

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

PRODUÇÃO SUSTENTÁVEL DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA UTILIZANDO CATALISADORES HETEROGÊNEOS

AUTORES:

Lídia Silva Palacio¹, Igor Alves Fernandes Marcelino¹, Paula Mikaelly Batista Caldas¹, André Miranda da Silva¹, Vitória de Andrade Freire¹, Jéssica Caroline Freitas Cavalcante¹, Bianca Viana de Sousa Barbosa¹, José Jailson Nicácio Alves¹.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Campina Grande

PRODUÇÃO SUSTENTÁVEL DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA UTILIZANDO CATALISADORES HETEROGÊNEOS

Resumo

A produção de biocombustíveis tem ganhado atenção devido ao seu potencial para reduzir a dependência de combustíveis fósseis e atender às preocupações ambientais. A reutilização de óleos residuais na produção de energia renovável representa uma alternativa de baixo custo e ambientalmente correta devido à origem renovável do óleo vegetal e ao descarte de maneira incorreta. Óleos residuais apresentam alta acidez. Nesse caso, catalisadores sólidos ácidos utilizados no processo apresentam altas conversões catalíticas, apresentam maior tolerância a água e aos ácidos graxos livres. O biodiesel obtido com catalisadores ácidos é transesterificado e esterificado simultaneamente sem o fenômeno de saponificação. O objetivo desse trabalho foi realizar a reciclagem do óleo residual de fritura na obtenção de biodiesel através da reação de transesterificação utilizando o catalisador heterogêneo $\text{MoO}_3/\text{H-ZSM-5}$. A zeólita na-ZSM-5 foi sintetizada pelo método hidrotérmico estático. A troca iônica para obtenção da zeólita na forma amoniacal $\text{NH}_4^+\text{-ZSM-5}$ foi realizada com solução de NH_4Cl sob agitação por 24 h e a fase ativa de MoO_3 foi obtida por meio do método de saturação de poros e ativada por calcinação em fluxo de ar sintético. As reações de transesterificação do óleo residual ocorreram em condições fixas: razão óleo: álcool de 1:20, 3% de catalisador e 3 h de reação. Os catalisadores foram caracterizados por meio das propriedades cristalinas e texturais, e os óleos transesterificados foram analisados por cromatografia gasosa, densidade, viscosidade e índice de acidez. Os difratogramas indicam a obtenção da estrutura cristalina microporosa e da fase ortorrômbica atribuída ao MoO_3 . As isotermas de adsorção evidenciaram um perfil do tipo I, característico de materiais microporosos, com loop de histerese do tipo H4. A incorporação do MoO_3 na zeólita $\text{NH}_4^+\text{-ZSM-5}$ reduziu a área superficial específica e o diâmetro de poros. O rendimento de 79,5% foi obtido usando o catalisador 18_ $\text{MoO}_3/\text{H-ZSM-5}$, a 175 °C.

Palavras-chave: biodiesel, transesterificação, óleo residual de fritura, molibdênio, H-ZSM-5.

Abstract

The production of biofuels has gained attention due to its potential to reduce dependence on fossil fuels and address environmental concerns. The reuse of waste oils in the production of renewable energy represents a low-cost and environmentally friendly alternative due to the renewable origin of vegetable oil and the improper disposal. Waste oils have high acidity. In this case, solid acid catalysts used in the process exhibit high catalytic conversions and greater tolerance to water and free fatty acids. Biodiesel obtained with acid catalysts is transesterified and esterified simultaneously without the saponification phenomenon. The objective of this work was to recycle waste frying oil to obtain biodiesel through the transesterification reaction using the heterogeneous catalyst $\text{MoO}_3/\text{H-ZSM-5}$. The Na-ZSM-5 zeolite was synthesized by the static hydrothermal method. The ion exchange to obtain the ammonium form zeolite $\text{NH}_4^+\text{-ZSM-5}$ was performed with an NH_4Cl solution under stirring for 24 h, and the active MoO_3 phase was obtained by the pore saturation method and activated by calcination in synthetic air flow. The transesterification reactions of the waste oil occurred under fixed conditions: oil: alcohol ratio of 1:20, 3% catalyst, and 3 h reaction time. The catalysts were characterized by their crystalline and textural properties, and the transesterified oils were analyzed by gas chromatography, density, viscosity, and acid value. The diffractograms indicate the attainment of the microporous crystalline structure and the orthorhombic phase attributed to MoO_3 . The adsorption isotherms showed a type I profile, characteristic of microporous materials, with a type H4 hysteresis loop. The incorporation of MoO_3 into the $\text{NH}_4^+\text{-ZSM-5}$ zeolite reduced the specific surface area and pore diameter. A yield of 79.5% was obtained using the 18_ $\text{MoO}_3/\text{H-ZSM-5}$ catalyst at 175 °C.

