



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



TESE DE DOUTORADO

**Catalisadores heterogêneos à base de MoO_3 :
Influência da anisotropia e defeitos eletrônicos em
reações de transesterificação para produção de biodiesel**

Suelen Alves Silva Lucena de Medeiros

João Pessoa – PB - Brasil
Março/2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



TESE DE DOUTORADO

Catalisadores heterogêneos à base de MoO_3 : Influência da anisotropia e defeitos eletrônicos em reações de transesterificação para produção de biodiesel

Suelen Alves Silva Lucena de Medeiros

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica

Orientadora: Prof.^a Dr.^a. Iêda Maria Garcia dos Santos

2^a orientadora: Dr.^a. Ana Flávia Felix Farias

Co-orientador: Dr. André Luiz Menezes de Oliveira

***Bolsista**



João Pessoa – PB - Brasil

Março/2021

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

M488c Medeiros, Suelen Alves Silva Lucena de.
Catalisadores heterogêneos à base de MoO₃ : Influência da anisotropia e defeitos eletrônicos em reações de transesterificação para produção de biodiesel / Suelen Alves Silva Lucena de Medeiros. - João Pessoa, 2021.
178 f. : il.

Orientação: Iêda Maria Garcia dos Santos, Ana Flávia Felix Farias.
Coorientação: André Luiz Menezes de Oliveira.
Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

1. Trióxido de molibdênio - MoO₃. 2. Defeitos eletrônicos. 3. Transesterificação metilica. 4. Transesterificação etilica. 5. Biodiesel - produção. I. Santos, Iêda Maria Garcia dos. II. Farias, Ana Flávia Felix. III. Oliveira, André Luiz Menezes de. IV. Título.

UFPB/BC

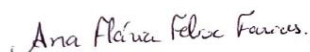
CDU 669.28 (043)

Catalisadores heterogêneos à base de MoO_3 : Influência da anisotropia e defeitos eletrônicos em reações de transesterificação para produção de biodiesel.

Tese de Doutorado apresentada pela aluna Suelen Alves Silva Lucena de Medeiros e aprovada pela banca examinadora em 24 de março de 2021.



Profa. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos
Orientadora/Presidente



Dra. Ana Flávia Félix Farias
2ª. Orientadora



Dr. André Luiz Menezes de Oliveira
Coorientador



Profa. Dra. Simoni Margareti Plentz Meneghetti
Examinadora



Profa. Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa
Examinadora



Prof. Dr. Júlio Santos Rebouças
Examinador



Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino
Examinador

Assinaturas da Banca realizadas em modo Webconferência em 24/03/2021, digitalizadas e certificadas pelo Prof. Dra.

Iêda Maria Garcia dos Santos (SIAPE [334937](#)) em 24/03/2021



***Ao Bom e Misericordioso Deus,
Dedico.***

***“A fé é o fundamento da esperança,
é uma certeza a respeito do que não se vê.”
(Hebreus 11,1)***

“Quem ousará em nos separar, meu amigo Deus?!”

Agradecimentos

Antes de agradecer, vou aqui contar uma história...

Ela, nos seus 16 anos de idade, pensava inquieta o que seria de sua vida após concluir os estudos. Sempre gostou de estudar, e não se via longe da Escola. Gostava do ritmo escolar, de participar das aulas, da convivência com os colegas na sala de aula... Assim, ao concluir o ensino médio científico, no ano de 2005, iniciou sua busca em processos seletivos nos antigos CEFET's para ingressar em um curso técnico subsequente. Mas não conseguia alcançar seu objetivo que seria a continuação de seus estudos. Pausou essa busca por 2 anos. Em um novo processo seletivo, agora para um pré-vestibular gratuito, o PrevUPE, conseguiu alcançar a primeira etapa de seu objetivo. Estudou por 1 ano e meio neste curso que funcionava na Escola de Aplicação da UPE, na cidade de Nazaré da Mata, município da zona da mata do estado de Pernambuco. Tentou ingressar numa Universidade Pública no ano de 2007, mas não obteve êxito. Sua conquista viria no ano seguinte. Foi aprovada no PSS da Universidade Federal da Paraíba no ano de 2008 para o curso de Bacharelado em Química. A partir daí, sua trajetória estava só começando...

E, em seu primeiro período na UFPB, a vida como uma caixinha de surpresas viria novamente lhe surpreender, pedindo-lhe uma nova pausa, essa que seria aquela que marcaria sua vida para sempre... Retornou apenas em 2009, longe daqueles que já havia conhecido e se apegado. Mas também perto de outros amigos que foram construindo essa história juntamente com ela. Foram dias difíceis, com muitas interrupções, retornos, mas também foram dias felizes, cheios de alegrias e muitas conquistas! Esses altos e baixos se repetiriam em todos os anos seguintes de sua vida acadêmica. Mas como diz aquele velho ditado: "No fim, tudo se ajusta!" Agora, no fim do curso de seu doutorado em Química, essa garota que há 11 anos sonhou em ser pós-graduada, hoje vê seu objetivo tornando-se realidade! Sim! Essa é a minha história! Aliás, um pouquinho dela! Quando iniciei a escrita dos agradecimentos, percebi que o maior deles seria contar um pouco sobre mim, sobre minha vida durante esses anos na Universidade. Isto seria uma forma primeiramente de agradecimento a Deus! Por ter preservado minha vida, por ter me ajudado a equilibrar minha saúde durante esses anos, por permitir que este caminho tenha sido trilhado, mesmo diante de tantos desafios que por vezes perdi, por outros venci..., mas devo afirmar, com convicção que: "Deus é bom o tempo todo!" Depois, que também seria uma forma de deixar registrado que a vida é feita de escolhas e oportunidades. Sei que muitos não têm nem escolhas, nem oportunidades, mas, se você tem essa chance de ser alguém melhor, conquistar seu sonho, siga em frente! Não será nada fácil! Terão muitos desafios, obstáculos a ti provar!

Mas durante esse percurso, você pode mostrar a si mesmo que consegue ultrapassar os limites do teu autoconhecimento. Faça o melhor que você puder fazer, se utilize como referência para alcançar novas formas e maneiras de ultrapassar as barreiras do teu “Eu”. Agora, acima de tudo, considere que você deve ter os pés no chão o suficiente para que quando “cortarem as asas da tua imaginação” a queda não seja tão brusca, que seja apenas um tropeço... para que se levante de cabeça erguida e siga!

No entanto, não sonhei sozinha, tive pessoas que compartilharam e contribuíram para a construção desse caminho. Minha avó Rita Ferreira (in memoriam) que acreditou nesse sonho, desde o início com palavras de força e fornecendo o valor necessário para que eu realizasse a prova do PSS 2008/UFPB. Jamais me esquecerei de suas palavras de apoio a cada retorno à João Pessoa, para mais uma semana de estudos! Com certeza, sem ela nada disso aqui teria acontecido! Queria muito que estivesse presente nesse momento, o meu sonho também foi teu! Meus amáveis pais Edizio e Silvana, meus queridos irmãos Lucas, Anderson e Bruna, que confiaram nessa busca por dias melhores, que por vezes tiveram que conviver com minha ausência em tantos momentos importantes de nossa família. Meu valioso esposo Cleilson, companheiro e parceiro de vida, que sonha junto comigo e acredita mais em mim do que eu mesma! Minhas tias paternas Rosa, Lêda, Rosário e meu primo Petrônio Ferreira, por acreditar junto comigo que isso era possível. Meus avós maternos Jozyrene e Adeilton Monteiro, meus tios Tiago, Wagner, Merylane e Junior por me acolher em sua casa durante minha vinda para João Pessoa, e com esse ato demonstrou toda a confiança, amor e credibilidade. Meus tios Jair e Tânia, minha madrinha Joseane, minha prima e comadre Shirianne e à querida Dinaura que atenciosamente sempre se dispuseram a incentivar o percorrer deste caminho! Aos meus sogros Cícero Eloi e Maria Lucena, meus cunhados Clenildo, Celiane e seu esposo Frede, a Sebastiana, Gercilene e Vilani pelo carinho e palavras de incentivo. Aos meus amados afilhados Natan, Alice e sobrinha Maria Camila. A todos os meus familiares estendo meu agradecimento! Amo vocês, família!

Aqui também quero deixar registrada minha gratidão aos que comigo formaram um laço de amizade que ultrapassa os limites físicos do laboratório: minha irmã, amiga e comadre Laís por quem tenho um imensurável carinho. “Lala, você sabe o nível de importância que tens em minha vida. Tudo o que há de mais bonito na amizade pudemos cultivar durante esses anos. Sou muita grata a Deus por sua vida, e por fazer parte dela!” Gratidão a Alex, Ana Rita, Arnayra, Cleibson, Denise, Deoclécio, Gilmário, Graycyellê, Juliana, Leandro, Luiz Humberto, Luzia, Marcos Pequeno, Mariana, Thiago Marinho e Wanderson. De forma especial, vocês sempre estarão em minhas felizes memórias! Estendo meus agradecimentos a todos os colegas de laboratório, em particular ao Adervando, Ana Zélia, Débora, Marcella, Rafael, Rayssa, e a todos os alunos que fazem o NPE-LACOM.

Especialmente, agradeço a minha orientadora Prof^a Dr^a Ieda pela confiança durante esses anos de convivência, pela cumplicidade e compreensão em tantos momentos. Por toda a caminhada acadêmica, desde a Iniciação Científica, pelo direcionamento para o desenvolvimento e conclusão deste trabalho! A minha 2^a orientadora Dr^a Ana Flávia e ao meu co-orientador Dr^o André Menezes por toda atenção, apoio, empenho, dedicação e contribuição com determinação para a execução da tese! Por assumirem com compromisso e responsabilidade, as contribuições acerca do nosso trabalho! Essa equipe me trouxe segurança e autonomia, quando necessário, para desenvolver esse projeto! Vocês foram cruciais para que todos os resultados obtidos fossem fielmente abordados e discutidos da forma mais clara possível! Muito obrigada!

Agradeço a banca examinadora da qualificação e defesa final. À instituição UFPB por proporcionar esses anos de oportunidade e aprendizagem. Especialmente, ao Laboratório de Materiais e Biomassas (LAMAB/DEMat-UFPB), Laboratório de Solidificação Rápida (LSR/DEMat-UFPB), Laboratório de Materiais e Química Ambiental (LABMAQ/CEAR-UFPB). À Universidade de Aberdeen/Reino Unido, ao Instituto Nacional de Física dos Materiais/Romênia que contribuíram com análises para um melhor desenvolvimento e esclarecimento dos argumentos usados nesta tese.

Ao órgão de fomento Capes pela concessão da bolsa de estudo e pelo incentivo científico.

Por fim, a todos que contribuíram diretamente ou indiretamente para a conclusão deste trabalho.

Gratidão!

Sumário

Capítulo I: Aspectos Gerais	19
1. Introdução	20
1.1. Fundamentação Teórica	21
1.1.1. A Estrutura cristalina do MoO_3	21
1.1.1.1. Fase ortorrômbica do MoO_3	23
1.1.1.2. Fase monoclinica do MoO_3	25
1.1.1.3. Fase hexagonal do MoO_3	29
1.1.2. Métodos de síntese	31
1.1.2.1. Método Pechini modificado	35
1.1.3. Biodiesel	37
1.1.3.1. Catálise na produção de biodiesel	38
1.1.3.2. Reação de Transesterificação de óleos vegetais	39
1.1.4. Uso do MoO_3 na síntese do biodiesel	45
1.2. Objetivos	47
1.2.1. Objetivo Geral	47
1.2.2. Objetivos específicos	47
Capítulo II: Síntese do MoO_3 hexagonal e ortorrômbico	48
Resumo	49
1. Introdução	50
2. Procedimento Experimental	50
2.1. Reagentes utilizados no preparo dos catalisadores	51
2.2. Obtenção dos catalisadores	52
2.2.1. Síntese da fase hexagonal do trióxido de molibdênio	52
2.2.2. Síntese da fase ortorrômbica do trióxido de molibdênio	53
2.3. Caracterização dos catalisadores	55
2.3.1. Termogravimetria (TG)	56
2.3.2. Difração de Raios-X (DRX)	56
2.3.3. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)	58
2.3.4. Espectroscopia Raman	58
2.3.5. Espectroscopia de Absorção no UV-Visível (UV-Vis)	58
2.3.6. Fotoluminescência (FL)	59
2.3.7. Espectroscopia de Fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS)	59
2.3.8. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)	60
2.3.9. Dispersão de luz dinâmica (DLS)	61
2.3.10. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	61
3. Resultados e discussão	61
3.1. Fase hexagonal	61
3.1.1. Avaliação da transição de fase hexagonal-ortorrômbica “in situ”	63
3.1.2. Avaliação estrutural do MoO_3 em função da transição de fase hexagonal-ortorrômbica	66
3.2. Fase ortorrômbica	78
3.2.1. Otimização da atmosfera de calcinação	78
3.2.2. Avaliação do comportamento térmico do precursor do $\alpha\text{-MoO}_3$	86
3.2.3. Caracterização estrutural, vibracional e eletrônica do $\alpha\text{-MoO}_3$	87
3.2.4. Avaliação morfológica	88
Conclusões	111
Capítulo III: $\alpha\text{-MoO}_3$ aplicado como catalisador em reações de transesterificação etílica e metílica	112
Resumo	113
1. Introdução	114
2. Procedimento Experimental	115
2.1. Caracterização do caráter ácido-básico dos catalisadores	115
2.2. Testes catalíticos	117
2.3. Caracterização do biodiesel	119
3. Resultados e discussão	123
3.1. Caráter ácido-básico dos catalisadores	123
3.1.1. Quantificação e classificação dos sítios ácidos	125
3.2. Área superficial (BET)	129
3.3. Testes catalíticos	131
3.3.1. Transesterificação etílica	131
3.3.1.1. Reúso do catalisador	142
3.3.2. Influência dos defeitos na conversão catalítica	146
3.3.3. Reações de transesterificação metílica	157

3.3.4. Proposta de mecanismo de transesterificação em meio heterogêneo	161
4. Conclusões	163
<u>Capítulo IV: Considerações Finais</u>	164
<u>Capítulo V: Trabalhos Futuros</u>	166
<u>Capítulo VI: Referências Bibliográficas</u>	168
<u>Capítulo VII: Apêndice</u>	176
<u>Apêndice I</u>	177
<u>Apêndice II</u>	179

Título: Catalisadores heterogêneos à base de MoO_3 - Influência da anisotropia e defeitos eletrônicos em reações de transesterificação para produção de biodiesel

Autora: Suelen Alves Silva Lucena de Medeiros

Orientadores: Prof.^a Dr.^a. Iêda Maria Garcia dos Santos

Dr.^a. Ana Flávia Felix Farias

Dr. André Luiz Menezes de Oliveira

O trióxido de molibdênio é considerado um material versátil devido às suas características estruturais. Comumente é encontrado na fase hexagonal, monoclinica e ortorrômbica. Notadamente, as fases hexagonal e ortorrômbica tem recebido destaque nas mais diversas áreas. Neste trabalho, foram sintetizadas as fases hexagonal e ortorrômbica pelo método Pechini modificado, no entanto, utilizando duas alternativas de rotas distintas. O trióxido de molibdênio de fase ortorrômbica foi empregado como catalisador heterogêneo em reações de transesterificação etílica e metílica para produção de biodiesel de óleo de soja. Os catalisadores foram caracterizados pelas técnicas: Termogravimetria (TG), Difração de Raios-X (DRX) em temperatura ambiente e câmara quente, Dispersão de luz dinâmica (DLS), Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV), Espectroscopia Raman, Espectroscopia na região do UV-visível (UV-VIS), Fotoluminescência (FL), Espectroscopia de Fotoelétrons induzidos por Raios-X (XPS), Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), Área superficial (BET) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os difratogramas confirmaram a obtenção das fases ortorrômbica e hexagonal. A partir do difratograma obtido em câmara quente foi observada a transição de fase hexagonal-ortorrômbica, em torno de 370°C . Com o aumento da temperatura de calcinação, a fase $\alpha\text{-MoO}_3$ expôs um crescimento anisotrópico dos planos $(0\ k\ 0)$. As micrografias destes óxidos de fase hexagonal exibiram morfologias em forma de hexágonos, enquanto a ortorrômbica de “fitas” lamelares, corroborando com a organização estrutural. Através da quantificação de sítios ácidos totais por n-butilamina foi observada uma maior quantidade para a amostra policristalina (500°C) em comparação à orientada (700°C). Este comportamento foi atribuído à estabilidade da superfície $(0\ k\ 0)$ que reduz o processo de adsorção para os materiais calcinados a 700°C . Espécies como Mo^{5+} e Mo^{6+} foram detectadas na superfície e *bulk* desses materiais. A conversão em ésteres etílicos de 88% do produto TEO_04 foi constatada através dos resultados de cromatografia, indicando a formação do biodiesel. Os testes de reúso apresentaram uma leve redução na eficiência catalítica. O produto obtido pela TMO50042 apresentou 98,48% de conversão em ésteres metílicos, um resultado considerável quando comparado aos parâmetros da ANP (RANP Nº 45/2014 NBR 15764).

Palavras-chave: Trióxido de Molibdênio - MoO_3 , Defeitos eletrônicos, Transesterificação metílica, Transesterificação etílica, Biodiesel - produção.

Title: Heterogeneous catalysts based on MoO_3 - Influence of anisotropy and electronic defects in transesterification reactions for biodiesel production

Author: Suelen Alves Silva Lucena de Medeiros

Advisers: Prof.^a Dr.^a. Iêda Maria Garcia dos Santos

Dr.^a. Ana Flávia Félix Farias

Dr.^o André Luiz Menezes de Oliveira

Molybdenum trioxide is considered a versatile material due to its structural characteristics. It is generally found in the orthorhombic, monoclinic and hexagonal phase. Notably, the hexagonal and orthorhombic phases have received prominence in the most diverse field. In this work, the $\alpha\text{-MoO}_3$ and h-MoO_3 phases were synthesized by the modified Pechini method, however, presenting two different route alternatives. Molybdenum trioxide orthorhombic phase was used as a heterogeneous catalyst in ethyl and methyl transesterification reactions for biodiesel production of soybean oil. The catalysts were characterized by the techniques: Thermogravimetry (TG), X-Ray Diffraction (XRD) at room temperature and hot camera, Dynamic light scattering (DLS), Infrared Spectroscopy (IR), Raman Spectroscopy, Spectroscopy in the region UV-Visible (UV VIS), Photoluminescence (FL), X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy (EPR), Surface Area (BET) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The diffractograms confirmed the achievement of the orthorhombic and hexagonal phases. From the diffractogram obtained in a hot camera, the transition from hexagonal-orthorhombic phase, around 370°C , was observed. As the calcination temperature increased, the $\alpha\text{-MoO}_3$ phase exposed an anisotropic growth of the planes ($0\ k\ 0$). The micrographs of these hexagonal phase oxides exhibited morphologies in the form of hexagons, while the orthorhombic lamellar "tapes", corroborating the structural organization. Through the quantification of total acid sites by n-butylamine, a greater amount was observed for the polycrystalline sample (500°C) compared to the oriented sample (700°C). This behavior was attributed to the stability of the surface ($0\ k\ 0$) that reduces the adsorption process for materials calcined at 700°C . Species such as Mo^{5+} and Mo^{6+} were detected on the surface and bulk of these materials. The conversion into ethyl esters of 88% of the TEO_04 product was verified through the chromatography results, indicating the formation of biodiesel. The reuse tests showed a slight reduction in catalytic efficiency. The product obtained TMO50042 showed 98.48% conversion to methyl esters, a considerable result when compared to ANP parameters (RANP N^o 45/2014 NBR 15764).

