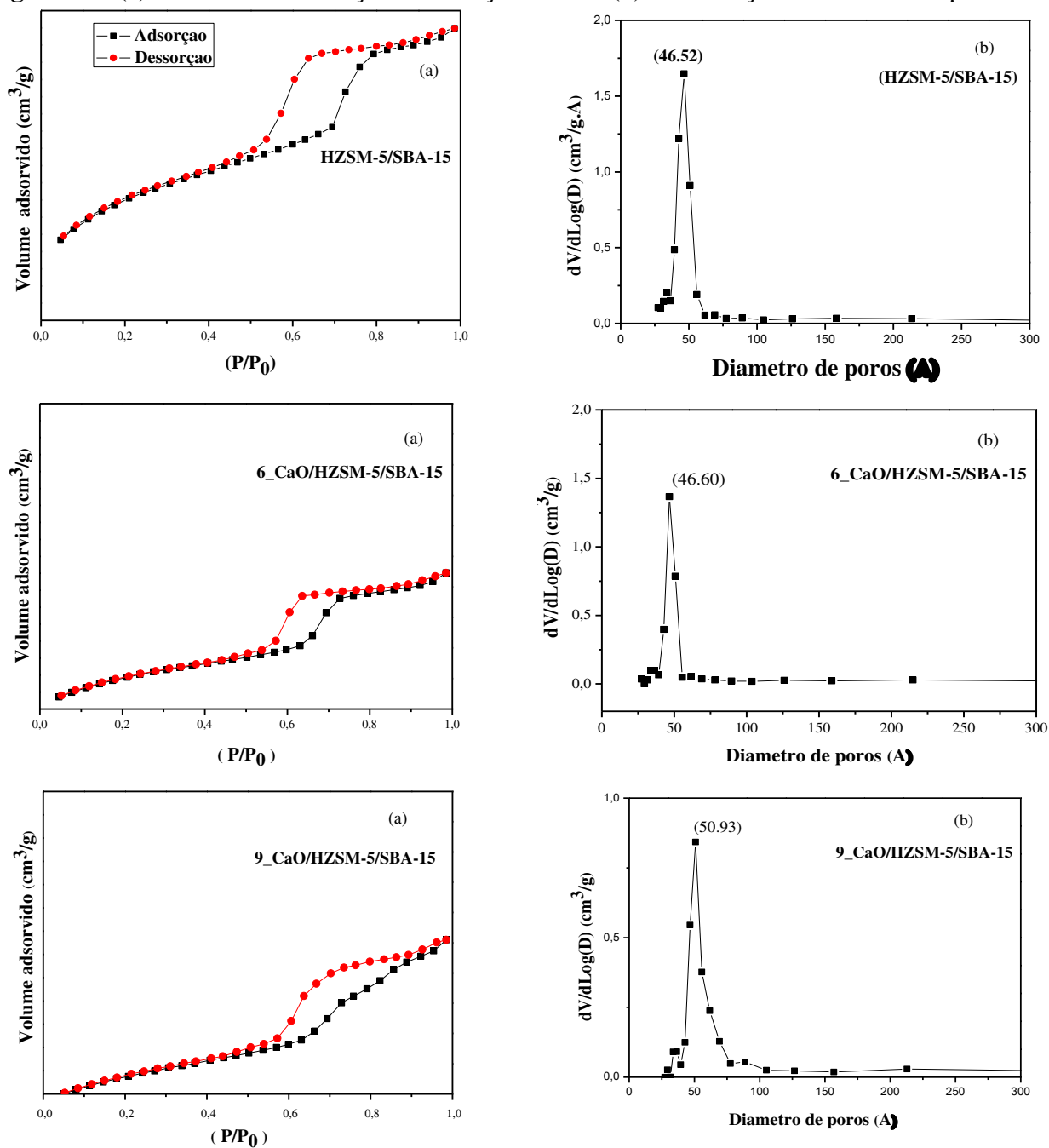
Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

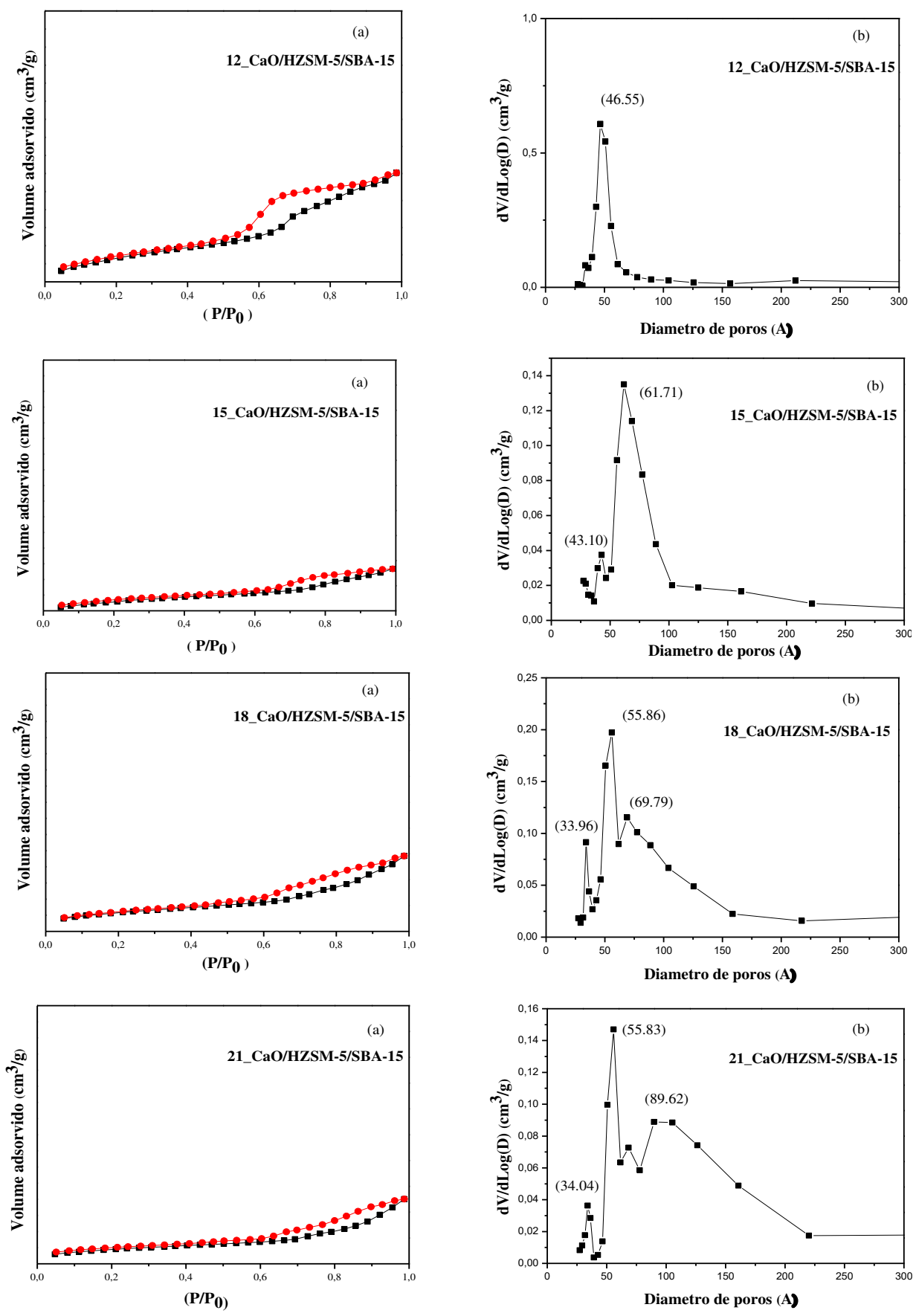
O termograma apresenta dois eventos de perda de massa em eventos distintos. O primeiro (I), é referente a fisissorção de água da estrutura com faixa de temperatura entre 27 - 151 °C com perda de massa de 14,47%; no segundo evento (II), ocorre uma perda de massa de 12,96%, na faixa de temperatura de 151 – 571 °C, que se refere a decomposição térmica do $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e formação do CaO. Xie; Zhao, (2014), realizaram a incorporação de sais de cálcio e molibdênio na estrutura mesoporosa da peneira molecular SBA-15 pelo método de umidade incipiente e verificaram que após a temperatura de 550 °C quase não houveram eventos de perdas de massa, sugerindo que a temperatura de decomposição dos sais de cálcio para formar seus óxidos pode ser estabelecida em 550 °C. Nesse estudo, após a análise termogravimétrica

foi possível identificar que a temperatura de calcinação do catalisador fica estabelecida em 550 °C.

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ e a distribuição de tamanho de poros dos catalisadores são mostradas na Figura 21 (a, b). Esses foram classificados de acordo com os padrões descritos pela IUPAC.

Figura 21 - (a) Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ e (b) Distribuição de tamanho de poros.





Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

A isoterma de adsorção do catalisador HZSM-5/SBA-15 é classificada como do tipo IV característico tanto de microporos quanto dos mesoporos, com loop de histerese do tipo H1 que corresponde ao sistema de poros cilíndricos. Nas isotermas são observadas três regiões distintas: a primeira, relativa a baixas pressões com $P/P_0 < 0,50$, está relacionada com a adsorção de N_2 na monocamada; na segunda região, no intervalo entre $0,50 < P/P_0 < 0,83$ ocorre a condensação capilar nos mesoporos; na última região, em $P/P_0 > 0,83$, ocorre a adsorção nas multicamadas. Li, *et al* (2020), verificaram isotermas do tipo IV, mostrando que tanto os microporos quanto os mesoporos existem na estrutura.

