



UERN

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE – UERN
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS - FANAT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS NATURAIS -PPGCN**

THAIZA DOS SANTOS QUEIROZ

**UTILIZAÇÃO DE NIOBIOSILICATOS COMO CATALISADORES VISANDO A
PRODUÇÃO DE BIODIESEL E BIOADITIVOS**

MOSSORÓ

2023



THAIZA DOS SANTOS QUEIROZ

**UTILIZAÇÃO DE NIOBIOSILICATOS COMO CATALISADORES VISANDO A
PRODUÇÃO DE BIODIESEL E BIOADITIVOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciências Naturais (PPGCN), da Faculdade de Ciências Exatas e Naturais da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, como requisito para obtenção do título de mestre em Ciências Naturais. Área de Concentração: Recursos Naturais. Linha de Pesquisa: Tecnologia Ambiental.

ORIENTADORA: Prof.^a Dr.^a Anne Gabriella Dias Santos

COORIENTADOR: Prof. Dr. Keurison Figueredo Magalhães

MOSSORÓ

2023

Catálogo da Publicação na Fonte.
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.

Q3u Queiroz, Thaiza dos Santos
UTILIZAÇÃO DE NIOBIOSILICATOS COMO
CATALISADORES VISANDO A PRODUÇÃO DE
BIODIESEL E BIOADITIVOS. / Thaiza dos Santos
Queiroz. - Mossoró, 2023.

74p.

Orientador(a): Profa. Dra. Anne Gabriela Dias Santos.

Coorientador(a): Prof. Dr. Keurison Figueredo
Magalhães.

Dissertação (Mestrado em Programa de Pós-
Graduação em Ciências Naturais). Universidade do
Estado do Rio Grande do Norte.

1. Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais.
I. Santos, Anne Gabriela Dias. II. Universidade do Estado
do Rio Grande do Norte. III. Título.

DEDICATÓRIA

A Deus e aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

O mestrado faz parte de uma das metas que tracei desde cedo para minha jornada acadêmica e assim como as outras foi um período marcado por inúmeras abdições, angústias, mas acima de tudo de muita superação e aprendizado, no âmbito científico e pessoal. Nada disso seria possível sem cada um daqueles que me estenderam a mão até aqui, a quem tenho imensa gratidão.

Primeiramente agradeço a Deus, pois mesmo imerecidamente derrama todos os dias sua graça sobre minha vida e me dá forças para continuar, se não fosse Ele, nada seria possível.

Aos meus pais, Maria Da Paz dos Santos e José Liduino de Queiroz, que são minha base, meu exemplo, que me inspiram todos os dias a ser sempre melhor e a fazer o bem, que me enchem de amor, que apoiam todos os meus sonhos e me dão suporte diariamente para que eu consiga alcança-los. Tudo isso devo a vocês e é por vocês!

À minha irmã Tatiane Queiroz, minha melhor amiga e inspiração na ciência, na vida profissional e como mulher. Aquela que me fez conhecer o mundo da ciência e que fez com que eu me tornasse parte dele, que sempre me escuta, me aconselha, me dá puxão de orelha, me incentiva, cuida de mim e me socorre em qualquer que seja a situação e com quem eu compartilho sempre os melhores momentos. Isso aqui também é por você!

Ao meu namorado Lucas Cordeiro, que chegou na minha vida em uma das fases mais difíceis da trajetória do mestrado e se fez suporte, sempre pronto para me ouvir e me apoiar em qualquer decisão, e até mesmo compreender a minha ausência. Além de suporte se fez alívio, tornando meus dias mais leves e felizes. Obrigada por tudo.

A toda minha família, meus avós, tios, primos que estiveram sempre torcendo por mim e ao meu lado vibrando por cada conquista. Em especial a minha tia Rita Dias, que compartilha de todas as minhas dificuldades e conquistas e que me apoia em tudo que faço, que durante esse tempo sempre esteve comigo, seja me levando ao laboratório ou me aconselhando acerca dos desafios enfrentados. Ao meu cunhado Ronaldo Góis que está sempre disposto a contribuir com tudo que preciso e que também é apoio em todos as etapas da minha vida. As primas Socorro Queiroz e Lavinia Isabelle que também me acolheram e foram suporte durante essa fase.

Aos amigos de vida que vibraram comigo essa conquista e estão felizes com a minha felicidade. Em especial a Eduane Bernardino, que desde sempre, não importa a fase, ocasião, motivo ou distância, se faz presente, pronta para ouvir, aconselhar, puxar a orelha, ajudar e

compartilhar. Uma irmã que Deus me presenteou e que terá sempre um lugar especial em meu coração.

À Ana Cláudia, a quem não consegui encaixar apenas em uma categoria, pois está na de prima, amiga de vida, companheira de laboratório e mestrado e etc. Nesse processo ela esteve desde o início. Me incentivou a ingressar no mestrado, me apresentou o grupo e a catálise e de lá até aqui tem me ajudado a enfrentar todos os desafios. Inspiração de pessoa, de cientista e de profissional. Tenho muito orgulho de te ter também como parte dessa trajetória!

Aos integrantes da família LACAM que sempre terão um lugar reservado no meu coração. Ingressei no LACAM com quase nenhuma vivência em laboratório de química, e durante o período sempre tiveram pessoas dispostas a me ajudar, seja a ensinar a utilizar os equipamentos, a acompanhar os experimentos, e também a tirar dúvidas. Fui muito bem acolhida desde a chegada e sei que sem esse grupo não seria possível chegar aqui. Agradeço em especial a Antônio, Brenda, Hígor, Jéssica, Jesyka Guedes, Maiara, Renata Vitória. E aos que além do LACAM foram meus companheiros de turma e compartilharam desse desafio junto comigo, diariamente, Antônia Larissa, Miguel e Larissa Gonçalves. Obrigada por tudo!

A minha orientadora Anne Gabriella Dias Santos, que me recebeu tão bem e que desde então tem trazidos contribuições que vão além da vida acadêmica, que a cada dificuldade se mostrou disposta a contribuir e sempre apontou os melhores caminhos na busca por soluções. Por ter me estendido a mão no momento em que duvidei de mim e que quis desistir, por ter acreditado e me feito enxergar que era possível seguir em frente. A ela toda minha admiração como cientista e como mulher! Ao meu coorientador Keurison Figueredo Magalhães, por toda disposição em ensinar, tirar dúvidas, trazer ideias e soluções e por todo o incentivo. Meu muito obrigada.

A todos os professores que fizeram parte dessa trajetória, em especial ao professores Vinicius Patrício da Silva Caldeira e Leandro Bezerra de Lima que também foram auxílio nas práticas experimentais.

A todos aqueles que de algum modo contribuíram para a realização deste trabalho de forma direta ou indireta, meu muito obrigada!

“Tudo tem o seu tempo determinado, e há tempo para todo o propósito debaixo do céu.” -
Eclesiastes 3:1

RESUMO

O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis e a mais promissora alternativa ao diesel. Entre as diversas rotas para sua obtenção estão as reações de esterificação e transesterificação, para ambas o uso de catalisadores heterogêneos é interessante. A produção de biodiesel a partir da transesterificação tem o glicerol como coproduto, o que tem gerado excedentes, e assim a necessidade de alternativas para sua valorização, sendo uma delas o seu uso como bioaditivo, com destaque para a triacetina. Assim, este trabalho objetiva a obtenção do biodiesel a partir do óleo de girassol via esterificação e a obtenção da triacetina a partir do glicerol via acetilação, ambas utilizando catalisadores a base de nióbio suportando em SBA-15. Os catalisadores foram obtidos do banco de materiais do Laboratório de Catálise Ambiente e Materiais – LACAM e as devidas caracterizações podem ser encontradas na literatura de referência. Para a obtenção do biodiesel, foi realizada a hidrólise do óleo de girassol, em sistema de refluxo, com razão molar de 1:3 de óleo/metanol e solução aquosa de 1% de hidróxido de sódio, e em seguida a esterificação com razão molar de óleo/metanol de 1:12 utilizando 3% do catalisador Nb₃₀SBA-15 em relação a massa de óleo utilizada. Depois para avaliar a composição química e o comportamento de degradação térmica do produto, foram obtidos os Espectros de Ressonância Magnética Nuclear - RMN, curvas Termogravimétricas (TGA) e avaliados os rendimentos. Para a obtenção da triacetina foi realizada a acetilação do glicerol, em sistema de refluxo, com proporção molar de 1:6 glicerol/ácido acético e 5% dos catalisadores Nb₁₅SBA-15 e Nb₃₀SBA-15 separadamente. Em seguida com o produto obtido e os mesmos catalisadores, foi realizada uma nova acetilação, com razão molar de 1:3 dos produtos obtidos/anidrido acético. Ao fim dessa reação foram avaliados os rendimentos obtidos e aplicada a técnica de cromatografia gasosa detector de ionização por chama (DIC) para verificar a seletividade dos produtos. A partir das caracterizações verificou-se que reação de esterificação do óleo de girassol apresentou rendimento de 80,94% e conversão de 74,52% e as reações de acetilação do glicerol apresentaram alta seletividade para a triacetina, sendo esta de 100% para o Nb₃₀SBA-15. Desse modo, os niobiosilicatos se mostram como alternativa para a obtenção do biodiesel e do bioaditivo. Nos dois processos o uso dos catalisadores, além da alta eficiência, facilitam a separação do meio reacional e permitem a reutilização, trazendo assim inúmeros benefícios ambientais.

Palavras-chave: Biodiesel; Glicerol; Catálise heterogênea.

ABSTRACT

Biodiesel is a biodegradable fuel derived from renewable sources and the most promising alternative to diesel. Among the different routes for obtaining it are esterification and transesterification reactions, for both of which the use of heterogeneous catalysts is interesting. The production of biodiesel from transesterification has glycerol as a co-product, which has generated surpluses, and thus the need for alternatives for its valorization, one of which is its use as a bioadditive, with emphasis on triacetin. Thus, this work aims to obtain biodiesel from sunflower oil via esterification and to obtain triacetin from glycerol via acetylation, both using niobium-based catalysts supported by SBA-15. The catalysts were obtained from the materials bank of the Environmental Catalysis and Materials Laboratory – LACAM and the appropriate characterizations can be found in the reference literature. To obtain biodiesel, sunflower oil was hydrolyzed in a reflux system, with a molar ratio of 1:3 oil/methanol and an aqueous solution of 1% sodium hydroxide, and then esterified with a molar ratio of oil/methanol of 1:12 using 3% of the Nb₃₀SBA-15 catalyst in relation to the mass of oil used. Then, to evaluate the chemical composition and thermal degradation behavior of the product, Nuclear Magnetic Resonance Spectra - NMR, Thermogravimetric curves (TGA) were obtained and the yields were evaluated. To obtain triacetin, acetylation of glycerol was carried out in a reflux system, with a molar ratio of 1:6 glycerol/acetic acid and 5% of the catalysts Nb₁₅SBA-15 and Nb₃₀SBA-15 separately. Then, with the product obtained and the same catalysts, a new acetylation was carried out, with a molar ratio of 1:3 of the products obtained/acetic anhydride. At the end of this reaction, the yields obtained were evaluated and the flame ionization detector (DIC) gas chromatography technique was applied to verify the selectivity of the products. From the characterizations it was found that the sunflower oil esterification reaction showed a yield of 80.94% and conversion of 74.52% and the glycerol acetylation reactions showed high selectivity for triacetin, which was 100% for triacetin. Nb₃₀SBA-15. In this way, niobiosilicates are an alternative for obtaining biodiesel and bioadditives. In both processes, the use of catalysts, in addition to high efficiency, facilitates the separation of the reaction medium and allows reuse, thus bringing numerous environmental benefits.

Keywords: Biodiesel; Glycerol; Heterogeneous catalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Rotas de conversão dos biocombustíveis.....	21
Figura 2 - Espectro de RMN1H para o óleo de girassol.....	23
Figura 3 - Processo de esterificação do biodiesel.....	24
Figura 4 - Etapas do processo de esterificação do biodiesel	24
Figura 5 – Equação da reação de transesterificação do biodiesel.....	26
Figura 6 - Frações de reagentes e produtos da reação de transesterificação do biodiesel.....	26
Figura 7 - Estrutura molecular do glicerol.....	27
Figura 8 - Rotas para beneficiamento do glicerol.....	29
Figura 9 - Aplicações específicas dos produtos da acetilação do glicerol.....	30
Figura 10 – Esquema reacional da acetilação do glicerol com ácido acético.....	31
Figura 11 - Triacetina	31
Figura 12 – Classificação dos pros de acordo com seu diâmetro	34
Figura 13 - Representação da estrutura do SBA-15	36
Figura 14 - Fluxograma de procedimento do método hidrotérmico utilizado para síntese do SBA-15	40
Figura 15 - Fluxograma com as etapas de obtenção dos catalisadores	41
Figura 16 - Fluxograma do processo realizado para a obtenção do biodiesel.....	43
Figura 17 - Fluxograma do processo realizado para a obtenção da triacetina.....	44
Figura 18 - Difratomogramas de Raios-X das amostras SBA-15, Nb15SBA-15, Nb30SBA-15 ..	47
Figura 19 - Difratomogramas de Raios-X em alto ângulo das amostras calcinadas: Nb15SBA-15 e Nb30SBA-15, onde (*) e (#) representam as fases cristalinas.	48
Figura 20 - Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio e distribuição de diâmetro de poros da amostra SBA-15, Nb15SBA-15 e Nb30SBA-15.....	49
Figura 21 - Curvas de DTG do óleo de girassol e do material hidrolisado	51
Figura 22 - Curvas TGA do óleo e do biodiesel produzindo utilizando catalisador Nb30SBA-15	52
Figura 23 - Curvas DTG do óleo hidrolisado e do biodiesel produzindo utilizando catalisador Nb30SBA-15	52
Figura 24 - Espectros de RMN1H para o biodiesel.....	55
Figura 25 - Rendimento da reação utilizando Nb15SBA-15 e Nb30SBA-15 na 1ª e 2ª reação	56

Figura 26 - Material Obtido pela acetilação do glicerol Nb15SBA-15 (a) e Nb30SBA-15 (b) durante a segunda reação.....	56
Figura 27 – Cromatogramas obtidos da reação de acetilação.	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais matérias primas utilizadas em alguns países	22
Tabela 2 - Aplicações da Glicerina.....	28
Tabela 3 - Classificação dos poros de acordo com seu diâmetro	34
Tabela 4 - Propriedades texturais das amostras SBA-15, Nb15SBA-15 e Nb30SBA-15.....	50
Tabela 5 - Tabela com eventos térmicos do óleo hidrolisado	53
Tabela 6 - Seletividade dos produtos obtidos na reação de acetilação	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A₀ – Parâmetro de rede;
AcOH – Ácido acético;
CO – Monóxido de Carbono;
DAG – *Diacylglycerol* (diacetina);
D_p – Diâmetro de poros;
DRX – Difração de Raios-X;
EUA – Estados Unidos da América;
FAME - *Fatty Acid Methyl Ester*;
FID - *Flame Ionization Detection*;
GEE – Gases de Efeito Estufa;
H₂SO₄ - Ácido Sulfúrico;
IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*;
JCPDS - *International Centre for Diffraction Data*;
KIT - *Korea Advanced Institute of Science and Technology*;
LACAM - Laboratório de Catálise Ambiente e Materiais;
MAG – *Monoacylglycerol* (monoacetina);
MCM-41 - *Mobil Composition Matter of number 41*;
NO_x - Óxidos de nitrogênio
Nb – Nióbio;
O – Oxigênio;
W – Espessura da parede;
SBA – *Santa Barbara Amorphous*;
SBA – 15 - *Santa Barbara Amorphous of number 15*;
S_{BET} - Área de superfície específica calculada pelo método BET;
Si – Silício;
S_{MICRO} – Área de microporos;
SMSI - *strong metal- support interaction*;
SO₂ – Dióxido de enxofre;
TAG – *Triacylglycerol* (triacetina);
TEOS – Tetraetilortosilicato;
V_{micro} – Volume de microporos;
V_p – Volume de poros.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
2. OBJETIVOS.....	18
2.1. Objetivo Geral	18
2.2. Objetivos Específicos	18
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
3.1. Biocombustíveis	19
3.2. Biodiesel.....	21
3.2.1. Esterificação para obtenção do biodiesel	24
3.2.2. Transesterificação para obtenção do biodiesel.....	25
3.3. Glicerol	26
3.3.1. Beneficiamento do glicerol	28
3.4. Triacetina e Acetilação do Glicerol.....	30
3.5. Bioaditivos.....	32
3.6. Catalisadores Sólidos	33
3.6.1. Materiais Mesoporosos	34
3.6.2. SBA-15.....	35
3.7. Nióbio (Nb) aplicado à catálise.....	37
4. METODOLOGIA	39
4.1. Obtenção dos Catalisadores	39
4.2. Caracterização dos Catalisadores.....	41
4.3. Reação de esterificação para obtenção do biodiesel.....	42
4.4. Caracterizações realizadas com os produtos da reação de esterificação.....	43
4.5. Acetilação do Glicerol	43
4.6. Caracterizações realizadas com os produtos das reações de acetilação do glicerol ..	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1. Catalisadores.....	46

5.5.1. Difração de Raios-X (DRX)	46
5.1.2. Adsorção e Dessorção de Nitrogênio a 77 K.....	48
5.2. Síntese do Biodiesel	50
5.2.1. Rendimentos da reação de esterificação	50
5.2.2. Termogravimetria Derivada (DTG) do óleo de girassol e do óleo hidrolisado	51
5.2.3. Termogravimetria (TGA) do óleo hidrolisado e do biodiesel.....	52
5.2.4. Espectroscopia Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	54
5.3. Bioaditivo	55
5.3.1. Rendimentos da reação de acetilação.....	55
5.3.2. Cromatogramas e Seletividade.....	57
6. CONCLUSÃO	59
REFERÊNCIAS	60

1. INTRODUÇÃO

O uso de combustíveis fósseis pode acarretar inúmeros prejuízos para o meio ambiente, pois emite gases de efeito estufa, contribuindo diretamente para o aquecimento global. Outro problema atrelado ao seu consumo é o fato de utilizar como matéria prima o petróleo natural, recurso não renovável, além do rápido crescimento populacional que ocasiona o constante aumento da demanda de energia. Diante disso surge a necessidade da utilização de energias “limpas”, onde os biocombustíveis tem recebido destaque (SHUBA; KIFLE, 2018 e PAPIEȘ *et al.*, 2022).

Entre os biocombustíveis o biodiesel tem se destacado, sendo hoje um combustível suplementar para utilização em motores de ignição por compressão, pois devido a suas propriedades físicas e químicas se adapta-se corretamente a essa tecnologia, necessitando de pouco ou nenhum ajuste. O biodiesel é formado por ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa derivados de óleo vegetal, é renovável, biodegradável e não tóxico (JAYAKUMAR *et al.*, 2021 e THANGARAJ *et al.*, 2018).

Para a obtenção do biodiesel variados tipos de óleos têm sido utilizados, entre eles o óleo de girassol, que possui alta quantidade de ácidos graxos e boa disponibilidade para produção (JALALMANESH *et al.*, 2021). Além da variedade de matérias-primas, diferentes rotas também podem ser utilizadas, entre elas se destacam a esterificação e transesterificação (MOREIRA *et al.*, 2022). Estas reações podem ser realizadas por catálise heterogênea ou homogênea. Os catalisadores homogêneos são os mais utilizados por oferecem maior eficiência e rapidez, no entanto eles são mais difíceis de serem separados ao final das reações, dificultando assim os processos de separação e de purificação do biodiesel, sendo preferível a utilização de catalisadores heterogêneos. Assim materiais e métodos diversos tem sido estudados para que esta utilização venha apresentar uma boa eficiência e que agregada aos benefícios de redução de etapas de purificação, minimização de custos e ainda a possibilidade de reutilização em reações posteriores (KAWASHIMA; MATSUBARA; HONDA, 2008 e JAYAKUMAR *et al.*, 2021).

O glicerol é um subproduto da produção de biodiesel através da reação de transesterificação que tem sido produzido em grandes quantidades, resultando em um excesso no mercado nas últimas décadas. Devido a presença de três grupos hidroxila em sua composição, é uma molécula bastante versátil que pode ser transformada em uma infinidade de produtos químicos finos com valor agregado. Desse modo cada vez mais tem se

intensificado os estudos na busca por catalisadores capazes de transformar o glicerol através de processos catalíticos diferentes (DODEKATOS; SCHÜNEMANN; TÜYSÜZ, 2018).