Keywords: Molybdenum Trioxide - MoO_3 , Eletronic defects, Methyl transesterification, Ethyl transesterification, Biodiesel - Production.

Capítulo I

Figura 1. Desidratação do trióxido de molibdênio	23
Figura 2. (a) Estrutura cristalina da ortorrômbica α – MoO_3 mostrando as camadas na direção (0 1 0)	25
(b) Octaedros distorcidos destacando a ordenação das ligações	
Figura 3. Estrutura cristalina da monoclinica β – MoO_3	27
Figura 4. Conversão da ortorrômbica para monoclinica de alta pressão	28
Figura 5. Estrutura da nova fase monoclinica de alta pressão MoO_3	29
Figura 6. Estrutura cristalina da h - MoO_3	31
Figura 7. Representação esquemática das reações ocorridas no método Pechini	35
Figura 8. Esquema geral da reação de transesterificação de triacilglicerídeo	39
Figura 9. Etapas que envolvem a transesterificação de triacilglicerídeos	40
Figura 10. Mecanismos de interação em catalisadores de Brønsted-Lowry: (a) interação do álcool com a superfície de uma zeólita básica; (b) protonação do grupo carbonila	43
Figura 11. Mecanismo de transesterificação em meio heterogêneo. Onde “L” é o sítio ácido de Lewis, “R1” e “R2” são grupos dos ácidos graxos	44
Figura 12. Mecanismo de transesterificação em meio heterogêneo. Onde “B” representa o sítio básico de Lewis, e “R1” e “R2” são grupos dos ácidos graxos	45

Capítulo II

Figura 1. Fluxograma da síntese da fase hexagonal do MoO_3	53
Figura 2. Fluxograma da síntese da fase ortorrômbica do MoO_3	54
Figura 3. Difrátogramas dos “precursores” obtidos em diferentes tempos	62
Figura 4. Difrátogramas de raios-X demonstrando a transição de fase hexagonal para ortorrômbica	62
Figura 5. Avaliação térmica do precursor de fase h - MoO_3	64
Figura 6. Difrátograma em câmera quente da fase hexagonal	65
Figura 7. Difrátogramas da h - MoO_3 calcinadas 300-700°C/1 h	67
Figura 8. Espectros de infravermelho dos óxidos (a) H_{3001} e (b) H_{4001} a H_{7001}	69
Figura 9. Espectros Raman dos óxidos calcinados a 300-700°C por 1h	73
Figura 10. Espectros de absorção UV-Vis dos óxidos (a) H_{4001} a H_{7001} ; (b) Relação gap e temperatura	75
Figura 11. Micrografias da amostra H_{3001}	77
Figura 12. Micrografias da amostra H_{4001}	78
Figura 13. Difrátogramas das amostras α - MoO_3 tratadas em atmosfera oxidante e sem seguida calcinadas em diferentes tempos por (a) 2h e (b) 4 h	79
Figura 14. Difrátogramas das amostras α - MoO_3 não tratadas em O_2 , calcinadas em diferentes tempos por (a) 2h e (b) 4h	80
Figura 15. Intensidades dos picos das amostras α - MoO_3 tratada em O_2 e calcinada por (a) 2h e (b) 4h	81
Figura 16. Intensidades dos picos das amostras α - MoO_3 não tratadas em O_2 , calcinada em diferentes tempos (a) 2h e (b) 4h	82
Figura 17. Distribuição de tamanho de partículas do α - MoO_3 calcinados (a) 500°C/2h/ O_2 ; (b) 500°C/4h; (c) 500°C/4h/ O_2	84
Figura 18. Distribuição de tamanho de partículas do α - MoO_3 calcinados (a) 700°C/2h/ O_2 ; (b) 700°C/4h; (c) 700°C/4h/ O_2	85
Figura 19. Avaliação térmica do precursor de fase α - MoO_3	87
Figura 20. Difrátograma do α - MoO_3 tratado a 400-700°C (a) 2 h e (b) 4 h	88
Figura 21. Intensidades dos picos do α - MoO_3 após DRX com estágio de rotação dos óxidos calcinados por (a) 2h e (b) 4h	89
Figura 22. Relação do FWHM com o tamanho de cristalito dos óxidos calcinados por (a) 2h e (b) 4h	91
Figura 23. Espectros de infravermelho dos óxidos calcinados a 400-700°C por 2h	93
Figura 24. Espectros de infravermelho dos óxidos calcinados a 400-700°C/4h	94
Figura 25. Espectros Raman dos óxidos calcinados a 400-700°C por 2 h	95
Figura 26. Espectros Raman dos óxidos calcinados a 400-700°C por 4 h	96
Figura 27. Avaliação das bandas em 285 e 295 cm^{-1} o sistema ortorrômbico calcinado por 4 h	97
Figura 28. Espectros de absorção UV-vis dos óxidos (a) O_{4002} a O_{7002} ; (b) O_{4004} a O_{7004}	98
Figura 29. Variação do Gap em função da temperatura para o sistema ortorrômbico	99
Figura 30. Ilustração das transições eletrônicas ocorridas entre a BV, BC e BI	100
Figura 31. Espectros FL do sistema ortorrômbico tratados a 500 e 700°C durante 2 h	101
Figura 32. Espectros de XPS das amostras de α - MoO_3 calcinadas a 500 e 700°C em ar	102
Figura 33. Espectros de XPS em alta resolução na linha de emissão de Mo 3d das amostras de α - MoO_3 calcinadas a 500 e 700°C em ar	103
Figura 34. Espectros de alta resolução XPS na linha de emissão de Mo 3d das amostras de α - MoO_3 calcinadas a 500 e 700°C em ar	104
Figura 35. Espectros de alta resolução XPS na linha de emissão de O 1s das amostras de α - MoO_3	

Lista de Figuras

calcinadas a 500 e 700°C em ar	105
Figura 36. Espectros de EPR na banda X para as amostras de α -MoO ₃ calcinadas a 500 e 700°C em ar	107
Figura 37. Espectros de EPR na banda Q para as amostras de α -MoO ₃ calcinadas a 500 e 700°C em ar	108
Figura 38. Micrografias da amostra O_5002	109
Figura 39. Micrografias da amostra O_5004	109
Figura 40. Micrografias da amostra O_7002	110
Figura 41. Micrografias da amostra O_7004	110

Capítulo III

Figura 1. Fluxograma dos testes catalíticos	118
Figura 2. Caráter dos catalisadores (a) O_5002 e O_7002; (b) O_5004 e O_7004 em HCl	124
Figura 3. Caráter dos catalisadores (a) O_5002 e O_7002; (b) O_5004 e O_7004 em NaOH	125
Figura 4. Curvas termogravimétricas do α -MoO ₃ após processo de adsorção de n-butilamina	126
Figura 5. Espectro de infravermelho das amostras de MoO ₃ calcinadas a 500 ou a 700°C, após adsorção da n-butilamina	129
Figura 6. Resultados de viscosidade após as reações de transesterificação etílica (TE)	132
Figura 7. Relação entre o Índice de acidez e a redução de viscosidade dos produtos obtidos	133
Figura 8. (a) Espectro RMN ¹ H do óleo de soja antes do teste catalítico; (b) ampliação da região 3,8-4,4 ppm após testes catalíticos	136
Figura 9. Conversão em ésteres etílicos dos produtos obtidos	137
Figura 10. Espectros RMN ¹³ C, APT das amostras obtidas: (a-h) TEO_01 a TEO_08 e (i) Óleo de soja	140
Figura 11. (a) Redução de viscosidade dos produtos obtidos a partir dos testes de reúso com o catalisador não orientado O_5004; (b) Aparência dos catalisadores após reúso	143
Figura 12. Espectros RMN ¹ H e ¹³ C, APT dos produtos obtidos no reúso: (a) RSO50041; (b) RSO50042; (c) RSO50043	145
Figura 13. Conversão em ésteres etílicos dos produtos obtidos por RMN ¹ H dos testes de reúso	146
Figura 14. Espectros de XPS em ampla varredura da α -MoO ₃ calcinadas a (a) 500 e (b) 700°C em diferentes atmosferas	148
Figura 15. Espectros de XPS em alta resolução na linha de emissão de Mo 3d da α -MoO ₃ calcinadas a 500°C em (a) O ₂ e (b) N ₂	149
Figura 16. Espectros de XPS em alta resolução na linha de emissão de Mo 3d da α -MoO ₃ calcinadas a 700°C em (a) O ₂ e (b) N ₂	150
Figura 17. Espectros de XPS em alta resolução na linha de emissão de O 1s da α -MoO ₃ calcinadas a 500°C em (a) O ₂ e (b) N ₂	151
Figura 18. Espectros de XPS em alta resolução na linha de emissão de O 1s da α -MoO ₃ calcinadas a 700°C em (a) O ₂ e (b) N ₂	152
Figura 19. Espectros de EPR na banda X para as amostras de α -MoO ₃ calcinadas a 500 e 700°C em diferentes atmosferas	153
Figura 20. Espectros de EPR na banda Q para as amostras de α -MoO ₃ calcinadas a 500 e 700°C em diferentes atmosferas	154
Figura 21. (a) Redução de viscosidade, C _{EE} , (b) Índice de acidez e (c) Teor de ésteres por CG com o catalisador não orientado O_5004 tratado em (a) O ₂ e (b) N ₂	155
Figura 22. Espectros RMN ¹³ C, APT e ¹ H do produto obtido com os catalisadores: (a) TEN5004; (b) TEX5004	156
Figura 23. Redução de viscosidade, conversão (a) e índice de acidez (b) da transesterificação metílica com o catalisador não orientado O_5004	158
Figura 24. Espectros RMN ¹ H e ¹³ C, APT dos produtos obtidos das reações catalíticas: (a) TMO5004; (b) TMO50042; (c) TMO50044	160
Figura 25. Mecanismo de transesterificação em meio heterogêneo empregando o catalisador com sítios ácidos de Lewis	162

Apêndice I

Figura A1. (a) Redução da viscosidade e (b) índice de acidez em diferentes tempos 1, 2, 4h	177
---	-----

Apêndice II

Figura A1. Cromatograma do produto TEO_04	179
Figura A2. Cromatograma do produto TMO50042	179
Figura A3. Cromatograma do produto TEN5004	180
Figura A4. Cromatograma do produto TEX5004	180

Capítulo I

Tabela 1. Principais aplicações encontradas para o trióxido de molibdênio	22
Tabela 2. Fatores empregados nas rotas de síntese para obtenção de pós de MoO_3	33

Capítulo II

Tabela 1. Reagentes utilizados na preparação dos catalisadores	52
Tabela 2. Nomenclatura dos MoO_3 sintetizados e caracterizados	55
Tabela 3. Temperaturas de transição $h \rightarrow \alpha$ - MoO_3 em diferentes métodos de síntese	64
Tabela 4. Parâmetros estruturais dos óxidos	68
Tabela 5. Algumas frequências das fases ortorrômbica (α - MoO_3) e hexagonal (h - MoO_3)	72
Tabela 6. Parâmetros estruturais dos óxidos	90
Tabela 7. Composição química (% atômica) da superfície das amostras de α - MoO_3 calcinadas a 500 e 700°C em ar	106

Capítulo III

Tabela 1. Nomenclatura dos testes catalíticos preliminares	119
Tabela 2. Distribuição e classificação dos sítios de adsorção	127
Tabela 3. Dados de análise textural dos catalisadores O_5004 e O_7004	131
Tabela 4. Deslocamentos químicos para diferentes glicerídeos em éster etílico	138
Tabela 5. Composição química (% atômica) da superfície das amostras de α - MoO_3 calcinadas a 500 e 700°C em (a) O_2 e (b) N_2	153

Lista de abreviaturas e siglas

AGL_s	- Ácidos graxos livres
AOCS	- Do inglês <i>American Oil Chemists' Society</i>
ANP	- Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis
ASTM	- Do inglês <i>Standard Test Method for Kinematic Viscosity</i>
B	- Sítios ácidos de Brønsted-Lowry
BET	- Brunauer-Emmett-Teller
BC	- Banda de Condução
BV	- Banda de Valência
C_{EE}	- Conversão em ésteres etílicos
C_{EM}	- Conversão em ésteres metílicos
CG	- Cromatografia Gasosa
DAG	- Diacilglicerídeos
D_{BET}	- Tamanho de partícula
DLS	- Dispersão de luz dinâmica
DRX	- Difração de Raios-X
DTA	- Análise térmica diferencial
EE	- Ésteres etílicos
EM	- Ésteres metílicos
EDX	- Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia
EPR	- Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica
eV	- Elétron-volt
FL	- Fotoluminescência
FTIR	- Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho
FWHM	- Largura a meia altura
ICDD	- Centro internacional de dados de difração, do inglês <i>International Centre for Diffraction Data</i>
IVCT	- Transições de carga intervalência, do inglês <i>intervalence charge transfer</i>
L	- Sítios ácidos de Lewis
LMCT	- Transferência de carga metal-ligante do inglês <i>ligand metal charge transfer</i>
MAG	- Monoacilglicerídeos
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
MPM	- Método Pechini modificado
NBR	- Norma Brasileira
O_i	- Oxigênio Intersticial
pH	- Potencial hidrogeniônico
RANP	- Resolução ANP
RMN ¹³C	- Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13
RMN ¹H	- Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
S_{BET}	- Área superficial específica
TAG	- Triacilglicerídeos
TE	- Transesterificação etílica
TG	- Termogravimetria
TM	- Transesterificação metílica
UV-Vis	- Espectroscopia de Absorção na região do UV-Visível
V_o	- Vacâncias de oxigênio
V_o•	- Vacâncias de oxigênio monopositivas / defeitos monopositivos
XPS	- Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios-X
δ	- Deslocamento químico
δ_H / δ_C	- Deslocamento químico referente ao RMN ¹ H e ¹³ C
δ_{sim} / δ_{ass}	- Deformação simétrica e assimétrica
ν_{sim} / ν_{ass}	- Estiramento simétrico e assimétrico

Publicações

○ Artigos relacionados ao presente trabalho:

- Medeiros, S. A. S. L.; Farias, A. F. F.; Santos, I. M. G. **Síntese de Trióxido de Molibdênio com Diferentes Estruturas e Microestruturas pelo Método Pechini Modificado: Uma Nova Proposta Metodológica.** Revista Virtual de Química, Vol. 13, No. 2, 2021. (Aceito para publicação “No prelo”)
- **Suelen Alves Silva Lucena de Medeiros;** André Luiz Menezes de Oliveira; Arpad M. Rostas; Aurelian Galca Cantalin; Marta Célia D. Silva; Ary da Silva Maia; Ana Flávia Felix Farias; Iêda Maria Garcia dos Santos. **α -MoO₃ applied as heterogeneous catalyst for biodiesel production: Influence of orientation and oxygen vacancies.** (Em preparação)

○ Outras publicações durante o Doutorado:

- Silva, A. L.; Luna, C. B. B.; Farias, A. F. F.; **Medeiros, S. A. S. L.**; Meneghetti, S. M. P.; Rodrigues, A. M.; Costa, A. C. F. M. **From Disposal to Reuse: Production of Sustainable Fatty Acid Alkyl Esters Derived from Residual Oil Using a Biphasic Magnetic Catalyst.** Sustainability, v. 12, p. 1-18, 2020.
- Ana Flávia Felix Farias; Marcos Antônio Gomes Pequeno; Suelen Alves Silva Lucena de Medeiros; Thiago Marinho Duarte; Herbert Bezerra Sales; Iêda Maria Garcia dos Santos. **Heterogeneous Catalysis: Materials and Applications Project.** Chapter 11 - Zinc oxide or molybdenum oxide deposited on bentonite by microwave assisted hydrothermal method: new catalysts for obtaining biodiesel. (Submetido)

CAPÍTULO I

Aspectos gerais

1.INTRODUÇÃO

Diversos estudos sobre as propriedades e aplicações do trióxido de molibdênio são encontrados na literatura, seja na catálise heterogênea (FERNANDES et al., 2015; MIZUSHIMA et al., 2011; SCALON et al., 2010), nos processos fotocatalíticos e ópticos (ALIZADEH; HASSANZADEH-TABRIZI, 2015; SONG et al., 2013^a; RAMIREZ; CRUZ, 2003; THANGASAMY et al., 2017; XIA et al., 2013; WANG et al., 2016, 2012).

O trióxido de molibdênio apresenta vários polimorfos a depender de alguns fatores como: aditivos e/ou direcionadores, além da temperatura e pressão utilizados na sua rota de síntese. As fases ortorrômbica, monoclinica e hexagonal são as três fases comumente encontradas na literatura, sendo elas diferenciadas por sua estabilidade termodinâmica. Além destas fases, o trióxido de molibdênio exibe outras a depender da pressão exercida sobre o material, e, em alguns casos, da desidratação desta rede cristalina.

Este óxido também é muito eficaz se utilizado na sua forma “isolada” (YANG et al., 2015; YANG et al., 2016; FERREIRA PINTO et al., 2019), ou ainda em conjunto com outros óxidos metálicos seja na dopagem (LI et al., 2009; OUYANG et al., 2012), em compósitos (WANG et al., 2012; XIA et al., 2015; WANG et al., 2016b) ou ainda, depositado sobre um suporte catalítico (MARTINS et al., 2011; WANG et al., 2015; WANG et al., 2018; SAMUDRALA et al., 2018; NAVAJAS et al., 2020), bem como, fazendo parte de sistemas *core-shell* (SANTOS; DE SOUZA E SILVA; MAZALI, 2010a; LIU et al., 2016; LI et al., 2017a).

Na área de biodiesel, o MoO_3 tem recebido destaque por apresentar acidez superficial como ponto fundamental para excelentes resultados de atividade catalítica nas reações de transesterificação e esterificação. Seu uso neste tipo de aplicação tem sido observado na composição de suportes e na sua forma pura (SANKARANARAYANAN et al., 2011; BAIL et al., 2013; XIE & ZHAO, 2014; ALMEIDA et al., 2014; FERREIRA PINTO et al., 2019; NAVAJAS et al., 2020). Apesar de sua atividade e da facilidade com que as reações redox ocorrem para esse óxido, pouco se conhece acerca de como a presença de defeitos pode influenciar na atividade catalítica desse material.