Keywords: biodiesel, transesterification, waste cooking oil, molybdenum, H-ZSM-5.

Introdução

A comunidade científica tem impulsionado esforços na busca de mitigar os efeitos associados ao uso dos combustíveis fósseis no desenvolvimento de fontes alternativas de energia. A dependência energética aumentou com o crescimento populacional, reverberando no desenvolvimento econômico e nas tecnologias mundiais de geração de energia (Zhang et al., 2022). A geração de energia a partir de fontes bio-renováveis é essencial para a redução da poluição, com o intuito de superar os desafios relacionados as condições climáticas e a redução do consumo de combustíveis fósseis, impulsionando a economia local, garantindo a segurança energética (Cruz-Mérida et al., 2022).

O biodiesel é uma fonte de energia biodegradável, renovável e que apresenta propriedades semelhantes ao do petrodiesel (Liu et al., 2024). Produzido a partir do processo de transesterificação/esterificação de fontes de triglicerídeos com um álcool de cadeia curta na presença de catalisador (Elouahed et al., 2024). O grande obstáculo para produção do biodiesel é a matéria prima, que representa 75% do custo global (Maleki et al., 2023). A utilização de matérias primas, como os óleos residuais, possuem potencial de redução entre 60-90% dos custos, promovendo a gestão eficaz do resíduo, impulsionando a viabilidade do biodiesel (Ambaye et al., 2021).

O óleo residual possui na sua composição química grande quantidade de ácidos graxos livres. No processo de transesterificação utilizando catalisadores alcalinos ocorre a desativação do catalisador reduzindo a atividade catalítica (Soyler, Balki & Sayin et al., 2023). Catalisadores específicos desempenham função importante no alto rendimento no processo de produção do biodiesel, os catalisadores ácidos heterogêneos são eficazes na transesterificação/esterificação simultânea de matéria prima com alto teor de ácidos graxos livres (AGL) (Johari et al., 2024; Elouahed et al., 2024).

Guo et al., (2023) realizaram um estudo de revisão dos catalisadores heterogêneos ácidos para produção de biodiesel e concluíram que esses catalisadores são estáveis na presença de água e ácidos graxos livres, realizando a esterificação e transesterificação simultaneamente. Ngomade et al. (2024) utilizaram o catalisador $ZrO_2/ZSM-5$ na esterificação e transesterificação simultânea do óleo de *Podocarpus falcatus*, o rendimento de 91,9% foi obtido com razão metanol:óleo de 18,67%, 1,73% de catalisador, à 214,8 °C por 4,48 h. Brito et al., (2023) investigaram o catalisador de MoO_3/Nb_2O_5 na reação de transesterificação para produção de biodiesel a partir do óleo de fritura residual e obtiveram 94,2% de rendimento utilizando razão óleo:álcool de 1:20, 6 % de catalisador, à 145 °C por 2,5 h.

Neste contexto, este trabalho investiga a produção de biodiesel por meio da reação de transesterificação metílica do óleo residual utilizando catalisadores heterogêneos $x_MoO_3/H-ZSM-5$. A caracterização estrutural e textural dos catalisadores $x_MoO_3/H-ZSM-5$ e as propriedades físico-químicas do biodiesel obtido foram avaliadas.