Os perfis de adsorção dos catalisadores CaO/HZSM-5/SBA-15 apresentaram isotermas do tipo IV. O catalisador 6_CaO/HZSM-5/SBA-15 apresentou um “loop” de histerese do tipo H1, enquanto os demais catalisadores exibiram um “loop” de histerese do tipo H2, característico de poros cilíndricos com tamanhos não uniformes. Observou-se ainda um estreitamento da fase mesoporosa na região de pressões relativas (P/P_0) acima de 0,53. Com o aumento do teor de CaO à HZSM-5/SBA-15, as isotermas obtidas apresentaram uma redução do loop de histerese devido as partículas de óxido de cálcio preencherem o sistema micro-mesoporoso e a superfície do catalisador. Esse mesmo comportamento foi observado nas isotermas obtidas por Witoon *et al.* (2014) com a incorporação de 40 - 50 % wt. de CaO na sílica.

As Figuras 21 (b) mostram os gráficos de distribuição do diâmetro médio de poros. O catalisador HZSM-5/SBA-15 apresenta distribuição unimodal de poros na faixa de mesoporos, com pico em 46,52 Å. Os catalisadores com teores entre 6 – 12% de CaO apresentam distribuição unimodal na faixa de mesoporos, com picos centrados em 46,52 Å, 46,60 Å, 50,93 Å. O catalisador 15_CaO/HZSM-5/SBA-15 apresentou uma distribuição bimodal, na faixa de mesoporos, com picos em 43,10 Å e 61,71 Å. Os catalisadores de 18 e 21_CaO/HZSM-5/SBA-15 apresentam uma distribuição na faixa de micro, mesoporos.

A Tabela 7 apresenta os valores obtidos das propriedades texturais dos catalisadores, HZSM-5/SBA-15 e CaO/HZSM-5/SBA-15.

Tabela 7 - Parâmetros texturais da estrutura micro-mesoporosa e dos catalisadores CaO/HZSM-5/SBA-15.

Catalisadores	S_{BET}^a ($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_{micro} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_{ext}^b ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{total} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{micro}^c ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{meso}^d ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	D_p^e (Å)
HZSM-5/SBA-15	505	321	183	0,35	0,14	0,19	46,52
6_CaO/HZSM-5/SBA-15	281	189	92	0,22	0,09	0,12	46,60
9_CaO/HZSM-5/SBA-15	243	169	74	0,20	0,08	0,11	50,93
12_CaO/HZSM-5/SBA-15	200	136	64	0,16	0,07	0,09	46,55
15_CaO/HZSM-5/SBA-15	142	112	30	0,09	0,06	0,04	61,71
18_CaO/HZSM-5/SBA-15	159	123	35	0,12	0,06	0,06	55,86
21_CaO/HZSM-5/SBA-15	150	124	26	0,11	0,06	0,05	55,83

a Área superficial específica calculada pelo método (BET);

b Área superficial externa calculada pelo método t-plot;

c Volume de microporos calculado pelo método t-plot;

d Volume cumulativo de dessorção calculado pelo método Barrett- Joyner -Holenda (BJH);

e Diâmetro de poro calculado pelo método Barrett- Joyner -Holenda (BJH).

S_{BET} = Área superficial específica; S_{ext} = área superficial externa; V_{total} = volume de poros total; V_{micro} = volume de microporos; V_{meso} = volume de mesoporosa. D_p = diâmetro de poros

Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

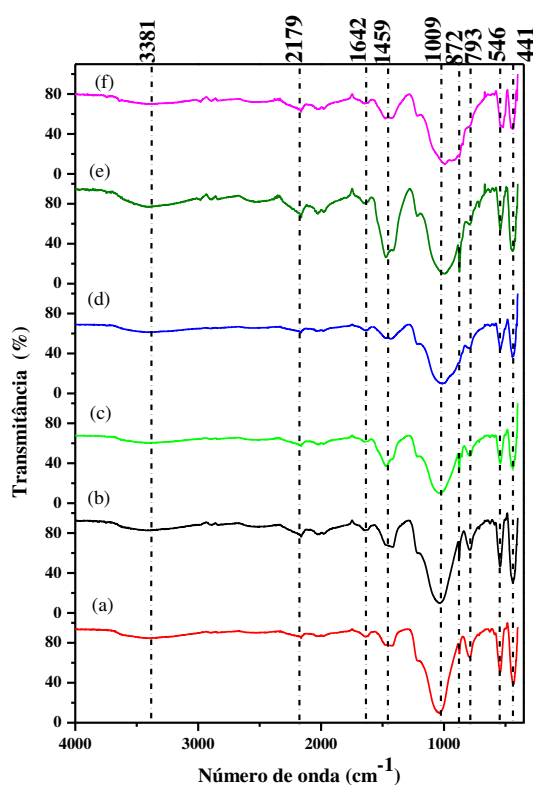
Os resultados de parâmetros texturais apresentados na Tabela 7 indicaram que o catalisador HZSM-5/SBA-15 desenvolvido neste trabalho possui características próximas aos resultados obtidos por Lu *et al.* (2018). Esses autores sintetizaram a estrutura pelo método de núcleo- casca e a área superficial foi de $461 \text{ m}^2 / \text{g}$, área de microporos de $348 \text{ m}^2 / \text{g}$ e uma área externa de $113 \text{ m}^2 / \text{g}$.

Com o aumento do teor de CaO, a área superficial específica, área externa, e volume de micro e mesoporos reduzem gradativamente. Os catalisadores 18_CaO e 21_CaO/HZSM-5/SBA-15 apresentaram um aumento nas propriedades texturais, que pode estar relacionado com a saturação dos poros e cobertura da superfície pelo maior acréscimo do teor de óxido.

Esse fato corrobora com a redução do loop de histerese das isothermas (Figuras 21a). O catalisador de 15_CaO/HZSM-5/SBA-15 apresenta maior diâmetro de poros e isso facilita à absorção e difusão dos reagentes durante a reação de transesterificação influenciando em rendimentos significativos de biodiesel (Luna *et al*, 2017). Thinnakorn; Tscheikuna, (2014) relataram que o tamanho médio de poro que facilita a difusão das moléculas de triglicerídeos é de 20 Å. O tamanho de poros dos catalisadores sintetizados (CaO/HZSM-5/SBA-15) são suficientes para difusão dos reagentes para seu interior. O aumento do diâmetro de poros do catalisador de 9_CaO/HZSM-5/SBA-15 indica uma aglomeração de partículas de CaO na estrutura. Ge *et al.*, (2022) sintetizaram e observaram que os catalisadores com 2, 4, 6, 8, 10%_CaO/SBA-15 reduziram com o aumento do teor de óxido de cálcio. As isothermas de adsorção apresentaram um padrão semelhante.

A Figura 22 apresenta os espectros de absorção do infravermelho dos catalisadores CaO/HZSM-5/SBA-15.

Figura 22 -Espectros de infravermelho dos catalisadores a) 6_CaO/HZSM-5/SBA-15 b) 9_CaO/HZSM-5/SBA-15, c) 12_CaO/HZSM-5/SBA-15, d) 15_CaO/HZSM-5/SBA-15, e) 18_CaO/HZSM-5/SBA-15, f) 21_CaO/HZSM-5/SBA-15.



Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

As bandas de absorção nas faixas de 3381 e 1642 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento O-H referente as moléculas de água adsorvidas e as vibrações de flexão H-O-H da água molecular, podendo ser atribuída ainda ao estiramento O-H do hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$, formado pela interação do CaO com a água presente no ar atmosférico (Pappas *et al*, 2008; Alba-Rubio *et al*, 2010). Bandas de absorção em 1009 e 793 cm^{-1} são atribuídas as estruturas zeolíticas da família MFI, associados aos anéis duplos com modos T-O-T simétricos e assimétricos (Rahmani *et al*, 2014). Bandas em 1009 e 872 cm^{-1} são atribuídas ao alongamento simétrico e assimétrico dos grupos Si-O-Si da SBA-15 (Xie; Zhao, 2014). As bandas em 1459 e 872 cm^{-1} correspondem ao modo de alongamento de CO_3^{2-} de espécies carbonáticas (Kamalanathan *et al*, 2014; Boonphayak; Sumiu; Yatonchai, 2021; Liu *et al*, 2021). As bandas mais intensas abaixo de 600 cm^{-1} são atribuídas a ligações vibratórias do tipo Ca – O (Alba-Rubio *et al*, 2010; Murguía-Ortiz *et al*, 2021).

A composição química dos catalisadores CaO/HZSM-5/SBA-15 obtida por espectroscopia de energia dispersiva de raio X são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Composição química dos catalisadores CaO/HZSM-5/SBA-15.

Catalisadores	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Imp. ^a (%)
HZSM-5/SBA-15	97,80	1,81	-	0,39
6_CaO/HZSM-5/SBA-15	85,57	1,63	12,43	0,37
9_CaO/HZSM-5/SBA-15	80,71	1,78	17,12	0,38
12_CaO/HZSM-5/SBA-15	77,59	1,53	20,04	0,85
15_CaO/HZSM-5/SBA-15	71,15	1,27	26,10	1,45
18_CaO/HZSM-5/SBA-15	65,06	1,24	33,44	0,25
21_CaO/HZSM-5/SBA-15	64,84	1,25	33,78	0,12

^aImp: Impurezas

Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

A análise de EDX permite determinar a composição química elementar semi-quantitativa e qualitativa das amostras. Os resultados apresentados na Tabela 8 evidenciam a presença dos elementos característicos da estrutura micro-mesoporosa. O maior percentual de SiO₂ em relação ao Al₂O₃ está associado com a presença de silício (Si) no gel de síntese da peneira molecular SBA-15, bem como na zeólita HZSM-5, resultando em um maior percentual de óxido de silício na estrutura HZSM-5/SBA-15. Os percentuais de óxido de cálcio presentes

na composição dos catalisadores indicam que a inserção do elemento na estrutura micro-mesoporosa ocorreu de forma efetiva e gradativa (Khan; Singh, 2024).