Desse modo, o presente trabalho teve como objetivo sintetizar o trióxido de molibdênio pelo método Pechini modificado (MPM), propondo como inovação do método o uso do ácido nítrico (HNO_3) como aditivo para formação e estabilização da fase hexagonal (h-MoO_3), bem como uma nova rota metodológica para obtenção da fase ortorrômbica ($\alpha\text{-MoO}_3$). Numa segunda etapa deste trabalho, foi proposto o uso de materiais de fase ortorrômbica como catalisador heterogêneo em reações de transesterificação metílica e etílica do óleo de soja para a produção de biodiesel. Por fim, foi avaliado o efeito da presença de espécies com diferentes estados de oxidação (Mo^{4+} , Mo^{5+} , Mo^{6+}), vacâncias de oxigênio (V_o), e acidez superficial destes materiais frente à eficiência catalítica.

1.1. Fundamentação Teórica

1.1.1. A Estrutura cristalina do MoO_3

O trióxido de molibdênio (MoO_3) dentre os variados óxidos de metais de transição é considerado de grande importância na área científica. Isto se deve a seus atributos estruturais, aos múltiplos estados de valência, variando de +2 para +6, e sua alta estabilidade térmica e química (NOVOSELOVA, 2014). Comumente é encontrado nas duas formas como o óxido de molibdênio (VI) e molibdênio (V) (MANIVEL et al., 2015).

O trióxido vem sendo muito empregado como catalisador (MIZUSHIMA et al., 2011; FERNANDES et al., 2015; WANG et al., 2018), sensor (BAI et al., 2012, 2015; KWAK et al., 2018), bateria de lítio (ZHOU et al., 2010), lubrificante (WANG; ROSE; LIEBER, 1999), material fotocrômico (JITTIARPORN et al., 2014; SHEN et al., 2015) e eletrocrômico (MCEVOY et al., 2003), na eletroquímica (FILIPPO et al., 2017; THANGASAMY et al., 2017; RAMMAL et al., 2020), na degradação de corantes (MANIVEL et al., 2015; KARTHIGA et al., 2018; KAMALAM et al., 2018; SALARI et al., 2020), bem como na produção de biodiesel (SANKARANARAYANAN et al., 2011; BAIL et al., 2013; ALMEIDA et al., 2014; XIE & ZHAO, 2014). Outras aplicações reportadas na literatura podem ser encontradas na Tabela 1.

Tabela 1. Principais aplicações encontradas para o trióxido de molibdênio.

<i>Material</i>	<i>Forma</i>	<i>Método de Síntese</i>	<i>Aplicação</i>	<i>Referências</i>
MoO₃/γ-Al₂O₃	Pó	Impregnação via úmida	Transesterificação de óleo de girassol	(SANKARANARAYANAN et al., 2011)
MoO₃/sílica	Pó	Sol-gel	Esterificação de AGLs	(BAIL et al., 2013)
MoO₃/ SnO₂ e MoO₃/ TiO₂	Pó	Complexo metal-quitosana	Esterificação de AGLs	(ALMEIDA et al., 2014)
α-MoO₃	Pó	Precipitação	Degradação de corante e propriedade antimicrobiana	(KARTHIGA et al., 2018)
α-MoO₃	Pó	Solvotermal	Epoxidação catalítica	(FERNANDES et al., 2015)
α-MoO₃	Pó	Precipitação	Testes eletroquímicos	(SAKAUSHI; KASKEL, 2013)
α-MoO₃	Pó	Combustão	Testes eletroquímicos	(RAMMAL et al., 2020)
α-MoO₃	Pó	Evaporação térmica	Hidrogenação	(XIE et al., 2016)
α-MoO₃	Pó	Moagem e sonicação	Sensor de H ₂	(ALSAIF et al., 2014)
α-MoO₃	Pó	Hidrotermal	Sensor de CO	(BAI et al., 2015a)
α-MoO₃	Pó	Hidrotermal	Sensor de gás	(LI et al., 2015a)
α-MoO₃	Pó	Hidrotermal	Baterias de lítio	(AHMED et al., 2015)
α-MoO₃	Filmes	<i>Spray pyrolysis</i>	Sensor TMA	(PANDEESWARI; JEYAPRAKASH, 2014)
α-MoO₃ e β-MoO₃	Filmes	Eletrodeposição	Detecção de gás H ₂	(YAO et al., 2012)
α-MoO₃ e β-MoO₃	Pó	Evaporação	Oxidação do metanol	(MIZUSHIMA et al., 2011)
β-MoO₃	Pó	Evaporação	Oxidação do metanol	(MIZUSHIMA et al., 2007)
β-MoO₃	Pó	Troca catiônica	Testes eletroquímicos	(RAMIREZ; CRUZ, 2003)
β-MoO₃	Pó	Sublimação	Processos industriais	(WANG et al., 2016a)
h-MoO₃	Pó	Solvotermal	Testes eletroquímicos	(KUMAR; WANG; LEE, 2015)
h-MoO₃	Pó	Hidrotermal, Micro-ondas e Sonoquímico	Degradação do corante Orange II	(MANIVEL et al., 2015)
h-MoO₃	Pó	Precipitação	Testes fotocrômicos	(JITTIARPORN et al., 2014)
h-MoO₃ e α-MoO₃	Pó	Hidrotermal	Testes de impedância	(CHITHAMBARAJ et al., 2016)

O trióxido de molibdênio apresenta cinco classes de polimorfos, a fase ortorrômbica (α – MoO₃) (ATUCHIN et al., 2011; FILIPPO et al., 2017; GONG; ZENG; ZHANG, 2015; SONG et al., 2013a); monoclinica (β – MoO₃) (MIZUSHIMA et al., 2011; PHUC et al., 2012); monoclinica de alta pressão (MoO₃-II) (MCCARRON; CALABRESE, 1991; KUMAR et al., 2014); nova monoclinica de alta pressão (MoO₃-III) (LIU et al., 2009) e a hexagonal (h – MoO₃) (ALIZADEH; HASSANZADEH-TABRIZI, 2015; JITTIARPORN et al., 2014; SONG et al., 2013a).

De acordo com KUMAR & LEE (2015), os polimorfos de MoO₃ também existem sob a forma de hidratos cristalinos. O trióxido di-hidratado (MoO₃·2H₂O) é

monoclínico ($P2_1/n$); o monohidratado ($\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) pode ser um sistema triclínico ($P-1$) e monoclínico ($P2_1/c$). Além disso, MoO_3 semi-hidratado ($\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) existe como monoclínico ($P2_1/m$) bem como ortorrômbico ($C^*/*$). No entanto, é importante ressaltar que todas as formas hidratadas do MoO_3 se transformam na fase estável de $\alpha\text{-MoO}_3$ à medida em que o material é calcinado ($350\text{-}400^\circ\text{C}$).

Os hidratos cristalinos contêm octaedros $\text{MoO}_5(\text{H}_2\text{O})$ e adição de água intercalada. Na desidratação, a água intercalada é perdida primeiro, então as folhas vizinhas se condensam formando as folhas duplas e, conseqüentemente, o $\alpha\text{-MoO}_3$ é cristalizado (CHERNOVA et al., 2009) (Figura 1).

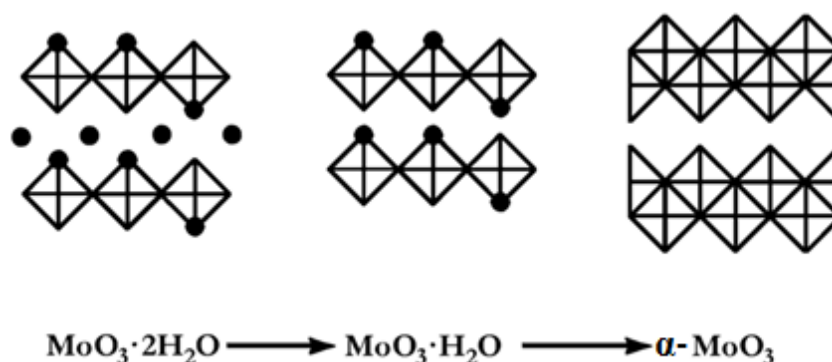


Figura 1. Desidratação do trióxido de molibdênio. Os círculos sólidos representam água (Adaptado de WHITTINGHAM, 1976).

A estrutura cristalina deste óxido anidro é constituída por bicamadas de octaedros MoO_6 . Estes compõem a unidade básica para a formação do MoO_3 , em que sua disposição é diferenciada dependendo da fase requerida. A organização estrutural destes octaedros também poderá sofrer a influência de fatores como temperatura, pressão e dopagem, empregados em sua obtenção (WANG et al., 2016a).

1.1.1.1. Fase ortorrômbica do MoO_3

A fase ortorrômbica ($\alpha\text{-MoO}_3$), também conhecida como molibdita (SANTOS; DE SOUZA E SILVA; MAZALI, 2010b), é classificada como um semicondutor do tipo-n (BAI et al., 2012), exibindo um band gap em torno de $2.3\text{ - }3.5\text{ eV}$ (LI et al., 2016). Apresenta o grupo espacial $Pbnm$, sendo $a \neq b \neq c$, onde

$a = 3.962$, $b = 13.858$ Å, $c = 3.697$ Å, de acordo com a carta cristalográfica ICDD 00-005-0508 (SHIMIZU et al., 2015).

Esta estrutura apresenta bicamadas de octaedros distorcidos MoO_6 , onde os íons Mo^{6+} ocupam o centro do octaedro, e os íons O^{2-} situam-se nos vértices (LIU et al., 2009). Essa distorção resulta na diminuição das forças de repulsão cátion-cátion, e em uma forte tendência para formação das camadas. As unidades octaédricas não estão conectadas umas às outras ao longo da direção cristalográfica b . Dentro das camadas, ou seja, no plano ac , os MoO_6 estão conectados pelos vértices e arestas, formando fileiras em “zigue zague” (Figura 2a). Em outras palavras, os octaedros estão orientados perpendicularmente ao eixo b , como observado na Figura 2a (SCANLON et al., 2010), definindo seu crescimento anisotrópico (KUMAR et al., 2014; FERNANDES et al., 2015; SONG et al., 2013a). Foi possível a observação dos efeitos ocasionados por esta anisotropia através das informações dos dados espectroscópicos e parâmetros estruturais deste molibdato (ATUCHIN et al., 2011).

SCANLON et al. (2010) realizaram um estudo teórico e experimental da estrutura do MoO_3 . A partir desta pesquisa, foi constatado que cada bicamada consiste em duas subcamadas de MoO_6 distorcidas gerando três sítios de oxigênio não equivalentes. Estes sítios apresentam um oxigênio terminal O (1), oxigênio com duas coordenadas O (2), e o oxigênio com três coordenadas O (3). Cada oxigênio terminal está ligado a apenas um átomo de Mo exibindo um comprimento de ligação de 1,67 Å. O oxigênio (2) é situado assimetricamente entre dois centros de Mo com comprimentos de ligação de 1,73 e 2,25 Å. Por fim, o oxigênio (3) é colocado simetricamente entre dois centros de Mo com comprimentos de ligação de 1,94 Å e 2,33 Å. Todas estas considerações podem ser observadas na Figura 2b.

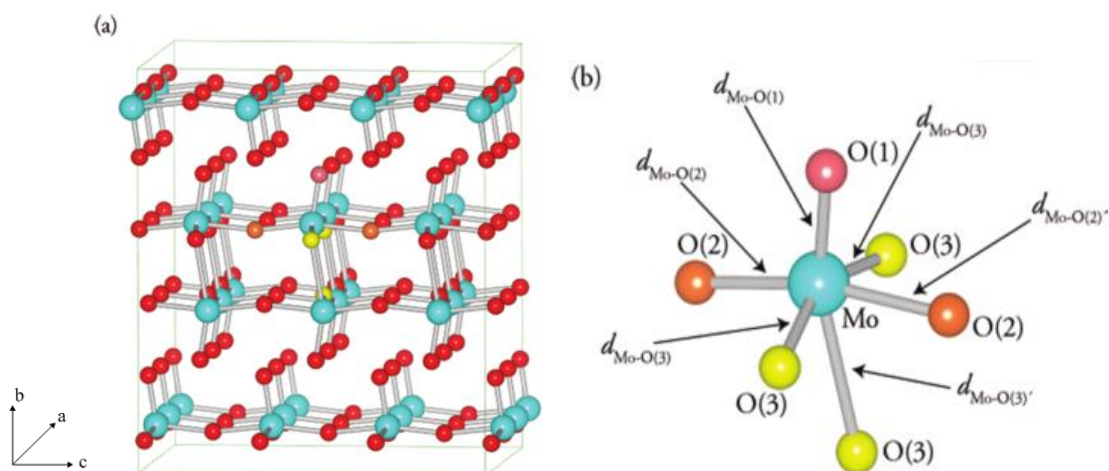


Figura 2. (a) Estrutura cristalina da ortorrômbica α – MoO_3 mostrando as camadas na direção $(0\ 1\ 0)$ (b) Octaedros distorcidos destacando a ordenação das ligações (SCANLON et al., 2010).

Cada bicamada de octaedros interage com uma bicamada adjacente na direção $(0\ 1\ 0)$, por uma interação fraca de Van der Waals (CHEN et al., 2010; FERNANDES et al., 2015), enquanto que as interações ocorridas dentro das duplas camadas são mantidas por ligação de caráter iônico-covalente ao longo das direções $(1\ 0\ 0)$ e $(0\ 0\ 1)$ (AHMED et al., 2015; ALSAIF et al., 2014).

A fase ortorrômbica é considerada termodinamicamente estável, por este motivo é utilizada na síntese de filmes finos, bem como em materiais quimicamente modificados (PANDEESWARI; JEYAPRAKASH, 2014). Esta fase pode ser obtida através do aquecimento da monoclinica (β – MoO_3) acima de 400°C (MIZUSHIMA et al., 2011; PHUC et al., 2012; YAO et al., 2012).

De modo particular, a fase ortorrômbica tem atraído interesse de pesquisadores devido a sua natureza monocristalina, sua estrutura em camadas e seu crescimento anisotrópico (CHEN et al., 2010).

1.1.1.2. Fase monoclinica do MoO_3

O primeiro relato da obtenção da fase monoclinica do MoO_3 foi no ano de 1986 (MCCARRON, 1986). A mais nova estrutura cristalina deste óxido foi alcançada através do tratamento térmico de pós por pulverização de uma solução aquosa de ácido molíbdico ($\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), constatando que a estrutura da nova fase metaestável era análoga à do trióxido de tungstênio (WO_3) (MCCARRON, 1986).

Anos depois, foi verificada a semelhança desta estrutura com a do trióxido de rênio (ReO_3) (LIU et al., 2009). Vale ressaltar que, devido a sua semelhança estrutural com WO_3 , o MoO_3 também apresenta possibilidade de intercalação, o que é atribuído principalmente a sua estrutura tridimensional (3D) (MCCARRON, 1986).

A fase monoclínica do trióxido de molibdênio ($\beta - \text{MoO}_3$), possui grupo espacial $P21/c$, sendo $a \neq b \neq c$, onde $a = 7.118 \text{ \AA}$, $b = 5.366 \text{ \AA}$, $c = 5.568 \text{ \AA}$, com $\beta = 91.990^\circ$, segundo a carta cristalográfica ICDD 00-047-1081 (SHIMIZU et al., 2015).

Nesta fase, os octaedros levemente distorcidos MoO_6 também são a unidade estrutural básica para sua formação (SANTOS; DE SOUZA E SILVA; MAZALI, 2010b). Estão conectados através dos vértices, onde todos os átomos de oxigênio estão coordenados duplamente entre os metais adjacentes. Sua disposição forma um cubo distorcido (SHIMIZU et al., 2015; SONG et al., 2013a).

Os octaedros que formam a estrutura desta fase não formam linhas em “zigue zague” ao longo do eixo c , ou direção $(0\ 0\ 1)$, assim como não formam as camadas duplas como no caso da fase ortorrômbica (YAO et al., 2012). Nesta estrutura não são observadas forças de Van der Waals, porque os MoO_6 adjacentes compartilham vértices em três dimensões (ALSAIF et al., 2014).

É reportado na literatura que a fase $\beta - \text{MoO}_3$ apresenta um desempenho catalítico superior ao da $\alpha - \text{MoO}_3$, principalmente na oxidação do metanol a formaldeído a temperaturas abaixo de 325°C . No entanto, alguns autores relatam que isto esteja correlacionado ao tamanho do grão e não necessariamente com a fase cristalina (YAO et al., 2012).

De acordo com PHAM et al. (2015), o material de fase $\beta - \text{MoO}_3$ mostrou alta atividade e seletividade catalítica na formação de formaldeído a partir da oxidação do metanol, em comparação ao $\alpha - \text{MoO}_3$. O catalisador manteve sua seletividade para o formaldeído, embora sua atividade catalítica possa ser reduzida sob temperaturas mais elevadas, por causa de sua natureza metaestável.

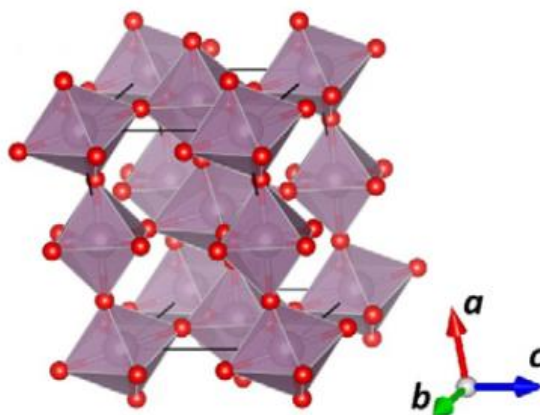


Figura 3. Estrutura cristalina da monoclinica β – MoO_3 (SHIMIZU et al., 2015).

▪ ***Fase monoclinica de alta pressão***

Em virtude da anisotropia encontrada na estrutura do MoO_3 e da coordenação irregular do molibdênio, ÅSBRINK; KIHNBORG; MALINOWSKI (1988) decidiram verificar o comportamento da α – MoO_3 em função da pressão, porém, à temperatura ambiente, analisando assim os parâmetros da rede desta estrutura. Apesar de os autores não terem observado novas fases do trióxido de molibdênio, tal estudo resultou em uma melhor compreensão do padrão de ligação e também forneceu dados para cálculos de minimização de energia em outros compostos $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{-O}$.

Há relatos da descoberta da fase monoclinica de alta pressão ($\text{MoO}_3\text{-II}$) em 1991, através da combinação de altas temperaturas e pressão (MCCARRON; CALABRESE, 1991). Segundo estes autores, apenas o fornecimento de altas pressões é insuficiente para provocar a transição da fase de modo que a síntese de $\text{MoO}_3\text{-II}$ na forma de pós ocorre a partir da α – MoO_3 usando uma pressão de 60 kbar e tratamento térmico de 700°C. Também foram preparados cristais do $\text{MoO}_3\text{-II}$ usando uma pressão de 65 kbar a 1000°C durante 15 h (MCCARRON; CALABRESE, 1991).

A estrutura desta fase apresenta parâmetros de rede $a = 3.954 \text{ \AA}$, $b = 3.687 \text{ \AA}$ e $c = 7.095 \text{ \AA}$, sendo $a \neq b \neq c$, com $\rho = 103.75^\circ$ de grupo espacial $P21/m$ (MCCARRON; CALABRESE, 1991) segundo a carta ICDD 47-1320 (KUMAR et al., 2014). Enfim, foi observado que na transição da fase ortorrômbica para a monoclinica de alta pressão, as camadas individuais permanecem praticamente

idênticas, entretanto, ocorre uma alteração na sequência dos arranjos *aba* (α - MoO_3) para *aaa* (MoO_3 -II) (BAKER; FEIST; MCCARRON, 1995; MCCARRON; CALABRESE, 1991).