Um processo que tem se destacado para valorização da glicerina é a reação de acetilação que aplica um agente de acetilação (ácido acético ou anidrido) na conversão do glicerol bruto em ésteres de alto valor comercial: monoacetina, diacetina e triacetina. Estes produtos possuem uma infinidade de aplicações, podendo ser utilizados inclusive como aditivos de combustíveis. Catalisadores heterogêneos tem sido amplamente estudados para aprimoramento dessa reação (BARTOLI *et al.*, 2019 e CARPEGIANI *et al.*, 2020).

Os materiais mesoporosos são muito utilizados na catálise heterogênea por apresentarem grandes áreas de superfície e pequenos volumes de poros, essas características são capazes de promover o aumento da atividade de catalisadores neles suportados. (GALARNEAU *et al.*, 2018). As sílicas mesoporosas foram descritas pela primeira vez em 1992, sendo o primeiro material o MCM-41, anos depois, na Universidade de Santa Bárbara a família SBA foi sintetizada. Atualmente o SBA-15 é o constituinte mais utilizado da série, encontrando aplicações em diversos ramos, entre eles a catálise (BARRANCO-GARCÍA *et al.*, 2020).

O Nióbio (Nb) é um metal de transição, que em condições normais de temperatura e pressão encontra-se em estado sólido. Inúmeros compostos de nióbio tem sido estudados como catalisadores por serem capazes de aumentar a atividade catalítica e seletividade de outros catalisadores, por sua forte interação metal-suporte, para catalisadores metálicos e óxidos simples ou mistos, e por possuir características oxidantes e alta acidez de Bronsted. Devido a essas características ele tem sido impregnado em suportes mesoporosos com o intuito de promover o aumento de sua atividade catalítica e ainda obter propriedades específicas de acordo com aplicação desejada (SOARES, 2017).

Desse modo, este trabalho tem como objetivo a obtenção de biodiesel a partir do óleo de girassol através da reação de esterificação e a obtenção de triacetina a partir do glicerol via reação de acetilação utilizando catalisadores a base de nióbio suportando em SBA-15.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Obter biodiesel a partir do óleo de girassol via reação de esterificação e triacetina a partir do glicerol via reação de acetilação, ambas utilizando catalisadores a base de nióbio suportando em SBA-15.

2.2. Objetivos Específicos

- Obter os catalisadores SBA-15, Nb₁₅SBA-15 e Nb₃₀SBA-15 juntamente com suas caracterizações do banco de catalisadores do acervo do Laboratório de Catálise Ambiente e Materiais – LACAM;
- Realizar a esterificação do óleo de girassol utilizando catalisador Nb₃₀SBA-15;
- Através de análise termogravimétrica (TGA), avaliar a degradação térmica e a conversão do óleo de girassol e do biodiesel produzido utilizando o catalisador Nb₃₀SBA-15;
- Avaliar a composição química do produto obtido da reação de esterificação através da técnica de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN);
- Realizar a acetilação do glicerol utilizando ácido acético e os catalisadores Nb₁₅SBA-15 e Nb₃₀SBA-15;
- Realizar acetilação dos produtos obtidos da reação anterior, utilizando anidrido acético e reutilizando os catalisadores;
- Caracterizar os produtos obtidos nas reações de acetilação utilizando cromatografia gasosa acoplada a detector de ionização por chama (DIC).
- Avaliar a atividade dos catalisadores para a seletividade da triacetina.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Biocombustíveis

O uso dos derivados de petróleo é um dos principais responsáveis pela liberação de gases de exaustão como monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO₂) e óxidos de nitrogênio (NO_x), contribuindo diretamente para o acúmulo de Gases de Efeito Estufa (GEE) na atmosfera, o que tem provocado mudanças climáticas em ritmo acelerado que já afetam a produção de alimentos e a estabilidade política e econômica em escala global (KAPADIA *et al.*, 2019). Apenas nos EUA, no ano de 2018, foram emitidas 6.677 toneladas de GEE, sendo o setor de transporte o maior responsável com (28%), seguido dos setores de geração de eletricidade (27%), indústria (22%), aplicações comerciais e residenciais (12%) e agricultura (10%) (US Environmental Protection Agency, 2020).

Em 2015, no acordo de Paris, firmou-se o compromisso de se limitar o aquecimento global abaixo de 2 °C em relação ao período pré-industrial, no entanto essa meta ainda não foi atingida, sendo um dos motivos o uso ainda predominante de combustíveis fósseis em escala global. (WELSBY *et al.*, 2021).

Além disso, estima-se que a população mundial irá aumentar de 8 bilhões para 10 bilhões até 2055, o que pode levar ao esgotamento dos recursos naturais, o que torna a utilização extensiva de recursos não renováveis uma ameaça ao meio ambiente. Desse modo há uma necessidade evidente de realizar a transição da dependência energética dos combustíveis fósseis para fontes de energia renováveis, uma alternativa para isso é a utilização de biocombustíveis (ASHOKKUMAR *et al.*, 2022).

Os biocombustíveis tem como matéria prima a biomassa, fonte renovável, que apresenta características potenciais para substituir totalmente ou em determinadas proporções os combustíveis produzidos com materiais de origem fóssil, não renovável, acarretando a diminuição do seu consumo. Além disso, são praticamente livres de enxofre e compostos aromáticos, nesse sentido também causam menos impactos ao meio ambiente (ANP, 2023).

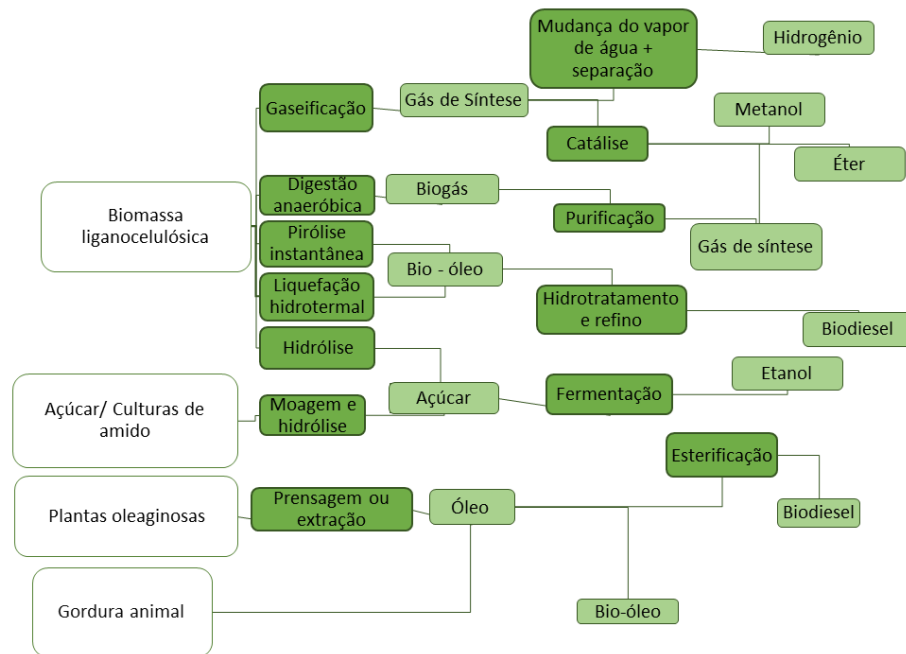
A partir de diversos estudos, cada vez mais se mostra a vasta possibilidade de fontes e métodos para a produção de biocombustíveis e a viabilidade do seu uso em detrimento aos combustíveis fósseis, principalmente devido a constante otimização dos processos (LIU *et al.*, 2021).

De acordo com a matéria-prima e processo de produção, os biocombustíveis são classificados em grupos sendo denominados de primeira, segunda, terceira e quarta geração.

Desses grupos são produzidos uma série de combustíveis, dentre eles etanol, butanol, hidrogênio, metano, óleo vegetal, biodiesel, isopreno, gasolina e combustível para aviação (ALALWAN; ALMINSHID; ALJAAFARI, 2019). Conforme os autores, suas principais características são:

- A primeira geração utiliza biomassa comestível, que tem como desvantagem a competição com as culturas alimentares e a necessidade de utilização de fertilizantes, água e grandes áreas de cultivo.
- A segunda geração utiliza biomassa lignocelulósica não comestível, como capim e serragem, e desse modo consiste em uma alternativa mais sustentável, embora seu processo produtivo exija mais etapas.
- A terceira geração utiliza matéria prima aquática, como a biomassa de algas, esse grupo apresenta combustíveis menos estáveis e alto custo de produção.
- A quarta geração, que ainda se encontra em desenvolvimento, mas tem se apresentando como alternativa promissora, utiliza microorganismos de bioengenharia capazes de consumir o CO₂ emitido durante a queima.

A depender do tipo de biomassa, são utilizados processos como pirólise, gaseificação e hidrólise, e obtidos produtos como o bio-gás, que por sua vez passam por tratamentos para que se obtenha os biocombustíveis como o etanol e biodiesel (DANDU; NANTHAGOPAL, 2019). A Figura 1 apresenta uma visão geral das rotas de conversão dos biocombustíveis.

Figura 1- Rotas de conversão dos biocombustíveis

Fonte: Adaptado de Dandu e Nanthagopal, 2019.

Apesar das limitações ainda apresentadas em cada uma das gerações, todas elas se constituem como alternativas em potencial para substituir os combustíveis de origem fóssil, causando menos impacto ao meio ambiente e cada vez mais tem se buscado novas formas de tornar essas vias mais eficientes e sustentáveis (GUEDES; SANTOS; SANTOS, 2021).

Os principais biocombustíveis líquidos utilizados no Brasil são o etanol, que tem como principal matéria prima a cana-de-açúcar, e o biodiesel que utiliza em sua produção diversos óleos vegetais e animais (ANP, 2022a).

3.2. Biodiesel

O biodiesel ou *Fatty acid methyl esters* (FAME), como o nome já diz é constituído principalmente por ésteres metílicos de ácidos graxos (SOROKINA *et al.*, 2020). Tem se destacado entre os biocombustíveis, por apresentar propriedades de combustível e combustão eficientes, além de ser biodegradável, não tóxico, baixo poluente, e ecológico (HASAN e RAHMAN, 2017; GUPTA e DALAI, 2016).

Para a produção do biodiesel são utilizados óleos ou gorduras. Em escala mundial 31% do biodiesel é produzido utilizando óleo de palma, 27% óleo de soja e 20% da colza/canola

(CHANGMAI *et al.*, 2020). Conforme os autores, as principais matérias primas usadas para a produção do biodiesel em alguns países estão apresentadas na Tabela 1:

Tabela 1 - Principais matérias primas utilizadas em alguns países

PAÍS	MATERIA PRIMA
Índia	Jatropha/ karanja/soja/colza/girassol
Argentina	Soja
Brasil	Soja/óleo de palma/mamona/óleo de algodão
França	Colza/girassol
Alemanha	Colza
Espanha	Óleo de linhaça/girassol
Nova Zelândia	Resíduo de óleos de cozinha/ sebo

Fonte: Changmai *et al.*, 2020

A produção de biodiesel no Brasil é incentivada pela grande disponibilidade de vegetais oleaginosos e também pela Resolução do Conselho Nacional de Políticas Energéticas nº 16 de 2018, que estabelece percentuais mínimos de adição de biodiesel no óleo diesel que chega ao consumidor final, esse percentual deve chegar a 15% até 2023 (BRASIL, 2018).

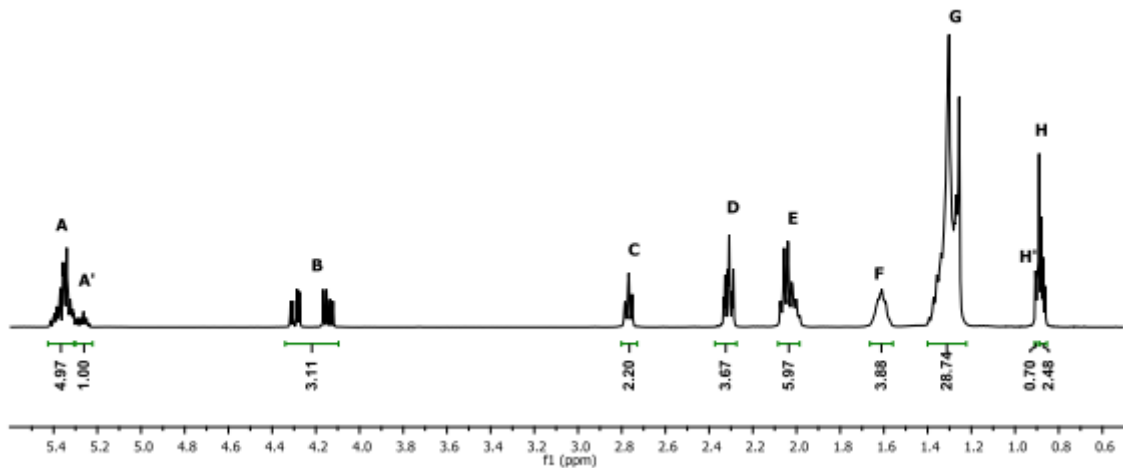
Estes estímulos fazem com que o país esteja entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, apresentando no ano de 2021 capacidade de produção de cerca de 12,4 milhões de m³ (33,9 mil m³/dia) e produção nacional de 6,8 milhões de m³, que equivale a 54,5% de sua capacidade total. O óleo de soja é a principal matéria prima para essa produção, representando 72,1% da demanda total, o restante da produção corresponde a: outros óleos vegetais (4,1%), gorduras animais (10,5%) e outras matérias primas (13,8%) (ANP, 2022).

Dentre os óleos vegetais utilizados está o óleo de girassol, proveniente das sementes da planta de mesmo nome, cientificamente chamada de *Helianthus annuus L.* A planta apresenta boas características de cultivo, como alta resistência a pragas e facilidade de plantio e as sementes possuem em sua composição grande quantidade de ácidos graxos, entre eles o ácido linoleico e oleico e produzem óleo de excelente qualidade e de fácil extração, devido a isso seu cultivo tem se intensificado no Brasil (SILVA, 2011).

As boas características da composição do óleo de girassol podem ser vistas através do espectro de RMN¹H de uma amostra de óleo de girassol comercial (Figura 2), onde é possível

perceber um perfil de uma mistura de ácidos graxos insaturados, correspondente ao CH oleofínico indicado pelo sinal na região de δ 5,97 ppm.

Figura 2 - Espectro de RMN1H para o óleo de girassol



Fonte: SOARES, 2015

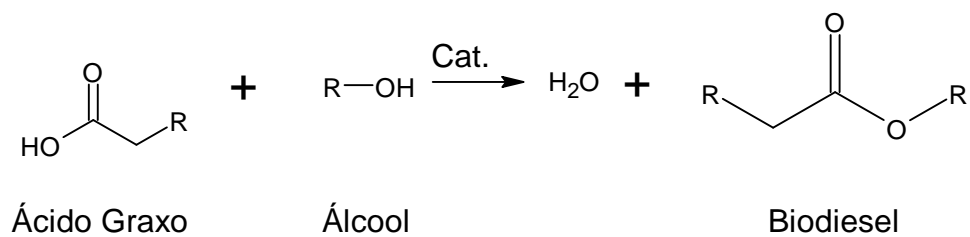
A agricultura familiar desempenha um papel fundamental na obtenção dos recursos para a produção do biodiesel nacional, do mesmo modo que produção dos biocombustíveis contribui para a geração de renda no meio rural e para estimular essa atuação foi desenvolvido o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), junto ao Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), objetivando a produção e uso sustentável do biodiesel, e a promoção da integração dos produtores rurais, gerando emprego e renda. Dentre as principais diretrizes estão a inclusão da agricultura familiar, garantia de preços mínimos e qualidade e a utilização de diferentes matérias primas. Para isso são utilizadas estratégias selos, assistência técnica, créditos, projetos e parcerias (MAPA, 2019).

Além dos inúmeros tipos de matéria prima, diferentes rotas também podem ser utilizadas para a obtenção do biodiesel, sendo estas a microemulsão, a pirólise, a esterificação e a transesterificação (BRITO, 2011). A rota de microemulsão consiste em um sistema em que dois líquidos, normalmente pouco miscíveis, são misturados pela adição de tensoativos (SOUSA et al., 2020). A pirólise é a decomposição térmica de biomassa a altas temperaturas na ausência de ar (BATISTA; GOMES, 2021). A esterificação e transesterificação são as rotas mais utilizadas.

3.2.1. Esterificação para obtenção do biodiesel

Na reação de esterificação (Figura 3) ésteres são formados a partir da substituição de uma hidroxila (-OH) de um ácido por um grupo alcóxila (-OR), ou seja, é uma reação de condensação de um ácido carboxílico/ácido graxo com um álcool de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol, catalisada por ácidos ou bases, produzindo ésteres de ácidos graxos e água (AUD *et al.*, 2020 e OLIVEIRA; PAULO; SANTOS, 2008).

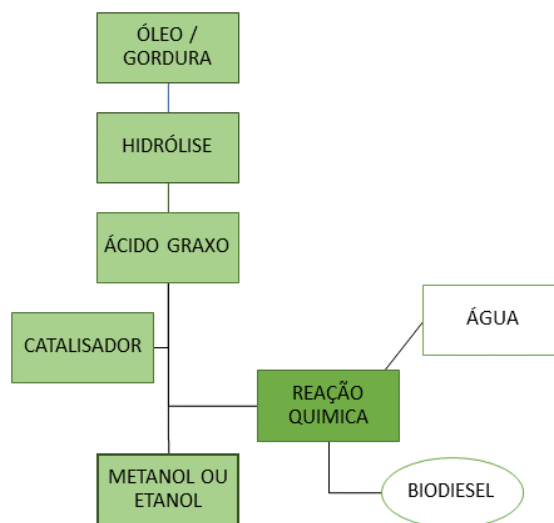
Figura 3 - Processo de esterificação do biodiesel



Fonte: Autores, 2023.

A Figura 4 apresenta as etapas de obtenção do biodiesel a partir de óleos ou gorduras pelo processo de esterificação.

Figura 4 - Etapas do processo de esterificação do biodiesel



Fonte: Autores, 2023.

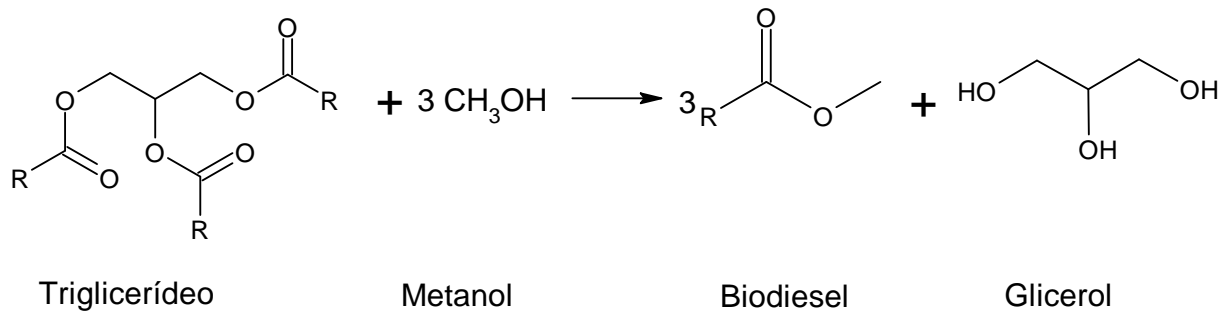
Os ácidos graxos podem ser obtidos através de óleos e gorduras, sendo mais comumente utilizados os óleos de coco, palma, algodão, girassol e também sebo de boi. Para a sua obtenção a rota mais utilizada é a hidrólise (OLIVEIRA, 2020).

A rota de esterificação se apresenta como uma alternativa promissora, principalmente devido ao fato de gerar como subproduto apenas a água, reduzindo os custos com separações de substâncias, como o glicerol, do meio reacional e também reduzindo a produção de resíduos. Um dos grandes desafios hoje para aprimoramento desse processo é a utilização da catálise heterogênea, que proporciona maior facilidade para a separação dos catalisadores no meio reacional e ainda a sua reutilização, de modo a apresentar a mesma seletividade e atividade catalítica oferecida pela catálise homogênea (POUSA, 2007; FARISYA *et al.*, 2021).

Neste sentido alguns trabalhos têm sido desenvolvidos, como o de Li *et al.* (2021) que obteve rendimento de 99,37% ao utilizar catalisadores ácidos heterogêneos de carvão ativado de dióxido de zircônio (ZrO₂-AC) na produção de biodiesel por meio da reação de esterificação do ácido oleico com metanol. O de Li *et al.* (2021) que obteve conversão de 96,2% de ácido oleico em biodiesel utilizando UiO-66 impregnado com sulfato de amônio e ainda o de Maafa (2022), que sintetizou um catalisador sólido heterogêneo a partir de resíduos de pneus para obtenção de biodiesel a partir da esterificação de gordura de frango, obtendo eficiência de conversão superior a 90% mesmo após 3 ciclos.