5.3 Avaliação catalítica

5.3.1 Rendimento em ésteres metílicos

Os resultados de conversão de ésteres metílicos, viscosidade, densidade e índice de acidez dos óleos obtidos são observados na Tabela 9.

Tabela 9 – Conversão, viscosidade, densidade e índice de acidez dos óleos obtidos.

Catalisadores	Rendimento de ésteres metílicos (%)	Viscosidade 40 °C (mm ² . s ⁻¹)	Densidade 20 °C (Kg.m ⁻³)	Índice de acidez (mg KOH.g ⁻¹)
HZSM-5/SBA-15	2,1	27,31	916,3	0,2
6_CaO/HZSM-5/SBA-15	50,0	11,84	904,2	2,9
9_CaO/HZSM-5/SBA-15	69,8	5,25	886,5	7,6
12_CaO/HZSM-5/SBA-15	75,2	4,81	884,7	2,4
15_CaO/HZSM-5/SBA-15	90,5	5,27	887,0	4,0
18_CaO/HZSM-5/SBA-15	83,3	5,29	887,6	10,0
21_CaO/HZSM-5/SBA-15	70,5	5,30	888,2	6,2
Óleo de milho	-	33,72	917,9	0,2

Especificação: Rendimento em ésteres metílicos: > 96,5%; viscosidade: 3 – 6 mm². s⁻¹; densidade: 850 - 900 Kg.m⁻³; índice de acidez: < 0,50 mg KOH.g⁻¹.

Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

Os catalisadores heterogêneos bifuncionais têm ganhado destaque significativo devido à sua capacidade de promover reações químicas de forma mais eficiente, combinando diferentes funcionalidades em um único material. Nesse estudo, a presença de sítios ativos básicos proporcionaram um melhor rendimento em ésteres metílicos em menor tempo de reação. A presença dos sítios ativos de CaO na superfície do catalisador micro-mesoporoso leva ao aumento da conversão do óleo vegetal em biodiesel.

A partir da Tabela 9 verifica-se que a presença dos sítios ativos de CaO promoveu um aumento gradativo no rendimento em ésteres metílicos para os catalisadores com teor de 6 à 15% de CaO. Teores de CaO acima de 18%, o rendimento em ésteres metílicos foi reduzido.

Na Tabela 7, observa-se que o catalisador com 15% de CaO apresentou o maior diâmetro de poro, o que favoreceu a difusão e absorção dos reagentes, mesmo possuindo uma área superficial menor. Geralmente, uma área superficial menor poderia proporcionar menos sítios ativos na superfície do catalisador, impactando negativamente o desempenho catalítico. No entanto, presume-se que houve uma forte interação entre o CaO e o suporte que favoreceu a dispersão na fase mesoporosa e a saturação da fase microporosa. Em teores maiores, o catalisador (CaO) é susceptível a lixiviação e desativação devido a sua fase instável.

Melo, Ferreira, Fregolente. (2024) atribuíram a desativação do CaO por envenenamento pela absorção do CO₂ e H₂O nos sítios básicos do catalisador formando CaCO₃ e Ca(OH)₂. Esse fato corrobora com o difratograma apresentado na Figura 19 que mostra picos que correspondem ao CaCO₃. Lani *et al.* (2024), avaliaram diferentes teores de CaO nos catalisadores de CaZ/Fe e observaram que o aumento da basicidade melhora o desempenho catalítico devido à formação de metóxido no meio reacional. A redução do rendimento de biodiesel com maiores teores de CaO foi atribuído as limitações da morfologia superficial devido a aglomeração do alto teor de CaO no suporte zeolítico, o que foi comprovado pela área superficial inferior. Albuquerque *et al.*, (2008) incorporaram 14% de CaO a peneira molecular SBA-15, MCM-41 e sílica pirogênica, e observaram que o catalisador 14_CaO/SBA-15 é mais ativo e não lixiviou em metanol. O rendimento obtido de ácidos graxos livres foi de 95% para o óleo de girassol e 65% para o óleo de mamona. Shankar e Jambulingam, (2017), verificaram que os catalisadores com 5, 10 e 15% de CaO_Na-ZSM-5 na reação de transesterificação do óleo de nim é catalisada principalmente pelo óxido de cálcio, indicando que o aumento da concentração do catalisador aumenta o rendimento do biodiesel. O catalisador que apresentou melhor rendimento (95%) foi de 15% de CaO à 75 °C. Lani *et al.*, (2022) prepararam e avaliaram diversos catalisadores de CaO suportados em zeólitas mesoporosas na reação de transesterificação do óleo residual de cozinha, e observaram que a interação entre o suporte e a fase ativa do catalisador contribuiu para a minimizar a lixiviação de Ca²⁺, sendo o catalisador CaO/Zeo-CTAB, que apresentou menor lixiviação da fase ativa.

5.3.2 Densidade, Viscosidade e Índice de acidez

A densidade do biodiesel influencia o volume de injeção e a eficiência da combustão, enquanto a viscosidade afeta a atomização do combustível e a lubrificação dos componentes do motor. Após a reação de transesterificação, ocorre a redução do grau de insaturações do óleo vegetal, resultando na diminuição da densidade e da viscosidade (Fatima *et al.*, 2021). O índice

de acidez, por sua vez, é um indicador da presença de ácidos graxos livres que são formados por reações de hidrólise e oxidação e causam corrosão e desgaste nos motores.

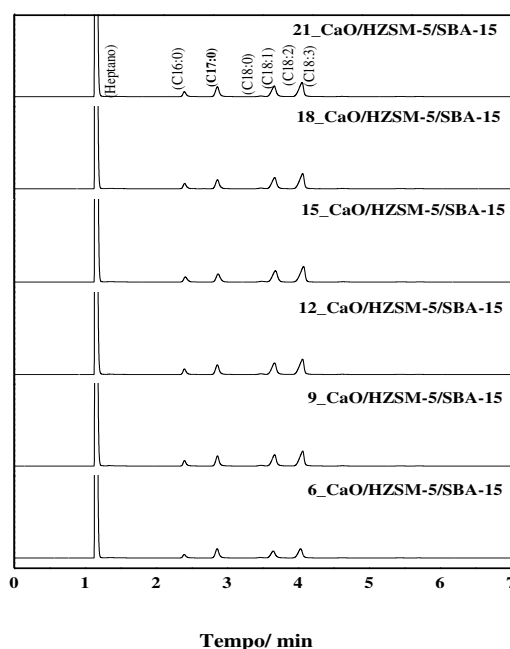
Os parâmetros do biodiesel como, densidade, viscosidade e índice de acidez foram determinados para verificar sua viabilidade como combustível em comparação com os padrões adotados pelas normas técnicas. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 9.

A densidade e viscosidade reduziram com o aumento do teor de 6 à 12% de CaO. Teores de CaO acima de 15%, mantiveram as medidas de unidades constantes. As medidas dos índices de acidez não obedecem a uma linearidade proporcional. Um alto índice de acidez indica a presença de ácidos graxos livres que não reagiram completamente com o álcool e o catalisador. Esses ácidos podem promover reações de oxidação e polimerização, degradando a qualidade do combustível ao longo do tempo. Garcia (2006) afirma que o tempo de estocagem e o contato do biodiesel com a umidade ocasionam um aumento do índice de acidez.

Baig, Paszti, Ng, (2013) reiteram que o índice de acidez é dado como a medida do grau de oxidação e hidrólise no biodiesel durante a fabricação ou na matéria-prima. Esse fato pode ser um indício de que a conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos de ácidos graxos não ocorreu em sua totalidade, formando ácidos graxos livres.

Os perfis dos cromatogramas são mostrados na Figura 23 e as composições químicas dos biodieseis produzidos a partir do óleo de milho são mostradas na Tabela 10.

Figura 23- Cromatogramas dos biodieseis produzidos a partir do óleo de milho.



Legenda: 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 - linolenato de metila.

Tabela 10 - Composição química de ácidos graxos do biodiesel de milho.

Catalisadores	Ácidos graxos do biodiesel de milho (%)					
	[C16:0]	[C18:0]	[C18:1]	[C18:2]	[C18:3]	Outros
Prova em branco*	13,81	2,86	31,90	45,24	1,90	4,29
6_CaO/HZSM-5						
/SBA-15	12,18	2,20	35,54	46,78	0,90	2,40
9_CaO/HZSM-5						
/SBA-15	11,78	2,15	35,86	47,75	0,19	2,28
12_CaO/HZSM-5						
/SBA-15	11,56	2,10	35,36	46,88	0,89	3,22
15_CaO/HZSM-5						
/SBA-15	11,69	2,10	35,28	46,86	0,95	3,12
18_CaO/HZSM-5						
/SBA-15	11,78	2,12	36,00	47,77	0,94	1,39
21_CaO/HZSM-5						
/SBA-15	11,83	2,14	36,31	48,35	1,01	0,35

*Prova em branco: reação com o óleo de milho sem catalisador

Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

Na Tabela 10 verifica-se que na composição do biodiesel de milho há predominância dos grupos de ésteres metílicos de ácidos graxos insaturados, oleico (C_{18:1}) e linoleico (C_{18:2}). Os biodieseis com baixos teores de gorduras poli-insaturadas do tipo C_{18:3} apresentam menores níveis de emissões de NO_x. O ácido oleico favorece a estabilidade oxidativa biodiesel. Enquanto, a presença do ácido linoleico reduz a estabilidade oxidativa devido à presença das duas duplas ligações, mas por outro lado impede a cristalização a baixas temperaturas e as emissões de material particulado e hidrocarbonetos não queimados devido à sua estrutura química que favorece uma combustão mais completa. A alta produção desses ácidos graxos exige o uso de antioxidantes para melhorar a durabilidade durante o armazenamento. Oliveira *et al.*, (2013) observaram composição bastante similar quando obtiveram biodiesel proveniente do óleo de milho, com C16:0 (11,9), C18:0 (1,2), C18:1 (35,9), C18:2 (49,3), C18:3 (0,0).