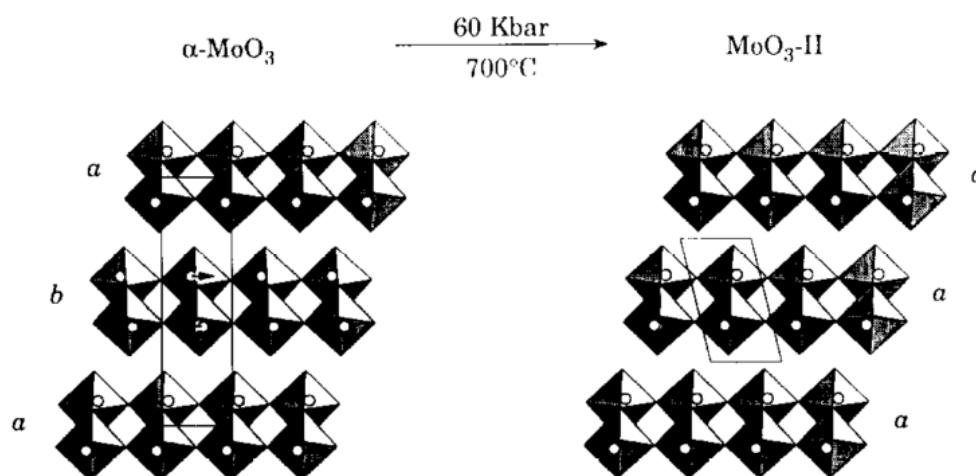


Figura 4. Conversão da ortorrômbica para monoclinica de alta pressão. Deslocamento ao longo da direção a-axial dos átomos de molibdênio da camada b em α - MoO_3 origina a forma MoO_3 -II (BAKER; FEIST; MCCARRON, 1995).

É reportado na literatura outra forma de obtenção da fase monoclinica MoO_3 -II. KUMAR et al. (2014) obtiveram o MoO_3 -II a partir do processo de exfoliação da rede do h - MoO_3 . Esta fase h - MoO_3 foi preparada pelo método solvotermal, utilizando uma fonte de íons amônio (NH_4^+), a tioureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) (KUMAR; WANG; LEE, 2013). Foi observado, a partir deste estudo, que a remoção da água e da amônia é o principal requisito para a ocorrência da transição da fase hexagonal à monoclinica de alta pressão, tendo em vista que provoca o deslocamento dos átomos de molibdênio dentro de cada octaedro, de modo que a condensação das cadeias de octaedros forma uma estrutura em camadas apresentando o arranjo *aaa*.

▪ Nova fase monoclinica de alta pressão

A nova fase monoclinica denominada MoO_3 -III foi verificada por LIU et al. (2009). Estes pesquisadores realizaram um estudo sobre a transição de fase do MoO_3 utilizando pressão à temperatura ambiente. A transição de fase foi verificada por difração de raios-X *in situ* e medidas de espectroscopia Raman com pressões de 43 e 30 GPa, respectivamente.

Os resultados indicaram que a $\alpha - MoO_3$ sofre duas transições sob altas pressões. Na faixa de pressão ambiente até 43 GPa, acontecem as transições de fase do sistema ortorrômbico $\alpha - MoO_3$ ($Pbnm$) para a monoclinica $MoO_3 - II$ ($P21/m$); e em seguida para a nova fase monoclinica $MoO_3 - III$ ($P21/c$) em cerca de 12 a 25 GPa à temperatura ambiente. Os parâmetros de rede encontrados foram $a = 5.749 \text{ \AA}$, $b = 4.804 \text{ \AA}$, $c = 6.095 \text{ \AA}$, com $\beta = 116.73^\circ$.

Na faixa de pressão 11-22 GPa foi observado que o ângulo monoclinico e o parâmetro de rede b aumentam gradualmente. De um modo geral, verificou-se que as alterações nos parâmetros a , b , c e no ângulo monoclinico para a fase MoO_3 -III, foram de 1,8%, 2%, 1,3% e 0,6%, respectivamente (LIU et al., 2009).

Portanto, os resultados deste trabalho mostram que a transição da fase $\alpha - MoO_3$ para a $MoO_3 - II$ e $MoO_3 - III$ entram em discordância com estudos anteriores (MCCARRON; CALABRESE, 1991), concluindo que a transição pode acontecer apenas com aplicação de altas pressões.

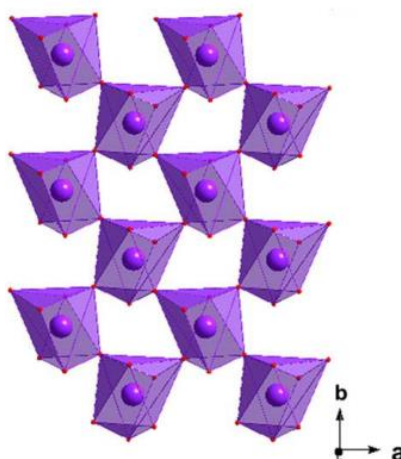


Figura 5. Estrutura da nova fase monoclinica de alta pressão MoO_3 (LIU et al., 2009).

1.1.1.3. Fase hexagonal do MoO_3

A história do trióxido de molibdênio hexagonal iniciou-se em 1906, quando Arthur Rosenheim descreveu a preparação de um "ácido molibdico hidratado". A substância foi precipitada usando uma solução aquosa de paramolibdato de amônio $(NH_4)_6[Mo_7O_{24}] \cdot 4H_2O$, conhecido como (APM), e ácido nítrico (HNO_3) (ROSENHEIM, 1906; LUNK et al., 2010).

Em 1969, Peters et al. utilizou o procedimento de Rosenheim e analisou os precipitados isolados por análise térmica, análise química, e por difração de raios-X. Foi constatado que dependendo da concentração dos produtos APM e HNO_3 , a composição de amônio e água, a composição $\text{MoO}_3 \cdot m\text{NH}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, variava. Porém, os autores observaram que os difratogramas de raios X eram semelhantes e descreveram a rede cristalina como sendo cúbica de corpo centrado (PETERS; TILL; RADEKE, 1969).

O número de publicações sobre o "*trióxido de molibdênio hexagonal*" (HEMO) aumentou a partir do ano de 1969. Entretanto, a maioria dos autores ignoraram a literatura já existente e publicaram a síntese de "novas fases", apresentando variações na composição de MoO_3 a $\text{MoO}_3 \cdot 0,33\text{NH}_3$ a $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0,09 \leq n \leq 0,69$) para $\text{MoO}_3 \cdot m\text{NH}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0,09 \leq m \leq 0,20$; $0,18 \leq n \leq 0,60$) (WEINHOLD et al. 2003; SOTANI, 1975; GARIN & BLANC, 1985; BENCHRIFA, 2007). Contudo, as fases novamente mostraram-se praticamente idênticas. Apenas em 1970, KISS et al. identificou corretamente a fase como sendo hexagonal.

Para KUMAR et al. (2013), a verdadeira fase hexagonal apresenta unidades de $n\text{-NH}_4$ e de $m\text{-H}_2\text{O}$, na rede cristalina sendo ($n < 0,20$; $m < 0,60$), em que os íons de amônio permanecem dentro do "túnel" enquanto os íons hidratados são encontrados entre as camadas de octaedros. Assim, a fórmula real da estrutura hexagonal deve ser $\text{MoO}_3 \cdot n\text{NH}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ao invés de MoO_3 .

A fase hexagonal ($h - \text{MoO}_3$) exhibe excelentes propriedades eletroquímica, eletrônicas e catalíticas (LUNK et al., 2010). Pertence ao grupo espacial $P6_3/m$, e apresenta os parâmetros de rede $a = b = 10.5310 \text{ \AA}$, $c = 3.728 \text{ \AA}$ onde $a = b \neq c$ de acordo com a carta cristalográfica ICDD 29-0569 (SANTOS-BELTRÁN et al., 2015).

Esta fase metaestável é constituída de cadeias de octaedros (MoO_6) que formam um "ziguezague" (JITTIARPORN et al., 2014; SONG et al., 2013a). Isto possibilita que a estrutura cristalina possua grandes "túneis" que servem de sítios de intercalação de íons (LEI et al., 2009; KUMAR; WANG; LEE, 2015).

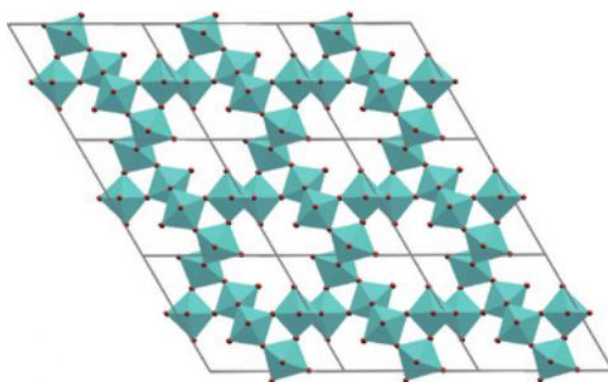


Figura 6. Estrutura cristalina da h-MoO₃ (CHERNOVA et al., 2009).

Segundo JITTIARPORN et al. (2014), as estruturas metaestáveis proporcionam melhores e novas propriedades em relação às estruturas termodinamicamente estáveis. É reportado na literatura que alguns processos são facilitados pela utilização da $h - MoO_3$ por causa de sua estrutura cristalina. No processo fotocatalítico, por exemplo, os grandes “túneis” contribuem para uma separação acelerada dos pares elétrons-buraco, acarretando uma maior atividade catalítica (LIU et al., 2009). Esses espaços também facilitam o processo que ocorre em baterias de lítio, já que a estrutura permite a entrada e saída de íons (CHERNOVA et al., 2009; YANG et al., 2015).

1.1.2. Métodos de síntese

O MoO₃ vem sendo preparado por diferentes rotas de síntese, na forma de pós (FERREIRA PINTO et al., 2019; PHUC et al., 2012; WANG et al., 2016a; KUMAR et al., 2014), e filmes finos (SONG et al., 2013a; PANDEESWARI; JEYAPRAKASH, 2014; SHIMIZU et al., 2015).

Para obter filmes finos de trióxido de molibdênio, utiliza-se o método de deposição química (SONG et al., 2013a), deposição eletroquímica (MCEVOY et al., 2003), *spray pyrolysis* (PANDEESWARI; JEYAPRAKASH, 2014; TAMBOLI et al., 2017), sol-gel (GALATSIS et al., 2001), troca iônica (SONG et al., 2013a), *sputtering* (SHIMIZU et al., 2015), evaporação instantânea (JULIEN et al., 1995).

Na forma de pós, os métodos comumente utilizados são o hidrotermal (FERREIRA PINTO et al., 2019; GONG; ZENG; ZHANG, 2015; BAI et al., 2015b; LI et al., 2015b; LI et al., 2017b), solvotermal (KUMAR; WANG; LEE, 2013; KUMAR;

WANG; LEE, 2015; SUI et al., 2015), combustão (VIDYA; SOLOMON; THOMAS, 2015), sais fundidos (ALIZADEH; HASSANZADEH-TABRIZI, 2015), rota ultrassônica (BAI et al., 2012), precipitação (JITTIARPORN et al., 2014). Especialmente na síntese do α -MoO₃, é empregado o método hidrotermal. É considerado um método simples, de baixo custo e utiliza baixas temperaturas de síntese. Através deste processo é obtido várias nanoestruturas com estequiometria, tamanho e forma controlada (FERNANDES et al., 2015). O método solvothermal também é muito utilizado no preparo do MoO₃ (KUMAR; WANG; LEE, 2013; KUMAR; WANG; LEE, 2015).

Vale ressaltar que não foram encontrados trabalhos que reportem o uso do método Pechini modificado para a síntese da fase h-MoO₃. Por outro lado, a síntese do α -MoO₃ foi relatada por EL-MAGHRABI et al. (2017) e por PEREIRA et al. (2008).

A Tabela 2 sumariza diversos trabalhos envolvendo a síntese do MoO₃.

Tabela 2. Fatores empregados nas rotas de síntese para obtenção de pós de MoO₃.

<i>Fase obtida</i>	<i>Síntese</i>	<i>Morfologia</i>	<i>Precursor</i>	<i>Aditivo/pH</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Tempo</i>	<i>Pressão</i>	<i>Referências</i>
α-MoO₃	Hidrotermal Pirólise	Nano-flocos	Dietilditiocarbamato de molibdênio	H ₂ O	350°C	5 h	-	(WANG; LI; ZHAO, 2014)
α-MoO₃	Solvotermal	“Flor”	Acetilacetato de molibdênio	Álcool n-butílico HNO ₃	180°C	24 h	-	(SUI et al., 2015)
α-MoO₃	Hidrotermal	Nano-varas	Molibdato de amônio	HCl	90 a 180°C	12 h	-	(AHMED et al. 2015)
α-MoO₃	Hidrotermal	Nano-fitas	Solução de ácido peroxidomolibdico	H ₂ O ₂ CTAB	160°C	20 h		(LI et al. 2015)
α-MoO₃	Hidrotermal	Nano-fitas	Heptamolibdato de amônio tetrahidratado	CTAB HNO ₃	120-180°C	20 h		(GONG; ZENG; ZHANG, 2015)
α-MoO₃	Hidrotermal	Nano-fitas	Solução de ácido peroxidomolibdico	H ₂ O ₂	180°C	24 h	-	(ZHOU et al., 2010)
α-MoO₃	Hidrotermal	Nano-varas	Molibdato de amônio	HNO ₃	85°C	1 h	-	(BAI et al., 2015a)
α-MoO₃	Sais fundidos	Fitas e Fibras	Heptamolibdato de amônio tetrahidratado	-	300, 550 e 750°C	2 h	-	(ALIZADEH; HASSANZADEH-TABRIZI, 2015)
α-MoO₃	Combustão	Nano-fios	Molibdato de amônio	H ₂ O Ácido cítrico HNO ₃ (pH=7)	250°C		-	(VIDYA; SOLOMON; THOMAS, 2015)
α-MoO₃ e β-MoO₃	Hidrotermal	Micro-fitas e Hexagonal	Heptamolibdato de amônio tetrahidratado	HNO ₃ (pH=5)	200°C	36 h	-	(SANTOS-BELTRÁN et al., 2015)
α-MoO₃ e h-MoO₃	Hidrotermal	Nano-fitas e Nano- varas	Heptamolibdato de amônio tetrahidratado	H ₂ O ₂ NaNO ₃	170 e 200°C	12 h	-	(LI et al., 2017b)

β -MoO ₃	Hidrotermal	Micro-blocos	Solução aquosa de ácido molibdico	HCl HNO ₃	350°C	2 h	-	(PHAM et al., 2015)
β -MoO ₃	Pulverização	-	Solução aquosa de ácido molibdico	Solução de molibdato de sódio	300°C	1h	-	(MCCARRON, 1986)
β -MoO ₃	Evaporação	-	Solução aquosa de ácido molibdico	HNO ₃	50°C	1 h	300-400 Pa	(MIZUSHIMA et al., 2007)
β -MoO ₃	Evaporação	-	α -MoO ₃	HNO ₃	300°C	1 h	-	(MIZUSHIMA et al., 2011)
MoO ₃ -II	Alta pressão (<i>In situ</i>) *	-	α -MoO ₃	-	700°C	-	60 Kbar	(MCCARRON; CALABRESE, 1991)
MoO ₃ -II	Desidratação topotática	-	MoO ₃ .H ₂ O MoO ₃ . $\frac{1}{2}$ H ₂ O	-	~225°C ~300°C		-	(BAKER; FEIST; MCCARRON, 1995)
MoO ₃ -III	Alta pressão (<i>In situ</i>) **	-	α -MoO ₃	-	-	-	120 - 250 GPa	(LIU et al., 2009)
h-MoO ₃	Solvotermal	Nano-varas	Solução ácida poli peroxidomolibdica	H ₂ O ₂ HNO ₃ , Tiourea, KOH (pH=1-1.54)	100°C	18 h	-	(KUMAR; WANG; LEE, 2013)
h-MoO ₃	Solvotermal	Nano-haste piramidal; Nano-hastes prismático; Nano-placas	Solução do peroxidomolibdico	H ₂ O ₂ Hexametileno tetramina (HTMA) (pH~1-1.5)	100°C	18 h	-	(KUMAR; WANG; LEE, 2015)
h-MoO ₃	Hidrotermal	Nano-fitas	Solução aquosa de peroxidomolibdato	H ₂ O ₂ NaNO ₃	150°C	12 h	-	(LEI et al., 2009)
h-MoO ₃	Precipitação	Nano-hastes; Nano-hastes (forma de “flor”)	Heptamolibdato de amônio tetrahidratado	H ₂ O HNO ₃	55-85°C	1 h	-	(JITTIARPORN et al., 2014)

Análise das transições de fase por *DRX; **DRX e Raman.

1.1.2.1. Método Pechini modificado

O método Pechini foi desenvolvido para preparação de pós de óxidos multicomponentes, mais especificamente, materiais dielétricos com estequiometria controlada. Esta metodologia foi desenvolvida por M. Pechini, para a preparação de titanatos, zirconatos e niobatos, sendo popularizado por H. Anderson, que originalmente aplicou o método para obter pós de perovskita (PECHINI; ADAMS, 1967). Esta síntese já foi aplicada em mais de 100 misturas de óxidos diferentes.

Basicamente, o método Pechini consiste na formação de um quelato entre os cátions metálicos e um ácido hidroxicarboxílico. Em seguida, ocorre uma reação de polimerização entre o quelato e o álcool polihidroxílico, levando à formação de um poliéster, que contém, na sua estrutura, complexos de íons metálicos homogeneamente distribuídos. Por fim, a resina obtida é submetida à calcinação em duas etapas: a primeira se refere à formação da resina expandida a partir da eliminação da matéria orgânica (CO_3) e H_2O e, e uma calcinação secundária que permite a cristalização da fase desejada (Figura 7).