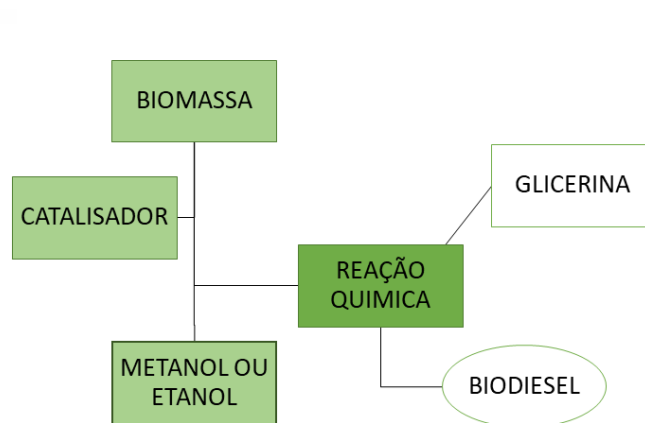
3.2.2. Transesterificação para obtenção do biodiesel

A transesterificação é a rota de obtenção do biodiesel que tem sido mais utilizada, nela acontece a interação entre os triglicerídeos presentes na biomassa com um álcool de cadeia curta formando ésteres e glicerol (Figura 5), entre os álcoois utilizados estão o metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico. Para melhorar o desempenho da reação é comum a utilização de catalisadores. (D' AGOSTO *et al.*, 2015; VIEIRA *et al.*, 2017).

Figura 5 – Equação da reação de transesterificação do biodiesel

Fonte: Dodekatos, Schünemann e Tüysüz, 2018

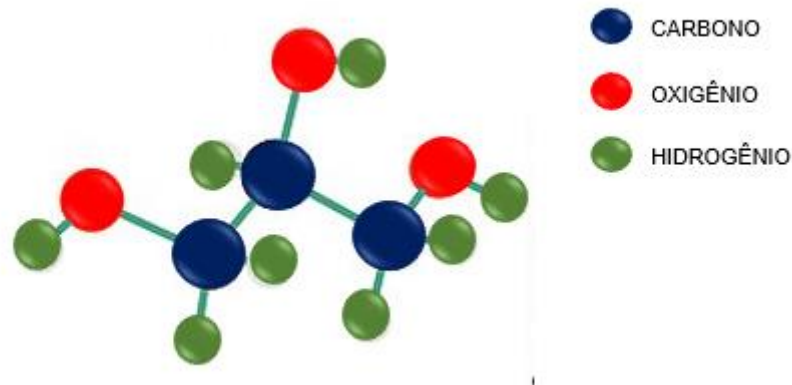
A Figura 6 apresenta um fluxograma que mostra as frações de reagentes e produtos do processo de transesterificação do biodiesel.

Figura 6 - Frações de reagentes e produtos da reação de transesterificação do biodiesel

Fonte: Autores, 2023.

3.3. Glicerol

O glicerol (Figura 7) ou 1,2,3 propanotriol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$), também conhecido como glicerina é um álcool que em temperatura ambiente se encontra em estado líquido e apresenta como principais características viscosidade e higroscópia (ANP, 2022). A Figura 7 apresenta a sua estrutura molecular.

Figura 7 - Estrutura molecular do glicerol

Fonte: Autores, 2023.

A glicerina ou glicerol é um coproduto da produção do biodiesel. De modo geral para cada três mols de ésteres de ácidos graxos é produzido 1 mol de glicerol, correspondendo a 10% da massa do produto, assim para cada 90 m³ de biodiesel produzidos são gerados 10 m³ de glicerol (EZE; HARVEY, 2018 e REZENDE *et al.*, 2019).

No Brasil, como subproduto da produção de biodiesel no ano de 2021, foram gerados 613,3 mil m³ de glicerina bruta, 5,7% a mais que no ano anterior. A maior geração de ocorreu na Região Sul (44% do total), seguida das regiões Centro-Oeste (41,2%), Nordeste (6,5%), Sudeste (6,2%) e Norte (2,1%) (ANP, 2022).

O glicerol é um produto altamente utilizado principalmente pelas indústrias de cosméticos e farmacêutica, também sendo utilizado na indústria de alimentos, rações e etc., mas a sua procura tem diminuído com o passar dos anos, ao passo que a produção mundial de biodiesel tem crescido promovendo o aumento simultâneo da produção de glicerol, tudo isso tem gerado grandes excedentes, tornando o glicerol um resíduo da produção do biodiesel. Esse acúmulo também provoca a redução do seu preço, acarretando prejuízos econômicos. Todo esse contexto tem motivado a busca por processos que possam convertê-lo em produtos com diferentes aplicações, que o insiram em novos mercados e o convertam em produtos de maior interesse para a indústria (CHAVES; SILVA, 2019).

Pesquisas realizadas trazem resultados promissores acerca do desenvolvimento de outros compostos químicos a partir da glicerina, com destaque para a produção de aditivos e novos combustíveis e para a purificação da glicerina (SANTOS, 2022). A Tabela 2 apresenta um resumo de estudos realizados com diferentes aplicações do glicerol.

Tabela 2 - Aplicações da Glicerina

APLICAÇÕES	RESULTADOS
Biogás	Adição de glicerina ao substrato bovino incrementa potencial ao biogás.
Indústria Alimentícia	Inclusão de glicerina contribui para a dieta de cães
Indústria Farmacêutica	Adsorvente promissor em relação a argila esmectítica.
Produção de aditivos para gasolina	Além de um bom aditivo proporciona benefícios ambientais e econômicos
Produção de aditivos plásticos	Substitui aditivos do petróleo

Fonte: Adaptado de Santos, 2022.

3.3.1. Beneficiamento do glicerol

O glicerol é uma molécula multifuncional, pois as três hidroxilas presentes em sua composição podem ser convertidas através de diversas reações, tornando o seu beneficiamento uma excelente alternativa para aumentar a viabilidade econômica e solucionar os problemas relacionados a produção excedente. Entre as principais rotas estão: a hidrogenólise, oxidação, redução, desidratação, esterificação, pirólise, fermentação e acetilação, que resultam em uma infinidade de compostos (Figura 8) (BAGNATO *et al.*, 2017 e PATTANAIK *et al.*, 2020).

Figura 8 - Rotas para beneficiamento do glicerol

Fonte: Autores, 2023.

A reação de hidrogenólise consiste na quebra da ligação carbono oxigênio com a adição de hidrogênio. Como o glicerol apresenta uma elevada razão oxigênio/carbono esse método se torna bastante viável para a sua conversão, sendo possível a obtenção de produtos como: 1,2-propanodiol (propilenoglicol), 1,3- propanodiol, 1-propanol, 2-propanol, etanol e etilenoglicol (NAKAGAWA; TOMISHIGE, 2011).

Vera, Mutiz e Aragón (2018) realizaram a hidrogenólise do glicerol utilizando catalisadores tipo Cu suportados em MgO, SiO₂, ZnO e Al₂O₃, onde obteve-se transformação de 84% de glicerol. Zhang *et al.* (2019) também obtiveram bons resultados com a hidrogenólise, utilizando catalisador PtCu, obtiveram seletividade de 98,8%.

Outra rota promissora é a oxidação que permite a obtenção de diversos produtos, Brix *et al.* (2021) em seus estudos utilizaram a oxidação do glicerol e obtiveram ácido láctico. Já Chieregato *et al.* (2014) realizaram a oxidação do glicerol para a obtenção do ácido acrílico, obtendo rendimentos de até 51%.

Ainda através das diversas rotas de conversão do glicerol podem ser gerados inúmeros produtos como: o gás hidrogênio e monóxido de carbono, mistura denominada de gás de síntese; metanol, que pode ser utilizado na indústria do biodiesel; acroleína, essencial na indústria de poliácrlatos; e ácido propanóico, ácido succínico, ácido cítrico e propano-1,3-

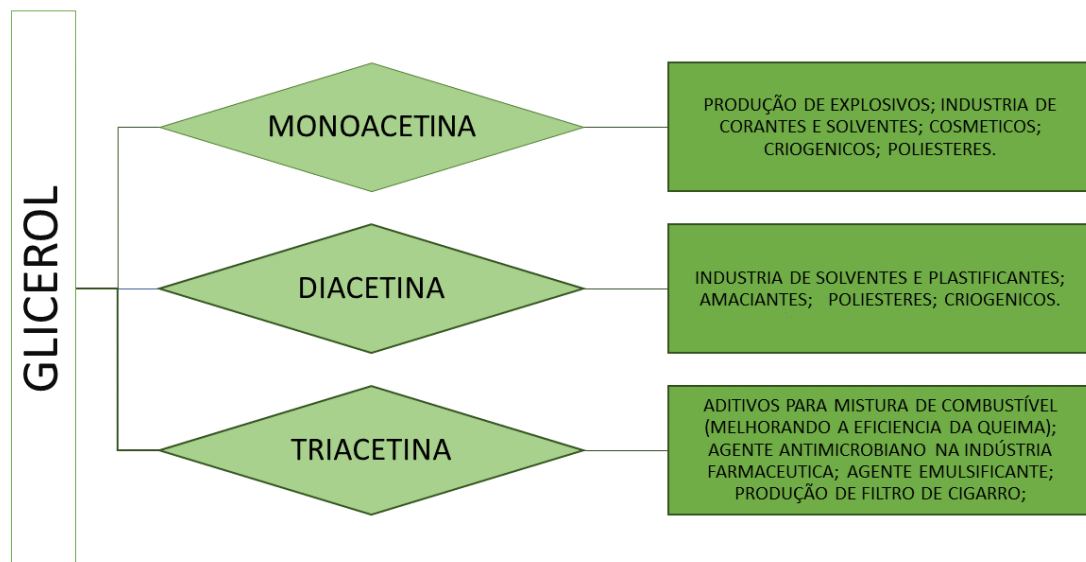
diol, todos com inúmeras aplicações, com destaque para a indústria de plástico e de alimentos (ANITHA; KAMARUDIN; KOFLI, 2016).

Outros produtos provenientes da valorização do glicerol que tem ganhado grande destaque na indústria são as cetinas, principalmente a triacetina, com aplicação em variados ramos industriais, inclusive como bioaditivos. A principal rota utilizada para a sua obtenção é a acetilação, reação que, de modo geral, introduz um grupo funcional acetila em um composto orgânico (REBELO *et al.*, 2019).

3.4. Triacetina e Acetilação do Glicerol

A acetilação do glicerol pode produzir os compostos éster monoacetina (MAG), diacetina (DAG) e triacetina (TAG), que possuem inúmeras aplicações (Figura 9), sendo a TAG a mais utilizada, inclusive esta quando misturada com FAME apresenta propriedades físico-químicas semelhantes às do biodiesel e pode ser utilizado em motores a diesel (BETIHA *et al.*, 2016 e BEEJAPUR *et al.*, 2017).

Figura 9 - Aplicações específicas dos produtos da acetilação do glicerol

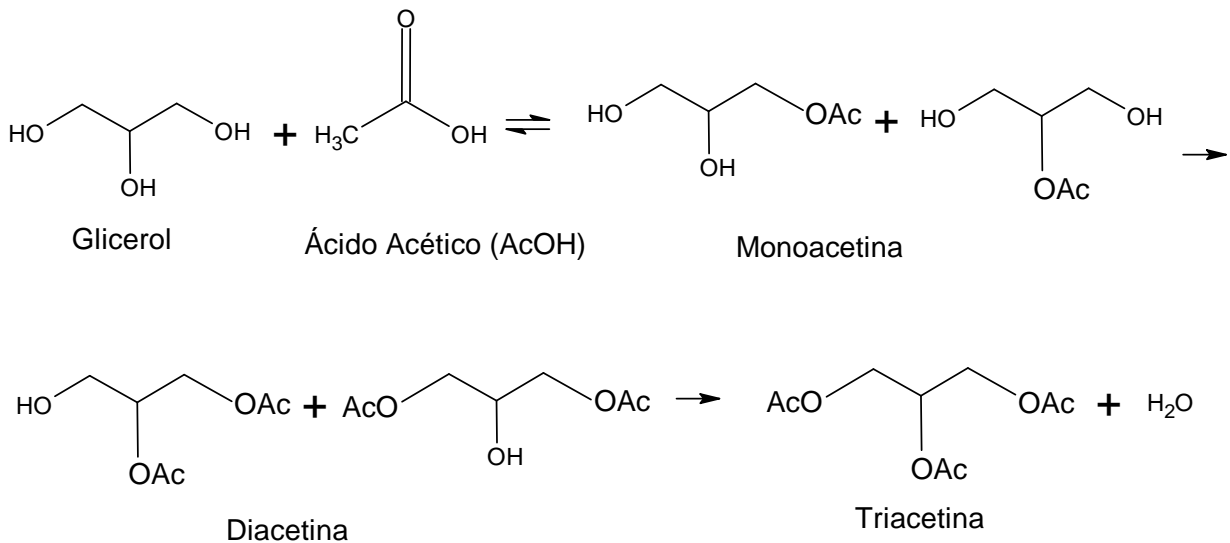


Fonte: Autores, 2023

A conversão do glicerol envolve três etapas: Primeiro um par de elétrons livres de oxigênio de um grupo hidroxila de glicerol ataca um átomo de carbono carbonílico de ácido

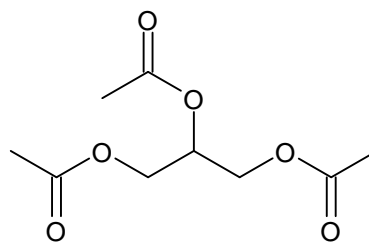
acético (AcOH), e assim forma a MAG, o mecanismo se repete, sendo liberada ao fim da reação três moléculas de água, como mostra o esquema apresentado na Figura 10 (OKOYE; ABDULLAH; HAMEED, 2017). Assim o triacetato de glicerol ou triacetina (Figura 11), é produto da acetilação de todas as hidroxilas do glicerol.

Figura 10 – Esquema reacional da acetilação do glicerol com ácido acético



Fonte: Autores, 2023.

Figura 11 - Triacetina



Fonte: Autores, 2023

O anidrido acético (Ac₂O) também pode ser utilizado na reação de acetilação, inclusive, por ser mais reativo que o AcOH proporciona maior seletividade para a triacetina (MORAIS, 2017).

A eficácia da reação de acetilação é indicada pelo percentual de triacetina no produto e pela conversão do glicerol, já que ela objetiva a substituição dos grupos hidroxila pelos

grupos acetato. Portanto, a eficiência da acetilação é medida pelo produto entre a conversão do glicerol e a seletividade da triacetina (FRADE; FERREIRA; FARIA, 2022).

A reação de produção de acetinas a partir do glicerol utiliza catalisadores ácidos, sendo os catalisadores heterogêneos mais interessantes de se utilizar, pois os homogêneos podem causar corrosão nos reatores, produzir compostos tóxicos e tem maiores perdas devido à dificuldade de separá-los. Devido a isso, cada vez mais tem-se analisado o desempenho de catalisadores sólidos reações de acetilação, entre eles: zeólitas, estruturas metálicas orgânicas, resinas sulfonadas, óxidos, carbonos modificados e etc. (COSTA *et al.*, 2017 e MANRÍQUEZ-RAMÍREZ *et al.*, 2020).

Godoy *et al.* (2020) que utilizou uma resina sulfonada de estireno reticulado com triacrilato de trimetilopropano (PS-TMPTA) como catalisador na reação de acetilação de glicerol e obtiveram bons resultados de seletividade para o triacetil. Também objetivando a conversão do glicerol em cetinas através da acetilação do glicerol, Altino *et al.* (2021) utilizou como catalisadores o $SbCl_5$ e $SbCl_3$, os melhores resultados obtidos foram alcançados em 15 minutos de reação com seletividade de 31, 47 e 22% para mono, di e triacetina respectivamente. Utilizando catalisadores de carbono obtidos a partir de biomassa de casca de palmiste, Nda-Umar *et al.* (2020) realizaram a acetilação do glicerol com ácido acético e obtiveram conversão de mais de 97% de glicerol, com seletividade de 58,9% para a triacetina. Pesquisas como essas só demonstram a infinidade de possibilidades de catalisadores que podem ser desenvolvidos para uso na reação de acetilação do glicerol.

3.5. Bioaditivos

Os aditivos de combustíveis são substâncias que adicionadas em determinadas proporções, são capazes de modificar as suas propriedades físico-químicas (DANILOV, 2015). Sua utilização permite que sejam atribuídas propriedades específicas aos combustíveis, o que tem contribuído para a solução de problemas operacionais tanto para a própria indústria produtora, quanto para o consumidor final. Diante aos benefícios a variedade de aditivos tende a aumentar, dentre os tipos empregados estão: os melhoradores de fluxo a frio, estabilizantes, antioxidantes, melhoradores de índice de viscosidade, inibidores de corrosão, melhoradores de ignição e etc. (ATC, 2020).

No cenário atual tem se buscado a utilização de aditivos que venham reduzir os impactos ambientais provocados pelos combustíveis, através de estratégias como a diminuição da liberação de produtos tóxicos durante a queima e a redução do consumo

através da promoção de maior eficiência. E, com a chegada dos biocombustíveis, as pesquisas têm se voltado para o desenvolvimento de aditivos para estes materiais, podendo inclusive serem também produzidos a partir da biomassa (DANILOV, 2017).

A triacetina é um composto que tem se destacado como aditivo para combustíveis. Por ser muito oxigenada ela pode ser utilizada para a redução da emissão de hidrocarbonetos, monóxido de carbono e material particulado, além de melhorar o fluxo a frio e viscosidade dos combustíveis, servir como agente antidetonante e contribuir para combustão do motor (OKOYE; ABDULLAH; HAMEED, 2017).

Diversos trabalhos realizados demonstram as inúmeras aplicações e benefícios que a triacetina é capaz de proporcionar como bioaditivo. Panda, Sastry e Rai (2018) utilizaram a triacetina como aditivo em biodiesel com éster metílico de palmiste, que demonstrou melhor desempenho e menor emissão de compostos tóxicos que o diesel mineral. Leggieri, Senra e Soh (2018) com a triacetina conseguiram melhorar o fluxo de frio do biodiesel. Já Dewajani *et al.* (2020) constataram que a triacetina pode aumentar a octanagem da gasolina comercial em 6,5%.

3.6. Catalisadores Sólidos

A catálise tem um importante papel no desenvolvimento sustentável, contribuindo para a redução de diversos problemas ambientais como a remoção de poluentes do ar, da água, do solo e sendo utilizada em processos de beneficiamento ambiental como na produção de hidrogênio e na valorização de biomassa e de resíduos industriais. (RODRÍGUEZ-PADRÓN *et al.*, 2018).

De modo geral a catálise pode ser classificada em homogênea ou heterogênea. Na homogênea o catalisador se encontra na mesma fase dos reagentes, sendo comumente solúveis no meio reacional. Na catálise heterogênea o catalisador se encontra em fase diferente do reagente, geralmente na fase sólida, enquanto os reagentes em fase líquida ou gasosa (KAZEMI, 2018).

A catálise heterogênea apresenta inúmeras vantagens em relação a homogênea, pois os catalisadores sólidos são mais fáceis de serem separados do produto das reações, oferecem a possibilidade de reutilização em outros ciclos reacionais, podem proporcionar a obtenção de produtos com maior grau de pureza e são estáveis a temperaturas mais elevadas, o que faz deles economicamente viáveis e ambientalmente mais corretos (PISCOPO, 2015).

Neste sentido, os materiais mesoporosos têm sido bastante utilizados, se destacando como catalisadores ácidos sólidos heterogêneos, devido à sua capacidade de recuperação, reutilização e estabilidade (DOUSTKHAH *et al.*, 2018).

3.6.1. Materiais Mesoporosos

Os materiais têm evoluído junto com a humanidade desde a pré-história, estando ligados à nossa história, ao nosso desenvolvimento e as nossas tradições. Atualmente estão divididos em quatro grandes grupos: os cerâmicos, os poliméricos, os metálicos, os semicondutores e os compósitos. A partir desta classificação existem outras inúmeras que vão depender da infinidade de propriedades que os materiais podem apresentar, uma delas é a porosidade (SANTOS *et al.*, 2016).

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica os materiais porosos, de acordo com seu diâmetro de poros, em três categoriais: microporosos, mesoporosos e macroporosos (IUPAC, 1972), conforme a Tabela 3 e Figura 12.