A qualidade do biodiesel é determinada a partir da composição dos ésteres de ácidos graxos formados durante a transesterificação dos triglicerídeos que pode afetar as propriedades como estabilidade oxidativa, viscosidade, ponto de entupimento a frio, entre outras. A partir da composição do biodiesel de milho estimou-se as propriedades físico-química: estabilidade à oxidação, Ponto de Entupimento do Filtro Frio (PEFF) e Número de Cetano (NC) a partir dos modelos obtidos por equações de regressão lineares múltiplas disponíveis na literatura. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Estimativa das propriedades físico-químicas do biodiesel de milho a partir dos modelos obtidos por equações de regressão lineares múltiplas disponíveis na literatura.

Catalisadores	Estabilidade a oxidação (h)	PFPP (°C)	Número de cetano (NC)
Prova em branco	5,45	-2,52	50
6_CaO/HZSM-5/SBA-15	5,42	-4,56	51
9_CaO/HZSM-5/SBA-15	5,41	-4,84	51
12_CaO/HZSM-5/SBA-15	5,42	-4,51	50
15_CaO/HZSM-5/SBA-15	5,42	-4,49	50
18_CaO/HZSM-5/SBA-15	5,37	-5,29	51
21_CaO/HZSM-5/SBA-15	5,34	-5,75	51

Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

Verifica-se que o número de cetano apresentado está dentro dos limites estabelecidos pelas normas de especificação EN 14214 (Knothe, 2005; Ramos *et al*, 2009). O número de cetano se ajusta linearmente ao grau de instauração. Um biodiesel com alto teor de ácido oleico (18:1) é preferível para garantir uma melhor qualidade de ignição, pois o ácido linoleico (18:2) reduz o número de cetano devido às suas duplas ligações, resultando em uma combustão mais lenta e menos eficiente. É necessário que haja limites dos ácidos graxos insaturados para não haver polimerização dos glicerídeos. Como observado por Ramos *et al*. (2009), os biodieseis de amendoim e girassol, que são ricos em ácido oleico, e o biodiesel de milho, que é rico em éster insaturado de ácido linoleico (C18:2), apresentam índice de cetano na faixa média. O baixo valor do número de cetano resulta em maiores emissões do escapamento do motor, combustão incompleta e aumento da detonação (Singh *et al*, 2019).

É possível perceber que os biodieseis de milho produzidos apresentam um período de indução mínimo de até 5 h. De acordo com a norma EN 14214, o período mínimo de indução do Rancimat é de 6 h à 110 °C. Ramos *et al.*, (2009) afirmam que é muito difícil o biodiesel derivado do óleo de palma, amendoim, soja, girassol, milho, uva, entre outros, atingirem este limite, a menos que antioxidantes sejam adicionados ao biodiesel. Nenhum dos biodieseis atingiu o limite mínimo para estabilidade de oxidação. Park *et al.*, (2008) consideram que produtos residuais do biodiesel, como gomas insolúveis, ácidos orgânicos e aldeídos formados a partir da degradação oxidativa, podem causar problemas no motor e na injeção.

A temperatura máxima estimada de filtrabilidade dos biodieseis de milho obtidos está no intervalo $-6 < T_{\max} < -4$. O PEFF do biodiesel depende das composições de ácidos graxos. Alto valor de PEFF é obtido para o biodiesel que possui altos teores de ácidos graxos saturados porque os compostos graxos insaturados têm pontos de fusão mais baixos do que os compostos graxos saturados. Park *et al.*, (2008) mostraram que o biodiesel de palma com alto teor de ácido palmítico apresenta alta estabilidade de oxidação, mas tem propriedades de fluxo ruins em baixa temperatura (9–11 °C de PEPP). Ramos *et al.* (2009) mediu PEPP dos biodieseis obtidos de diferentes oleaginosas utilizando o ponto de fusão dos ésteres de ácidos graxos saturados de cadeia longa. O biodiesel de amendoim apresentou o pior PFPP (17 °C) por ser rico em ésteres metílicos de ácidos graxos saturados de cadeia longa, como o ácido beênico (C22:0) e o ácido lignocérico (C24:0). Os ésteres insaturados não foram incluídos neste parâmetro porque os pontos de fusão desses compostos são muito mais baixos em comparação com os saturados. Park *et al.* (2008) sugerem que as misturas de biodiesel com diferentes composições de ácidos graxos melhoram a estabilidade de oxidação e as propriedades de fluxo em baixas temperaturas. Cada país que usa EN 14214 pode especificar certos limites de temperatura para diferentes épocas do ano, dependendo das condições climáticas

As propriedades como densidade, viscosidade, índice de cetano, poder calorífico superior e ponto de entupimento do filtro frio dependem em grande parte do grau de insaturação do biodiesel, ou seja, da distribuição de seus ésteres metílicos, ou da distribuição de ácidos graxos das matérias-primas.

5.4 Reuso do catalisador

Uma preocupação importante com a reutilização de catalisadores heterogêneos é a sua capacidade de regeneração e reutilização. Nesse sentido, o catalisador 15_CaO/HZSM-5/SBA-15 que apresentou o melhor rendimento em ésteres, foi regenerado e utilizado em quatro ciclos de reação a 150 °C por 3 horas, com uma razão molar de metanol/óleo de 12:1 e uma concentração de catalisador de 6%. Os rendimentos dos ésteres metílicos, densidade, viscosidade e índice de acidez dos biodieseis obtidos são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Rendimento em ésteres metílicos, viscosidade, densidade e índice de acidez dos biodieseis obtidos após o reuso do 15_CaO/HZSM-5/SBA-15.

Catalisadores	Rendimento de ésteres metílicos (%)	Viscosidade 40 °C (mm ² s ⁻¹)	Densidade 20°C (Kg m ⁻³)	Índice de acidez (mg _{KOH} g ⁻¹)
15_CaO/HZSM-5 /SBA-15	90,50	5,27	887,0	4,0
1° Reuso	49,30	9,17	899,6	2,0
2° Reuso	54,30	11,84	904,2	1,8
3° Reuso	58,50	12,91	906,2	1,8
4° Reuso	50,51	14,44	908,4	1,8

Especificação: Rendimento em ésteres metílicos: > 96,5%; viscosidade: 3 – 6 mm² s⁻¹; densidade: 850 - 900 Kg m⁻³; índice de acidez: < 0,50 mg_{KOH} g⁻¹.

Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

Os resultados obtidos do catalisador revelaram uma redução de ésteres metílicos após a primeira reação, o que pode estar relacionado com a deposição de glicerol e outros contaminantes que não tenham sido removidos durante a regeneração do catalisador por lavagem do n-hexano (Akhabue *et al*, 2020). Além de problemas referentes a lixiviação do cálcio devido a solubilização com o n-hexano (Borah *et al*, 2019).

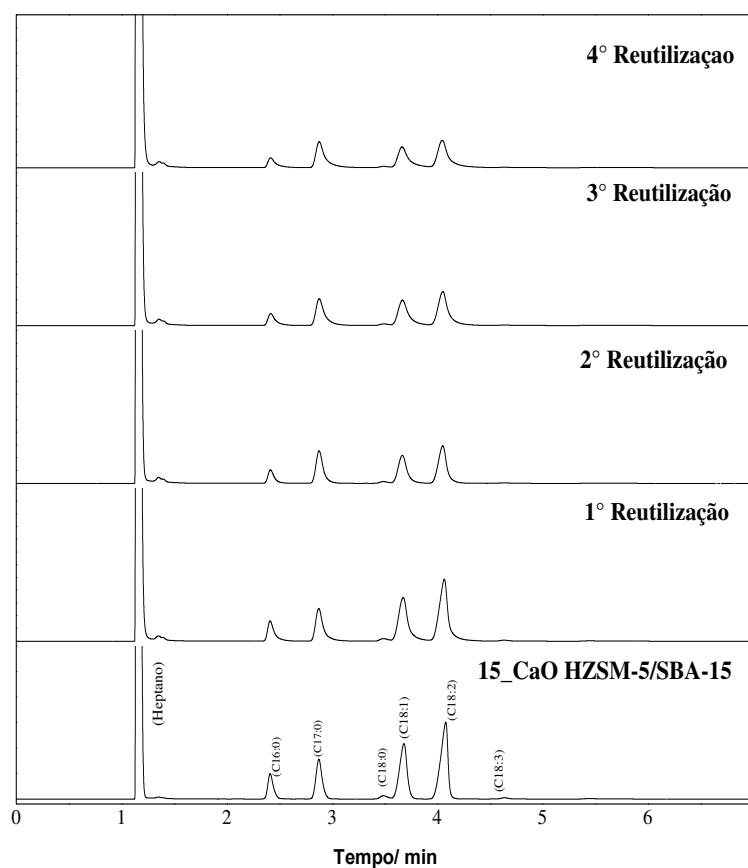
Uma consideração importante deve ser dada na reutilização de catalisadores heterogêneos ao processo de lixiviação da fase ativa para o meio reacional, pois o processo de lixiviação reduz a atividade e a longevidade de catalisadores. A diminuição nos rendimentos de biodiesel observado após o segundo ciclo de reuso foi provavelmente devido à perda de atividade do catalisador pelo processo de lixiviação (Amal; Usman, 2024). A redução na produção de biodiesel também pode ser causada pela interação do CaO com H₂O e CO₂ do ambiente durante o processo de reciclagem (Boro, Thakur, Deka, 2011). Roschat *et al*, (2016) atribuí este fato a desativação por envenenamento por formação do Ca(OH)₂ e CaCO₃.