Metodologia

Síntese da zeólita Na-ZSM-5 e obtenção da NH_4 -ZSM-5

A síntese da zeólita foi adaptada da metodologia de Kim e Lauterbach (2021). Inicialmente, o direcionador hidróxido de tetrapropilâmonio (TPAOH) foi dissolvido em água deionizada e adicionou-se o tetraetilortosilicato (TEOS) sob agitação por 30 min. Em seguida, foi adicionado o aluminato de

sódio (NaAlO_2) permanecendo sob agitação à 80°C por 2 h. O gel obtido foi levado a estufa a temperatura de 170 °C por 48 h. Em seguida foi lavado até atingir $\text{pH} = 7$ e seco a 60 °C por 24 h. A ativação térmica foi realizada a 550 °C com rampa de aquecimento de 5 °C/min, permanecendo nessa temperatura por 5 h sob fluxo de ar sintético obtendo a zeólita na-ZSM-5. A zeólita foi trocada por íons NH_4Cl a 1M durante 2 ciclos e seca a 110 °C por 2 h para obter a NH_4 -ZSM-5.

Incorporação do heptamolibdato de amônio

A zeólita NH_4 -ZSM-5 foi seca a 60 °C por 24 h. A incorporação do óxido de molibdênio foi realizada pelo método de umidade incipiente. A solução de heptamolibdato de amônio $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ foi dispersa na NH_4 -ZSM-5 e a quantidade de água utilizada na solução foi proporcional ao volume de poros obtido pelo método de BET para a zeólita. O catalisador foi seco a 60 °C por 24 h e ativado sob fluxo de ar sintético com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min à 450 °C por 5h. Os catalisadores foram denotados como $x\text{-MoO}_3/\text{H-ZSM-5}$, onde $x = 6$ e 18% representam a porcentagem de MoO_3 em massa na zeólita.

Avaliação catalítica

Os catalisadores obtidos foram avaliados na reação de transesterificação metílica do óleo de soja residual, utilizando razão óleo:álcool de 1:20, 3 % de catalisador, à 175 °C por 3 h. O catalisador, o metanol e o óleo foi adicionado ao reator e programado conforme as condições reacionais. Ao fim do tempo reacional o óleo obtido foi transferido para um funil de decantação, onde permaneceu por 24 h, para a completa separação entre as fases (óleo, glicerina e catalisador). A lavagem do biodiesel ocorreu em duas etapas, primeiro com uma solução de ácido clorídrico a 10% e em seguida com água deionizada até $\text{pH}=7$ e seco com sulfato de magnésio.

Caracterizações dos suportes e do catalisador

A difratometria de raios X (DRX) foi realizada no equipamento SHIMADZU XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$ operando com a tensão 40 Kv, corrente de 30 mA, tempo por passo de 0,6 s e varredura $2\theta = 1,5$ a 50°. A fisissorção de N_2 foi realizada no equipamento T2 on NOVA Touch 2LX por adsorção e dessorção de N_2 a aproximadamente 77 K. A equação de (Brunauer-Emmet-Telle BET) foi utilizada para determinar a área específica e as isotermas de adsorção-dessorção.