Tabela 3 - Classificação dos poros de acordo com seu diâmetro

CLASSIFICAÇÃO	TAMANHO DO PORO
Microporos	Diâmetro < 2 nm
Mesoporos	2 nm < Diâmetro < 50 nm
Macroporosos	Diâmetro > 50 nm

Fonte: Autores, 2023

Figura 12 – Classificação dos pros de acordo com seu diâmetro



Fonte: autores, 2023.

Atualmente existe uma enorme variedade de materiais mesoporosos e esses possuem incontáveis aplicações, apresentando grande relevância no que se diz respeito a aspectos

econômicos e ambientais. Propriedades características como atividade química favorável, seletividade molecular e estrutura bem ordenada são exploradas nas mais diversas áreas, entre elas a química, medicina, energia e proteção ambiental (SCHNEIDER *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2020).

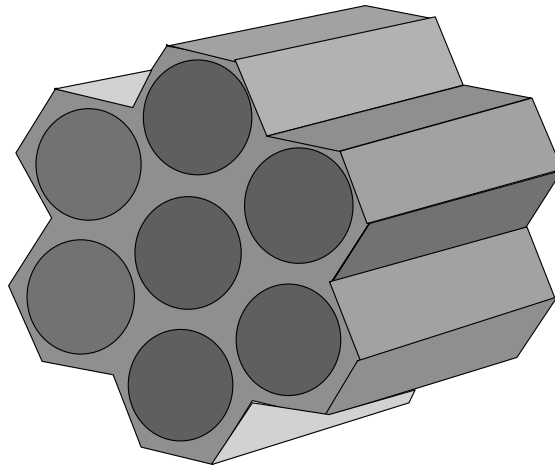
Dentre os materiais mesoporosos existem classificações chamadas de famílias como MCM, KIT e também a SBA (*Santa Barbara Amorphous*), que ganhou bastante visibilidade, é composta por materiais a base de silício, e tem como destaque o SBA-15 (ZHAO *et al.*, 1998 e XING *et al.*, 2017).

3.6.2. SBA-15

A sílica (SiO_2) é um óxido orgânico encontrado na natureza na forma pura ou hidratada, cristalina ou amorfa, sendo esta última a mais utilizada, pois apresenta elevada área de superfície, característica interessante para aplicação como precursor de novos materiais (KINGCHOK; PORNSUWAN, 2020).

Em 1998, utilizando copolímeros tribloco não iônicos em meio ácido, Zhao e colaboradores desenvolveram, uma nova família de sílicas mesoporosas, a *Santa Barbara Amorphous* (SBA), que tem como principais características estrutura altamente ordenada com tamanho de poros uniformes de até 30 nm (ZHAO *et al.*, 1998a). A partir deste foram desenvolvidos outros materiais da família SBA, cada um com propriedades específicas, sendo o de maior destaque o SBA-15, material que possui estrutura hexagonal e poros ordenados com diâmetro entre 2 e 30 nm, que se conectam a mesoporos, denominados de poros intra parede (Figura 13) (DANA, 2017; FERNANDES, 2017 e THUNYARATCHATANON *et al.*, 2017).

Figura 13 - Representação da estrutura do SBA-15



Fonte: autores, 2023.

As peneiras moleculares mesoporosas a base de sílica tem grande importância nas mais diversas aplicações devido aos seus parâmetros texturais, como largo tamanho de poros, grande área de superfície e capacidade de dopagem de heteroátomos, característica essa que torna o SBA-15 um dos materiais de maior interesse na catálise. Além da grande área superficial e volume de poros, sua estrutura inerte e elevada biocompatibilidade, permite a utilização em separações de fase líquida, remoção de poluentes e uma das principais aplicações, como suporte catalítico. Principalmente devido a sua baixa atividade catalítica, o SBA-15 vem sendo impregnado com outros materiais, como óxidos metálicos, para aumentar essa propriedade (GARCIA *et al.*, 2016 e CAI *et al.*, 2022).

A presença dos microporos contribui para a estabilidade hidrotérmica do SBA-15, além da elevada estabilidade térmica, mecânica e área superficial apresentada pelo material. O tamanho dos poros e a presença desses microporos varia de acordo com o método de síntese utilizado (KINGCHOK; PORNSUWAN, 2020).

Os suportes proporcionam aos catalisadores uma maior área de superfície, aumentando a acessibilidade do substrato à espécie ativa. Além disso, pode proporcionar maior resistência a atividade catalítica e facilitar a transferência de calor ao meio reacional (NETO, 2017).

Na literatura são encontradas pesquisas que demonstram a eficiência da utilização do SBA-15 como suporte para diversos materiais. Gupta *et al.* (2020) efetuaram a impregnação do SBA-15 com catalisador bimetálico de Cobalto e Ferro (Co-Fe) utilizando o método de impregnação incipiente para a produção de hidrocarboneto líquido, já Rios *et al.* (2022) avaliaram o SBA-15 como suporte para a imobilização dos biocatalisadores *Yarrowia*

lipolytica lipase (YLL) e *Candida antarctica lipase* (CALB). E entre os inúmeros estudos que demonstram a utilização do SBA-15 como suporte para óxidos está o de Segura *et al.* (2004) que preparou óxidos mistos de Titânio e Vanádio TiO-VO suportados em SBA-15 através de dispersão projetada de complexos de acetilacetato, o de Xikhongelo *et al.* (2021) que utilizou o composto mesoporoso poliamidoamina-SBA-15 impregnado com óxido de grafeno como adsorvente do Arsênio (As) e Cádmiio (Cd) e da ciprofloxacina, ivermectina e tetraciclina, o de (HONG *et al.*, 2017) que utilizou óxido misto de Cu-Mn/SBA-15 para a remoção de sulfeto de Hidrogênio (H₂S), o de Diagboya *et al.* (2023) que utilizou SBA-15 impregnado com óxido de grafeno para adsorção do glifosato, o de Tanimu *et al.* (2023) que realizou a desidrogenação oxidativa (ODH) de n-butenos (1-buteno e 2-buteno) a 1,3-butadieno utilizando os óxidos metálicos Ni-BiO suportados em SBA-15 e o de Rajan *et al.* (2023) que utilizou Vanádio-Óxido de Fósforo suportado em SBA-15 para a síntese direta de nitrilas.

3.7. Nióbio (Nb) aplicado à catálise

O Nióbio (Nb) é um metal de transição que corresponde ao elemento de número 41 da tabela periódica e tem massa atômica de 92,906. Sua estrutura é Cúbica de Corpo Centrado (CCC), é um material dúctil, no entanto ao ser incorporado a outro material ou sendo atribuídas impurezas pode vir a se tornar um material duro (NOWAK; ZIOLEK, 1999). Apresenta elevada massa específica, é estável a temperatura ambiente e não reage com água, ar e grande parte dos ácidos (CARDOSO; MAZER, 2022).

Foi descoberto em 1801 por Charles Hatchett, que deu a ele o nome de columbio. Em 1844 ele foi caracterizado e renomeado por Henrique Rose, e somente no ano de 1949 a IUPAC oficializou o nome de nióbio (LOPES, 2014).

A quantidade disponível de Nióbio na crosta terrestre é de 10-26 ppm, um dos elementos mais baixa concentração no planeta. Não ocorre em estado livre é encontrado junto com outros minerais, em destaque a tantalita e columbita (NOWAK; ZIOLEK, 1999 e GRIFFITH *et al.*, 2020).

O Brasil possui as maiores reservas de Nióbio do mundo, seguido do Canadá e Austrália, alguns países como Angola, Rússia e Arábia Saudita também possuem reservas em potencial. Além das maiores reservas, o Brasil também é o maior produtor mundial, com mais de 90% da produção mundial. Suas principais reservas se concentram nos estados de Minas Gerais, Amazonas, Goiás e Rondônia. Apenas em 2016 o Brasil exportou aproximadamente

68.576 t de liga Fe-Nb, com 42.674 t de nióbio contido, e 599 t de óxido de nióbio, é autossuficiente para as demandas internas, e não importa nenhum derivado do Nióbio (ANM, 2017).

A catálise heterogênea é uma das áreas em que o Nióbio (Nb) mais tem sido utilizada, o que se deve ao avanço de técnicas que permitem o estudo do Nb em sólidos. Os compostos de Nb possuem propriedades especiais, algumas delas, como a sua estabilidade ou Interação de Suporte de Metal Forte (SMSI), são fundamentais para caracteriza-lo como um bom catalisador. O grupo de compostos de Nb mais utilizado na catálise heterogênea é o dos óxidos de nióbio, que graças a sua fase estável e natureza não tóxica, tem apresentando também potencial uso em outras diversas aplicações, como fotocatalise, baterias, pseudocapacitores, sensores, e ainda na produção de combustíveis (HOFFMANN *et al.*, 1995 e DEVI *et al.*, 2023).

Os óxidos de nióbio são materiais que apresentam diversas propriedades que favorecem seu uso em inúmeras aplicações, dentre essas propriedades estão: insolubilidade em água e na maioria dos ácidos e estrutura rígida (TAGLIAFERRO *et al.*, 2005). São encontrados na natureza em estado sólido e inerte. Tem aparência branca e propriedade anfotérica, que corresponde ao fato de se comportar como ácido quando em meio básico e vice-versa. Devido as suas propriedades tem sido empregados na catálise, em variados processos: desidratação, hidratação, esterificação, hidrólise, condensação, alquilação, desidrogenação e em reações de oxidação (LIMA, 2022).

Assim o óxido de Nióbio tem sido bastante utilizado como catalisador em reações variadas, se destacando principalmente quando suportados em materiais porosos. A hibridização do Nióbio com materiais porosos, que servem de suporte, proporciona o aumento da sua área de superfície, como mostrado por Kondo *et al.* (2018) que construiu camadas de pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) sobre o SBA-15, e sem perder a estrutura mesoporosa e com alta área superficial. Esse aumento de área de superfície melhora a eficiência do catalisador, o que é visto na pesquisa de Esfahani *et al.* (2022) que aplicou o óxido de nióbio suportado em Silício (NbOS) como eletrocatalisador para células de combustível, obtendo maior estabilidade e atividade eletrocatalítica, favorecendo a reação, no estudo de Maqbool *et al.* (2023) que utiliza o óxido de nióbio incorporado a sílica mesoporosa para a produção de CO₂ e de García-Sancho *et al.* (2013) que desenvolve uma série de catalisadores de óxido de nióbio suportados em MCM-41 para desidratação de D-xilose. Além disso, a hibridização com materiais porosos pode atribuir características que os mesmos não ofereciam isoladamente (ANTELO *et al.*, 2007 e FERNANDO *et al.*, 2015).

4. METODOLOGIA

Na metodologia são apresentados: a forma de obtenção dos catalisadores, os processos de transesterificação e esterificação utilizados para obtenção do biodiesel, os procedimentos utilizados para a acetilação do glicerol, bem como as caracterizações dos produtos das reações.

Os ensaios experimentais foram realizados no Laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais – LACAM, do Departamento de Química da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN, campus Mossoró.

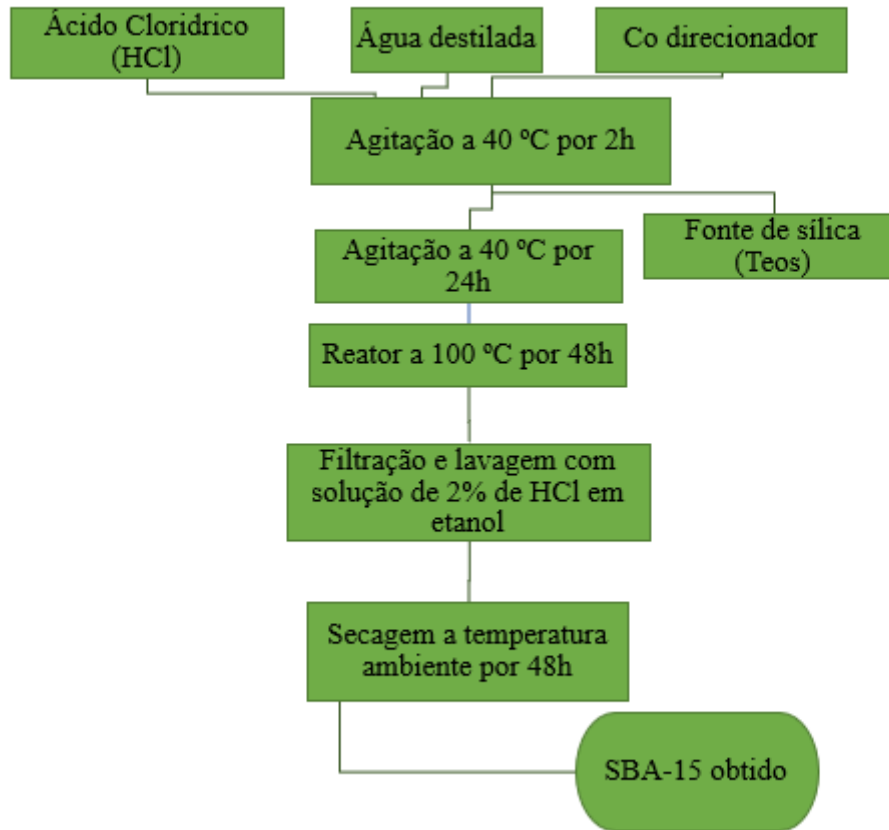
4.1. Obtenção dos Catalisadores

Os catalisadores SBA-15, Nb₁₅SBA-15 e Nb₃₀SBA-15 foram obtidos do banco de catalisadores do LACAM.

A nomenclatura dada aos materiais corresponde a Nb_xSBA-15, onde x indica o percentual de óxido de nióbio incorporado ao suporte SBA-15.

As amostras de SBA-15 foram sintetizadas conforme metodologia apresentada por Zhao et al. (1998b), utilizando o método hidrotérmico (Figura 14). Para isso foi utilizado ácido clorídrico, água destilada e tetraetilortosilicato (TEOS) na proporção molar de: 1,000 TEOS: 0,015 P123: 2,750 HCl: 166,0 H₂O. Como direcionador da estrutura foi utilizado o copolímero triblocoPluronicP123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀).

Figura 14 - Fluxograma de procedimento do método hidrotérmico utilizado para síntese do SBA-15



Fonte: Adaptado de SANTOS, 2013.

A inserção do nióbio foi realizada pelo método do volume incipiente. Para isso foram preparadas soluções do precursor de nióbio, oxalato de nióbio amoniacal $[(\text{NH}_4)_2\text{Nb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]$, da Sigma Aldrich, teor 99%, com os percentuais de 15 e 30 % de Nb_2O_5 em relação ao SBA-15, sendo utilizadas respectivamente as massas de 2,876 e 6,500 g para o 27 mL de solução. A impregnação foi realizada em temperatura ambiente e posteriormente os materiais foram secos em estufa a 70 °C por 2h, depois calcinados na temperatura de 550 °C por 6h, com taxa de aquecimento de 1 °C/min e em atmosfera dinâmica de ar sintético (100 mL/min).

4.2. Caracterização dos Catalisadores

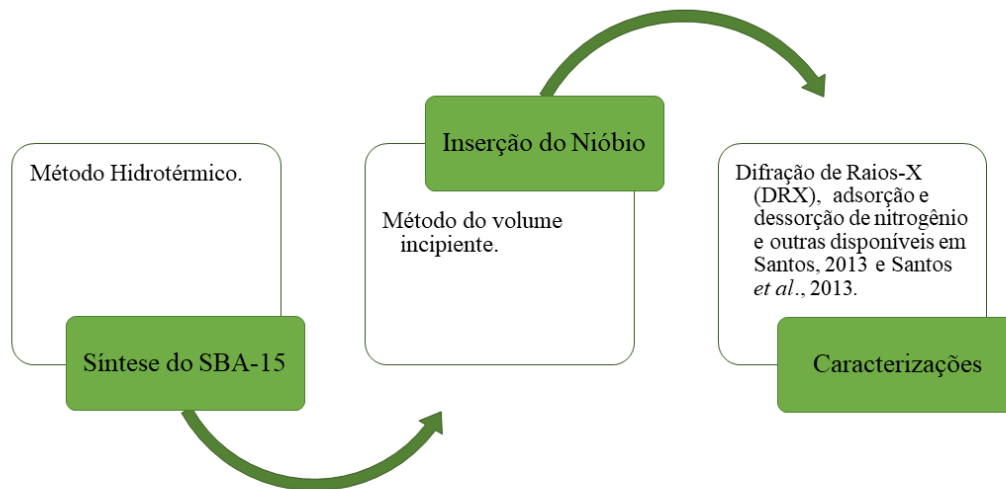
Neste trabalho estão apresentadas as análises de Difração de Raios-X (DRX) a baixo ângulo no intervalo de 0,5 a 5 graus de varredura 2θ , para os materiais SBA-15, Nb₁₅SBA-15 e Nb₃₀SBA-15 a fim de verificar a organização de sua estrutura, e a alto ângulo em intervalo de 10 a 80 graus de varredura 2θ , para os materiais Nb₁₅SBA-15 e Nb₃₀SBA-15 a fim de identificar a estrutura cristalina dos óxidos suportados no SBA-15. Para isso foi utilizado o equipamento Rigaku modelo Mini- Flex II, com condições de radiações de CuK α , voltagem de 30 kV e corrente de tubo de 15 mA, através do método do pó.

Além do DXR são mostradas as análises de adsorção e dessorção de nitrogênio a temperatura constante de 77 K, realizadas na Universidade Rei Ruan Carlos, na Espanha, utilizando o equipamento Micromeritics TRISTAR 2050, no intuito de obter os perfis das isotermas de adsorção e dessorção, assim como determinar algumas propriedades texturais, área específica, área externa, área microporosa e volume de microporos. Antes da análise, as amostras foram desgaseificadas com fluxo de nitrogênio inicialmente a 90 °C por 30min e depois a 200 °C por 8h. Para o cálculo de área específica foi utilizado o método BET (Brunauer, Emmett e Teller), (BRUNAUER, et al. 1938).

Para os catalisadores também foram realizadas Análises Termogravimétricas (TG/DTG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (EDX), Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR), Análises de Espectroscopia de Absorção no UV-visível e Determinação da Acidez Superficial por Termogravimetria.

A metodologia utilizada para a realização de todas as caracterizações dos catalisadores obtidos do banco de materiais do LACAM aqui informadas, está disposta nos trabalhos de Santos, 2013 e Santos *et al.*, 2013.

A Figura 15 mostra um fluxograma apresentando resumo das principais etapas para a obtenção e caracterização dos catalisadores.



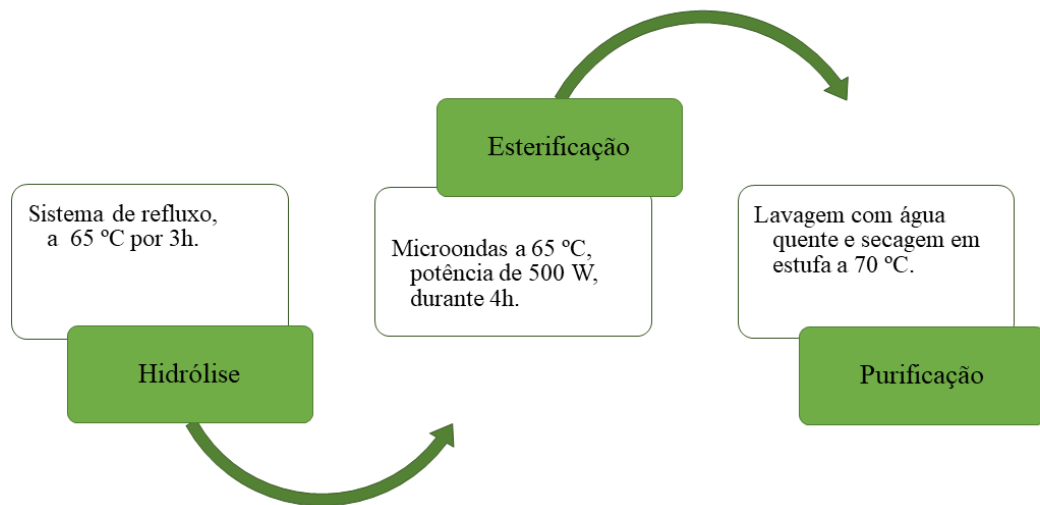
4.3. Reação de esterificação para obtenção do biodiesel

Inicialmente foi realizada a hidrólise do óleo de girassol, usando razão molar de 1:3 de óleo/metanol e solução aquosa de 1% de hidróxido de sódio (NaOH), em um sistema de refluxo, na temperatura de 65 °C, durante 3 horas. Realizada a hidrólise do óleo de girassol, deu-se início a reação de esterificação, conforme procedimento adaptado de Oliveira, 2008 e Raspe et al., 2014, foi utilizada razão molar de óleo/metanol de 1:12 e catalisador Nb₃₀SBA-15, na proporção de 3% da massa de óleo utilizada. A síntese foi realizada em um equipamento de microondas de marca Start Synth, na temperatura de 65 °C e potência de 500 W, durante 4 horas.