Os valores de densidade e viscosidade aumentaram após cada ciclo, indicando o aumento da insaturação e do comprimento da cadeia. Após observar esses resultados, é importante considerar que o biodiesel é composto por uma mistura de diversos ésteres graxos, cada um contribuindo para a viscosidade cinemática total (Knothe e Steidley, 2005). Aumento de valores de viscosidade podem estar relacionados também com a elevação da oxidação do biodiesel (Sarin, *et al*, 2021).

Os valores observados de índice de acidez indicam uma redução com a primeira reação de transesterificação para a primeira reação de reuso, que pode ser relacionado com a quantidade de ácidos graxos livres presentes no óleo transesterificados.

Os cromatogramas dos biodieseis obtidos após o reuso são apresentados na Figura 24, a composição do biodiesel produzido é observada na Tabela 13.

Figura 24 - Cromatogramas dos biodieseis obtidos após o reuso.



Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

Tabela 13 - Composição química do biodiesel

Catalisadores	Ácidos graxos do biodiesel de milho (%)					
	[C16:0]	[C18:0]	[C18:1]	[C18:2]	[C18:3]	Outros
1º Reuso	12,59	1,95	36,34	48,30	0,70	0,12
2º Reuso	12,70	1,34	37,10	47,87	0,95	0,04
3º Reuso	12,65	1,03	36,77	48,75	0,68	0,12
4º Reuso	12,67	0,98	36,33	49,47	0,56	0,00

Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

É possível perceber que os ésteres de ácidos graxos insaturados aumentaram e continuam predominantes nos biodieseis de milho obtidos durante os ciclos de reuso. Mesmo com a redução de 50% do rendimento de ésteres metílicos e o aumento das moléculas insaturadas, as propriedades físico-químicas estimadas estão dentro da norma EN 14214. A Tabela 14 apresenta a estimativa das propriedades físico-químicas do biodiesel utilizando o catalisador regenerado.

Tabela 14 - Estimativa das propriedades físico-químicas do biodiesel utilizando o catalisador regenerado.

Catalisadores	Estabilidade		
(15_CaO/HZSM-5/SBA-15)	a oxidação	PFPP (°C)	Número de cetano
	(h)		
1° Reuso	5,36	-5,59	51,63
2° Reuso	5,37	-5,87	51,49
3° Reuso	5,34	-6,01	51,30
4° Reuso	5,31	-6,09	51,30

Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

6 CONCLUSÃO

A estrutura micro-mesoporosa HZSM-5/SBA-15 foi sintetizada usando o método core-shell, e diferentes teores de CaO foi incorporado por saturação de poros. Os catalisadores formados (CaO/HZSM-5/SBA-15) foram caracterizados e testados para produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo de milho. A combinação das técnicas de difração de raios X e infravermelho confirmaram a formação do catalisador micro-mesoporoso HZSM-5/SBA-15 e identificaram os picos característicos de CaO e CaCO_3 nos catalisadores com 15, 18 e 21% de CaO. As propriedades texturais mostraram que o catalisador de 15_CaO/HZSM-5/SBA-15 apresenta maior diâmetro de poros e isso facilita à absorção e difusão dos reagentes durante a reação de transesterificação influenciando no rendimento significativo de biodiesel.

O rendimento máximo de ésteres metílicos obtido foi de 90,5% utilizando 15% de CaO, como catalisador, com um tempo de reação de 3 horas e razão álcool/óleo de 12:1. O aumento do teor de CaO no catalisador levou à redução do rendimento, devido ao acúmulo da fase ativa na superfície do catalisador, o que dificultou a difusão das moléculas reagentes para os sítios ativos internos e a saída dos produtos formados.

A estabilidade catalítica do catalisador 15_CaO/HZSM-5/SBA-15 foi avaliado durante o reuso. O rendimento do biodiesel reduziu após a primeira reação, e estabilizou a partir da segunda reação devido a lixiviação da fase ativa (CaO). Consequentemente, a densidade, viscosidade e oxidação do biodiesel apresentaram um aumento em cada ciclo devido à presença de ácidos graxos não convertidos. A modificação do catalisador HZSM-5/SBA-15 com CaO mostrou-se uma estratégia eficaz para melhorar a atividade catalítica na produção de biodiesel, embora seja necessária atenção ao processo de regeneração e reutilização dos catalisadores.

REFERÊNCIAS

- AFSHARIZADEH, M.; MOHSENNIA, M. Novel rare-earth metal oxides-zirconia nanocatalysts for biodiesel production from corn oil and waste cooking oil. **Fuel**, v. 304, p. 121350, 2021.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução RDC n°482, de 23 de setembro de 1999.
<https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/1999/res0482_23_09_1999.html>. Acesso em: 17 de maio de 2023.
- AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C. GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**. v. 25, n. 6, p. 1145–1154, mai, 2002.
- AHN, Y.; KIM, J. Economic design framework of microalga-based biodiesel supply chains under uncertainties in CO₂ emission and diesel demand. **Computers and Chemical Engineering**, v. 155, p. 107538, dec. 2021.
- AKHABUE, C. E. et al. Development of a bio-based bifunctional catalyst for simultaneous esterification and transesterification of neem seed oil: Modeling and optimization studies. **Renewable Energy**, v. 152, p. 724- 735, jun. 2020.
- ALAGUMALAI, A. et al. Environmentally benign solid catalysts for sustainable biodiesel production: A critical review. **Science of the Total Environment**, v. 768, p. 144856, may. 2021.
- ALBA-RUBIO, A. C. et al. Heterogeneous transesterification processes by using CaO supported on zinc oxide as basic catalysts. **Catalysis Today**. v.149, p.281-287, 2010.
- ALBUQUERQUE, M. C. G. et al. CaO supported on mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions. **Applied Catalysis A: General**, v. 334, p. 35–43, jan. 2008.
- ALCÁNTARA-CARMONA, A.; LÓPEZ-GIMÉNEZ, F. J.; DORADO, M. P. Compatibility studies between an indirect injection diesel injector and biodiesel with different composition: Stationary tests. **Fuel**, v. 307, 2022.
- ALI, J.S. Alkali-impregnated blast furnace slag heterogeneous catalyst for biodiesel production. **Results in Engineering**, v. 22, p. 102082, 2024.
- ALI, N. S. et al. Modification of SBA-15 mesoporous silica as an active heterogeneous catalyst for the hydroisomerization and hydrocracking of n-heptane. **Heliyon**, v. 8, abr. 2022.
- ALVES, B.T.da S. **Síntese direta do catalisador CeO₂-SBA-15 dopado com MoO₃ para aplicação na reação de transesterificação do óleo de soja**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Departamento de Química, Universidade Federal de Campina Grande – Campina Grande – PB, 2018.

ALVES, A. A. A. et al. Distillation analysis of diesel-biodiesel mixtures: A comparative study with ASTM norms, experimental data, and novel correlations. **Fuel**, v. 383, p. 133864, nov. 2024.

AMAL, R.; USMAN, M. A review of breakthroughs in biodiesel production with transition and non-transition metal-doped CaO nano-catalysts. **Biomassa e Bioenergia**, v. 184, p. 107158, mai. 2024.

AMBAT, I.; SRIVASTAVA, V.; SILLANPÄÄ, M. Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 90, p. 356–369, jul. 2018.

ANDRADE, M. R. DE A. et al. An experimental investigation on the effect of surf actant for the transesterification of soybean oil over eggshell-derived CaO catalysts. **Energy Conversion and Management: X**, v. 11, p. 1000094, sep. 2021.

ANDRADE, M. R. DE A. **MoO₃ suportado na MCM-41 como catalisador heterogêneo reutilizável na reação de transesterificação**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande-PB. 2017.

ARAÚJO, D. M. **Estudo do comportamento catalítico da reação de esterificação do ácido acético com 2-butoxietanol usando o catalisador ácido dodecafotúngstico (HPW) incluso na matriz SiO₂**. Dissertação (Mestre em Química Analítica), Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Jequié-BA. p. 90, 2015.

ARAÚJO, P. H. P. et al. Análise sobre a viscosidade do biodiesel. *In: Congresso Nacional de Engenharia Mecânica - CONEM*, IV, 2010, Campina Grande - Paraíba, período de 18 à 21 de agosto de 2010.

ASSIS, G. D. **Avaliação da atividade fotocatalítica de heterojunções de óxidos SnO₂/MoO₃ e TiO₂/SnO₂: aplicação na degradação do azul de metileno e em conversão de sorbitol**. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Federal de Alagoas, Maceió- AL. p.162, 2021.

BAIG, A.; PASZTI, M.; NG, F. T. T. A simple and green analytical method for acid number analysis of biodiesel and biodiesel blends based on potentiometric technique. **Fuel**, v.104, p. 426-432, feb. 2013.

BASYOUNY, M. G. et al. Insight into the catalytic transformation of the waste products of some edible oils (corn oil and palm oil) into biodiesel using 62 MgO/clinoptilolite green nanocomposite. **Molecular Catalysis**, v. 500, p. 111340, nov. 2021.

BOJARAJ, D. et al. Conversion of Karanja oil to biodiesel using modified heterogeneous base catalyst. **Environmental Progress e Sustainable Energy**. ed. 5, v.40, apr. 2021.

BOMBASE JUNIOR., M. E. B. et al. Biodiesel production from refined coconut oil using hydroxide- impregnated calcium oxide by cosolvent method. **Renewable Energy**, v. 163, p. 571–578, jan. 2021.

BOONPHAYAK, P.; SUMIU, S. K.; YATONGCHAI, C. Synthesis of CaO-SiO₂ catalyst from lime mud and kaolin residue for biodiesel production. **Materials Letters**, v.283, jan. 2021.