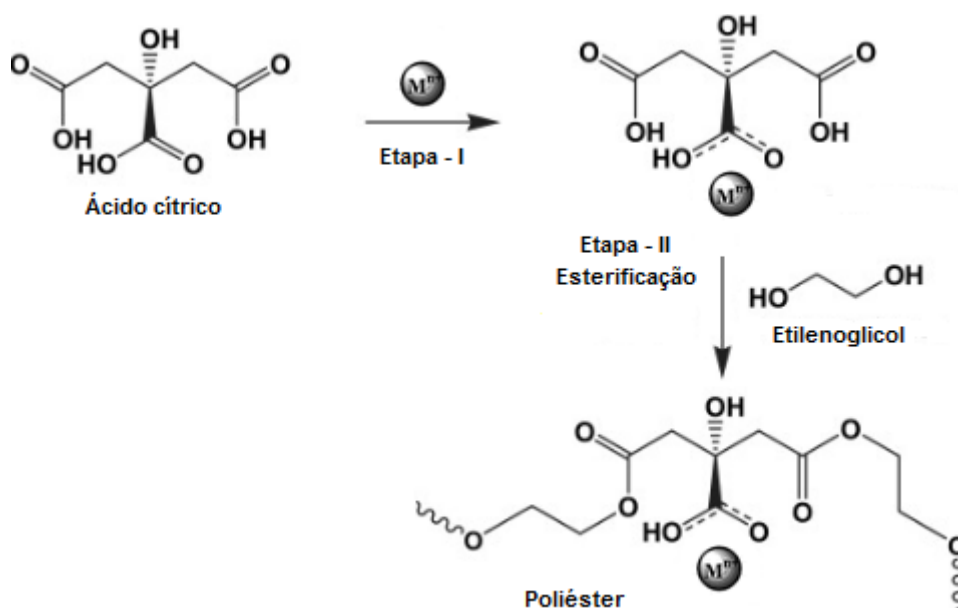


Figura 7. Representação esquemática das reações ocorridas no método Pechini (Adaptada de DIMESSO, 2016).

A princípio, o método Pechini utilizava 1 mol do precursor de metal alcalino terroso (óxidos hidratados, hidróxidos, carbonatos e alcóxidos) para 2-8 mols do ácido cítrico, com o etilenoglicol em excesso (PECHINI; ADAMS, 1967). Com o tempo, o método foi sendo utilizado na obtenção de novos materiais, sendo necessário o uso de outros precursores, anteriormente desconsiderados pela patente original, a exemplo dos nitratos e acetatos. Além disso, outras etapas de síntese vêm sendo adicionadas por diferentes autores como o ajuste de pH, moagem do precursor polimérico e calcinação em atmosfera oxidante (LUCENA et al, 2013; NERIS et al., 2018; COSTA et al., 2019; TEXEIRA et al., 2019). O atual estudo propõe mais uma inovação para o método Pechini, que foi o uso do ácido nítrico (HNO_3) como aditivo para formação e estabilização da fase hexagonal (h-MoO_3).

O ácido cítrico é o agente quelante mais utilizado, contudo, podem ser utilizados os ácidos: láctico e o tartárico. O principal motivo do emprego destes ácidos carboxílicos está no fato de sua estrutura apresentar um grupo funcional carboxila (COOH), que favorece a formação de ácidos polibásicos quelantes com diferentes cátions. Por sua vez, o etilenoglicol, sendo um álcool polihidróxido, ou seja, que apresenta mais de uma hidroxila em sua estrutura, atua como agente polimerizante desta reação. Além do etilenoglicol pode-se usar como agente polimerizante a glicerina.

Homogeneidade química, controle estequiométrico, temperaturas relativamente baixas de síntese, baixo custo no uso de reagentes, flexibilidade na obtenção de diversos óxidos e reprodutibilidade são as principais vantagens desta metodologia (ALVES et al., 2013).

As principais desvantagens observadas são a grande quantidade de matéria orgânica, que traz como consequência a formação de carbonatos e, em alguns casos fases secundárias como óxidos simples, bem como a formação de agregados de partículas do material (OLIVEIRA, 2013).

Nosso grupo de pesquisa tem atuado extensivamente na preparação de catalisadores como os óxidos metálicos (PEREIRA, 2016; FARIAS, 2016), estannatos (TEXEIRA, 2015; MEDEIROS, 2016; MOURA, 2017), ferritas (NERIS, 2014), niobatos (SOUZA, 2018), titanatos (COSTA, 2015; LIMA, 2016) empregando esta metodologia versátil.

1.1.3. Biodiesel

O biodiesel é um biocombustível formado por alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa (RANP Nº 30/ 2016; ASADI et al., 2016), obtidos por esterificação de ácidos graxos livres (AGLs) ou por transesterificação de triacilglicerídeos (óleos e gorduras) na presença de catalisadores homogêneos, heterogêneos (ácidos ou básicos) (FARIAS et al., 2015; LIMA et al., 2016a), ou biológicos, no caso das enzimas (LAM et al., 2010).

Industrialmente, o biodiesel é obtido a partir da reação de transesterificação de triacilglicerídeos (TAGs) via catálise básica homogênea (BORGES et al., 2014) com álcoois de cadeia curta e com baixa massa molecular como o álcool metílico ou etílico (PEREIRA, 2016).

Comumente as plantas oleaginosas mais usadas na produção de biodiesel são a soja e a palma (LEHMAN, 2018), contudo também são utilizadas várias outras oleaginosas, além de algas, gorduras animais e óleos que já tenham sido utilizadas em frituras, como resíduos de óleo de restaurantes.

Algumas vantagens podem ser verificadas pelo uso do biodiesel, dentre elas podem ser citadas a redução das emissões de material particulado (SHANDILYA & KUMAR, 2012), monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos em uma quantidade significativa (45-70%) (TRAVIS, 2012; KUMAR et al., 2014b). É renovável, biodegradável, não-tóxico, livre de enxofre e aromáticos (LIMA et al., 2016a). Como principal desvantagem, destaca-se o aumento das emissões de óxido de nitrogênio NO_x (TRAVIS, 2012; KUMAR et al., 2014b). Isto acontece devido à maior temperatura no interior da câmara de combustão, se comparado ao diesel tradicional (LIMA et al., 2016a).

Este biocombustível é considerado um substituto atraente para o diesel, já que este último é produzido a partir do petróleo, apresentando maiores custos para as refinarias. Além disso, a mistura dos dois combustíveis pode ser realizada em diferentes proporções, pois apresentam propriedades similares. Logo, a tendência para que ocorra uma substituição parcial tem sido uma possível realidade (ASADI et al., 2016). Desde março de 2017, o Brasil alterou a proporção

de biodiesel adicionada ao óleo diesel, passou de 7% para 11%, em volume, conforme Lei nº 13.263/2016. A partir de março de 2020, a mistura passou a ser 12%, em volume (ANP, 2020).

1.1.3.1. Catálise na produção de biodiesel

A catálise tem sido uma vertente importante quando se trata da produção de biodiesel, pois reações de transesterificação e esterificação são metodologias que necessitam da presença de um catalisador, com a finalidade de obter maiores taxas de conversão.

A catálise homogênea, vem sendo utilizado na obtenção do biodiesel. Apesar de apresentar maiores velocidades de reação; requerer menores massas de catalisador; baixas temperaturas; e alto rendimento, a catálise homogênea exhibe desvantagem quando se trata da separação e reutilização do catalisador. São necessárias várias etapas de lavagem para a separação do catalisador e do produto, resultando em maior consumo de água e geração de resíduos. E, em se tratando de da produção de biodiesel, ainda pode ser citada a corrosão dos reatores (LIMA, 2016; SIRISOMBOONCHAI, 2015; GALADIMA, 2008).

Na catálise heterogênea, a superfície deste sólido é a área onde ocorre a reação, exatamente em locais específicos chamados sítios ativos. Os reagentes se difundem sobre a superfície do catalisador que tem a função de adsorvê-los para que ocorra a reação. No entanto, é necessário que ocorra rapidamente a dessorção os produtos formados, caso contrário, os produtos podem permanecer na superfície do catalisador e atuar como “venenos” para o processo catalítico (TAYLOR, 2018).

Deste modo, pesquisadores têm explorado a síntese de catalisadores com área superficial considerável, tendo como finalidade a disposição de maior área com possíveis sítios ativos. Entretanto, vale salientar que a eficiência dos catalisadores é inerente à sua acidez ou basicidade superficial (DI SERIO et al., 2008).

1.1.3.2. Reação de Transesterificação de óleos vegetais

A reação de transesterificação de óleos vegetais é considerada o melhor método de produção de biodiesel. De acordo com TALEBIAN-KIAKALAIEH et al. (2013), diferentes álcoois podem ser usados nesta reação, incluindo, metanol, etanol, propanol e butanol. Neste tipo de reação, um triacilglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalisador, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos (biodiesel) e glicerol (FARIAS, 2016; PEREIRA, 2016).

Conforme observado na Figura 8, a reação de transesterificação é baseada em 3 mols do agente transesterificante (álcool) reagindo com 1 mol de triacilglicerídeo para produzir 3 mols de ésteres alquílicos e 1 mol de glicerol (TALEBIAN-KIAKALAIEH et al., 2013). Entretanto, devido ao potencial reversível da reação, o álcool é adicionado em excesso, colaborando no deslocamento do equilíbrio químico para a formação de produtos, consequentemente aumentando o rendimento do éster (GERIS et al., 2007; FARIAS, 2016; LIMA, 2016a).

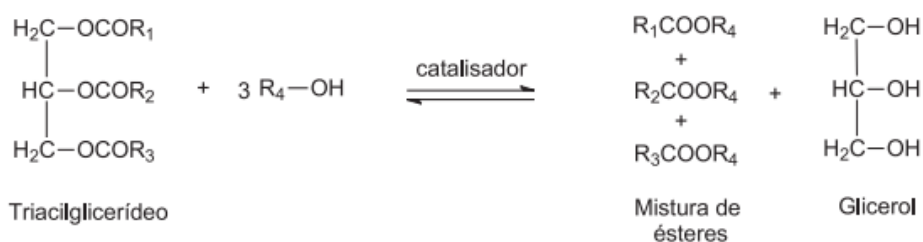


Figura 8. Esquema geral da reação de transesterificação de triacilglicerídeo (GERIS et al., 2007).

Além da razão molar (óleo: álcool), a presença de ácidos graxos livres, a umidade, o tipo do álcool, tipo e quantidade do catalisador, intensidade de mistura, temperatura e tempo do meio reacional, também são parâmetros que influenciam significativamente nas taxas de conversão e rendimento final da reação (TALEBIAN-KIAKALAIEH et al., 2013; BORGES et al., 2014). Por exemplo, a presença de um catalisador ácido ou básico acelera a conversão decorrente do processo catalítico, e, consequentemente, também contribui para o aumento no rendimento reacional (GERIS et al., 2007).

A transesterificação ocorre em três reações reversíveis e consecutivas (GERIS et al., 2007), nas quais os diacilglicerídeos e os monoacilglicerídeos são considerados intermediários (Figura 9).

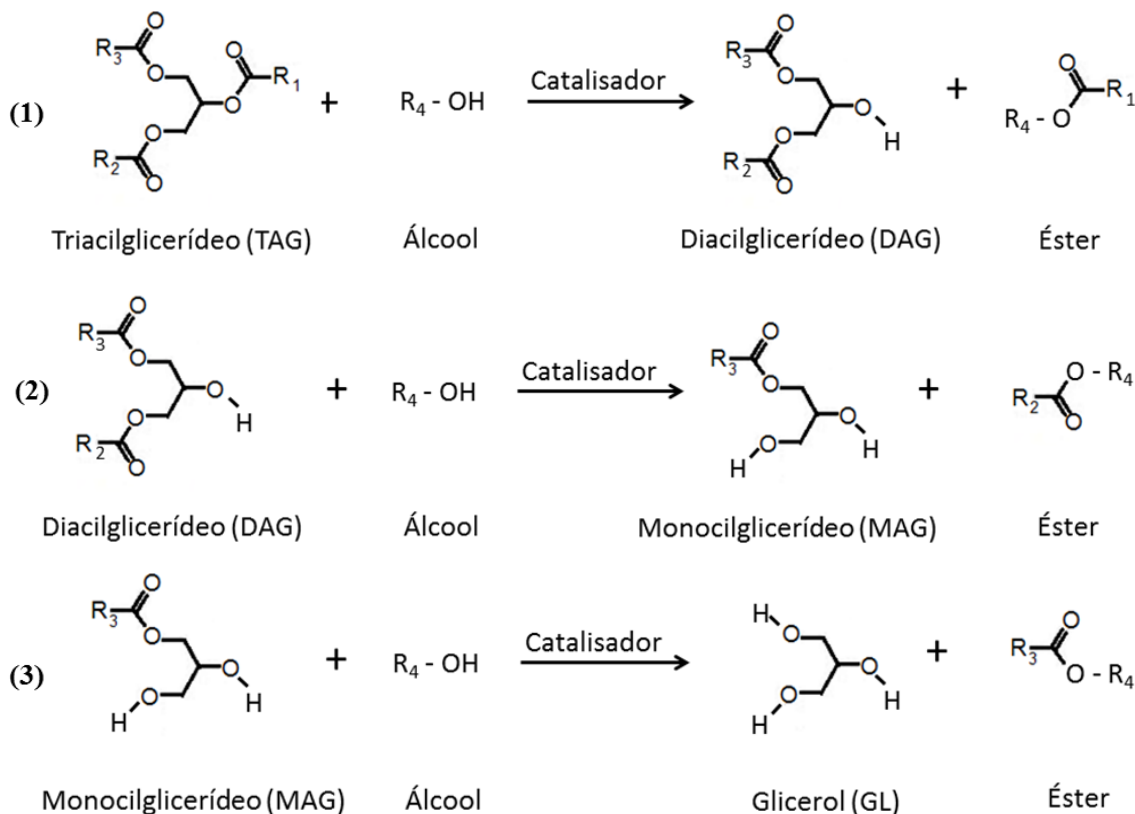


Figura 9. Etapas que envolvem a transesterificação de triacilglicerídeos (FARIAS, 2016).

Todas as reações acontecem em meio alcóolico sob a presença de um catalisador. Na primeira etapa as moléculas de triacilglicerídeos (TAGs) reagem com álcool levando à formação de diacilglicerídeos (DAGs). Na segunda etapa, os DAGs são convertidos em monoacilglicerídeos (MAGs). Na terceira e última etapa, esses são convertidos em moléculas de glicerol completando assim a reação de transesterificação.

No final da transesterificação, o meio reacional consistirá de ésteres alquílicos (biodiesel), glicerina, excesso de álcool, catalisador, óleo não convertido, mono- e diacilglicerídeos. Portanto, a mistura deve ser purificada para a obtenção do biodiesel (LIMA, 2016a).

- ***Transesterificação via catálise homogênea***

Na transesterificação por via catálise homogênea básica, os hidróxidos de sódio e potássio (NaOH, KOH) e o metóxido de sódio (NaOCH₃) (FERREIRA PINTO et al., 2019; LIMA et al., 2016; ROSCHAT et al., 2016) têm sido os mais utilizados na indústria, por apresentarem baixo custo, alta atividade catalítica com alcance de máxima conversão em tempo mínimo, além de catalisar reações em baixas temperaturas de reação e pressão atmosférica (BORGES et al., 2014). Porém, esses catalisadores podem promover a formação de sabões, mesmo em pequenas quantidades, dificultando a recuperação e purificação do biodiesel (TALEBIAN-KIAKALAIEH et al., 2013).

Ainda de acordo com a literatura, a via básica apresenta uma limitação com amostras que apresentam alto teor de ácidos graxos livres (AGLs) como o óleo de cozinha usado. Neste sentido, a transesterificação por via homogênea ácida é a melhor opção, visto que é ‘insensível’ à presença de AGLs na amostra em estudo, catalisando simultaneamente dois processos: a esterificação e transesterificação (LAM et al., 2010).

A transesterificação via catálise homogênea ácida, que emprega o uso de ácidos sulfúrico (H₂SO₄) e clorídrico (HCl), exige altas temperaturas de reação, alta proporção molar (álcool: óleo), exhibe problemas de corrosão e na separação do catalisador.

- ***Transesterificação via catálise heterogênea***

Em virtude das limitações encontradas na via homogênea como: a baixa tolerância aos AGLs, ao teor de água e ao processo de purificação, muitas pesquisas têm sido desenvolvidas utilizando reações via heterogênea com catalisadores sólidos para eliminação desses fatores (TALEBIAN-KIAKALAIEH et al., 2013).

Na transesterificação via catálise heterogênea, a diferença de fase entre componentes colabora positivamente para a remoção do catalisador e sua reutilização, já que não necessita de várias etapas de lavagem (DI SERIO et al., 2008; NERIS, et al., 2015). Em virtude dessas vantagens, ocorreu um aumento nas pesquisas acerca do uso de catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel

nas últimas décadas. Apesar disso, apresenta limitações, pois necessita de maior tempo reacional para alcançar conversões de valor similar à via homogênea (ISLAM et al., 2013; LUNA et al., 2014; XUE et al., 2014). A transesterificação via catálise heterogênea básica tem como catalisadores mais usados os óxidos de metais alcalino-terrosos, especialmente o óxido de cálcio (CaO) (ROCHAT et al., 2016; LAM et al., 2010; ROSCHAT et al., 2016). Em geral, são empregados catalisadores sólidos ricos em sítios ácidos e/ou básicos de Lewis. São eles: zeólitas, óxidos e sais inorgânicos, compostos de coordenação, resinas trocadoras de íons e materiais lamelares (CORDEIRO et al., 2011; FARIAS 2016).

Nos últimos anos, pesquisadores têm explorado catalisadores ácidos sólidos em reações de transesterificação. Acredita-se que esses materiais são uma alternativa sustentável com potencial apropriado para substituição dos catalisadores ácidos líquidos (LAM et al., 2010).

Um catalisador heterogêneo sólido ideal deve exibir características como sistema interconectado de poros (ISLON et al., 1994; BRITO et al., 2008), média ou alta concentração de sítios ácidos fortes, superfície hidrofóbica (DALAI & MEHER, 2006), e capacidade de regulação da hidrofobicidade da superfície para evitar o processo de desativação (MIAO et al., 2009; TALEBIAN-KIAKALAIEH et al., 2013).

A atividade catalítica dos catalisadores sólidos que contêm sítios básicos de Brønsted-Lowry tem sido atribuída à interação entre o agente transesterificante (álcool) e a área superficial do sólido. Essa interação promove uma reação na superfície do catalisador, que por meio de troca catiônica causa a formação de alcóxidos como observado no exemplo da (Figura 10a). Por sua vez, os catalisadores ácidos de Brønsted-Lowry, tanto na catálise homogênea como heterogênea, protonam o grupamento carbonila (C=O) dos materiais graxos formando carbocátions, de acordo com o exibido na Figura 10b (FARIAS, 2016; CORDEIRO et al., 2011; DI SERIO et al., 2008).

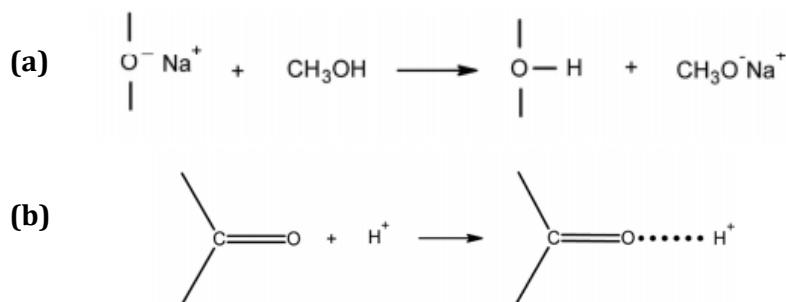


Figura 10. Mecanismos de interação em catalisadores de Brønsted-Lowry: (a) interação do álcool com a superfície de uma zeólita básica; (b) protonação do grupo carbonila (FARIAS, 2016; CORDEIRO et al., 2011; DI SERIO et al., 2008).