Terminada a reação foi feita a purificação do biodiesel, sendo este inicialmente separado do catalisador, depois lavado com água quente e seco em estufa a 70 °C.

A Figura 16 mostra o fluxograma do procedimento realizado para a obtenção do biodiesel.

Figura 16 - Fluxograma do processo realizado para a obtenção do biodiesel



4.4. Caracterizações realizadas com os produtos da reação de esterificação

Foram calculados os rendimentos da reação de esterificação através da diferença de massa dos produtos.

Para avaliar a volatilização e/ou decomposição, além de também indicar a conversão do óleo de girassol e do biodiesel produzido utilizando o catalisador Nb₃₀SBA-15, foi realizada a análise termogravimétrica (TGA) de ambas as amostras.

Afim de determinar a conversão da reação de esterificação do óleo de girassol utilizando o catalisador Nb₃₀SBA-15, foi realizada a Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

4.5. Acetilação do Glicerol

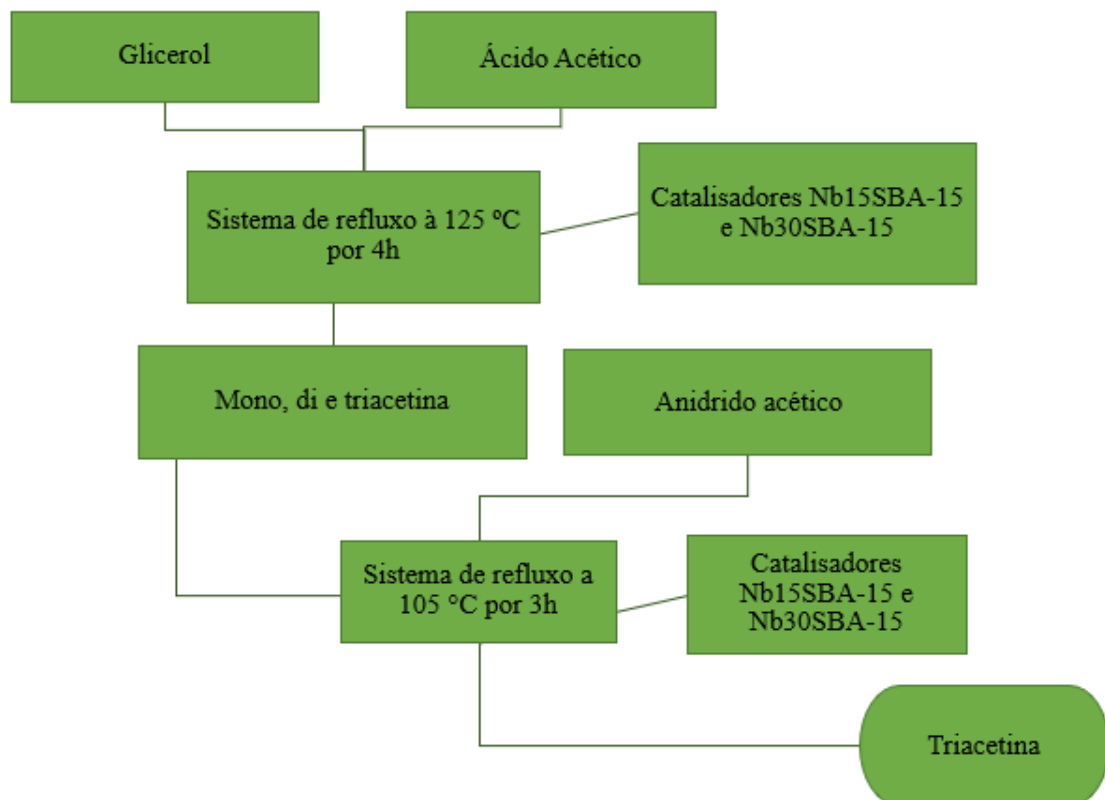
A acetilação do glicerol foi realizada utilizando proporção com razão molar de 1:6 glicerol/ácido acético, em balão volumétrico de 50 ml, volume de 30 ml de glicerol e adaptando o procedimento descrito por Liao *et al.* (2009), que consistiu em misturar o glicerol com o ácido acético e em seguida adicionar o catalisador, Nb₁₅SBA-15 e Nb₃₀SBA-15 separadamente, na proporção de 5% da massa de glicerol utilizada. A mistura foi colocada em reator sob sistema de refluxo, na temperatura de 125 °C, durante 4 h, objetivando direcionar a reação para a formação de mono, di e triacetina. O glicerol utilizado foi o comercial, grau P.A.

Após o término da reação, o catalisador foi separado por filtração da mistura reacional, lavado com metanol e seco em estufa a 100 °C.

Afim de direcionar a obtenção de triacetina, com os produtos obtidos a partir da primeira reação, foi realizada novamente a reação de acetilação, onde foi usada razão molar de 1:3 dos produtos obtidos/anidrido acético, sendo reutilizados os mesmos catalisadores utilizados na reação anterior, na proporção de 5% da massa do produto, em temperatura de 105 °C, durante 3 horas.

A Figura 17 mostra o fluxograma do das reações de acetilação realizadas para a obtenção da triacetina.

Figura 17 - Fluxograma do processo realizado para a obtenção da triacetina



Para a reação padrão se utilizou o ácido sulfúrico (H₂SO₄) como catalisador.

4.6. Caracterizações realizadas com os produtos das reações de acetilação do glicerol

A partir dos produtos obtidos ao final das reações de acetilação do glicerol utilizando os niobiosilicatos, foram verificados os seus rendimentos a partir das equações 1, 2 e 3 respectivamente, conforme Frade, Ferreira e Faria (2022):

$$\text{Conversão do glicerol (\%)} = \frac{\textit{glicerol (inicial)} - \textit{glicerol (final)}}{\textit{glicerol (inicial)}} \quad (1)$$

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{\textit{Área do produto de interesse}}{\sum \textit{Áreas dos produtos de interesse}} \quad (2)$$

$$\text{Rendimento em triacetina} = \text{Conversão do glicerol} \times \text{seletividade} \quad (3)$$

Para avaliar a seletividade dos produtos da primeira e segunda reação foi usada a técnica de cromatografia gasosa, acoplada a detecção de ionização por chama (DIC). Para isso foi usado cromatógrafo a gás Shimadzu, Modelo GC-MS-QP2010SE equipado com uma coluna SMS RTX, 100% dimetilpolissiloxano (30 m, 0,32 mmID e 3 μ mdf).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico serão apresentados os resultados obtidos a partir das atividades realizadas. Os tópicos serão divididos em três etapas, seguindo a sequência: catalisadores, biodiesel e bioaditivo.

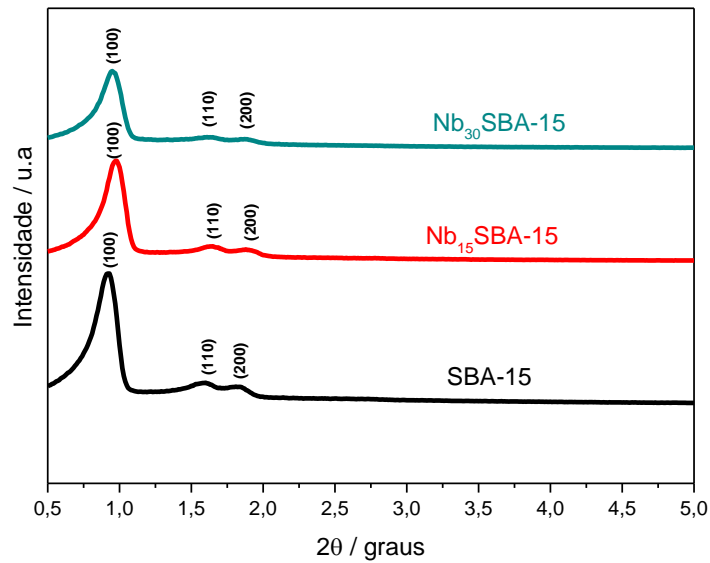
5.1. Catalisadores

Para os catalisadores, obtidos do banco de materiais do LACAM, serão apresentados os resultados de Difração de Raios-X (DXR) e adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K. Os demais resultados acerca desses materiais podem ser encontrados nos trabalhos de Santos, 2013 e Santos *et al*, 2013.

5.5.1. Difração de Raios-X (DRX)

Os Difractogramas de Raios-X obtidos para os materiais SBA-15, Nb₁₅SBA-15 e Nb₃₀SBA-15 estão expostos na Figura 18. Para todas as amostras foi possível verificar os picos correspondentes aos índices de Miller (100), (110) e (200), estes picos são característicos da estrutura mesoporosa bidimensional com grupo espacial *P6 mm* típicos da formação bem ordenada, e com sistemas de poros hexagonais do SBA-15 (ZHAO *et al.*, 1998). Dessa forma, verifica-se a estrutura de interesse está presente em todos os materiais mesmo após a inserção do nióbio.

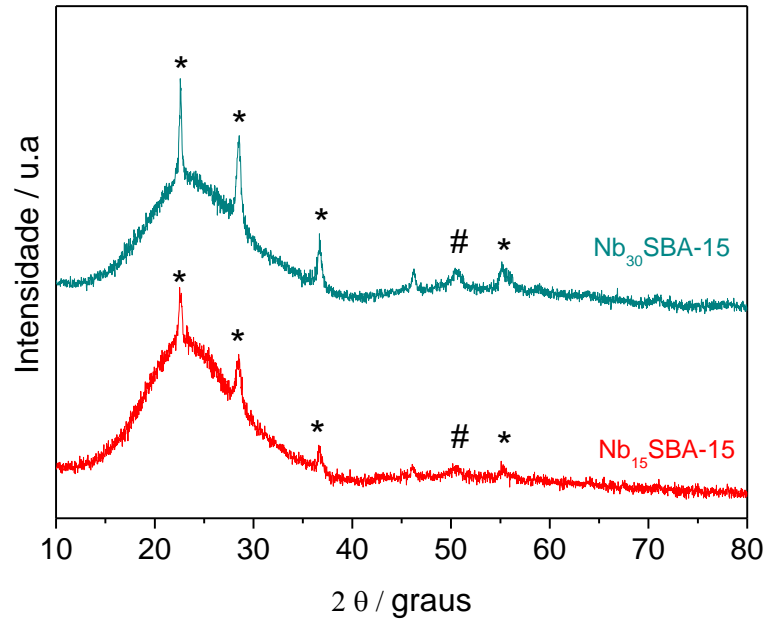
Figura 18 - Difrátogramas de Raios-X das amostras SBA-15, Nb₁₅SBA-15, Nb₃₀SBA-15



Fonte: Adaptado de SANTOS, 2013 e SANTOS *et al*, 2013

A Figura 19 expõe os Difrátogramas de Raios-X obtidos a alto ângulo. Os catalisadores exibiram reflexões correspondentes a duas fases identificadas no gráfico por (*), de maior intensidade, e (#), de menor intensidade, ambas atribuídas a formação do pentóxido de nióbio, conforme carta JCPDS nº 300873 e comparações à amostra comercial relatadas em Santos, 2013 e Santos *et al*, 2013. Além disso, é possível verificar que a intensidades dos picos são maiores na amostra de Nb₃₀SBA-15, quando comparadas a Nb₁₅SBA-15, indicando que maior quantitativo do óxido de nióbio foi formado.

Figura 19 - Difratomogramas de Raios-X em alto ângulo das amostras calcinadas: Nb₁₅SBA-15 e Nb₃₀SBA-15, onde (*) e (#) representam as fases cristalinas.

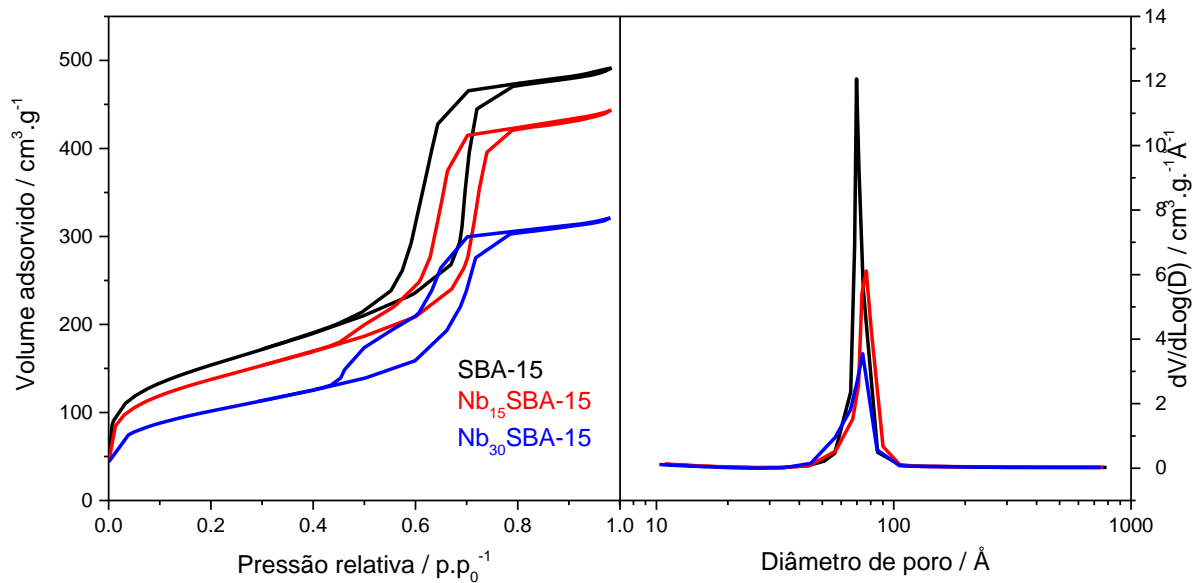


Fonte: Adaptado de SANTOS, 2013 e SANTOS *et al*, 2013

5.1.2. Adsorção e Dessorção de Nitrogênio a 77 K

A Figura 20 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K, bem como, a distribuição dos diâmetros de poros obtida para o suporte SBA-15 e os niobiosilicatos.

Figura 20 - Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio e distribuição de diâmetro de poros da amostra SBA-15, Nb₁₅SBA-15 e Nb₃₀SBA-15.



Fonte: Adaptado de SANTOS, 2013 e SANTOS *et al.*, 2013

Os resultados de adsorção e dessorção das três amostras analisadas mostram a presença de isotermas do tipo IV com histerese do tipo I, esses são indicativos de que o material em questão é mesoporoso, altamente organizado e possui sistemas de poros cilíndricos e uniformes, características essas compatíveis com o SBA-15 (SONWANE; LUDOVICE, 2005, FULVIO *et al.*, 2005 e FERNANDES *et al.*, 2016). Essa identificação de características da peneira molecular SBA-15 nos niobiosilicatos corrobora com os resultados de DRX, mostrando que o processo de impregnação com o óxido não provocou alterações destrutivas no material mesoporoso.

A Tabela 4 apresenta as propriedades texturais do SBA-15, Nb₁₅SBA-15 e Nb₃₀SBA-15, obtidas a partir das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K e dos Difractogramas de Raios-X.

Tabela 4 - Propriedades texturais das amostras SBA-15, Nb₁₅SBA-15 e Nb₃₀SBA-15.

Amostras	S_{BET}	S_{micro}	V_p	V_{micro}	D_p	a₀	w
	(m²/g)	(m²/g)	(cm³/g)	(cm³/g)	(nm)	(nm)	(nm)
SBA-15	705,0	148,3	0,75	0,098	6,19	12,3	6,19
Nb ₁₅ SBA-15	493,4	129,7	0,68	0,086	6,25	12,1	5,85
Nb ₃₀ SBA-15	364,6	87,0	0,49	0,060	5,96	11,98	6,00

$$w = a_0 - D_p$$

Fonte: Adaptado de SANTOS, 2013 e SANTOS *et al*, 2013

A partir dos dados informados na Tabela 4 pode-se observar uma diminuição da área específica e dos parâmetros de microporosidade (área e o volume microporoso), volume poroso (V_p) e a espessura da parede (w) do catalisador a partir do aumento do percentual de nióbio inserido, mostrando que a quantidade de nióbio interfere na forma em que ele se incorpora a peneira molecular. Em menor quantidade, como pode ser visto através dos resultados de DRX, provavelmente é formada uma fina camada de óxido na superfície externa do catalisador, já em maior percentual o óxido fica no interior dos poros, gerando um bloqueio parcial de alguns deles, no entanto esse bloqueio não é capaz de afetar a sua capacidade de peneiramento de forma significativa.

5.2. Síntese do Biodiesel

Em relação ao biodiesel serão apresentados: os rendimentos, as curvas de Termogravimetria (TGA) do óleo de girassol, do óleo hidrolisado e do biodiesel, a conversão de ácidos graxos em ésteres metílicos e os Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de próton (RMN¹H).

5.2.1. Rendimentos da reação de esterificação

A reação de esterificação utilizando o catalisador Nb₃₀BSA-15 apresentou rendimento de 80,94 % de biodiesel, rendimento comparável ao de 98,6 % obtido utilizando catálise homogênea básica, mais precisamente o hidróxido de potássio (KOH), através da reação de

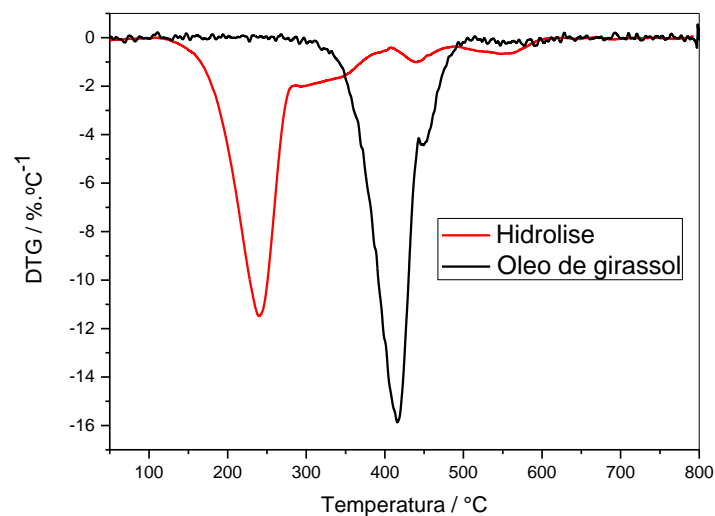
transesterificação do óleo de girassol e aos rendimentos de outros óleos pela mesma rota sendo estes: algodão (97,2%), dendê (74,8%) e sebo (87,2%) (SANTOS, 2010).

O alto rendimento, inclusive aproximado a reações com o mesmo óleo que se utilizaram rotas com catalise homogênea mostra a eficiência do catalisador Nb₃₀SBA-15 para a obtenção do biodiesel. Associado a alta eficiência, traz o benefício de facilitar a separação no final da reação, e assim contribui também para otimizar o processo de purificação do biodiesel. Além disso, suas propriedades permitem que ele seja reutilizado em reações posteriores. Todos esses fatores mostram que seu uso proporciona valiosos benefícios ambientais e econômicos.

5.2.2. Termogravimetria Derivada (DTG) do óleo de girassol e do óleo hidrolisado

A Figura 21 apresenta as curvas de DTG do óleo de girassol e do produto obtido da reação de hidrólise, realizada antes da reação de esterificação. Para o material hidrolisado são vistas temperaturas de volatilização inferiores ao óleo, indicando menor estabilidade térmica e também a decomposição de subprodutos ou impurezas (BENTO, 2022). Também é possível observar que o primeiro pico apresentado para este material corresponde aos ácidos graxos presentes no óleo com cadeia carbônica menor, e os demais podem ser correspondentes a massa do óleo que não foi totalmente convertida.

Figura 21 - Curvas de DTG do óleo de girassol e do material hidrolisado



5.2.3. Termogravimetria (TGA) do óleo hidrolisado e do biodiesel

A Figura 22 e 23 apresentam os dados termogravimétricos do óleo de hidrolisado e do biodiesel, produto da reação de esterificação utilizando o catalisador Nb₃₀SBA-15.