BORAH, M. J. et al. Transesterification of waste cooking oil for biodiesel production catalyzed by Zn substituted waste egg shell derived CaO nanocatalyst. **Fuel**, v. 242, p.345–354, apr. 2019.

BORO, J. THAKUR, A. J. DEKA, D. Solid oxide derived from waste shells of *Turbonilla striatula* as a renewable catalyst for biodiesel production. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 2061- 2067, 2011.

BRASIL. Lei n. 11.096, de 13 de Janeiro de 2005. p. 13–15, 2005.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Resolução nº 25, de 22 de novembro de 2021. [Aprova] nas deliberações da 8ª Reunião Extraordinária, realizada nos dias 22 e 29 de novembro de 2021, e o que consta do Processo nº 48380.000053/2021-62, estabelece como de interesse da Política Energética Nacional a fixação do teor de mistura obrigatória do biodiesel no óleo diesel fóssil em 10% (dez por cento), para o ano de 2022. **Diário Oficial [da União]**. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/despacho-do-presidente-da-republica-367937138> Acesso em: 07 agos. 2022.

BRASIL. **Resenha Energética Brasileira**, 2020. (Nota técnica).

BROWN, Theodore; LEMAY, H. Eugene; BURSTEN, Bruce E. **Química: a ciência central**. ed. 9, Prentice-Hall, 2005.

CABRAL, U.; GOMES, I. Estimativa de maio aponta safra recorde de 263 milhões de toneladas em 2022. **Agência IBGE**, 2022. Disponível em: <<https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-noticias/2012-agencia-de-noticias/noticias/33999-estimativa-de-maio-aponta-safra-recorde-de-263-milhoes-de-toneladas-em-2022>>. Acesso em: 21/07/2022.

CARDOSO, D. **Introdução à catálise heterogênea**. Universidade Federal de São Carlos - UFScar, 226p. 1897.

CARVALHO, A. C. de O. **Características físico-químicas de óleos vegetais comestíveis puros e adulterados**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro- UENF, Curso de Licenciatura em Química, Campos dos Goytacazes- RJ , 2017.

CHUNG, K. H.; PARK, B. G. Esterification of oleic acid in soybean oil on zeolite catalysts with different acidity. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. ed.3, v. 15, p. 388–392, may. 2009.

CORREGIDOR, P. F. et al. General Composite ZSM-5 / MCM-41 material obtained from a green resource and its enhanced catalytic performance in the reaction of vinyl acetate and isoamyl alcohol. **Applied Catalysis A, General**, v. 587, p. 117262, oct. 2019.

CORIOLANO, A. C. F. et al. Development of HZSM-5 / AlMCM-41 hybrid micro –

mesoporous material and application for pyrolysis of vacuum gasoil. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 172, p. 206–212, may. 2013.

COSTA, F. C. **Otimização das propriedades estruturais da peneira molecular SBA-15 por meio de diferentes rotas de síntese**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande. 2015.

CUI, Y. et al. CO₂ methanation over Ni/ZSM-5 catalysts : The effects of support morphology and La₂O₃ modification. **Fuel**, v. 324, p. 124679, sep. 2022.

DAN, H. et al. Manganese dioxide-loaded mesoporous SBA-15 silica composites for effective removal of strontium from aqueous solution. **Environmental Research**, v. 191, p. 110040, dec. 2020.

DANTAS, M. B. **Obtenção, Caracterização e estudo termoanalítico do biodiesel de milho**. Dissertação (Mestre em Química Analítica). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa - PB. p.114. 2006.

DAVIES, E. DEUTZ, P. ZEIN, S.H. Single-step extraction–esterification process to produce biodiesel from palm oil mill effluent (POME) using microwave heating: a circular economy approach to making use of a difficult waste product. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 12, p. 2901-2911, 2022.

DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 31, p. 466–487, 2005.

DENARI, B. G. **Princípios e aplicações de análises térmicas**. Material de apoio. São Carlos-SP, 2012.

DIAS, F. R. F.; FERREIRA, V. F.; CUNHA, A. C. An overview of the different types of catalysts in organic synthesis. **Revista Virtual de Química**, v. 4, p. 840–871, nov. 2012.

DÍAZ, L. E. S.; AMAYA, J. A. G.; TRUJILLO, C. A. General aspects of zeolite acidity characterization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 215, p. 229-243, oct. 2015.

DING, L. et al. Flue gas de NO_x spent V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst: A review of deactivation mechanisms and current disposal status. **Fuel**, v. 338, p. 127268, apr. 2023.

ESPINDOLA, J. da S. **Desenvolvimento de catalisadores a base de HZSM-5 modificada por metais para o processo de pirólise rápida**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2014.

FARIA, D. N. et al. Na, Ca-based catalysts supported on activated carbon for synthesis of biodiesel from soybean oil. **Materials Chemistry and Physics journal**, v. 249, p. 123173, jul. 2020.

FATIMA, U. et al. Catalytic transformation of Brassica nigra oil into biodiesel using in-house engineered green catalyst: Development and characterization. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v.25, p.495-505, jul. 2021.

FIGUEIREDO, J.S.B. de. **Efeito do teor de trióxido de molibdênio na produção de biodiesel**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Campina Grande – PB, 2019

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

FRANÇA, A. C. **Escoamentos em meios porosos; uma análise teórica e experimental dos efeitos dos esforços capilares provocados por percolação de água em elementos de alvenaria**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Departamento de Química. Pontifica Universidade Católica (PUC), Rio de Janeiro -RJ, 2000.

FRANTZ, T. S. **Síntese e caracterização de zeólitas do tipo ZSM-5 para a adsorção de CO₂**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande. Rio Grande, RS. 2015

FREITAS, S. G. D. DE et al. Biodiesel production from soybean, corn, sunflower and canola oil by transesterification: a systematic review. **Research, Society and Development**, v. 11, p. 1–18, apr. 2022.

FROEHNER, S.; LEITHOLD, J.; LIMA JÚNIOR, L. F. Transesterificação de óleos vegetais: caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade. **Química Nova**, v. 30, p. 2016–2019, 2007.

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

GARCIA, L. S. **Influência dos parâmetros de síntese nas propriedades da zeólita MCM-22**. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química. Pontifica Universidade Católica (PUC), Rio de Janeiro -RJ, 2008.

GE, S. et al. Blending and emission characteristics of biogasoline produced using CaO / SBA-15 catalyst by cracking used cooking oil. **Fuel**, v. 307, p. 121861, jan. 2022.

GERIS, R. et al. Biodiesel de soja – reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica **Química Nova**, v. 30, p. 1369–1373, 2007.

GIANETTO, G. **Zeólitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales**. ed. 1. Caracas, Edit – Ediciones Innovación Tecnológica, 1990. 170 p. ISBN 980-00-0392-4.

GOMES, F. A. **Isomerização do n – Hexano por platina suportada na zeólita H-ZSM-5: Efeito do teor de alumínio**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos-SP. 2011.

GONZÁLEZ, G. P. **Requerimientos físico-químicos y estructurales en catalizadores avanzados para la conversión de gas de síntesis**. Tese (Doutorado em Ciências Químicas) - Departamento de Química. Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC). Universidad Politécnica de Valencia, Valencia- Espanha, 2017.

GRANADOS, M. L. et al. Leaching and homogeneous contribution in liquid phase reaction catalysed by solids: The case of triglycerides methanolysis using CaO. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 89, Issues 1–2, 3, p. 265–272, jul. 2009

GRECCO, S. de T. F. RANGEL, M. do C. URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Química Nova**, v. 36, p. 131–142, 2013.

GULATI, M. et al. Assessment of ethanol production options for. **Bioresource Technology**, v. 58, p. 253–264, dec. 1996.

HUANG, Q. A. et al. Investigation of reusability and deactivation mechanism of supported platinum catalysts in the practical isomerization of allylic esters. **Catalysis Today**, v. 410, p. 215–221, feb. 2023.

HUYEN, P. T. et al. ZSM-5 / SBA-15 versus Al-SBA-15 as supports for the hydrocracking / hydroisomerization of alkanes. **Catalysis Today**. v.306, p. 121–127, may. 2018.

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

IZA – SC. Structure Commission of the International Zeolite Association. Database of Zeolite Structures. **Framework Type MWW**, 2017.

JOKAR, F.; ALAVI, S. M.; REZAEI, M. Investigating the hydroisomerization of n-pentane using Pt supported on. **Fuel**, v. 324, p. 124511, sep. 2022.

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos: Preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, p. 121–128, mar. 2005.

LIMA, A. L. et al. Parâmetros da reação de transesterificação etílica com óleo de milho para produção de biodiesel. **Eclética Química**. v. 35, nº 4, p. 101 - 106, 2010.

KAMALANATHAN, P. et al. Synthesis and sintering of hydroxyapatite derived from eggshells as a calcium precursor. **Ceramics International**. v. 40, p. 16349–16359, dec. 2014.

KAYED, H.; AZIZ, M. M. A.; GAD, M.S. Enriching various biodiesel feedstocks with Al₂O₃ nanoparticles in diesel engines: Performance, emissions, and exergy analysis. **Propulsion and Power Research**. ed. 4, v.13, p. 553–569, dec. 2024.

KARPAGAM, R.; JAWAHARRAJ, K.; GNANAM, R. Review on integrated biofuel production from microalgal biomass through the outset of transesterification route: a cascade approach for sustainable bioenergy. **Science of the Total Environment**, v. 766, p. 144236, apr. 2021.

KHAN, M. R.; SINGH, H. N. Clean biodiesel production approach using waste swan eggshell derived heterogeneous catalyst: An optimization study employing Box-Behnken-response surface methodology. **Industrial Crops and Products**. v. 220, p. 119181, 1 nov. 2024.