Caracterizações dos óleos transesterificados

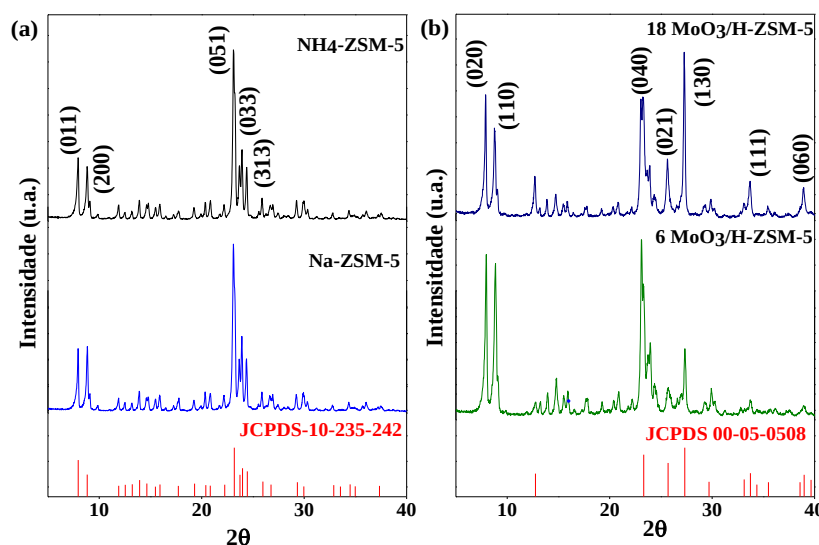
A cromatografia gasosa foi realizada no cromatógrafo a gás, da marca Shimadzu, modelo CG 2010 Plus, acoplado com detector de ionização em chama (FID), injetor split/splitless, auto injetor AOC-20i e coluna RTX-WAX. A densidade foi obtida utilizando o equipamento da marca Anton Paar Density Master DMA 4100, seguindo as normas EN ISO 3675/12185 e ASTM D1298. O índice de acidez foi obtido utilizando titulação conforme as normas ASTM D664 e EN 14104.

Resultados e Discussão

Os difratogramas das zeólitas Na-ZSM-5, NH_4 -ZSM-5 e dos catalisadores $x\text{-MoO}_3/\text{H-ZSM-5}$ estão apresentados na Figura 1. A Figura 1a mostra o difratograma da zeólita Na-ZSM-5, com picos em $2\theta = 7,90$ e $8,78$, correspondentes aos planos (0 1 1) e (2 0 0), entre 23 e 24°, correspondentes aos planos característicos da estrutura MFI pertencente à família pensatil, seus picos característicos foram

confirmados por meio da carta cristalográfica padrão IZA-10-235-242. Após o processo de troca iônica os picos referentes a estrutura da zeólita foram mantidos, Figura 1b.

Figura 1. Difratogramas da (a) Na-ZSM-5, (b) NH₄-ZSM-5, (c) 6_MoO₃/H-ZSM-5 e 18_MoO₃/H-ZSM-5.



Os picos de difração do MoO₃ foram identificados em $2\theta = 25,83$ e $27,35^\circ$ correspondente aos planos cristalinos (0 4 0) e (0 2 1) para o catalisador 6_MoO₃/H-ZSM-5. Os picos do MoO₃ em $2\theta = 12,71, 23,23, 25,60, 27,26, 29,80, 33,60$ e $38,92^\circ$ correspondente aos planos (0 2 0), (1 1 0), (0 4 0), (0 2 1), (1 3 0), (111) e (0 6 0) foram identificados para o catalisador 18_MoO₃. Os picos referentes ao MoO₃ foram identificados com o auxílio da carta cristalográfica N° JCPDS 00-005-0508. Observou-se que, com o aumento do teor de MoO₃, houve uma intensificação dos picos correspondentes às espécies de molibdênio, sugerindo uma maior quantidade do óxido na superfície do catalisador.