Figura 22 - Curvas TGA do óleo e do biodiesel produzindo utilizando catalisador Nb₃₀SBA-15

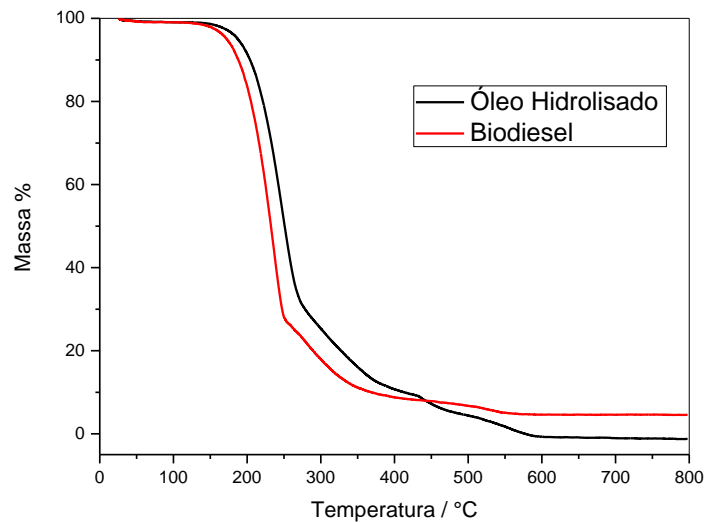
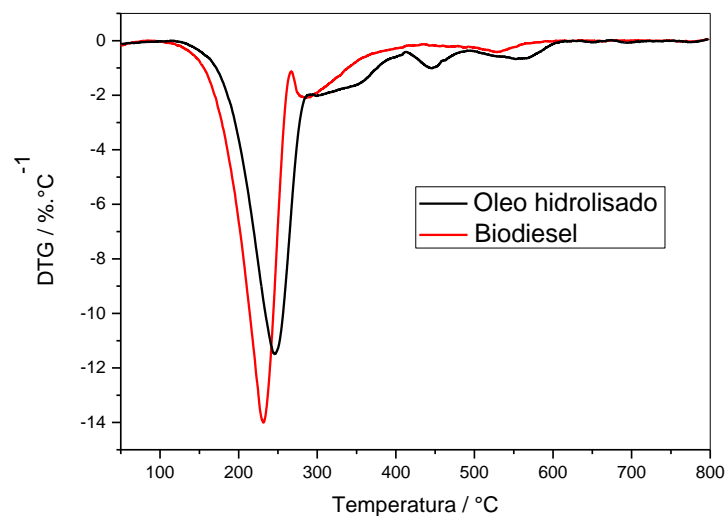


Figura 23 - Curvas DTG do óleo hidrolisado e do biodiesel produzindo utilizando catalisador Nb₃₀SBA-15



A curva de TGA do óleo de girassol hidrolisado exibem dois eventos térmicos. O primeiro na faixa de temperatura de 50 – 289 °C com perda de massa de 72,4 % e o segundo

na faixa de temperatura de 289 – 577 com perda de massa de 27,6 %. Da mesma forma ocorrem os eventos do biodiesel, o primeiro evento na faixa de temperatura de 50 – 266 °C com perda de massa de 75,3 % e o segundo na faixa de temperatura de 266 – 568 com perda de massa de 20,1 % (Tabela 5).

Tabela 5 - Tabela com eventos térmicos do óleo hidrolisado

MATERIAL	EVENTOS	FAIXA DE TEMPERATURA	PERDA DE MASSA
Óleo hidrolisado	I	50 e 289 °C	72,4%
	II	289 e 577 °C	27,6%
Biodiesel	I	50 e 266 °C	75,3%
	II	266 e 568 °C	20,1%

Ambas as amostras apresentam duas perdas de massa, sendo que a primeira perda se refere aos ácidos graxos e ésteres metílicos de menor cadeia molecular e a segunda aos compostos de maior cadeia molecular. Além disso é observado que durante todo o processo de decomposição as temperaturas apresentadas pelo óleo de girassol se mantem superiores às do biodiesel, isso ocorre devido o óleo apresentar maior peso molecular, com viscosidade e forças intermoleculares superiores ao produto da reação (SANTOS *et al.*, 2011). Essas diferenças de temperaturas entre elas são bastante significativas e demonstram a conversão entre os ácidos graxos para o éster metílico.

No período de 4h, a conversão do óleo hidrolisado em éster metílico, utilizando o catalisador Nb₃₀SBA-15, correspondeu a 74,52 %, esse resultado, assim como os de Pinto *et al.* (2021) mostra a eficiência do uso de catalisadores heterogêneos na conversão de óleos para a obtenção do biodiesel.

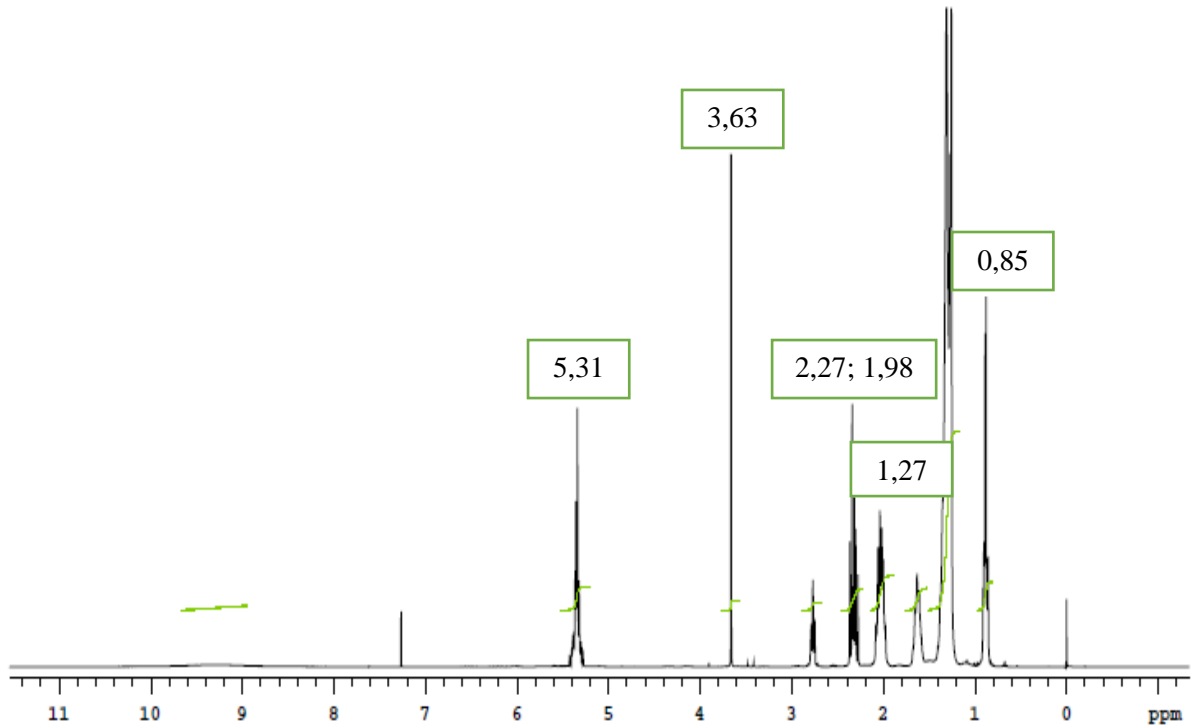
Trabalhos anteriores já publicados, como o de Pinto *et al.* 2021, mostram que esta técnica pode ser utilizada para analisar a conversão de ácidos graxos em ésteres.

Essas curvas mostram a obtenção do biodiesel a partir da reação de esterificação do óleo de girassol utilizando NB₃₀SBA-15, apresentando-se como combustível alternativo em potencial. O uso do catalisador se faz ainda mais viável diante da sua possibilidade de reutilização, já apresentada no trabalho de Pinto *et. al*, que mostrou a regeneração do SBA-15 em até cinco ciclos apresentando bons rendimentos e conversão para a produção de biodiesel a partir de óleo de palmiste.

5.2.4. Espectroscopia Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

No Espectro de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de próton (^1H) apresentado na Figura 2, mostra a presença de ácidos graxos insaturados no óleo de girassol, percebidos pelo sinal na região de δ 5,97 ppm.

A Figura 24 mostra o Espectro de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de próton (^1H) para o biodiesel obtido a partir da esterificação do óleo de girassol utilizando catalisador $\text{Nb}_{30}\text{SBA-15}$. A partir dele pode-se perceber um sinal na região de $\delta = 5,31$ ppm, que indicam sinais nas regiões de $\delta = 2,27$, e $1,98$ ppm correspondentes a hidrogênios alfa-carbônicos, próximos das ligações duplas. O sinal na região de $\delta = 3,63$ ppm, corresponde a um hidrogênio de carbono oxigenado, ao metil éster ($\text{CH}_3\text{-O}$) localizado próximo ao carbono da carbonila. O sinal de menor deslocamento químico ($\delta = 1,27$ ppm) relaciona-se com a região dos compostos alifáticos ($-\text{CH}_2-$) e o sinal na região de $\delta = 0,85$ corresponde ao grupo CH_3 . A presença do sinal na região $\delta = 3,63$ com multiplicidade correspondente a um singleto, é típica da formação de biodiesel em reações com metanol e indica que ocorreu a esterificação (BARBOSA, 2007; PAVIA, 2009 e MÁQUINA *et al.*, 2020). Assim, através dos espectros é possível concluir que a partir da reação de esterificação foi formado o biodiesel, dados esses que corroboram com os resultados de TGA.

Figura 24 - Espectros de RMN¹H para o biodiesel

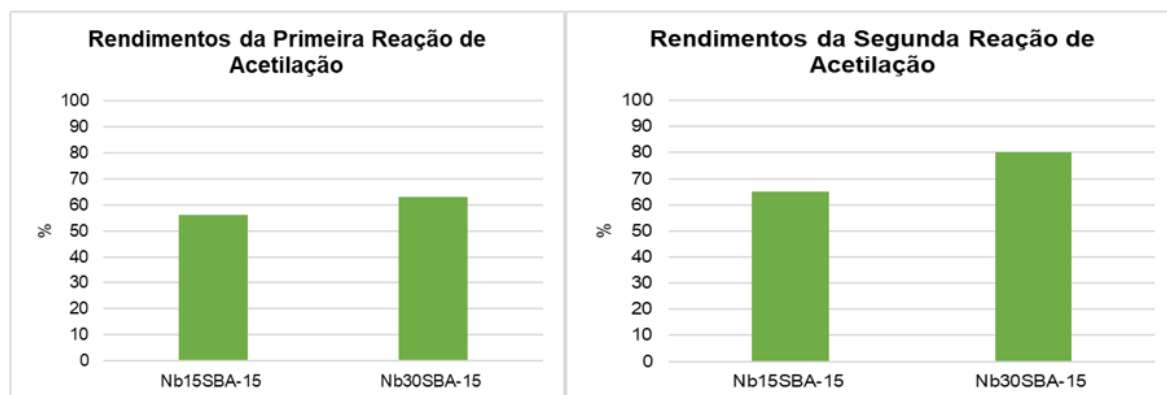
5.3. Bioaditivo

A reação de acetilação do glicerol para obtenção do bioaditivo, serão apresentados: os resultados de rendimento da reação de acetilação e os cromatogramas e seletividade.

5.3.1. Rendimentos da reação de acetilação

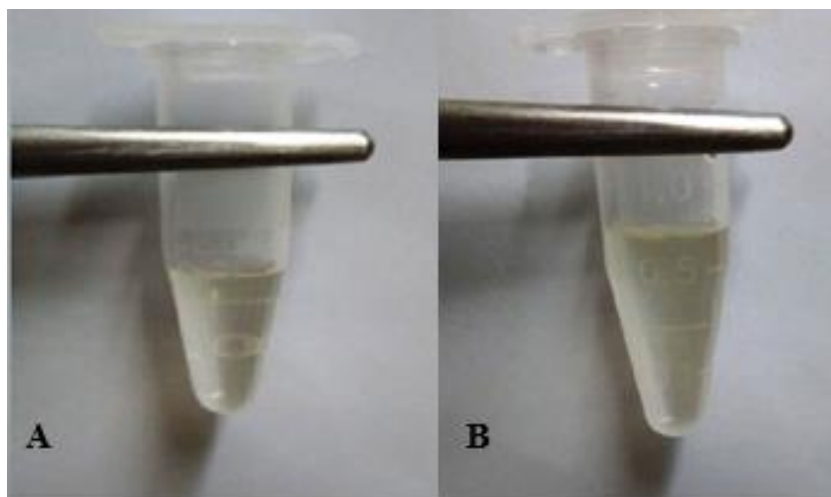
A Figura 25 apresenta os rendimentos em percentual da primeira e segunda reação de acetilação realizadas utilizando Nb₁₅SB-15 e Nb₃₀SBA-15.

Figura 25 - Rendimento da reação utilizando Nb15SBA-15 e Nb30SBA-15 na 1ª e 2ª reação



A Figura 26 mostra registro fotográfico do produto da segunda reação de acetilação realizada com os catalisadores Nb₁₅SBA-15 e Nb₃₀SBA-15.

Figura 26 - Material Obtido pela acetilação do glicerol Nb₁₅SBA-15 (a) e Nb₃₀SBA-15 (b) durante a segunda reação.



A partir dos percentuais apresentados é possível perceber que a reação que utilizou o catalisador Nb₃₀SBA-15 obteve maior rendimento em relação a que usou o Nb₁₅SBA-15, apresentando rendimento de aproximadamente 60% na primeira reação e de 80% na segunda reação. Desse modo, existe correlação entre o rendimento e o teor de nióbio impregnado no suporte.

A proporcionalidade de teor de catalisador com o rendimento da reação também é vista por Frade, Ferreira e Faria (2022), que a partir da rota de esterificação realiza a síntese de triacetina utilizando catalisador de ácido nióbio sulfatado e observa que o rendimento da reação cresce à medida que se aumenta a massa do catalisador. Essa relação possivelmente está relacionada a acidez do catalisador, compostos ácidos como o pentóxido de nióbio melhoram a conversão e podem apresentar alta seletividade para a acetilação do glicerol (BALARAJU *et al.*, 2009).

5.3.2. Cromatogramas e Seletividade

Na Figura 27, estão apresentados os cromatogramas obtidos com os produtos finais das reações de acetilação, após a utilização de ambos acetilantes: ácido e anidrido acético. A monoacetina é representada por (°), a diacetina por (#) e a triacetina por (*). A Tabela 6 mostra a seletividade dos produtos formados.

Figura 27 – Cromatogramas obtidos da reação de acetilação.

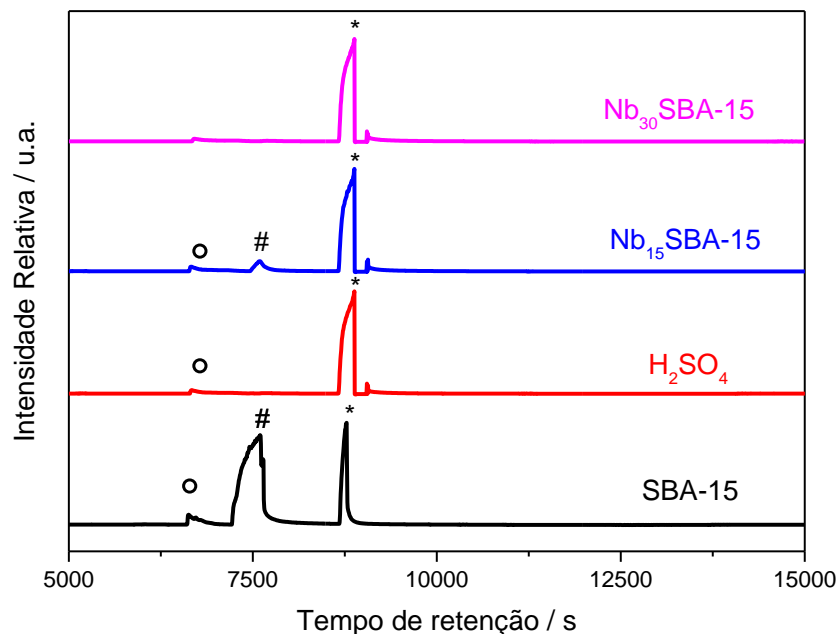


Tabela 6 - Seletividade dos produtos obtidos na reação de acetilação

T_{Ret}* (s)	Produtos	SBA-15	Ácido Sulfúrico	Nb₁₅SBA-15	Nb₃₀SBA-15
6500	Monoacetina	5,80 %	3,50 %	3,90 %	-
7600	Diacetina	69,80 %	-	10,40 %	-
8600	Triacetina	24,20 %	96,40 %	85,50 %	100,00%

A partir dos cromatogramas obtidos a partir de cromatografia gasosa acoplada a detector de ionização por chama (DIC) e da tabela pode-se perceber que com ácido sulfúrico a reação não apresenta rendimento para a diacetina e 96,40% para a triacetina, percentual superior ao Nb₁₅SBA-15 que para monoacetina apresentou 3,90%, diacetina 10,40% e para a triacetina 85,50%. Já o Nb₃₀SBA-15 apresenta 100% de rendimento para a triacetina, mostrando assim um excelente desempenho catalítico.

A acetilação do glicerol ocorre pela rota da catálise ácida (GODOY *et al.*, 2020). A maior eficiência Nb₃₀SBA-15 está relacionada ao aumento da proporção de catalisador, e assim a uma maior atividade catalítica, que assim como no trabalho de Costa, Rangel e Cruz (2019), pode ser atribuída ao aumento das forças ácidas. O aumento da proporção de óxido no catalisador melhora a sua carga catalítica e assim também promove uma maior a seletividade da reação para a triacetina (LIAO *et al.*, 2009).

Na presença, do catalisador a seletividade para a monoacetina e diacetina diminui, tendo em vista que as suas moléculas sofrem mais reações para que sejam convertidas em triacetina, isso também mostra que o processo consiste em uma reação consecutiva (GONÇALVES *et al.*, 2008 e MELERO *et al.*, 2007).

O niobiosilicatos demonstraram bom desempenho catalítico na acetilação do glicerol para a produção de bioaditivos, apresentando inclusive seletividade para triacetina superior ao resultado de 96,49% apresentado pelo ácido sulfúrico, catalisador utilizado convencionalmente para esse tipo de processo. Resultado este que, além do benefício de maior seletividade da reação, agrega as vantagens de se utilizar um catalisador sólido (NDA-UMAR *et al.*, 2020), dentre elas os benefícios econômicos e ambientais de forma direta, por se tratar da utilização de materiais de baixo custo, com boa disponibilidade e principalmente que podem ser reutilizados.

6. CONCLUSÃO

Os Difractogramas de Raios-X e as isotermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio apresentadas pelos materiais SBA-15, Nb₁₅SBA-15 e Nb₃₀SBA-15 obtidos no LACAM mostram características estruturais específicas do SBA-15 e, nos niobiossilicatos, é vista a presença de óxidos cristalinos. O que demonstra que a impregnação do suporte mesoporoso com Nióbio, além de eficiente, não provoca alterações em sua estrutura, não sendo assim capaz de afetar a sua capacidade de peneiramento. Desse modo apresentam boas características para aplicação em catálise heterogênea.

O rendimento apresentado na reação de esterificação do óleo de girassol utilizando o catalisador Nb₃₀SBA-15 se aproxima a resultados obtidos em reações que utilizam catalisadores homogêneos e o mesmo óleo. A partir dos espectros de RMN e das curvas de TGA, é constatada a obtenção do biodiesel assim como excelentes valores de conversão. O que mostra que o niobiosilicato apresenta potencial para ser utilizado em reações de esterificação para obtenção do biodiesel.

Em relação as reações de acetilação do glicerol para obtenção do bioaditivo, é constatado que o aumento do teor de óxido impregnado ao suporte promove diretamente o crescimento do rendimento da reação, assim pode-se concluir que o nióbio contribui para o rendimento. Com os cromatogramas é visto o produto da reação que utiliza o catalisador Nb₃₀SBA-15, apresenta alta seletividade para o triacetil, produto desejado, resultado maior que o apresentado na reação padrão, com catalisador homogêneo.

Assim, a utilização dos catalisadores niobiosilicatos se mostram como alternativas promissoras para o uso tanto na obtenção do biodiesel, quanto na obtenção de bioaditivos, apresentando eficiência em ambos os processos e ainda benefícios como a maior facilidade de separação do meio reacional, reutilização na mesma reação, boa disponibilidade e menores custos, acarretando assim benefícios econômicos e ambientais.