KIM, S. E. et al. Na-modified carbon nitride as a leach-resistant and cost-effective solid base catalyst for biodiesel production. **Fuel**, v. 341, p. 127548, jun. 2023.

KIM, S.; LAUTERBACH, J. Synthesis of ZSM-5 catalysts via microwave-assisted heating method for military jet fuel cracking into petroleum gas. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 328, p. 111446, dec. 2021.

KLOETSTRA, K. R. et al. Overgrowth of mesoporous MCM-41 on faujasite. **Microporous Materials**, v. 6, p. 287–293, jul. 1996.

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

KNOTHE, G.; e STEIDLEY, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. **Fuel**, v. 84, p. 1059–1065, jun. 2005.

KOUZU, M. et al. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. **Fuel**, v. 87, p. 2798–2806, sep. 2008.

LANI, N. S. et al. Influence of desilication route of ZSM-5 zeolite in mesoporous zeolite supported calcium oxide catalyst for biodiesel production. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 343, p. 112153, sep. 2022.

LANI, N. S. et al. The catalytic effect of calcium oxide and magnetite loading on magnetically supported calcium oxide-zeolite catalyst for biodiesel production from used cooking oil. **Renewable Energy**, v. 222, p. 119846, feb. 2024.

LARKI, A.; SAGHANEZHAD, S. J.; GHOMI, M. Recent advances of functionalized SBA-15 in the separation / preconcentration of various analytes : A review. **Microchemical Journal**, v. 169, p. 106601, oct. 2021.

LAU, L.Y. Processo de preparação de zeolite tipo ZSM-5, PI 8506248, dez. 13, 1987.

LAWAN, I. et al. Synergies between the microwave reactor and CaO / zeolite catalyst in waste lard biodiesel production. **Renewable Energy**, v. 145, p. 2550–2560, jan. 2020.

LEE, J. D., **Química Inorgânica não tão concisa**, 3ª edição, Editora Edgard Blücher Ltda, 1999, p. 409-411.

LI, J. et al. Fuel ethanol production from starchy grain and other crops : An overview on feedstocks , affecting factors , and technical advances. **Renewable Energy**, v. 188, p. 223–239, apr. 2022.

LI, R. et al. Hierarchical structure ZSM-5 / SBA-15 composite with improved hydrophobicity for adsorption-desorption behavior of toluene. **Chemical Engineering Journal**, v. 392, p. 124861, jul. 2020.

LIU, X. et al. Highly active and durable Ca-based solid base catalyst for biodiesel production. **Fuel**, v. 302, p. 121094, oct. 2021.

LOBÔ, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. da. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, p. 1596–1608, jul. 2009.

LOK, C. M.; DOORN, J. V.; ALMANSA, G. A. Promoted ZSM-5 catalysts for the production of bio-aromatics, a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 113, p. 109248, oct. 2019.

LÓPEZ, D. D.; RIVERA, F. G. Estudio del proceso de sinterización de zeolitas ZSM-5 con otros compuestos biocerámicos . Conformación a través del proceso de freeze casting para piezas para regeneración de tejidos óseos. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 57, p. 179–189, sep. 2018.

LUNA, M. D. G. et al. 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, p. 246–253, dec. 2017.

LU, W. et al. Synthesis of Core-Shell HZSM-5@SBA-15 Composite and Its Performance in the Conversion of Methanol to Aromatics. **China Petroleum Processing and Petrochemical Technology**, v. 20, p. 16-24, mar. 2018.

MA, W. et al. Catalytic co-cracking of distilled bio-oil and ethanol over Ni-ZSM-5/ MCM-41 in a fixed-bed. **Biomass and Bioenergy**, v. 102, p. 31–36, jul. 2017.

MAIA, D. D. O. et al. Catalytic pyrolysis of glycerol in the presence of Nickel (II) Schiff base complex supported in SBA-15 : Kinetic and products (TG-FTIR and PY-CG / MS). **Thermochimica Acta**, v. 669, p. 160–168, nov. 2018.

MAZALI, I. O. Sistemas Químicos integrados: Óxidos semicondutores (SnO_2 , TiO_2 e Nb_2O_5) obtidos pelos processos MOD nos poros de matrizes com esqueleto niobofosfato e de sílica (VYCOR). Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2001.

MARTÍN ALONSO, D. et al. Potassium leaching during triglyceride transesterification using $\text{K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts. **Catalysis Communications**, v. 12, p. 2074-2080, dec. 2007.

MEDEIROS, S. K. de. **Sistemas nanoestruturados: Heteroestruturas Quasi-Periódicas de nitratos e cálculos Ab initio em polimorfos CaCO_3** . Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal -RN, 2007.

MELO, V. M.; FERREIRA, G. F.; FREGOLENTE, L. V. Sustainable catalysts for biodiesel production: The potential of CaO supported on sugarcane bagasse biochar. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 189, p. 114042, jan. 2024.

MEYNEN, V.; LEGAL, P.; VANSANT, E. F. Verified syntheses of mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 125, p. 170–223, oct. 2009.

MIGNONI, M. L.; DETONI, C.; PERGHER, S. B. C. Estudo da síntese da zeólita ZSM-5 a partir de argilas naturais. **Química Nova**, v. 30, p. 45 – 48, aug. 2007.

- MOFIJUR, M. et al. Effect of nanocatalysts on the transesterification reaction of first, second and third generation biodiesel sources- A mini-review. **Chemosphere**, v. 270, p. 128642, may. 2021.
- MORADI, G.; MOHADESI, M.; HOJABRI, Z. Biodiesel production by CaO/SiO₂ catalyst synthesized by the sol–gel process. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 113, p. 169–186, 2014.
- MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32, p. 538 – 542, 2009.
- MURGUÍA-ORTIZ, D. et al. Na-CaO / MgO dolomites used as heterogeneous catalysts in canola oil transesterification for biodiesel production. **Materials Letters Journal**, v. 291, p. 0–3, 2021.
- NAIN, P. et al. Influence of acyl acceptor blends on the ester yield and fuel properties of biodiesel generated by whole-cell catalysis of cottonseed oil. **Fuel**, v. 259, p. 116258, jan. 2020.
- NEVES, T. M. **Síntese e caracterização de zeólitas ZSM-5 para a desidratação do glicerol**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande -RS, 2017.
- NOWAK, I., & ZIOLEK, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization and Application in Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**. v.99, p.3603-3624, nov. 1999.
- OLIVEIRA, D. M. et al. Obtenção de biodiesel por transesterificação em dois estágios a sua caracterização por cromatografia gasosa: óleos e gorduras em laboratório de química orgânica. **Química Nova**, v. 36, p. 734-737 ,mar. 2013.
- OKECHUKWU, O. D. et al. Improving heterogeneous catalysis for biodiesel production process. **Cleaner Chemical Engineering**, v. 3, p. 100038, jun. 2022.
- OKOLIE, J. A. et al. Continuous biodiesel production: A review of advances in catalysis, microfluidic and cavitation reactors. **Fuel**, v. 307, p. 121821, jan. 2022.
- PAPPAS, G.S. et al. Synthesis and characterization of new SiO₂–CaO hollow nanospheres by sol–gel method: Bioactivity of the new system. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 354, p. 755–760, jan. 2008.
- PARK, J. et al. Blending effects of biodiesels on oxidation stability and low temperature flow properties. **Bioresource Technolog**., v. 99, p. 1196–1203, mar. 2008.
- PASUPULETY, N. et al. Production of biodiesel from soybean oil on CaO/Al₂O₃ solid base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 452, p. 189–202, feb. 2013.
- PEDROSA, F. de C. **Cromatografia Gasosa aplicada em Estudos de Metabolômica**. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Farmácia) Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Ouro Preto – MG, 2018.

PENG, C. Y.; LAN, C. H.; DAI, Y. T. Speciation and quantification of vapor phases in soy biodiesel and waste cooking oil biodiesel. **Chemosphere**, v. 65, p. 2054–2062, dec. 2006.

PINHO, L. D. A.; TEIXEIRA, F. L. C. Biodiesel no brasil: uma análise da regulação e seus reflexos na diversificação das matérias-primas usadas no processo de produção. **Revista Brasileira de Administração Política**, v. 8, p. 141–161, 2016.

PIROUZMAND, M.; NIKZAD-KOJANAG, B.; SEYED-RASULZADE, S. K. Surfactant containing Ca / MCM-41 as a highly active , green and reusable catalyst for the transesterification of canola oil. **Catalysis Communications journal**, v. 69, p. 196–201, sep. 2015.

POPOVA, M. et al. Verapamil delivery systems on the basis of mesoporous ZSM-5 / KIT-6 and ZSM-5 / SBA-15 polymer nanocomposites as a potential tool to overcome MDR in cancer cells. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 142, p. 460–472, jul. 2019.

PROENÇA, B. de S.G. et al. Obtention of methyl esters from macauba oil using egg shell catalyst. **Chemical Engineering Research and Design**. v.169, p. 288-296, may. 2021.

QUESSADA, T. P. et al. . Obtenção de biodiesel a partir de óleo de soja e milho utilizando catalisadores básicos e catalisador ácido. **Enciclopédia Biosfera**, v. 6, p. 1–25, 2010.

RAHEEM, I. et al. A review on influence of reactor technologies and kinetic studies for biodiesel application. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 91, p. 54–68, aug. 2020.

RAHMANI, F. et al. Hydrogen production via CO₂ reforming of methane over ZrO₂-Doped Ni/ZSM-5 nanostructured catalyst prepared by ultrasound assisted sequential impregnation method. **Journal of Power Sources**. v. 272, p. 816-827, dec. 2014.

RAMOS, M. J. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 261–268, jan. 2008.