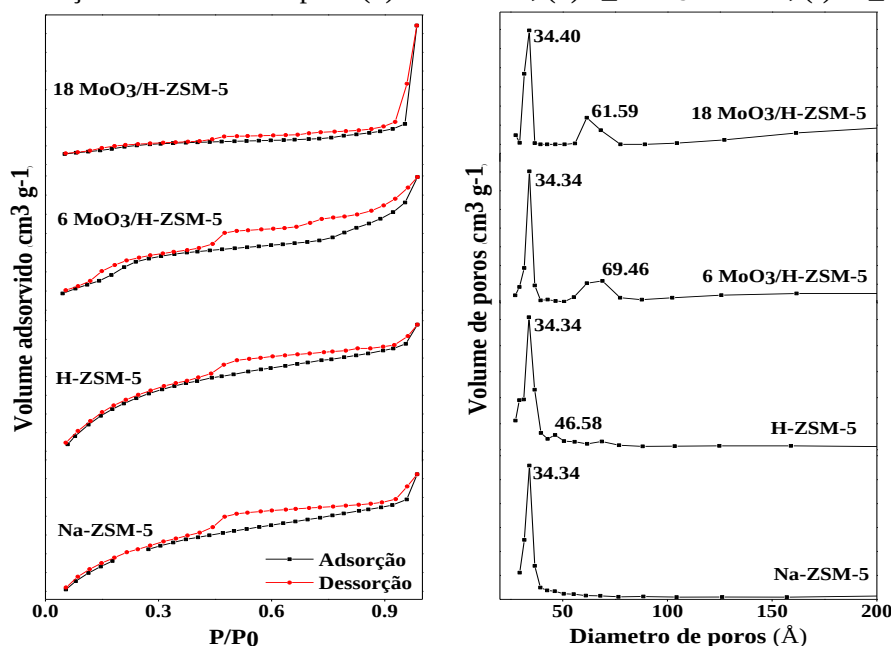
A cristalinidade relativa das zeólitas foi calculada considerando as áreas dos três picos de difração nas posições de $23,13^\circ$ (0 5 1), $23,86^\circ$ (0 3 3) e $24,30^\circ$ (3 1 3). A NH₄-ZSM-5 foi utilizada como referência por apresentar as maiores intensidades nessas posições (Tabela 1). A cristalinidade implica em uma estrutura mais ordenada e estável, o que melhora a resistência térmica do catalisador. O tamanho médio do cristalito da zeólita reduziu após a troca iônica, essa redução aumenta a área superficial específica disponível para as reações catalíticas, proporcionando mais sítios ativos para a adsorção e transformação dos reagentes. Os parâmetros de rede obtidos confirmam a célula unitária de geometria ortorrômbica, com valores de a, b e c próximos ao padrão da IZA. A estrutura ortorrômbica da ZSM-5 é crucial para suas propriedades catalíticas, pois define a forma e o tamanho dos poros.

Tabela 1. Parâmetros cristalográficos das zeólitas.

Zeólita	Cristalinidade relativa (%)	Tamanho médio de cristalito (nm)	Parâmetro de rede (Å)		
			a	b	c
Na-ZSM-5	95%	50,43	19,74	19,42	13,27
NH ₄ -ZSM-5	100	45,78	20,21	20,48	13,34
ZSM-5 (Padrão IZA)	-	-	20,02	19,90	13,38

A Figura 2 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ e os gráficos de distribuição de poros da zeólita na-ZSM-5 e dos catalisadores x_MoO₃/H-ZSM-5.

Figura 2. Isotermas de adsorção e dessorção de N₂(a) Na-ZSM-5, (c) 6_MoO₃/ ZSM-5, (e) 18_MoO₃/ ZSM-5 e Distribuição de diâmetro de poro (b) Na-ZSM-5, (d) 6_MoO₃/ ZSM-5, (f) 18_MoO₃/ ZSM-5



A Figura 2a mostra a isoterma de adsorção do tipo I, típico material microporoso, com loop de histerese tipo H4. Para os catalisadores 6_MoO₃ e 18_MoO₃ as isotermas são do tipo II e III com loop de histerese do tipo H4, porém o catalisador 6_MoO₃ apresenta um loop de histerese do tipo H1 na região de adsorção de N₂ na monocamada. O loop do tipo H4 é encontrado em sólidos que consistem da formação de agregados ou aglomerados de partículas que formam poros em forma de fendas uniformes e loop do tipo H1 é característico de poros cilíndricos. As isotermas possuem três regiões distintas: a primeira ($P/P_0 < 0,44$) corresponde à adsorção de N₂ na monocamada; a segunda ($0,44 < P/P_0 < 0,89$) ocorre a condensação capilar nos mesoporos e a terceira ($P/P_0 > 0,89$) ocorre a adsorção nas multicamadas. As Figuras 2(b, d, f) mostram os gráficos de distribuição de tamanho de poros, com perfil monomodal para a zeólita Na-ZSM-5 com um pico intenso e agudo em 34,18 Å e perfil bimodal para os catalisadores 6_MoO₃ e 18_MoO₃ com valores na faixa de mesoporos. A Tabela 2 apresenta as propriedades texturais da zeólita na-ZSM-5 e dos catalisadores x_MoO₃/H-ZSM-5.