REFERÊNCIAS

AGENCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO [SUMÁRIO MINERAL]. Brasília, [2017]. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br>. Acesso em: 19 mar. 2023.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. [ANUÁRIO ESTATÍSTICO BRASILEIRO]. Rio de Janeiro, [2022]. Disponível em: https://www.gov.br/anp/pt-br/canais_atendimento/imprensa/noticias-comunicados/anp-publica-versao-completa-do-anuario-estatistico-2022. Acesso em: 08 mar 2023.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. [PRODUÇÃO E FORNECIMENTO DE BIOCOMBUSTÍVEIS]. Rio de Janeiro, [2023]. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis> . Acesso em: 05 out 2022.

ANITHA, M.; KAMARUDIN, S.K.; KOFLI, N.T. The potential of glycerol as a value-added commodity. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 295, p. 119-130, jul. 2016. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.012>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S138589471630242X>. Acesso em: 13 mar. 2023.

ASHOKKUMAR, M. *et al.* Recent advances in lignocellulosic biomass for biofuels and value-added bioproducts - A critical review. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 344, p. 126195, jan. 2022. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126195>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852421015376?via%3Dihub>. Acesso em: 05 fev. 2023.

ALALWAN, H. A.; ALMINSHID, Alaa H.; ALJAAFARI, H. A. Promising evolution of biofuel generations. Subject review. **Renewable Energy Focus**, [s.l.], v. 28, p. 127-139, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ref.2018.12.006>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1755008418303259?via%3Dihub>. Acesso em: 05 mar. 2023.

ALTINO, F. M. R. S. *et al.* Investigation of glycerol acetylation in the presence of Sb catalysts. **Biomass Conversion and Biorefinery**, [s.l.], v. 13, n. 4, p. 3237-3246, 2 fev. 2021. Springer Science and Business Media LLC. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s13399-021-01318-y>. Disponível em: <https://link.springer.com.ez1.periodicos.capes.gov.br/article/10.1007/s13399-021-01318-y#citeas>. Acesso em: 16 mar. 2023.

ATC. Additive Technical Committee. Fuel additives: use and benefits. 2020. Disponível em: <https://www.atc-europe.org/public/Document%20113%20-%20Fuel%20Additives%20U>. Acesso em: 15 mar. 2023.

AUD, B. et al. Modificação Química do Polipropileno Através da Introdução de Grupos Sulfônicos para Aplicação como Catalisador em Reações de Esterificação. *Química Nova*, [s.l.], v. 44, n. 4, p. 415-424, jan. 2020. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170690>. Disponível em: <https://s3.sa-east-1.amazonaws.com/static.sites.s bq.org.br/quimicanova.s bq.org.br/pdf/AR2020-0370.pdf>. Acesso em: 11 mar 2023.

BAGNATO, G. et al. Glycerol Production and Transformation: a critical review with particular emphasis on glycerol reforming reaction for producing hydrogen in conventional and membrane reactors. *Membranes*, [s.l.], v. 7, n. 2, p. 17, 23 mar. 2017. MDPI AG. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/membranes7020017>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2077-0375/7/2/17>. Acesso em: 16 mar 2023.

BALARAJU, M. *et al.* Influence of solid acids as co-catalysts on glycerol hydrogenolysis to propylene glycol over Ru/C catalysts. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 354, n. 1-2, p. 82-87, fev. 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2008.11.010>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926860X08007229?via%3Dihub>. Acesso em: 05 fev. 2023.

BARRANCO-GARCÍA, R. *et al.* Effect of iPP molecular weight on its confinement within mesoporous SBA-15 silica in extruded iPP–SBA-15 nanocomposites. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 294, p. 109945, mar. 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109945>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181119308042?via%3Dihub>. Acesso em: 03 fev. 2023.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Editora: UFV, 2007.

BARTOLI, M. *et al.* Glycerol acetylation mediated by thermally hydrolysed biosolids-based material. **Catalysts**, [s.l.], v. 10, n. 1, p. 1-15, dez. 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/catal10010005>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4344/10/1/5> . Acesso em: 05 fev. 2023.

BATISTA, R. R. ; GOMES, M. M. Produção de biochar a partir da pirólise de biomassa: perspectivas e experiências brasileiras. *Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais*, [s.l.], v. 12, n. 8, p. 321-339, 22 ago. 2021. Companhia Brasileira de Produção Científica. DOI: <http://dx.doi.org/10.6008/cbpc2179-6858.2021.008.0028>. Disponível em: <https://www.sustenere.co/index.php/rica/article/view/6073>. Acesso em: 11 mar. 2023.

BEEJAPUR, H. A. *et al.* Glycerol acetylation over organic-inorganic sulfonic or phosphonic silica catalysts. **Chemistryselect**, [s.l.], v. 2, n. 17, p. 4934-4941, jun. 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/slct.201700934>. Disponível em: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/slct.201700934>. Acesso em: 03 fev. 2023.

BENTO, J. C. C. V. **Eletrodescarboxilação Ácidos Graxos para a Produção de Biocombustíveis**. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Rio Grande do Norte. 2022.

BETIHA, M. A. *et al.* A new approach to polymer-supported phosphotungstic acid: application for glycerol acetylation using robust sustainable acidic heterogeneous - homogenous catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 182, p. 15-25, mar. 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.09.010>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926337315301375?via%3Dihub>. Acesso em: 03 fev. 2023.

BRASIL. 2018. Conselho Nacional de Política Energética. Resolução nº 06, de 29 de outubro de 2018. DOU – 8.11.2018.

BRITO, J.Q.A. **Obtenção de Biodiesel via Rota Eólica Auxiliado por Ondas Ultrassônicas**. 2011. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador. 2011.

BRIX, A. C. *et al.* Electrocatalytic Oxidation of Glycerol Using Solid-State Synthesized Nickel Boride: impact of key electrolysis parameters on product selectivity. **Chemelectrochem**, [s.l.], v. 8, n. 12, p. 2336-2342, 14 jun. 2021. Wiley. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/celec.202100739>. Disponível em: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/celec.202100739>. Acesso em: 12 mar. 2023.

BRUNAUER, S., EMMETT, P.H., TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*, v.60, p. 309, 1938. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01269a023>. Acesso em: 07 abr. 2023.

CAI, W. *et al.* From Al-SBA-15 to Ga-SBA-15: morphology and acidity evolution in the acid-free synthesis. **Microporous And Mesoporous Materials**, [S.L.], v. 335, p. 111823, abr. 2022. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111823>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181122001421?via%3Dihub>. Acesso em: 09 mai. 2023.

CARDOSO, M. R. do; MAZER, W. Análise da influência de adição de óxido de nióbio na resistência mecânica de matrizes cimentícias. *Brazilian Journal Of Development*, [s.l.], v. 8, n. 3, p. 15751-15768, 3 mar. 2022. South Florida Publishing LLC. DOI: <http://dx.doi.org/10.34117/bjdv8n3-017>. Disponível em: <https://ojs.brazilianjournals.com.br/ojs/index.php/BRJD/article/view/44747>. Acesso em: 19 mar. 2023.

CARPEGIANI, J. A. *et al.* Glycerol acetylation catalyzed by an acidic styrene-co-dimethacrylate resin: experiments and kinetic modeling. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, [s.l.], v. 130, n. 1, p. 447-461, maio. 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s11144-020-01788-7>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11144-020-01788-7>. Acesso em: 14 fev. 2023.

CHAVES, D. M.; SILVA, M. J. A selective synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea over Sn(OH)₂: a solid and recyclable in situ generated catalyst. **New Journal Of Chemistry**, [s.l.], v. 43, n. 9, p. 3698-3706, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c8nj05635h>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/NJ/C8NJ05635H>. Acesso em: 10 fev. 2023.

CHANGMAI, B. et al. Widely used catalysts in biodiesel production: a review. *Rsc Advances*, [s.l.], v. 10, n. 68, p. 41625-41679, 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/d0ra07931f>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/ra/d0ra07931f>. Acesso em: 11 mar. 2023.

CHIEREGATO, A. et al. Multielement Crystalline and Pseudocrystalline Oxides as Efficient Catalysts for the Direct Transformation of Glycerol into Acrylic Acid. *Chemsuschem*, [s.l.], v. 8, n. 2, p. 398-406, 8 dez. 2014. Wiley. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201402721>. Disponível em: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cssc.201402721>. Acesso em: 12 mar. 2023.

COSTA, B. E. B.; RANGEL, F. C.; CRUZ, R. Serpa da Esterificação do Ácido Oleico Utilizando Aluminossilicato Mesoporoso Modificado com Óxido de Zircônio. *Matéria (Rio de Janeiro)*, [s.l.], v. 24, n. 1, p. 1-10, 2019. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620190001.0660>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rmat/a/LzRzQpWytxfB45KK8J4Y6Jw/?lang=pt>. Acesso em: 05 mai. 2023.

COSTA, B.O. D. et al. Influence of acidic properties of different solid acid catalysts for glycerol acetylation. *catalysis today*, [s.l.], v. 289, p. 222-230, jul. 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2016.09.015>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920586116305697?via%3Dihub>. Acesso em: 21 fev. 2023.

D'AGOSTO, M. A. de et al. Evaluating the potential of the use of biodiesel for power generation in Brazil. *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, [s.l.], v. 43, p. 807-817, mar. 2015. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.055>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032114009940?via%3Dihub>. Acesso em: 11 mar. 2023.

DANDU, M. S. R.; NANTHAGOPAL, K. Tribological aspects of biofuels – A review. *Fuel*, [s.l.], v. 258, p. 116066, dez. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116066>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236119314206?via%3Dihub>. Acesso em: 09 fev. 2023.

DA'NA, E. Adsorption of heavy metals on functionalized-mesoporous silica: a review. *Microporous And Mesoporous Materials*, [s.l.], v. 247, p. 145-157, jul. 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.03.050>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181117302275?via%3Dihub>. Acesso em: 05 fev. 2023.

DANILOV, A. M. Progress in research on fuel additives (review). *Petroleum Chemistry*, [s.l.], v. 55, n. 3, p. 169-179, mai. 2015. Pleiades Publishing Ltd. DOI: <http://dx.doi.org/10.1134/s0965544115030020>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1134/S0965544115030020>. Acesso em: 15 mar. 2023.

Danilov, A. M. Research on fuel additives during 2011-2015. **Chemistry and Technology of Fuel and Oils**, vol. 53, p. 705-751, novembro de 2017. Disponível em: <http://gale.com/apps/doc/A516023242/AONE?u=anon~d4a0b413&sid=googleScholar&xid=a7563a6a>. Acesso em: 15 de mar. 2023.

DEWAJANI, H. et al. The effect of concentration and acid types on the acidification process for improving the glycerol concentration and its application as a bio additive. *Iop Conference Series: Materials Science and Engineering*, [s.l.], v. 732, n. 1, p. 012009, 1 jan. 2020. IOP Publishing. DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899x/732/1/012009>. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/732/1/012009>. Acesso em: 17 mar. 2023.

DEVI, R. K. *et al.* In-situ formation of niobium oxide – Niobium carbide – Reduced graphene oxide ternary nanocomposite as an electrochemical sensor for sensitive detection of anticancer drug methotrexate. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 643, p. 600-612, ago. 2023. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2023.03.142>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021979723005088?via%3Dihub>. Acesso em: 13 mai. 2023.

DIAGBOYA, P. N. *et al.* Efficient decontamination of aqueous glyphosate using Santa Barbara Amorphous-15 (SBA-15) and graphene oxide-SBA-15 poly-amidoamine functionalized composites. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 466, p. 143263, jun. 2023. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2023.143263>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894723019940?via%3Dihub>. Acesso em: 10 mai. 2023.

DODEKATOS, G.; SCHÜNEMANN, S.; TÜYSÜZ, H. Recent Advances in Thermo-, Photo-, and Electrocatalytic Glycerol Oxidation. **Acs Catalysis**, [s.l.], v. 8, n. 7, p. 6301-6333, maio. 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acscatal.8b01317>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscatal.8b01317>. Acesso em: 10 fev. 2023.

DOUSTKHAH, E. *et al.* Development of Sulfonic-Acid-Functionalized Mesoporous Materials: synthesis and catalytic applications. **Chemistry - A European Journal**, [s.l.], v. 25, n. 7, p. 1614-1635, nov. 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201802183>. Disponível em: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.201802183>. Acesso em: 07 fev. 2023.

EZE, V. C.; HARVEY, A. P. Continuous reactive coupling of glycerol and acetone – A strategy for triglyceride transesterification and in-situ valorization of glycerol by-product. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 347, p. 41-51, set. 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.078>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894718306594?via%3Dihub>. Acesso em: 07 fev. 2023.

European Commission. Critical Raw Materials Resilience: Charting a Path towards greater Security and Sustainability. 2020.

FARISYA, M. R. S. *et al.* Assessment on the Effect of Sulfuric Acid Concentration on Physicochemical Properties of Sulfated-Titania Catalyst and Glycerol Acetylation Performance. **Catalysts**, [s.l.], v. 11, n. 12, p. 1542, 17 dez. 2021. MDPI AG. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/catal11121542>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4344/11/12/1542>. Acesso em: 08 mai. 2023.

FERNANDES, F. R. D. **Otimização da síntese do material mesoporoso KIT-6 e sua aplicação na captura de CO₂**. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais) - Faculdade de Ciências Exatas e Naturais, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Mossoró, Rio Grande do Norte. 2017. f. 97.

FERNANDES, F.R.D. *et al.*, Síntese e Caracterização do Material Mesoporoso SBA-15 Obtido com Diferentes Condições de Síntese. **Revista Virtual de Química**, [s.l.], v. 8, n. 6, p. 1855, dez. 2016. DOI: <http://dx.10.21577/1984-6835.20160125>. Disponível em: https://rvq.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=721. Acesso em: 10 fev. 2023.

FRADE, J. V. M.; FERREIRA, F. B.; FARIA, W. L. S. Otimização da síntese de triacetina usando catalisador de ácido nióbio sulfatado. **The Journal of Engineering And Exact Sciences**, [s.l.], v. 8, n. 1, p. 1-14, jan. 2022. DOI: <http://dx.doi.org/10.18540/jcecvl8iss1pp13584-01-14e>. Disponível em: <https://periodicos.ufv.br/jcec/article/view/13584>. Acesso em: 25 fev. 2023.

FULVIO, P. F.; PIKUS, S.; JARONIEC, M. Tailoring properties of SBA-15 materials by controlling conditions of hydrothermal synthesis. **Journal Of Materials Chemistry**, [s.l.], v. 15, n. 47, p. 5049, 2005. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/b511346f>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2005/JM/b511346f>. Acesso em: 22 fev. 2023.

GALARNEAU, A. *et al.* Specific Surface Area Determination for Microporous/Mesoporous Materials: the case of mesoporous fau-y zeolites. **Langmuir**, [s.l.], v. 34, n. 47, p. 14134-14142, out. 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b02144>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.langmuir.8b02144>. Acesso em: 16 fev. 2023.

GARCÍA-SANCHO, C. *et al.* Dehydration of Xylose to Furfural over MCM-41-Supported Niobium-Oxide Catalysts. **Chemsuschem**, [S.L.], v. 6, n. 4, p. 635-642, 19 mar. 2013. DOI: Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201200881>. Disponível em: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cssc.201200881>. Acesso em: 13 mai. 2023.

GARCIA, P. R. A. F. *et al.* Protein encapsulation in SBA-15 with expanded pores. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 235, p. 59-68, nov. 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.07.033>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181116302943?via%3Dihub>. Acesso em: 16 fev. 2023.

GODOY, W. *et al.* Synthesis of Sulfonated Poly[Styrene-co-(Trimethylolpropane Triacrylate)] and Application in the Catalysis of Glycerol Acetylation. **Macromolecular Symposia**, [s.l.], v. 394, n. 1, p. 1900169, dez. 2020. Wiley. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/masy.201900169>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/masy.201900169>. Acesso em: 16 mar. 2023

GONÇALVES, V. L.C. et al. Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 133-135, p. 673-677, abr. 2008. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2007.12.037>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920586107008310?via%3Dihub>. Acesso em: 23 mar. 2023.

GRIFFITH, K. J. *et al.* Titanium Niobium Oxide: from discovery to application in fast-charging lithium-ion batteries. **Chemistry Of Materials**, [s.l.], v. 33, n. 1, p. 4-18, 17 dez. 2020. American Chemical Society (ACS). DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c02955>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemmater.0c02955>. Acesso em: 13 mai. 2023.

GUPTA, J.; AGARWAL, M.; DALAI, A. K. Optimization of biodiesel production from mixture of edible and nonedible vegetable oils. **Biocatal. Agric. Biotechnol.**, v.8, p. 112, ago. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2016.08.014>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1878818116300834>. Acesso em: 03 fev. 2023.

GUPTA, P. K. et al. Coal fly ash-derived mesoporous SBA-15 as support material for production of liquid hydrocarbon through Fischer–Tropsch route. **Asia-Pacific Journal Of Chemical Engineering**, [s.l.], v. 15, n. 4, p. 1-11, 5 maio 2020. Wiley. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/apj.2471>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/apj.2471>. Acesso em: 18 mar. 2023.

GUEDES, J. M.; SANTOS, A. G. D.; SANTOS, H. S. dos. Uso da biomassa como fonte energética para produção de biocombustíveis. **Ambiente: Gestão e Desenvolvimento**, [s.l.], p. 75-83, 31 ago. 2021. Universidade Estadual de Roraima. DOI: <http://dx.doi.org/10.24979/ambiente.v1i1.947>. Disponível em: <https://periodicos.uerr.edu.br/index.php/ambiente/article/view/947>. Acesso em: 05 mar. 2023.

HASAN, M. M.; RAHMAN, M. M. Performance and emission characteristics of biodiesel–diesel blend and environmental and economic impacts of biodiesel production: a review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 74, p. 938-948, jul. 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.045>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032117303738?via%3Dihub>. Acesso em: 17 fev. 2023.

HOFFMANN, M. R. *et al.* Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, California, v. 95, n. 1, p. 69-96, out. 1995. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr00033a004>. Acesso em: 03 fev. 2023.

HONG, Y. et al. Kinetic Analysis of H₂S Removal over Mesoporous Cu–Mn Mixed Oxide/SBA-15 and La–Mn Mixed Oxide/KIT-6 Sorbents during Hot Coal Gas Desulfurization Using the Deactivation Kinetics Model. **Energy & Fuels**, [S.L.], v. 31, n. 9, p. 9874-9880, 16 ago. 2017. American Chemical Society (ACS). DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00048>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.energyfuels.7b00048>. Acesso em: 10 mai. 2023.

IUPAC. **Manual of Symbols and Terminology**. Colloid and Surface Chemistry, Part I, n. Appendix 2, 1972. p.578.

JALALMANESH, S. et al. Biodiesel Production from Sunflower Oil Using K₂CO₃ Impregnated Kaolin Novel Solid Base Catalyst. *Journal Of The American Oil Chemists' Society*, [s.l.], v. 98, n. 6, p. 633-642, 15 abr. 2021. Wiley. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/aocs.12486>. Disponível em: <https://aocs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aocs.12486>. Acesso em: 23 mai. 2023.

JAYAKUMAR, M. *et al.* Heterogeneous base catalysts: synthesis and application for biodiesel production - a review. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 331, p. 125054, jul. 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125054>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S096085242100393X?via%3Dihub>. Acesso em: 05 fev. 2023.

KAPADIA, H. *et al.* Investigation of emulsion and effect on emission in CI engine by using diesel and bio-diesel fuel: a review. **Egyptian Journal of Petroleum**, [s.l.], v. 28, n. 4, p. 323-337, dez. 2019. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2019.06.004>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1110062119300431?via%3Dihub>. Acesso em: 08 abr. 2023.

KAZEMI, M.; GHOBADI, M.; MIRZAIE, A. Based on cobalt ferrite nanoparticles (CoFe₂O₄ MNPs) as catalyst and support: Magnetically recoverable nano-catalysts in organic synthesis. *Nanotecnol*, [s.l.], v. 7, p. 43-68, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1515/ntrev-2017-0138>. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/ntrev-2017-0138/html>. Acesso em: 17 mar. 2023.

KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K. Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 99, n. 9, p. 3439-3443, jun. 2008. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2007.08.009>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852407006323?via%3Dihub>. Acesso em: 26 mar. 2023.

KINGCHOK, S.; PORNSUWAN, S. Comparison of spherical and rod-like morphologies of SBA-15 for enzyme immobilization. **Journal Of Porous Materials**, [s.l.], v. 27, n. 5, p. 1547-1557, 29 jun. 2020. Springer Science and Business Media LLC. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10934-020-00932-x>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10934-020-00932-x>. Acesso em: 13 mar. 2023.

KONDO, J. N. *et al.* Thin (single–triple) niobium oxide layers on mesoporous silica substrate. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 262, p. 191-198, maio 2018. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.11.032>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181117307539?via%3Dihub>. Acesso em: 19 mar. 2023.