O mecanismo associado à ação de catalisadores ácidos de Lewis nas reações de transesterificação é representado na Figura 11. Na primeira etapa, ocorre a adsorção das moléculas de ácidos graxos na superfície do catalisador, e a interação ácido-base entre o par de elétrons do oxigênio carbonílico do ácido graxo e o metal presente na estrutura do catalisador. A interação promove o aumento de densidade de carga positiva no carbono da carbonila, favorecendo o ataque nucleofílico por parte da hidroxila, formando um intermediário tetraédrico. Este intermediário elimina ou regenera a molécula de álcool, e o monoéster formado permanece adsorvido na superfície do catalisador. Apenas com a dessorção do monoéster, é que a superfície do catalisador fica livre para participar dos próximos ciclos catalíticos (FARIAS, 2016; CORDEIRO et al., 2011; YAN et al., 2009).

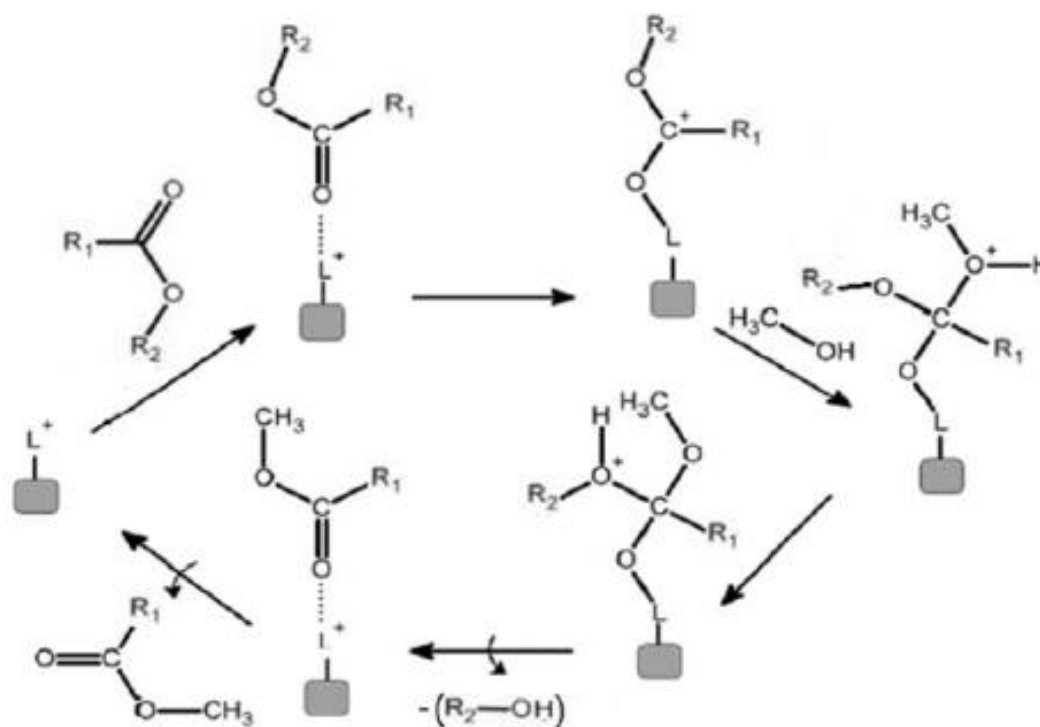


Figura 11. Mecanismo de transesterificação em meio heterogêneo. Onde “L” é o sítio ácido de Lewis, “R1” e “R2” são grupos dos ácidos graxos (FARIAS, 2016; CORDEIRO et al., 2011; DI SERIO et al., 2008).

O mecanismo dos catalisadores tipo base de Lewis em reações de transesterificação, pode ser analisado na Figura 12. A interação ácido-base (superfície do catalisador com o álcool) favorece o ataque nucleofílico dos elétrons do oxigênio da hidroxila ao carbono da carbonila do éster, levando à formação de um intermediário tetraédrico. Este intermediário originará uma outra molécula de éster e um íon alcóoxido. A regeneração do sítio do catalisador se dá pela remoção do seu próton superficial, sendo o alcóoxido a espécie responsável por esta remoção. Desta forma, o sítio básico ficará novamente disponível para participar de um novo ciclo catalítico (FARIAS, 2016; CORDEIRO et al., 2011; YAN et al., 2009).

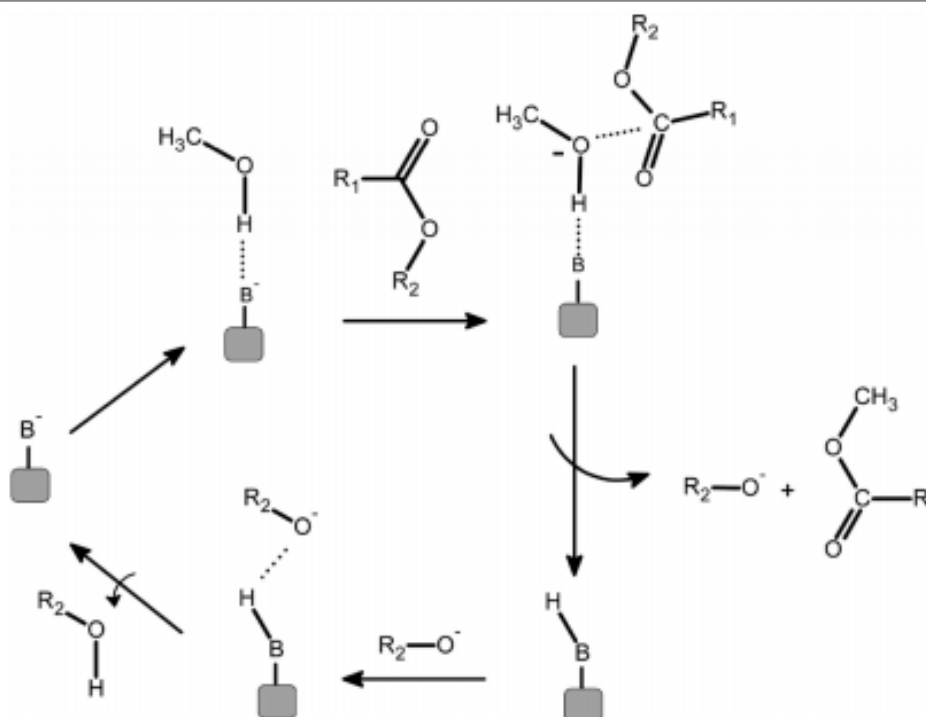


Figura 12. Mecanismo de transesterificação em meio heterogêneo. Onde “B” representa o sítio básico de Lewis, e “R1” e “R2” são grupos dos ácidos graxos (FARIAS, 2016; CORDEIRO et al., 2011; YAN et al., 2009).

1.1.4 Uso do MoO_3 na síntese do biodiesel

É crescente o interesse por alternativas viáveis na produção de biocombustíveis que apresentem baixo custo, e reduzam ou eliminem o uso e geração de substâncias nocivas para o meio ambiente (FERREIRA PINTO et al., 2019; MOHEBBI et al., 2020). Dentro deste contexto, pesquisadores têm buscado a síntese de novos catalisadores para serem empregados na produção de biodiesel, seja em reações de transesterificação ou esterificação. Uma das escolhas é a síntese de catalisadores que possam suprir as limitações encontradas na catálise homogênea (TALEBIAN-KIAKALAIEH et al., 2013).

O trióxido de molibdênio tem sido uma opção, pois este material exibe as propriedades necessárias de um catalisador para a produção de biodiesel. Dentre elas podemos citar seus sítios ácidos, como sendo a característica principal para as excelentes taxas de conversão (DALAI & MEHER, 2006; SANKARANARAYANAN et al., 2011; BAIL et al., 2013; ALMEIDA et al., 2014; NERIS et al., 2015). A fase ortorrômbica ($\alpha\text{-MoO}_3$) é a mais utilizada.

Catalisadores à base de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com 8, 12 e 16% em massa de MoO_3 foram preparados pelo método de impregnação via úmida, e calcinados a diferentes temperaturas (800, 950 e 1100 K). Estes catalisadores foram utilizados na transesterificação do óleo de girassol com metanol. Os autores citam que a maior atividade catalítica obtida foi nas amostras com maior porcentagem em massa de molibdênio (SANKARANARAYANAN et al., 2011).

$\text{CaO-MoO}_3\text{-SBA-15}$ foram preparados pelo método de impregnação e utilizados na transesterificação metílica do óleo de soja para produção de biodiesel. A interação entre a sílica, CaO , MoO_3 e o SBA-15 na superfície foi responsável pela melhoria da estabilidade do catalisador. A eficiência catalítica foi fortemente dependente da temperatura de calcinação e da quantidade porcentual em massa do CaO-MoO_3 (XIE & ZHAO, 2014).

Concomitantemente, outros trabalhos também vêm sendo reportados na literatura com o uso do MoO_3 em reações de esterificação com metanol/etanol para produção de biodiesel (ALMEIDA et al., 2014; BAIL et al., 2013).

BAIL et al. (2013) imobilizaram o MoO_3 sobre sílica pelo método sol-gel. Neste trabalho, os autores observaram que havia uma associação entre a atividade catalítica e a disponibilidade de sítios ativos ácidos do molibdênio, exibindo acidez de Brönsted-Lowry na estrutura da sílica.

$\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi empregado em reações de transesterificação e esterificação simultânea do óleo de girassol acidificado com ácido oleico por rota metílica. A sobreposição do MoO_3 sobre a alumina ocasionou a formação de novos sítios ácidos fortes, apesar de contribuir para a redução da área superficial (NAVAJAS et al., 2020).

Catalisadores MoO_3 , SnO_2 , TiO_2 , $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{MoO}_3/\text{SnO}_2$ foram utilizados na esterificação de AGL. Os suportes TiO_2 e SnO_2 foram preparados pelo método de complexo metal-quitosana, e a acidez desses materiais foram modificadas pela impregnação com MoO_3 , e confirmada pela técnica de dessorção de amônia a temperatura programada (TPD- NH_3 , do inglês *Thermal Programmed Desorption*). Esta característica colaborou para o aumento da atividade catalítica na reação de esterificação metílica. Estes resultados revelam a influência do MoO_3 na preparação de catalisadores ácidos e apoiam o seu potencial uso na produção de biodiesel (ALMEIDA et al., 2014).

1.2 OBJETIVOS

1.2.1. *Objetivo Geral*

Avaliar o uso do trióxido de molibdênio (MoO_3), obtido pelo Método Pechini Modificado (MPM) como catalisador heterogêneo em reações de transesterificação metílica e etílica do óleo de soja para produção de biodiesel, e buscar compreender os fatores que influenciam no seu desempenho.

1.2.2. *Objetivos Específicos*

- Sintetizar o trióxido de molibdênio pelo método Pechini modificado, inovando no uso de aditivos como o ácido nítrico (HNO_3) para formação e estabilização da fase hexagonal (h-MoO_3), bem como na proposta de uma nova rota metodológica para obtenção da fase ortorrômbica ($\alpha\text{-MoO}_3$);
- Estudar a contribuição do tratamento térmico no comportamento estrutural, óptico, morfológico, textural e superficial dos materiais;
- Avaliar a atividade catalítica dos materiais para produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação metílica e etílica do óleo de soja, utilizando sistema pressurizado em reator Parr;
- Compreender a influência das propriedades térmicas, estruturais, eletrônicas e superficiais na eficiência catalítica;
- Avaliar a durabilidade catalítica (reuso) a partir das reações de transesterificação.

CAPÍTULO II

Síntese do MoO_3 hexagonal e ortorrômbico

Resumo

O trióxido de molibdênio é um material comumente encontrado nas formas hexagonal, monoclinica e ortorrômbica. Neste capítulo, será apresentada toda descrição do procedimento experimental realizado para a síntese das fases hexagonal e ortorrômbica do trióxido, empregando uma nova alternativa para a obtenção através do Método Pechini Modificado (MPM). Para a obtenção do material de fase hexagonal, foi empregado o uso do ácido nítrico. Os pós foram caracterizados por Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA), Difração de Raios-X (DRX), Dispersão de luz dinâmica (DLS), Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR), Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível (UV-Vis), Fotoluminescência (FL), Espectroscopia de Fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS), Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A transição de fase hexagonal-ortorrômbica foi observada com o aumento da temperatura (350 e 400°C). Bastões hexagonais de 2 μm foram obtidos para os materiais de fase $h\text{-MoO}_3$ (300°C/1 h). O aumento da temperatura promoveu uma clivagem destes microbastões. Materiais de fase ortorrômbica calcinada a partir de 600°C apresentaram um crescimento anisotrópico nos planos $(0\ k\ 0)$. Um estudo mais aprofundado desta orientação foi realizado, utilizando amostras não tratadas em atmosfera oxidante, com a finalidade de observação do mesmo comportamento. As curvas de distribuição indicaram que o tratamento oxidante além de reduzir a quantidade de matéria orgânica também conduziu à obtenção de materiais com tamanho de partículas menores. Placas lamelares foram observadas nos materiais $\alpha\text{-MoO}_3$ (700°C/2 e 4 h). Estes resultados corroboraram fortemente com as fases indexadas nos difratogramas, e bandas mencionadas nos espectros FTIR. Espécies como Mo^{6+} e Mo^{5+} foram identificadas a partir das análises de EPR e XPS.

1. INTRODUÇÃO

Atmosfera, temperatura e tempo empregados nos processos de tratamento térmico nas sínteses de materiais inorgânicos, particularmente, de óxidos metálicos puros ou mistos, são conhecidos como parâmetros interferentes nas propriedades desejadas. Consequentemente, esses fatores podem ser estudados de forma a se planejar e verificar qual melhor condição na obtenção de um material promissor para ser empregado em diferentes aplicações, sobretudo na área de catálise.

Pesquisas recentes relatam estratégias distintas para a melhoria da eficiência catalítica de óxidos metálicos, dentre elas podem ser citadas modificações morfológicas, orientação cristalográfica, indução de defeitos cristalinos, bem como, a síntese de heteroestruturas (ALEX et al., 2019a; ARASH et al., 2020). Estas estratégias já têm sido relatadas em trabalhos voltados para aplicações fotocatalíticas e eletrocromicas (LOW et al., 2017; ALEX et al., 2019a; ARASH et al., 2020).

Dentro deste âmbito, o trióxido de molibdênio tem mostrado destaque, especialmente devido ao crescimento anisotrópico e a sua morfologia (MAI et al., 2011; ARFAOUI et al., 2015; LI et al., 2015; AHMED et al., 2015; ALIZADEH & HASSANZADEH-TABRIZI et al., 2015; ALEX et al., 2019b). A ocorrência do MoO₃ em distintas estruturas e morfologias contribui para a versatilidade de aplicações do trióxido (DE CASTRO et al., 2017; INZANI et al., 2017; RAHMAN et al., 2018; RAHMAN et al., 2019; ARASH et al., 2019; ARASH et al., 2020).

DÍAZ-GARCÍA et al. (2019) verificaram em seu trabalho que a reação de sulfetação nas temperaturas de 200 e 400°C resulta na formação de espécies Mo⁴⁺ e com enxofre como MoS₂. O material MoO₃/ZrO₂ exibiu vacâncias de oxigênio após o processo de sulfetação, tendo sido atribuídas à presença da zircônia como suporte. Estes autores ainda relatam que a mistura de espécies Mo⁶⁺, Mo⁵⁺, Mo⁴⁺ contribuem para o aumento da atividade catalítica dos materiais nas reações de hidrodessoxigenação (HDO) de ácido palmítico. FERREIRA PINTO et al. (2019) comprovaram em seus estudos que a modificação da temperatura de calcinação influencia nas propriedades físico-químicas e no desempenho catalítico do MoO₃. LI et al. (2015) relatam em seu estudo a influência da temperatura e do uso de

aditivos (CTAB e HNO₃) para a formação do MoO₃ com diferentes morfologias. AHMED et al. (2015) verificaram a interferência da temperatura na obtenção de hastes de MoO₃ com distintos tamanhos de espessura. Foi observado que a 90°C obteve-se hastes com espessura entre 700-800 nm. No entanto, o aumento da temperatura para 180°C promoveu uma redução para 100-250 nm. ALIZADEH & HASSANZADEH-TABRIZI (2015) constataram que o aumento da temperatura de 550°C para 750°C, bem como, a variação da razão molar de MoO₃/NH₄NO₃ (1:4 para 1:7) contribuíram com alterações na morfologia, no tamanho das partículas, na cristalinidade e no crescimento preferencial (*0 k 0*).

PEREIRA et al. (2006; 2008) relatam em seu trabalho a obtenção e caracterização estrutural e morfológica da α -MoO₃ obtida pelo método dos precursores poliméricos. EL-MAGHRABI et al. (2017) reportaram a síntese do α -MoO₃ e da heterojunção α -MoO₃-WO₃/CdS pelo método Pechini modificado baseado no relato da metodologia de HASSAN et al. (2012) e ZAKI et al. (2012). Estes materiais foram aplicados na remediação fotocatalítica de efluentes e geração de hidrogênio. Foi observado que a eficiência fotocatalítica estava ligada a interação das interfaces do CdS, MoO₃ e WO₃.

2. Procedimento Experimental

Para o preparo dos catalisadores, todos os precursores envolvidos foram calculados estequiometricamente. Foi feita a síntese da fase hexagonal e ortorrômbica, e avaliada a transição de fase hexagonal – ortorrômbica. Em ambas as sínteses, a proporção molar entre o ácido cítrico/metal foi de (3:1) e a proporção em massa de ácido cítrico/etilenoglicol foi de (60:40), correspondente ao metal.

2.1. Reagentes utilizados no preparo dos catalisadores

Os precursores utilizados na síntese do trióxido de molibdênio estão listados na Tabela 1, com suas respectivas informações técnicas e químicas.

Tabela 1. Reagentes utilizados na preparação dos catalisadores.

<i>Reagentes</i>	<i>Fórmula Química</i>	<i>Massa Molar (g.mol⁻¹)</i>	<i>Pureza (%)</i>	<i>Fornecedor</i>
Heptamolibdato de amônio tetrahidratado	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1235,86	P.A.	Synth
Ácido nítrico	HNO_3	63,0	65,0	Vetec
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	192,1	99,5	Cargill
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	62,1	99,5	Moderna

2.2. Obtenção dos catalisadores

2.2.1. Síntese da fase hexagonal do trióxido de molibdênio

É conhecido na literatura que uma das formas de obter esta fase é a partir de condições ácidas. Há inclusive trabalhos que investigam a relação dos tipos de ácidos empregados a exemplo do ácido nítrico (HNO_3) e ácido clorídrico (HCl), com a fase, morfologia, molaridade, e o tamanho de cristalito (JITTIARPORN et al., 2014; CHITHAMBARARAJ, et al, 2016). Desse modo, com a finalidade de alcançar a fase *h-MoO₃* por meio de uma síntese de baixo custo, optou-se por usar o ácido nítrico (Figura 14), a partir de uma solução 0,2 mol L⁻¹ de HNO_3 .