RANDELL, J. M. et al. Biodiesel Production, Analysis, and Combustion: An Across-the-Curriculum Laboratory. **Journal of Chemical Education**. jan. 2025.

REYERO, I. et al. Kinetics of the NaOH-catalyzed transesterification of sunflower oil with ethanol to produce biodiesel. **Fuel Processing Technology**. v. 129, p. 147-.155, jan. 2015.

ROLDÃO, C. P. et al. Aplicação de zeólitas NaZSM-5 e HZSM-5 com baixa razão Si / AL na desidratação do glicerol. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica-COBEC, XII**, UFSCar – São Carlos – SP, 2017.

ROSCHAT, W. et al. Biodiesel production from palm oil using hydrated lime-derived CaO as a low-cost basic heterogeneous catalyst. **Energy Conversion and Management**, v. 108, p. 459-467, jan. 2016.

RUATPUIA, J. V. L. et al. Comparative life cycle cost analysis of bio-valorized magnetite nanocatalyst for biodiesel production: Modeling, optimization, kinetics and thermodynamic study. **Bioresource Technology**. v.393, p. 130160, feb. 2024.

- SALBEGO, P. R. dos S. **Síntese e caracterização de zeólitas ZSM-5 por diferentes rotas e seu emprego na produção de olefinas leves a partir de etanol**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria-RS. 2014.
- SANTANA, J. C. et al. Desenvolvimento de materiais híbridos micro-mesoporosos do tipo ZSM-12/MCM-41. **Química Nova**, v. 38, p. 321–327, 2015.
- SANTOS, A. V et al. O Incrível Mundo dos Materiais Porosos – Características , Propriedades e Aplicações. **Química Nova na Escola**, v. 38, p. 4–11, fev. 2016.
- SARIN, A. et al. Study of kinematic viscosity and density of biodiesels exposed to radiations. **Materials Today: Proceedings**.v.46, p. 5516–5522, 2021.
- SCHMAL, M. **Catálise heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia. 358p. 2011.
- SHAN, R. et al. Catalysts from renewable resources for biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, v. 178, p. 277–289, dec. 2018.
- SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; KORSTAD, J. Advancements in solid acid catalysts for ecofriendly and economically viable synthesis of biodiesel. **Biofuels Bioproducts e Biorefining**, p. 69–92, dec. 2010.
- SILVA, A. M. **Avaliação do MoO₃ suportado em material micro-mesoporoso na reação de transesterificação do óleo de soja**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande -PB, 2019. (a)
- SILVA, B. M.; SILVA, W. S. D. Um panorama da implantação do etanol de 3^a geração como uma fonte de energia sustentável. **Engevista**, v. 21, p. 176–192, 2019. (b)
- SILVA, P. R. F. FREITAS, T.F.S. de. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.38, p. 843- 851, 2008.
- SINGH, D. et al. Chemical compositions, properties, and standards for different generation biodiesels: A review. **Fuel**. v.253, p.60-71, oct. 2019.
- SIVANESH S. et al. Biodiesel production from Custard apple seeds and Euglena Sanguinea using CaO nano-catalyst. **Bioresource Technology**. v. 344, p. 126418, jan. 2022.
- SOBRINHO, R. A. L. et al. Ordered micro-mesoporous carbon from palm oil cooking waste via nanocasting in HZSM-5 / SBA-15 composite : Preparation and adsorption studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 362, p. 53–61, jan. 2019.
- SOUSA, A. B. et al. Síntese, caracterização estrutural e morfológica da zeólita zsm-5 via tratamento hidrotérmico na ausência do direcionador. *In*: **Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 54^o., Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 2010.

SOUSA, B.V. de. **Desenvolvimento de catalisadores (Co/MCM-41) destinados a reação de fischer-tropsch**. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos e Recursos Humanos) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande -PB, 2009.

SUN, H. et al. One-pot synthesized mesoporous Ca / SBA-15 solid base for transesterification of sunflower oil with methanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 390, p. 26–34, dec. 2010.

TAJIMA, H et al. Feasibility of additive winterization of biodiesel fuel derived from various eatable oils and fat. **Fuel**, v.305, p. 121479, 2021.

TAN, X. et al. Sulfonic acid-functionalized heterogeneous catalytic materials for efficient biodiesel production: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 104719, feb. 2021.

TANG, Q. et al. Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over micro – mesoporous ZSM-5 / MCM-41 composite molecular sieves. **Applied Catalysis A: General**, v. 413–414, p. 36–42, jan. 2012.

TEIXEIRA, A. L. **Síntese e caracterização de material micro-mesoestruturado a partir de precursores microporosos**. Dissertação (Mestre em Química), Departamento de Química, Universidade de Brasília – Brasília, 2013

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, p. 808-818, 2001.

THIELMANN, E.; CAVALCANTE, R. M.; YOUNG, A. F. Simulation and economic evaluation of different process alternatives for the fermentation and distillation steps of ethanol production. **Energy Conversion and Management**, v. 265, p.115792, aug. 2022.

THINNAKORN, K.; TSCHEIKUNA, J. Transesterification of palm olein using sodium phosphate impregnated on an alumina support. **Applied Catalysis A: General**, v. 484, p. 122–133, aug. 2014.

TONG-HUI, L. I. U. et al. Preparation of CaO / KIT-6 solid base catalyst and its catalytic performance in transesterification. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 49, n. 3, p. 322–329, mar. 2021.

UCHÔA, A. F. J. **Síntese da sílica mesoporosa SBA-15 funcionalizada para teste de sorção de metais pesados**. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza -CE, 2011.

UYUMAZ, A. et al. Combustion, performance and emission evaluation of a diesel engine running on microwave-assisted corn oil biodiesel mixture with carbon quantum dot nanoparticle additive. **International Journal of Hydrogen Energy**. v.95, p. 849-859, dec. 2024.

UYUMAZ, A. et al. Influences of carbon quantum dots nanoparticle addition to diesel-microwave-assisted corn oil biodiesel-dimethyl carbonate fuel blends on combustion, performance and emissions. **Fuel**. v. 383, p. 133855, mar. 2025.

VARDAST, N.; HAGHIGHI, M.; DEHGHANI, S. Sono-dispersion of calcium over Al-MCM-41 used as a nanocatalyst for biodiesel production from sunflower oil: Influence of ultrasound irradiation and calcium content on catalytic properties and performance. **Renewable Energy**, v. 132, p. 979–988, 2019.

VELJKOVIĆ, V. B. et al. Biodiesel production from corn oil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 91, p. 531–548, aug. 2018.

VIEIRA, M. E. M. et al. Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) acoplada ao microscópio eletrônico de varredura (MEV): fundamentos e aplicações em produtos lácteos **Research, Society and Development**. v.10, aug. 2021.

VIEIRA, S. S. **Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos**. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Departamento de Agroquímica. Universidade Federal de Lavras, Lavras -MG, p. 117, 2011.

VU, X. H. et al. Direct synthesis of nanosized-ZSM-5 / SBA-15 analog composites from preformed ZSM-5 precursors for improved catalytic performance as cracking catalyst. **Journal of Materials Science**. v.49, p. 5676–5689, may. 2014.

WANG, C. et al. Destructive Influence of Cement Dust on the Structure and DeNO_x Performance of V-Based SCR Catalyst. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 43, p. 19847–19854, oct. 2019.

WITOON, T. et al. Biodiesel production from transesterification of palm oil with methanol over CaO supported on bimodal meso-macroporous silica catalyst. **Bioresource Technology**, v. 156, p. 329–334, mar. 2014.

WU, G. et al. Nanosized ZSM-5 zeolites: Seed-induced synthesis and the relation between the physicochemical properties and the catalytic performance in the alkylation of naphthalene. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 180, p. 187–195, nov. 2013.

XIE, W.; ZHAO, L. Heterogeneous CaO – MoO₃ – SBA-15 catalysts for biodiesel production from soybean oil. **Energy Conversion and Management**, v. 79, p. 34–42, mar. 2014.

XU, G.; ZHU, X. A core-shell structured Zn / ZSM-5 @ MCM-41 catalyst: Preparation and enhanced catalytic properties in propane aromatization. **Fuel**, v. 317, p. 123546, jun. 2022.

XUE, X. et al. Catalytic fast pyrolysis of maize straw with a core-shell ZSM-5@SBA-15 catalyst for producing phenols and hydrocarbons. **Bioresource Technology**, v.289, p.121691, oct. 2019.

YU, L. et al. MCM-41 / ZSM-5 composite particles for the catalytic fast pyrolysis of biomass. **Applied Catalysis A, General**, v. 602, p. 117727, jul. 2020.

ZHANG, F. et al. Production of biodiesel and hydrogen from plant oil catalyzed by magnetic carbon-supported nickel and sodium silicate. **Green Chemistry**. p. 3302 -3314, 2016.

ZHANG, Y. et al. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, v. 89, p. 1–16, aug. 2003.

ZHAO, D. et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. **Science**, v. 279, p.548 - 552, 1998.

ZHAO, Y. et al. Highly active and recyclable mesoporous molecular sieves CaO (SrO , BaO)/ SBA-15 with base sites as heterogeneous catalysts for methanolysis of polycarbonate. **Catalysis Letters**, v. 147, n. 12, p. 2940–2949, 2017.

ZHU, J. et al. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate over CaO-SBA-15 catalyst. **Chemical Engineering Science**, v. 258, p. 117760, aug. 2022.

ZOUBIDA, L. HICHEM, B. The Nanostructure Zeolites MFI-Type ZSM5. **Nanocrystals and Nanostructures**, Chapter 3, <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.77020>, 2018.

ZUL, N. A. et al. A review on the utilization of calcium oxide as a base catalyst in biodiesel production. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 105741, 2021.