LEGGIERI, P. A.; SENRA, M.; SOH, L. Cloud point and crystallization in fatty acid ethyl ester biodiesel mixtures with and without additives. *Fuel*, [s.l.], v. 222, p. 243-249, jun. 2018. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.100>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236118302837?via%3Dihub>. Acesso em: 17 mar. 2023.

LI, H. *et al.* Synthesis of a hierarchically macro-/mesoporous zeolite based on a micro-emulsion mechanism. *Journal Of Materials Chemistry*, [s.l.], v. 21, n. 48, p. 19395, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c1jm14249f>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2011/JM/c1jm14249f>. Acesso em: 07 fev. 2023.

LIAO, X. *et al.* Producing triacetyl glycerol with glycerol by two steps: esterification and acetylation. *Fuel Processing Technology*, [s.l.], v. 90, n. 7-8, p. 988-993, jul. 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.03.015>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382009000654?via%3Dihub>. Acesso em: 04 fev. 2023.

LIMA, B. C. da. **Estudo da Influência de Pentóxido de Nióbio nas Propriedades de uma Liga de Alumínio Produzida por Metalurgia do Pó**. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Ceará. Russas. 2022.

LIU, L. *et al.* A Universal Lab-on-Salt-Particle Approach to 2D Single-Layer Ordered Mesoporous Materials. *Advanced Materials*, [S.L.], v. 32, n. 10, p. 1906653, 29 jan. 2020. Wiley. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201906653>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201906653>. Acesso em: 13 mai. 2023.

LIU, Y. *et al.* Biofuels for a sustainable future. *Cell*, [s.l.], v. 184, n. 6, p. 1636-1647, mar. 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cell.2021.01.052>. Disponível em: [https://www.cell.com/cell/fulltext/S0092-8674\(21\)00095-7?_returnURL=https%3A%2F%2Flinkinghub.elsevier.com%2Fretrieve%2Fpii%2FS0092867421000957%3Fshowall%3Dtrue](https://www.cell.com/cell/fulltext/S0092-8674(21)00095-7?_returnURL=https%3A%2F%2Flinkinghub.elsevier.com%2Fretrieve%2Fpii%2FS0092867421000957%3Fshowall%3Dtrue). Acesso em: 07 fev. 2023.

LI, H. *et al.* Efficient heterogeneous acid synthesis and stability enhancement of UiO-66 impregnated with ammonium sulfate for biodiesel production. *Chemical Engineering Journal*, [s.l.], v. 408, p. 127277, mar. 2021. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2020.127277>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894720334021?via%3Dihub>. Acesso em: 08 mai. 2023.

LI, Y. *et al.* Synthesis of the zirconium dioxide activated carbon-based heterogeneous acid catalyst to catalyze esterification for biodiesel production with molecular simulation. *Biomass Conversion and Biorefinery*, [s.l.], p. 1-16, 1 dez. 2021. Springer Science and Business Media LLC. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s13399-021-02105-5>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13399-021-02105-5>. Acesso em: 27 mar. 2023.

LOPES, O. F. *et al.* NIOBIUM OXIDES: an overview of the synthesis of Nb₂O₅ and its application in heterogeneous photocatalysis. *Química Nova*, [s.l.], p. 106-117, 12 ago. 2014. GN1 Genesis Network. DOI: <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140280>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/KPwk7syVXttFnh3fZRpD6xK/?lang=pt>. Acesso em: 18 mar. 2023.

LUZ JUNIOR, G. E. *et al.* Desidratação de etanol sobre material nanoestruturado do tipo LaSBA-15. **Química Nova**, [s.l.], v. 33, n. 8, p. 1646-1648, 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422010000800005>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/mJgvCV9HDHYQvqx4pbc99s/?lang=pt>. Acesso em: 20 fev. 2023.

MAAFA, I. M. Biodiesel Synthesis from High Free-Fatty-Acid Chicken Fat using a Scrap-Tire Derived Solid Acid Catalyst and KOH. **Polymers**, [s.l.], v. 14, n. 3, p. 643, 8 fev. 2022. MDPI AG. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/polym14030643>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/14/3/643>. Acesso em: 08 mai. 2023.

MAQBOOL, M. *et al.* CO₂ free production of ethylene oxide via liquid phase epoxidation of ethylene using niobium oxide incorporated mesoporous silica material as the catalyst. *Rsc Advances*, [s.l.], v. 13, n. 3, p. 1779-1786, 2023. Royal Society of Chemistry (RSC). DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/d2ra07240h>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2023/RA/D2RA07240H>. Acesso em: 13 mai. 2023.

MÁQUINA, A. *et al.* Regressão Multivariada por OPLS e PLS dos Espectros de RMN de 1 h de Misturas Diesel/ Diodiesel de Mafurra para Estimativa do Teor de Biodiesel. **Química Nova**, [s.l.], v. 43, n. 7, p. 863-869, 2020. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170559>. Disponível em: <https://s3.sa-east-1.amazonaws.com/static.sites.s bq.org.br/quimicanova.s bq.org.br/pdf/AR2020-0027.pdf>. Acesso em: 05 mai. 2023.

MANRÍQUEZ-RAMÍREZ, M. E. *et al.* Acetylation of glycerol using MgO–CaO catalysts with different CaO loadings. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, [s.l.], v. 130, n. 1, p. 417-431, abr. 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s11144-020-01774-z>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11144-020-01774-z>. Acesso em: 12 fev. 2023.

MELERO, J. A. *et al.* Acidic Mesoporous Silica for the Acetylation of Glycerol: •• synthesis of bioadditives to petrol fuel. **Energy & Fuels**, [s.l.], v. 21, n. 3, p. 1782-1791, 20 abr. 2007. American Chemical Society (ACS). DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ef060647q>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef060647q>. Acesso em: 23 mar. 2023.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA. [PROGRAMA NACIONAL DE PRODUÇÃO E USO DO BIODIESEL]. Rio de Janeiro, [2019]. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br>. Acesso em: 11 mar 2023.

MORAIS, E. M. **Acetilação Seletiva do Glicerol Utilizando Sais de Imidazólio como Catalisadores Ácidos**. 2017. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2017.

MOREIRA, J. B. D. *et al.* Uso de compostos de nióbio como catalisadores na produção de biocombustíveis: uma revisão. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, [s.l.], v. 8, n. 1, p. 1-30, 12 jan. 2022. Universidade Federal de Viçosa. DOI: <http://dx.doi.org/10.18540/jcecvl8iss1pp13417-01-30e>. Disponível em: <https://periodicos.ufv.br/jcec/article/view/13417>. Acesso em: 26 mar. 2023.

NDA-UMAR, U. I. *et al.* Synthesis and characterization of sulfonated carbon catalysts derived from biomass waste and its evaluation in glycerol acetylation. **Biomass Conversion and Biorefinery**, [s.l.], v. 12, n. 6, p. 2045-2060, 6 jun. 2020. Springer Science and Business Media LLC. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s13399-020-00784-0>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13399-020-00784-0>. Acesso em: 16 mar. 2023.

NAKAGAWA, Y.; TOMISHIGE, K. Heterogeneous catalysis of the glycerol hydrogenolysis. **Catalysis Science & Technology**, [s.l.], v. 1, n. 2, p. 179, 2011. Royal Society of Chemistry (RSC). DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c0cy00054j>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2011/CY/c0cy00054j>. Acesso em: 12 mar. 2023. NETO, A. B. S. de. **Propriedades Catalíticas de Óxidos Mistos à Base de Ferro Contendo Promotores Aplicados na Oxidação Seletiva de Hidrocarbonetos**. 2017. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2017.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium Compounds: •• preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 99, n. 12, p. 3603-3624, 13 nov. 1999. American Chemical Society (ACS). DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/cr9800208>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr9800208>. Acesso em: 18 mar. 2023.

OKOYE, P.; ABDULLAH, A. Z.; HAMEED, B. H. A review on recent developments and progress in the kinetics and deactivation of catalytic acetylation of glycerol—A byproduct of biodiesel. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 74, p. 387-401, jul. 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.02.017>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032117302216?via%3Dihub>. Acesso em: 23 fev. 2023.

OKOYE, P.U.; ABDULLAH, A.Z.; HAMEED, B. H. Synthesis of oxygenated fuel additives via glycerol esterification with acetic acid over bio-derived carbon catalyst. **Fuel**, [s.l.], v. 209, p. 538-544, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.024>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236117310074>. Acesso em: 16 mar. 2023.

OLIVEIRA, F. C. C; SUAREZ, P. A.Z; SANTOS, W.L.P. dos. Biodiesel: possibilidades e desafios. **Química Nova na Escola**, v. 28, n. 3, 2008.

OLIVEIRA, M. E. C.; Produção de biodiesel de óleo de palma e seus resíduos graxos por transesterificação e esterificação, Embrapa Documentos 339: Brasília, 2008.

OLIVEIRA, O. F. **Estudo da Hidrólise Catalítica do Óleo de Soja em Reator de Leito Fixo**. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. 2020.

PANDA, J. K.; SASTRY, G. R. K.; RAI, R. N. Experimental analysis of performance and emission on DI diesel engine fueled with diesel-palm kernel methyl ester-triacetin blends: a taguchi fuzzy-based optimization. **Environmental Science And Pollution Research**, [s.l.], v. 25, n. 22, p. 22035-22051, 25 maio 2018. Springer Science and Business Media LLC. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-018-2228-3>. Disponível em: <https://link.springer.com.ez1.periodicos.capes.gov.br/article/10.1007/s11356-018-2228-3#citeas>. Acesso em: 16 mar. 2023.

PAPIEŚ, M. et al. Decoupling is not enough - Evidence from fossil fuel use in over 130 countries. *Journal Of Cleaner Production*, [s.l.], v. 379, p. 134856, dez. 2022. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134856>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652622044298?via%3Dihub>. Acesso em: 13 mai. 2023.

PATTANAIK, P. P. *et al.* Continuous Synthesis of Glycerol Carbonate by Transesterification of Glycerol with Dimethyl Carbonate Over Fe–La Mixed Oxide Catalysts. **Catalysis Letters**, [s.l.], v. 151, n. 5, p. 1433-1443, set. 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10562-020-03397-4>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10562-020-03397-4>. Acesso em: 10 fev. 2023.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introduction to spectroscopy**, 4. ed. Belmont: Brooks/Cole, 2009.

PISCOPO, C. G. Supported Sulfonic Acids: solid catalysts for batch and continuous-flow synthetic processes. **Chemistryopen**, [s.l.], v. 4, n. 3, p. 383-388, 16 jan. 2015. Wiley. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/open.201402148>. Disponível em: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/open.201402148>. Disponível: 18 mar. 2023.

POUSA, G. P. A. G. **Avaliação do Desempenho de Óxidos Metálicos em Reações de Esterificação de Ácidos Graxos Obtidos a Partir do Óleo de Soja para Produção de Biodiesel**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília. 2007.

RAJAN, N. P. *et al.* Vanadium–phosphorous oxide supported on mesoporous SBA-15 catalysts for ammoxidation of toluene to benzonitrile. **New Journal Of Chemistry**, [s.l.], v. 47, n. 15, p. 7253-7262, 2023. Royal Society of Chemistry (RSC). DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/d3nj00818e>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2023/NJ/D3NJ00818E>. Acesso em: 10 mai. 2023.

RASPE, D. T.; MELO, B. T. F.; SILVA, P. J.; SILVA, C.; E-xacta 2014, 7(1), 45.

REBELO, R. *et al.* Obtenção de triacetina a partir do glicerol. **Brazilian Journal of Development**, [s.l.], v. 5, n. 10, p. 17446-17459, 2019. Brazilian Journal of Development. DOI: <http://dx.doi.org/10.34117/bjdv5n10-023>. Disponível em: <https://ojs.brazilianjournals.com.br/ojs/index.php/BRJD/article/view/3560>. Acesso em: 11 mar. 2023.

REZENDE, D. J. L. F. de et al. Uso de glicerina residual e glicerol na preparação de biopolímero. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, [s.l.], v. 23, p. 22, 1 jun. 2019. Universidad Federal de Santa Maria. DOI: <http://dx.doi.org/10.5902/2236117034859>. Disponível em: <https://periodicos.ufsm.br/revget/article/view/34859>. Acesso: 11 mar. 2023.

RIOS, N. S. et al. Applicability of mesoporous silica type SBA-15 as feasible support for the immobilization of *Yarrowia lipolytica* lipase and *Candida antarctica* lipase B. *Brazilian Journal Of Chemical Engineering*, [s.l.], v. 39, n. 4, p. 1013-1021, 11 jan. 2022. Springer Science and Business Media LLC. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s43153-021-00218-y>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s43153-021-00218-y>. Acesso em: 18 mar. 2023.

SANTOS, A. G. D. Avaliação da estabilidade térmica do biodiesel de algodão, girassol, dendê e sebo bovino. Dissertação (Mestrado em Química), UFRN, Natal, RN 2010.

SANTOS, A. G. D. *et al.* Characterization and kinetic study of sunflower oil and biodiesel. *Journal Of Thermal Analysis and Calorimetry*, [s.l.], v. 106, n. 3, p. 747-751, 1 set. 2011. Springer Science and Business Media LLC. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-011-1838-5>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10973-011-1838-5>. Acesso em: 24 mar. 2023.

SANTOS, A. G. D. **Síntese e Caracterização de Niobiosilicatos para Produção de Biocombustível**. 2013. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Rio Grande do Norte. 2013. F. 243.

SANTOS, A. G. D., *et al.* Síntese e Caracterização do SBA-15 Suportado com Nb₂O₅. **Química: Ciência, Tecnologia e Sociedade**, [s.l.], v. 2, p. 2, p 36 – 45, 2013.

SANTOS, A. V. *et al.* O Incrível Mundo dos Materiais Porosos – Características, Propriedades e Aplicações. **Química Nova na Escola**, [s.l.], v. 38, n. 1, p. 04-11, fev. 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.5935/0104-8899.20160002>. Disponível em: http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc38_1/03-QS-75-14.pdf. Acesso em: 25 fev. 2023.

SANTOS, J. J. dos; MAZZONETO, A.W. Aplicações da glicerina no mercado e potencial energético. **Bionergia em Revista: diálogos**, [s.l.], v. 12, n. 2, p. 42-64, dez. 2022. Disponível em: <http://www.fatecpiracicaba.edu.br/revista/index.php/bioenergiaemrevista/article/view/458/373833>. Acesso em: 12 mar. 2023.

SCHNEIDER, D. *et al.* Transport properties of hierarchical micro–mesoporous materials. **Chemical Society Reviews**, [s.l.], v. 45, n. 12, p. 3439-3467, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c5cs00715a>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/CS/C5CS00715A>. Acesso em: 05 fev. 2023.

SEGURA, Y. et al. TiO_x-VO_x Mixed Oxides on SBA-15 Support Prepared by the Designed Dispersion of Acetylacetonate Complexes: spectroscopic study of the reaction mechanisms. *The Journal Of Physical Chemistry B*, [s.l.], v. 108, n. 12, p. 3794-3800, 28 fev. 2004. American Chemical Society (ACS). DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp036259w>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp036259w>. Acesso em: 18 mar. 2023.

SHUBA, E. S.; KIFLE, D. Microalgae to biofuels: promising alternative and renewable energy, review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 81, p. 743-755, jan. 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.042>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032117311851?via%3Dihub>. Acesso em: 18 fev. 2023.

SILVA, H. K. T. A. **Estudo da Influência do Biodiesel de Mamona como Aditivo Antioxidante Para o Biodiesel de Girassol e Soja**. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

SOARES, M. R. **Obtenção e Caracterização de Adutos Ácidos Graxos-Meglumina**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

SOARES, P. M. **Estudo Catalítico De Compostos à Base de Nióbio na Esterificação do Ácido Oleico com Etanol**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) - Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017. f.51.

SOROKINA, K. N. *et al.* Production of biodiesel and succinic acid from the biomass of the microalga *Micractinium* sp. IC-44. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 317, p. 124026, dez. 2020. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124026>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852420312980?via%3Dihub>. Acesso em: 11 mar. 2023.

SONWANE, C. G.; LUDOVICE, P. J. A note on micro- and mesopores in the walls of SBA-15 and hysteresis of adsorption isotherms. **Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s.l.], v. 238, n. 1-2, p. 135-137, set. 2005. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2005.05.013>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1381116905003456?via%3Dihub>. Acesso em: 10 fev. 2023.

SOUSA, R. P. F. de et al. Efeito da goma xantana e da bentonita no desempenho de um fluido de perfuração base microemulsão. *Holos*, [s.l.], v. 2, p. 1-12, 1 abr. 2020. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN). DOI: <http://dx.doi.org/10.15628/holos.2020.7358>. Disponível em: <https://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/7358>. Acesso em: 11 mar 2023.

TANIMU, G. *et al.* Oxidative Dehydrogenation of n-Butenes to 1,3-Butadiene over Ni-BiOx Metal Oxides Supported on Mesoporous SBA-15. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 62, n. 6, p. 2494-2503, 26 jan. 2023. American Chemical Society (ACS). DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.2c03267>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.2c03267>. Acesso em: 10 mai. 2023.

TEIXEIRA, M. N. **Aplicação de ultrassom na etanolise do óleo de babaçu mediada pela lipase de *Burkholderia cepacia* imobilizada em SiO₂-βCD**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, Lorena. 2011.

THANGARAJ, B. *et al.* Catalysis in biodiesel production—a review. **Clean Energy**, [s.l.], v. 3, n. 1, p. 2-23, dez. 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1093/ce/zky020>. Disponível em: <https://academic.oup.com/ce/article/3/1/2/5250541>. Acesso em: 18 fev. 2023.

THUNYARATCHATANON, C. *et al.* Synthesis and characterization of Zr incorporation into highly ordered mesostructured SBA-15 material and its performance for CO₂ adsorption. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 253, p. 18-28, nov. 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.06.015>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181117304183?via%3Dihub>. Acesso em: 10 fev. 2023.

WELSBY, D. *et al.* Unextractable fossil fuels in a 1.5 °C world. **Nature**, [s.l.], v. 597, n. 7875, p. 230-234, set. 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/s41586-021-03821-8>. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41586-021-03821-8>. Acesso em: 25 fev. 2023.

US Environmental Protection Agency (2020). **Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks**. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2020-04/documents/us-ghg-inventory-2020-main-text.pdf>. Acesso em: 15 fev. 2023.

VERA, O. F. G.; MUTIZ, J. J.; ARAGÓN, J. U. Síntesis y caracterización de catalizadores tipo Cu soportado en MgO, SiO₂, ZnO y Al₂O₃ aplicados a la hidrogenólisis del glicerol. **Revista Ion**, [s.l.], v. 30, n. 2, p. 31-41, 10 maio 2018. Universidad Industrial de Santander. DOI: <http://dx.doi.org/10.18273/revion.v30n2-2017003>. Disponível em: <https://revistas.uis.edu.co/index.php/revistaion/article/view/8210/8210>. Acesso em: 12 mar. 2023.

VIEIRA, J. S. *et al.* ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO HOMOGÊNEA DE ÓLEOS VEGETAIS CONTENDO ALTO TEOR DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES. **Química Nova**, [s.l.], v. 41, n. 1, p. 10-16, abr. 2017. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170148>. Disponível em: <https://s3.sa-east-1.amazonaws.com/static.sites.s bq.org.br/quimicanova.s bq.org.br/pdf/AR20170151.pdf>. Acesso em: 11 mar, 2023

XIKHONGELO, R. V. *et al.* Polyamidoamine-Functionalized Graphene Oxide–SBA-15 Mesoporous Composite: adsorbent for aqueous arsenite, cadmium, ciprofloxacin, ivermectin, and tetracycline. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.L.], v. 60, n. 10, p. 3957-3968, 20 jan. 2021. American Chemical Society (ACS). DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.0c04902>. Disponível: <https://pubs-acsc-org.ez1.periodicos.capes.gov.br/doi/full/10.1021/acs.iecr.0c04902>. Acesso: 10 mai, 2023.

XING, S. *et al.* Direct synthesis and characterization of pore-broadened Al-SBA-15. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 239, p. 316-327, fev. 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.10.018>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181116304784?via%3Dihub>. Acesso em: 20 fev. 2023.

ZHAO, D. *et al.* Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. **Journal of American Chemical Society**, v. 120, p. 6024-6036, 1998a.

ZHAO, D. *et al.* Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. **Science**, [s.l.], v. 279, n. 5350, p. 548-552, jan. 1998b. DOI: <http://dx.doi.org/10.1126/science.279.5350.548>. Disponível em: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.279.5350.548>. Acesso em: 15 fev. 2023.