Em um béquer parcialmente imerso em recipiente contendo bastante gelo a uma temperatura de aproximadamente 0°C, foi adicionado 100 mL da solução ácida e 5,1723 g de heptamolibdato de amônio tetrahidratado ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), que permaneceu em agitação constante. Como o ácido nítrico é altamente oxidante, um controle preciso da concentração da solução e da temperatura do sistema é necessário, para evitar a formação de subprodutos (LUCENA et al., 2013). Após a completa dissolução do precursor de molibdênio, o béquer foi retirado do banho de gelo, e mantido a temperatura ambiente para a adição de 2,0021 g de ácido cítrico. Nesta etapa, foi iniciado o aumento gradual da temperatura até a completa homogeneização do ácido cítrico em torno de 30 minutos. Em seguida, foi adicionado 1,2 mL de etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) e a temperatura elevada para 70°C. Neste momento, acontece uma reação de polimerização entre o quelato formado e o agente polimerizante. Foi possível

observar que mesmo mantendo a temperatura em torno de 70°C , o sistema inicia o processo de redução do volume de água do meio e, consequentemente, o aumento de viscosidade da resina polimérica. Após a redução a cerca de metade do volume inicial da resina, a mesma foi calcinada a $300^\circ\text{C}/2\text{h}$ para a obtenção da resina expandida, também conhecida como precursor polimérico. Toda a metodologia é resumida na Figura 1.

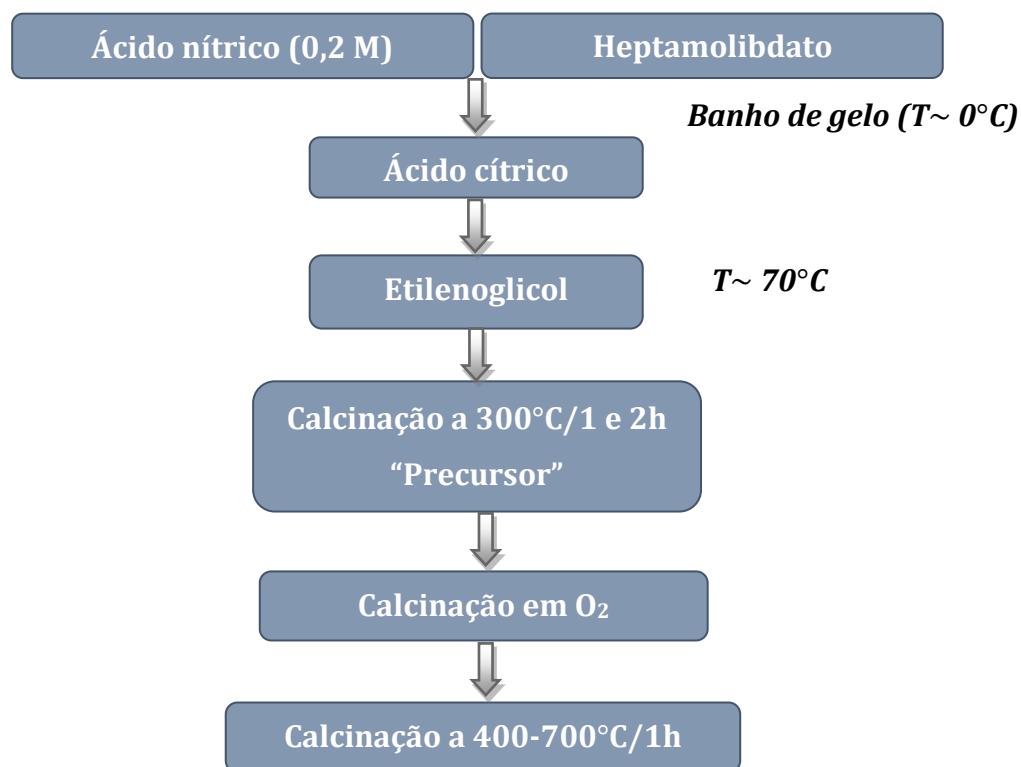


Figura 1. Fluxograma da síntese da fase hexagonal do MoO_3 .

2.2.2. Síntese da fase ortorrômbica do trióxido de molibdênio

Inicialmente para a obtenção da fase ortorrômbica ($\alpha\text{-MoO}_3$) foi dissolvido o agente quelante, no caso o ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$), em 100 mL de água destilada que permaneceu sob agitação constante até completa dissolução do ácido. Em seguida, adicionou-se o heptamolibdato de amônio tetrahidratado ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), e aqueceu-se o meio reacional a aproximadamente 50°C , formando-se assim o quelato. Posteriormente, foi acrescentado ao sistema o agente polimerizante, o etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), e a temperatura elevada para

aproximadamente 70°C , seguindo o procedimento já descrito anteriormente e resumido na Figura 2.

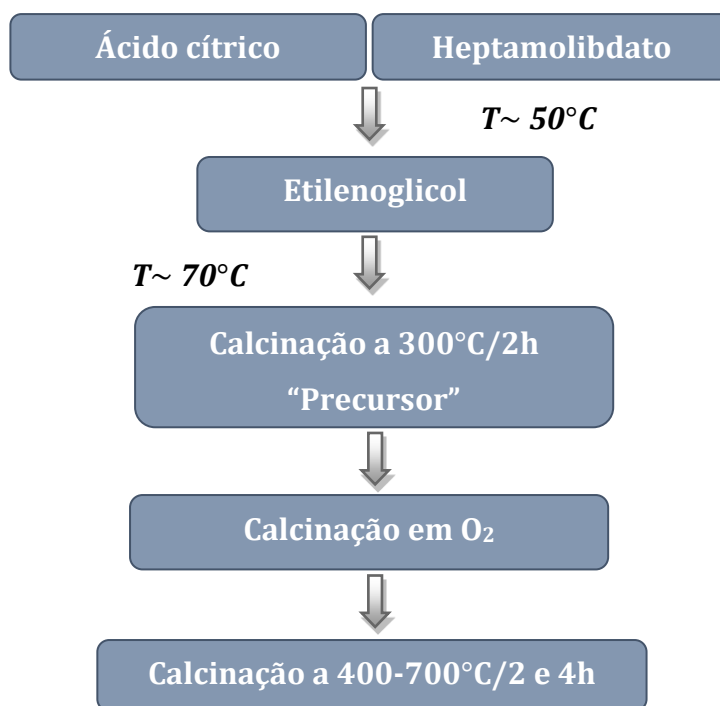


Figura 2. Fluxograma da síntese da fase ortorrômbica do MoO_3 .

Em seguida, para ambas as sínteses, o material foi desaglomerado, macerado em um almofariz, e peneirado a 200 mesh, seguido da calcinação secundária em atmosfera oxidante, com a finalidade de eliminar a matéria orgânica obtida durante o processo reacional. Esta etapa foi realizada em atmosfera de O_2 nas seguintes condições: $300^\circ\text{C}/7\text{h}/1^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$. Após o tratamento em O_2 realizou-se a calcinação secundária de $400-700^\circ\text{C}$ em tempos de 2 e 4 horas. A estrutura do material também foi avaliada sem o uso do tratamento oxidante, com o objetivo de analisar se ocorre ou não uma influência por parte do O_2 na formação da fase.

A tabela 2 exibe a nomenclatura dos materiais sintetizados e caracterizados neste trabalho.

Tabela 2. Nomenclatura dos MoO₃ sintetizados e caracterizados.

<i>Nomenclatura</i>	<i>Fase obtida</i>		<i>Tempo de calcinação</i>	<i>Temperatura de calcinação</i>
	<i>h-MoO₃</i>	<i>α-MoO₃</i>		
H_3001	x		1 h	300°C
H_3002			2 h	
H_4001	x	x	1 h	400°C
H_5001				500°C
H_6001		x		600°C
H_7001				700°C
O_4002		x	2 h	400°C
O_5002				500°C
O_6002				600°C
O_7002				700°C
O_4004		x	4 h	400°C
O_5004				500°C
O_6004				600°C
O_7004				700°C

2.3. Caracterização dos catalisadores

Após síntese, os materiais foram submetidos às caracterizações estruturais, ópticas e morfológicas. São elas: Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA), Difração de raios-X (DRX), Dispersão de Luz Dinâmica (DLS), Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR), Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Absorção na Região do UV-visível (UV-Vis), Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), Fotoluminescência (FL), Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios-X (XPS) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2.3.1. Termogravimetria (TG)

O comportamento térmico dos catalisadores foi analisado por um equipamento Stanton-Redcroft STA-780, utilizando 20 mg de amostra acondicionados em um cadinho de platina. As amostras foram aquecidas a uma taxa de 10°C min⁻¹ entre a temperatura ambiente e 700° C sob atmosfera de oxigênio. Essas análises foram realizadas na Universidade de Aberdeen/Reino Unido.

2.3.2. Difração de Raios-X (DRX)

Os dados de difração de raios-X foram obtidos pelo método do pó, coletados em um Difratorômetro da marca Shimadzu, modelo LabX XRD-6000, na faixa de $2\theta = 3 - 80^\circ$, com um passo de $0,03^\circ$ e tempo de 2,0 s por passo, utilizando o $K\alpha$ de cobre ($k\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$) como fonte de radiação monocromatizada.

Por meio desta técnica, foi possível obter informações sobre as fases cristalinas do material, além do tamanho de cristalito, largura a meia altura (FWHM) e os parâmetros de rede. Os resultados foram comparados e analisados com as fichas cristalográficas ICDD.

Também foi realizada a difração de raios-X em câmara quente obtidos no mesmo equipamento, pelo método do pó, na faixa de $2\theta = 3^\circ - 80^\circ$, com um passo de 10° e taxa de aquecimento 2°C por minuto. Este sistema contém um forno especial de aquecimento e controlador de temperatura (SHIMADZU, 2016). O porta amostra é constituído de cerâmica mulita (Al₂O₃-SiO₂) permitindo aquecimento a temperaturas até 1600° (MEDEIROS, 2016).

○ Parâmetros de Rede

Os cálculos de parâmetros de rede foram realizados utilizando o programa Rede 93, desenvolvido na UNESP - Araraquara, que se fundamenta no método dos mínimos quadrados.

Os parâmetros de rede foram calculados utilizando os valores da ficha ICDD 00-021-0569 para a fase hexagonal, os planos hkl escolhidos foram $(2\ 1\ 0)$, $(1\ 0\ 0)$, $(3\ 0\ 0)$, $(3\ 1\ 0)$, $(2\ 0\ 0)$, $(4\ 1\ 0)$. Para a fase ortorrômbica, os parâmetros utilizados estavam de acordo com a ficha ICDD 00-005-0508, os planos escolhidos foram $(0\ 2\ 0)$, $(1\ 1\ 0)$, $(0\ 4\ 0)$, $(0\ 2\ 1)$, $(1\ 1\ 1)$, $(0\ 6\ 0)$.

○ **Volume da célula unitária**

O volume da célula unitária foi calculado utilizando os dados obtidos dos parâmetros de rede.

Para os materiais de simetria hexagonal, onde $a=b \neq c$, sendo $\alpha=\beta=90^\circ$ e $\gamma=120^\circ$ os valores foram obtidos a partir da fórmula:

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \quad (1)$$

Para os que apresentam simetria ortorrômbica, onde $a \neq b \neq c$, sendo $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, a fórmula utilizada foi:

$$V = a \cdot b \cdot c \quad (2)$$

○ **Tamanho Médio do Cristalito**

A partir da equação de Scherrer (equação 3) foram calculados os valores do tamanho médio do cristalito, usando o pico de maior intensidade relacionado ao plano $(2\ 1\ 0)$ para a fase hexagonal do MoO₃ e $(0\ 2\ 1)$ para fase ortorrômbica:

$$T_c = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

Onde:

T_c = tamanho médio do cristalito;

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética, CuK α ;

θ = ângulo de difração;

β = largura da meia altura do pico de difração (ver equação 4).

$$\beta^2 = (\beta_{exp}^2 - \beta_{ins}^2) \quad (4)$$

Sendo:

β_{exp} = largura a meia altura experimental do pico da amostra a ser analisada;

β_{ins} = largura a meia altura instrumental de um padrão com tamanho de partícula (~10 μm).

2.3.3. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos no modo transmitância na região de 400-2000 cm^{-1} . As amostras foram prensadas, e analisadas num espectrofotômetro de marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21. Nas análises em KBr, foi misturada e homogeneizada 1 mg da amostra a 99 mg do brometo de potássio em um almofariz de ágata. Esta mistura foi compactada numa prensa hidráulica a 80 kgf para a formação de uma pastilha.

2.3.4. Espectroscopia Raman

Os espectros foram obtidos a partir de um espectrofotômetro Micro-Raman InVia da marca Renishaw com laser de Ar e potência de 10 mW, comprimento de onda de 514 nm, e utilizando lente objetiva de 50x. A varredura foi feita no intervalo de 100-1000 cm^{-1} .

2.3.5. Espectroscopia de Absorção no UV-Visível (UV-Vis)

As análises de espectroscopia de UV-Vis permitiram a obtenção dos valores de gap dos catalisadores e foram realizadas em um espectrofotômetro da marca Shimadzu modelo UV-2550, no modo reflectância, no intervalo de 190-900 nm. A

partir das curvas de absorbância, foram obtidos os valores de gap, segundo o método de Wood e Tauc (WOOD; TAUC, 1972).

As análises de caracterização DRX, FTIR, Raman, UV-Vis foram realizadas no Núcleo de Pesquisa e Extensão - Laboratório de Combustíveis e Materiais (NPE-LACOM) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

2.3.6. Fotoluminescência (FL)

As medidas de FL foram realizadas em um monocromador Monospec 27 (Thermal Jarrel Ash, USA) acoplado a uma fotomultiplicadora R446 (Hamamatsu, Japan). Um laser de criptônio de 350,7 nm (Coherent Innova 90 K, USA) foi utilizado como fonte de excitação, mantendo sua potência máxima em 250 mW.

2.3.7. Espectroscopia de Fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS)

As análises de XPS foram realizadas utilizando um espectrômetro XPS SPECS, equipado com um analisador hemiesférico do tipo Phoibos 150 e fonte de raios-X (modelo XR-50 e potência de 300W) produzidos a partir de um ânodo monocromático de magnésio ($MgK\alpha = 1253,6$ eV) e componente de compensação de carga do tipo "Flood Gun" FG 15/40. Os espectros de alta resolução nas linhas de emissão dos elementos de interesse (Mo e O) foram coletados em um passe de energia de 5 eV, enquanto que 50 eV foi utilizado para aquisição dos espectros em ampla varredura. Para a análise dos espectros, o programa CasaXPS foi utilizado, considerando uma linha de base do tipo Shirley e uma função Gaussiana-Lorentziana para o ajuste das curvas espectrais.

Todas as medidas de XPS foram realizadas no "Nanoscaled Condensed Matter Laboratory" do "National Institute of Material Physics" em Magurele, Romênia em parceria com os pesquisadores Dr. Aurelian-Catalin Galca e Dr. Constantin-Catalin Negrila.

2.3.8. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

A espectroscopia de EPR se baseia em incidir uma radiação de micro-ondas em uma amostra em função do campo magnético aplicado passando pela ressonância do sistema. As micro-ondas em uma determinada frequência são geradas utilizando um *klystron* (gerador de micro-ondas), e em seguida interagem com a amostra inserida numa cavidade ressonante e o sinal de absorção das micro-ondas pela amostra é coletado em um detector e, em seguida, o espectro de EPR é processado utilizando um software no computador.

Parâmetros como intensidade do sinal obtida a partir da área integrada sob o sinal de absorção (diretamente proporcional a concentração de spins desemparelhados) e posição pico a pico da curva ressonante podem ser determinadas para caracterizar as espécies presentes na amostra. Além disso, o fator *g* estimado a partir das curvas é utilizado para caracterizar a posição da ressonância e, portanto, para identificação das diferentes espécies paramagnéticas presentes no material. O fator *g* (ou fato *g* de Landé) é determinado a partir da equação $g = h\nu/\beta B_o$, onde β é constante magneton de Bohr, *h* é a constante de Planck, ν é a frequência das micro-ondas e B_o é o campo magnético no ponto em que a derivada se anula. O fator *g* para um elétron livre encontrados em vários radicais livres como em vacâncias de oxigênio é de aproximadamente 2,00232.

As análises de EPR foram realizadas em temperatura ambiente na banda X com frequência de aproximadamente 9,5 GHz e na banda Q com frequência de 35 GHz. Para as medidas na banda X, foi utilizando um espectrômetro de Ressonância Paramagnética Eletrônica Bruker EMX plusEPR, equipado com um ressonador X-SHQ 4119HS-W1. Os espectros de EPR foram coletados usando uma frequência contínua de micro-ondas de 9,4363 GHz, potência de 0,623 mW, amplitude de modulação de 0,1 mT, tempo de conversão de 40 ms, tempo constante de 20,48 ms e com 10 acumulações. Já as medidas na banda Q foram realizadas utilizando um espectrômetro EPR Bruker ELEXSYS E500Q, acoplado a um ressonador ER 5106 QT-W. As condições para a coleta de dados de EPR na banda Q foram: frequência contínua de micro-ondas de 34,137 GHz, potência de 0,59 mW, amplitude de modulação de 0,2 mT, tempo de conversão de 80 ms, tempo constante de 40,96 ms e 1 acumulação.

Todas as análises de EPR foram realizadas no “Laboratory of Atomic Structures and Defects in Advanced Materials” do “National Institute of Material Physics” em Magurele, Romênia em colaboração com o Dr. Arpad M. Rostas.

2.3.9. Dispersão de luz dinâmica (DLS)

Foi preparada uma suspensão a $0,01 \text{ g L}^{-1}$ em meio aquoso à temperatura ambiente. Essa suspensão foi levada a um ultrassom com a finalidade de permitir uma maior dispersão das partículas do material. Os tamanhos de partícula das amostras foram obtidos a partir de um equipamento ZETASIZER Nano Series da Malvern Panalytical, com faixa entre $0,3 \text{ nm}$ - 10 microns , do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMat-UFPB).

2.3.10. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o objetivo de avaliar a morfologia do material, foram feitas caracterizações por MEV. Os pós foram dispersos em acetona com auxílio do ultrassom, e por sua vez depositados sobre o substrato de silício e colocado no porta amostras. As micrografias foram adquiridas através de um microscópio da marca ZEISS e modelo LEO 1430 do Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) localizado no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMat-UFPB).

3. Resultados e discussão

3.1. Fase hexagonal

A fase $h\text{-MoO}_3$ foi obtida a 300°C nos tempos de 1 e 2 h, ou seja, na etapa de formação da resina expandida. Os picos foram indexados de acordo com a carta ICDD 00-021-0569, de grupo espacial P (SONG et al., 2017), conforme se pode constatar nos difratogramas exibidos na Figura 3.