Tabela 2. Propriedades texturais da zeólita Na-ZSM-5 e dos catalisadores x_MoO₃/H-ZSM-5.

Zeólita	S_{BET} (m ² ·g ⁻¹)	S_{ext} (m ² ·g ⁻¹)	S_{micro} (m ² ·g ⁻¹)	$V_{\text{p micro}}$ (mL·g ⁻¹)	$V_{\text{p meso}}$ (mL·g ⁻¹)	$V_{\text{p total}}$ (mL·g ⁻¹)	D_p (Å)
Na-ZSM-5	307,68	53,74	253,94	0,13	0,03	0,16	27,17
6_MoO ₃ /H-ZSM-5	246,54	84,01	162,53	0,08	0,06	0,14	34,07
18_MoO ₃ /H-ZSM-5	193,27	71,55	121,72	0,06	0,21	0,27	34,00

As propriedades texturais da zeólita Na-ZSM-5 foram predominantes microporosas. Com o aumento do teor de MoO_3 na zeólita houve redução nos parâmetros microporosos, isto ocorre devido ao bloqueio parcial dos microporos. E os parâmetros mesoporosos aumentaram, em cargas mais altas, o MoO_3 forma aglomerados na superfície externa dos cristais da zeólita. Esses aglomerados cobrem a superfície externa e criam mesoporos entre os aglomerados e a superfície da zeólita. Mohebbi et al (2020) afirma que o aumento do volume mesoporoso é devido ao bloqueio dos poros pelas espécies ativas de molibdênio. A Tabela 3 apresenta os resultados das caracterizações físico-químicas dos óleos transesterificados obtidos e o rendimento em ésteres metílicos.

Tabela 3: Caracterizações físico-químicas dos óleos transesterificados obtidos.

Materiais	Densidade (kg/cm³)	Viscosidade (mm²/s)	Índice de acidez (mg KOH/g)	Rendimento em ésteres (%)
6_MoO ₃ /HZSM-5	887	4,92	12,02	72,1
18_MoO ₃ /HZSM-5	855	4,91	5,51	79,5

Resolução ANP Nº 51: Densidade (Kg/m³): 850 – 900, Viscosidade, 3-6 mm²/s, Índice de Acidez (mg KOH/g) < 0,50, viscosidade e Rendimento em ésteres (%): > 96,5.

As densidades e viscosidades dos óleos transesterificados estão dentro das normas estabelecidas pela ANP. Já os índices de acidez estão acima do limite estabelecido, esta alta acidez está relacionada tanto aos ácidos graxos livres que não foram convertidos em ésteres metílicos, quanto ao MoO_3 lixiviado para o óleo transesterificado. O rendimento em ésteres metílicos de 79,5 % foi obtido com o catalisador 18_MoO₃, esse maior rendimento está relacionado à presença e à acessibilidade de sítios ativos na superfície do catalisador. Esses sítios são essenciais para promover as interações entre os reagentes e os produtos, facilitando a adsorção, a ativação e a transformação das moléculas de triglicerídeos em ésteres metílicos de ácidos graxos.

Conclusões

Os catalisadores x_MoO₃/H-ZSM-5 apresentaram propriedades estruturais e texturais como alta área de superfície e tamanho de poros favoráveis para a reação de transesterificação. Essas características facilitaram a interação entre os reagentes, aumentando o rendimento em ésteres metílicos. A avaliação dos catalisadores x_MoO₃/H-ZSM-5 na produção de biodiesel utilizando o óleo de fritura residual é justificada pela relevância ambiental e econômica desse óleo. O rendimento de 79,5% em ésteres metílicos foi obtido utilizando o catalisador 18_MoO₃/HZSM-5, o qual as espécies ativas de molibdênio estão mais disponíveis e acessíveis na superfície do catalisador.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado da Paraíba – FAPESQ, Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Tecnológica Industrial – ITI – MAI-DAI /UFCG, Universidade Federal da Campina Grande – UFCG,

Programa de Pós-graduação em Engenharia Química – PPGEQ e ao Laboratório de Caracterização Catalise e Biocombustíveis - LACCBIO.

ReferênciasBibliográficas

AMBAYE, T.G., VACCARI, M., PETRICIOLET, A. B., PRASAD, S., HULLEBUSCH, E.D. V., RTIMI, S. Emerging technologies for biofuel production: A critical review on recent progress, challenges and perspectives. **Journal of Environmental Management**, v. 290, p. 112627, 2021.

BOZORGI, B., AHMADPOUR, J., MOHAMMAD-KHAH, A., YARIPOUR, F., MOUSAVI, H. Z. Preparation of H-[B]- ZSM -5 zeolites by hydrothermal method as a highly stable and selective catalyst for methanol to propylene (MTP) conversion. *Solid State Sciences*, v.147, p. 107382, 2024.

BRITO, V. L.; GONÇALVES, M. A.; SANTOS, H. C. L; ROCHA FILHO, G. N; CONCEIÇÃO, L. R. V. Biodiesel production from waste frying oil using molybdenum over niobia as heterogeneous acid catalyst: Process optimization and kinetics study. **Renewable Energy**, v. 215, p. 118947, 2023.

CRUZ-MÉRIDA, J., CORRO, G., BAÑUELOS, F., MONTALVO, D., PAL, U. Production of biodiesel from waste frying oil using waste calcareous-onyx as unique esterification and transesterification catalytic source. **Catalysis Communications**, v.172, p.106534, 2022.

ELOUAHED, S, K., ASIKIN-MIJAN, N., ALSULTAN G, A., KADDOUR, O., MIMOUN, M. R. Y, SAMIDIN, S., MANSIR, N, TAUFIQ-YAP, Y.H. Optimization of the activity of Mo₇-Zn₃/CaO catalyst in the transesterification of waste cooking oil into sustainable biodiesel via response surface Methodology. **Energy Conversion and Management**, v. 303, p. 118185, 2024.

GUO, Y., SDELBARI, S. A., NAMINI, A.S., LE, Q.V., PARK, J.Y, KIM, D., VARMA, R. S JANG, H. W., T-RAISSI, A., SHOKOUHIMEHR, M, LI, C. Recent developments in solid acid catalysts for biodiesel production. **Molecular Catalysis**, v. 547, p. 113362, 2023.

JOHARI, S. A. M., FARID, M. A. A., AYOUB, M., RASHIDI, N.A, ANDOU, Y. Optimization and kinetic studies for biodiesel production from dairy waste scum oil via microwave assisted transesterification. **Environmental Technology &Innovation**, v.34, p. 103580, 2024.

LIU, S., LI, Z., HAN, K., WANG, Y., NIU, S., LIU, J., ZHU, J., ZHENG, Y. Biodiesel production from waste cooking oil through transesterification catalyzed by the strontium-zinc bifunctional oxides. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v, 200, p.109777, 2024.

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

MALEKI, B., SINGH, B., EAMAEILI, H., VENKATESH, Y.K.S., TALESH, S.S.A, SEETHARAMAN, S. Transesterification of waste cooking oil to biodiesel by walnut shell/sawdust as a novel, low-cost and green heterogeneous catalyst: Optimization via RSM and ANN. **Industrial Crops and Products**, v.193, p. 116261, 2023.

SÖYLER, H., BALKI, M.K, SAYING, C. Determinação de parâmetros ótimos para esterificação em azeite de oliva com alto teor de ácidos graxos livres e produção de biodiesel assistida por ultrassom. **Biomassa Convention. Biorefinary**. v.13, p.12043–12056, 2023.