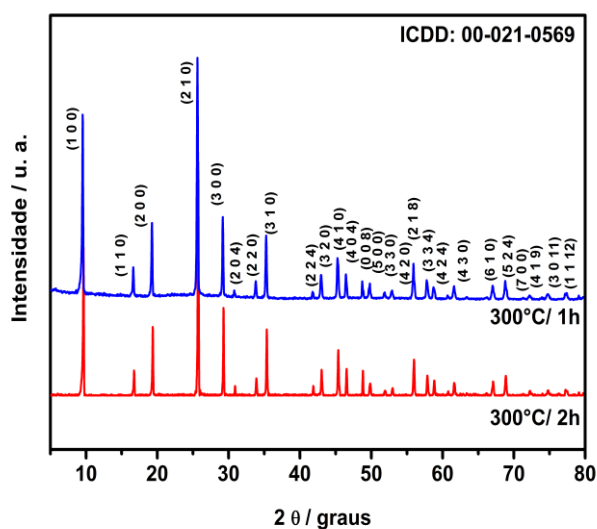


Figura 3. Difratomogramas dos “precursores” h-MoO_3 obtidos em diferentes tempos.

No entanto, na medida em que a temperatura e o tempo de calcinação (350 e 400°C/4 h) aumentaram, houve a transição de fase hexagonal para a ortorrômbica, como mostra a Figura 4.

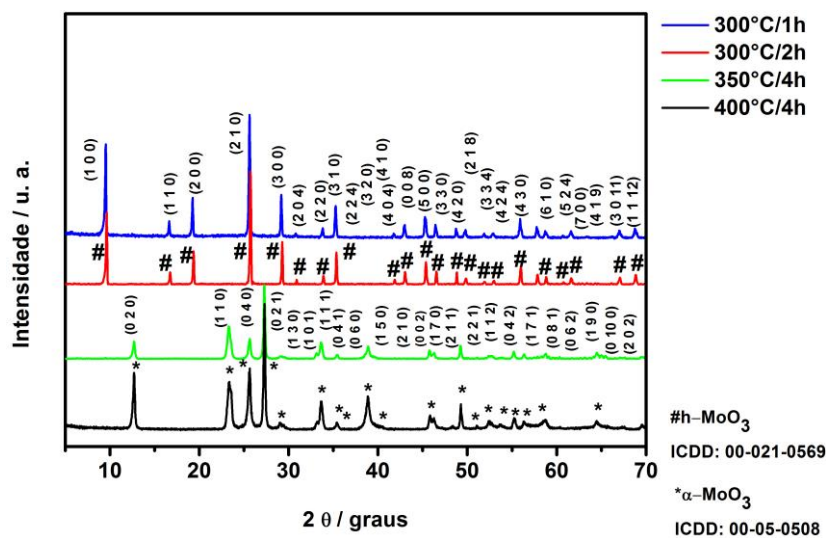


Figura 4. Difrátograma de raios-X demonstrando a transição de fase hexagonal-ortorrômbica.

Esta transição de fase acontece devido à saída de íons amônio (NH_4^+) e moléculas de água (H_2O) na rede cristalina do h-MoO_3 . KUMAR et al. (2015) cita em seu trabalho que a simetria hexagonal se assemelha aos polimorfos hidratados de

MoO₃ (KISS, 1970) (WEINHOLD et al. 2003) (SOTANI, 1975) (GARIN & BLANC, 1985) (BENCHRIFA, 2007). Para KUMAR et al. (2015), as moléculas de H₂O encontradas no MoO₃ hidratado estão fracamente ligadas ao octaedro MoO₆, e são estas moléculas responsáveis por acelerar a transição de fase mesmo em temperaturas moderadas, como a 350°C (MURUGAN et al., 2000). Vale salientar, que essas moléculas de H₂O não estão apenas ligadas ao octaedro MoO₆, mas confinadas no local dos íons estabilizadores da estrutura, por exemplo, íons NH₄⁺, no centro do hexágono formado pela estrutura, e sua saída provoca alterações na estabilidade estrutural da rede. MOURA et al. (2018) e TROITSKAIA et al. (2015) reportam que além dos íons amônio a fase hexagonal também pode ser estabilizada por metais monovalentes.

3.1.1. Avaliação da transição de fase hexagonal-ortorrômbica “in situ”

Na Figura 5, são apresentadas as curvas TG/DTA da fase *h*-MoO₃. O primeiro evento de perda de massa (51-165°C) foi associado à dessorção de moléculas de água e de gases fisicamente adsorvidas na superfície do material. A perda de massa atribuída à saída da amônia e da água presentes nos canais da estrutura hexagonal foi verificada entre 165-318°C. Na região entre 318-412°C, foi localizada uma perda de massa acentuada, atribuída à eliminação da matéria orgânica residual, oriunda dos precursores orgânicos advindos do método de síntese. Este comportamento foi confirmado pelo pico exotérmico em torno de 394°C (curva DTA – Figura 5), relacionado à reação de combustão da matéria orgânica. Na região entre 400-500°C, pode-se observar um pico exotérmico largo, centrado em 453°C, que pode ser relacionado à transição de fase hexagonal – ortorrômbica, uma vez que não foi notada perda de massa associada a esse processo. Ainda, outro pico exotérmico em 577°C foi localizado e atribuído à ocorrência de processos oxidativos (CHITHAMBARAJ et al., 2016; PARAGUAY-DELGADO et al., 2020).

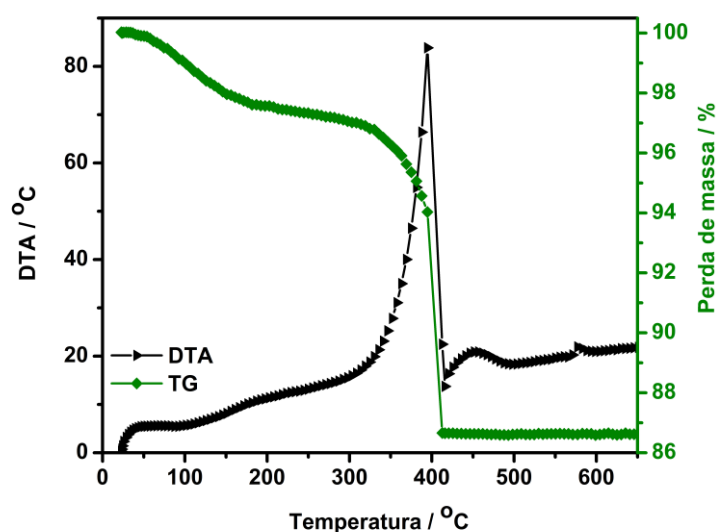


Figura 5. Avaliação térmica do precursor de fase h-MoO₃.

A curva DTA tem sido utilizada em diferentes trabalhos como forma de comprovação da transição de fase $h \rightarrow \alpha$. A partir da tabela 3, adaptada do trabalho de PARAGUAY-DELGADO et al. (2020), observa-se variações da temperatura de transição. Esta variação é originada da dependência do método de síntese e do tamanho da partícula, já que estes fatores interferem na localização do sinal exotérmico.

Tabela 3. Temperaturas de transição $h \rightarrow \alpha$ -MoO₃ em diferentes métodos de síntese (Adaptada de PARAGUAY-DELGADO et al., 2020).

<i>Referências</i>	<i>Método de síntese</i>	<i>Temperatura de transição / °C</i>
Ramana et al.	Precipitação	399
Lunk et al.	Acidificação	424
Wu et al.	Sonoquímica	417
Song et al.	Precipitação	375
Chithambararaj et al.	Hidrotermal	429
Neste trabalho	Pechini modificado	453

A transição de fase hexagonal – ortorrômbica *in situ* foi caracterizada por difração de raios-X em alta temperatura. Os picos relativos à fase ortorrômbica são observados em 12.4° , 23.1° , 27.1° , referentes aos planos $(0\ 2\ 0)$, $(1\ 1\ 0)$, $(0\ 2\ 1)$ de acordo com a ICDD 00-05-0508, enquanto os picos em 16.5° , 19.1° , 29.3° são referentes aos planos $(1\ 1\ 0)$, $(2\ 0\ 0)$, $(3\ 0\ 0)$ da fase hexagonal. Na figura 6, foram detectados pequenos deslocamentos de pico, atribuídos à transição de fase ocorrida no material.

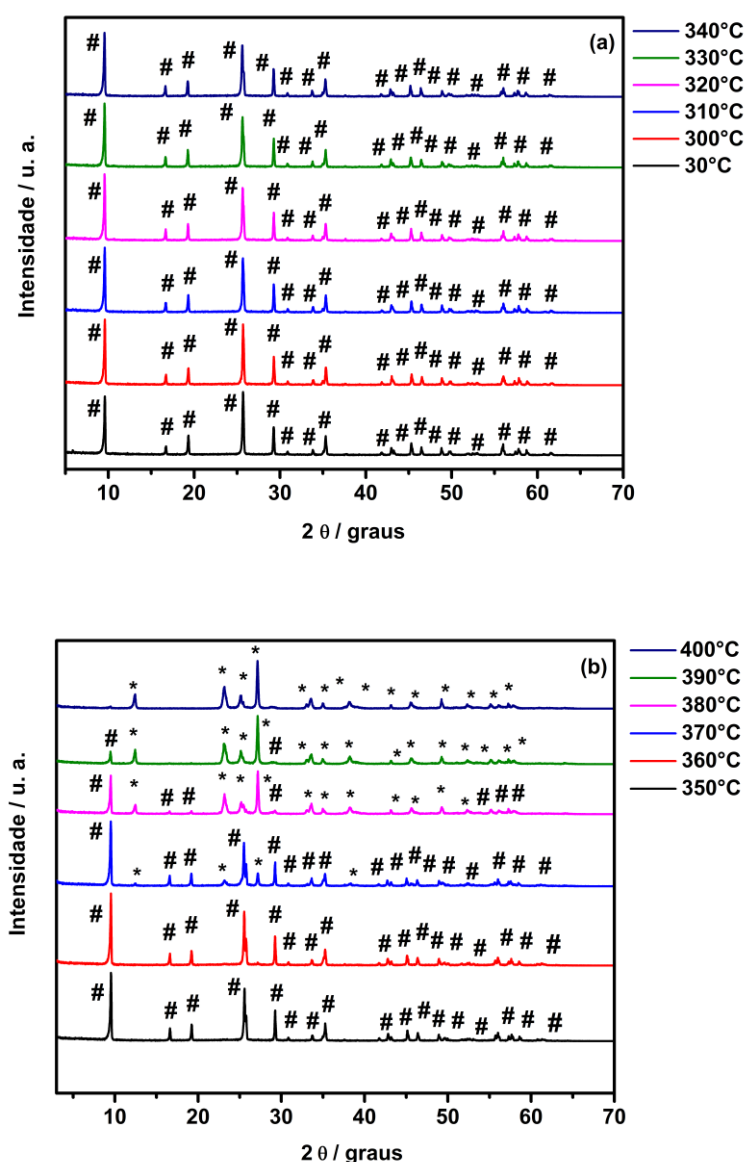


Figura 6. Difratograma em câmara quente da fase hexagonal (a) 30-340°C; (b) 350-400°C.
Legenda: #($h\text{-MoO}_3$); *($\alpha\text{-MoO}_3$).

A partir da análise realizada, pode-se observar a transição de fase hexagonal para ortorrômbica. Na temperatura de 400°C, a fase ortorrômbica é majoritária. Pode-se encontrar as duas fases nas temperaturas de 380 e 390°C. O surgimento do pico em 12.4° referente ao plano $(0\ 2\ 0)$ da $\alpha\text{-MoO}_3$ (ICDD 00-05-0508), a redução de intensidade dos picos localizados em 16.5° $(1\ 1\ 0)$, 19.2° $(2\ 0\ 0)$ e a duplicidade de picos na região 25.5° e 25.7° referente ao plano $(2\ 1\ 0)$ da $h\text{-MoO}_3$ (ICDD 00-021-0569) caracterizam a transição de fase hexagonal para ortorrômbica.

Portanto, pode-se concluir que o aquecimento contribuiu para a transição de fase hexagonal para ortorrômbica, ocorrendo entre 370 e 400°C. De acordo com dados da literatura (KUMAR; WANG; LEE, 2013), isso possivelmente ocorre devido à saída das moléculas de água localizada entre as camadas de octaedros, e dos íons amônio que ficam localizados dentro do “túnel”. É importante enfatizar que os íons amônio foram provenientes do precursor heptamolibdato de amônio tetrahidratado empregado no método de síntese.

3.1.2. Avaliação estrutural do MoO_3 em função da transição de fase hexagonal-ortorrômbica

○ Difração de raios-X

O objetivo após a otimização da síntese da $h\text{-MoO}_3$ foi avaliar a temperatura de calcinação dos óxidos. Então com base nos estudos iniciais, foi escolhido o menor tempo de calcinação (1 h) para estes materiais, já que com as calcinações realizadas durante 4 h tinha sido observada a transição completa (350°C) para a fase ortorrômbica (Figura 4). Os difratogramas podem ser visualizados na Figura 7.

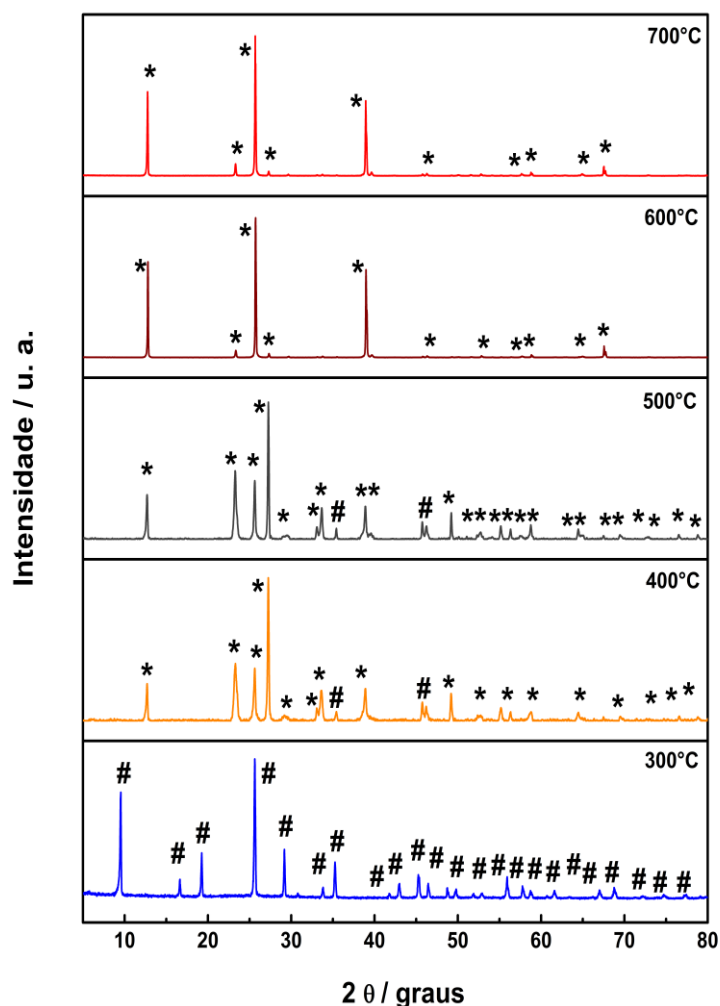


Figura 7. Difratomogramas da h-MoO_3 calcinadas 300-700°C/1 h. Legenda: #(h-MoO_3); *($\alpha\text{-MoO}_3$)

A partir desta análise pode-se observar que a 300°C foi obtida a fase hexagonal, sem a presença de fases secundárias, de acordo com a ICDD 00-021-0569 (SONG et al., 2017; SHAFI et al., 2017). Nas temperaturas de 400 e 500°C ainda permaneceram as duas fases hexagonal e ortorrômbica, sendo hexagonal a fase majoritária. Os picos em 35.4°, 45.7 e 46.2° caracterizam a transição de fase, pois são picos da $\alpha\text{-MoO}_3$ de acordo com a ICDD 00-05-0508 (KUMAR et al., 2014). Estes picos são relativos aos planos (0 4 1), (2 0 0) e (2 1 0), respectivamente. As temperaturas de 600 e 700°C mostram a consolidação da fase cristalina e

orientada da α -MoO₃. Vale salientar que estas amostras também foram submetidas à técnica de DRX com rotação do porta amostras.

Os planos hkl (2 1 0), (1 0 0), (3 0 0), (3 1 0), (2 0 0), (4 1 0) foram escolhidos para o cálculo dos parâmetros dos óxidos que exibiram a fase h -MoO₃ (grupo espacial $P6_3/m$), segundo a carta ICDD 00-021-0569, Tabela 4.

Os parâmetros do H_3001 e H_3002 apresentaram similaridade com os valores encontrados na ICDD 00-021-0569. Do mesmo modo, os materiais H_6001 e H_7001 de fase ortorrômbica exibiram valores semelhantes ao teórico (ICDD 00-05-0508), de acordo com a tabela em seguida.

Tabela 4. Parâmetros estruturais dos óxidos.

Óxidos	Parâmetros Teóricos* (Å)			Parâmetros Experimentais# (Å)			Volume Teórico (Å ³)	Volume da célula unitária (Å ³)	Tamanho de cristalito (nm)	FWHM (°)
	a	b	c	a	b	c				
H_3001	10.53	-	14.87	10.59	-	14.92	1428.75	1449	117	0.1342
H_3002	10.53	-	14.87	10.57	-	14.91		1443	107	0.1378
H_6001	3.96	13.85	3.69	3.96	13.85	3.69	202.99	202.4	421	0.1164
H_7001	3.96	13.85	3.69	3.96	13.86	3.70		203.0	234	0.1199

*Obtidos a partir da ficha ICDD

#Calculados a partir do Programa Rede93

A largura a meia altura (FWHM) do H_3001 e H_3002 teve um ligeiro aumento com o tempo de calcinação, sugerindo a ocorrência de uma menor organização a longo alcance, o que leva a menores valores de tamanho médio de cristalito. Foram obtidos resultados semelhantes para H_6001 e H_7001.

○ **Espectroscopia de absorção na região do infravermelho**

A transição de fase hexagonal-ortorrômbica também foi avaliada por espectroscopia de infravermelho, conforme apresentado na Figura 8.

A presença de água e amônia na estrutura foi confirmada por espectroscopia de absorção na região do infravermelho. A figura 8a exibe o espectro da h -MoO₃ em que observa-se na região de 3528, 3222 e 1611 cm⁻¹

bandas atribuídas a vibrações da molécula de água na rede hexagonal, e em 3070 e 1400 cm^{-1} vibrações de íons amônio (CHITHAMBARAJ et al., 2015; KUMAR et al., 2015a; KUMAR et al., 2015b; TROITSKAIA et al., 2015). Particularmente, as absorções em 3528, 3222 e 1611 cm^{-1} são relativas à H_2O estrutural (CHITHAMBARAJ et al., 2015; KUMAR et al., 2015a; KUMAR et al., 2015b; TROITSKAIA et al., 2015). Bandas em 1700, 1440 e 1300 cm^{-1} (ombro) são indicativas das vibrações do grupo amônia (MOURA et al., 2018; TROITSKAIA et al., 2015). Estas bandas juntamente com os dados de difração de raios-X anteriormente exibidos e discutidos, comprovam a existência da fase h- MoO_3 nos materiais tratados a 300°C, estabilizados pela presença de H_2O e NH_4^+ nos canais hexagonais.

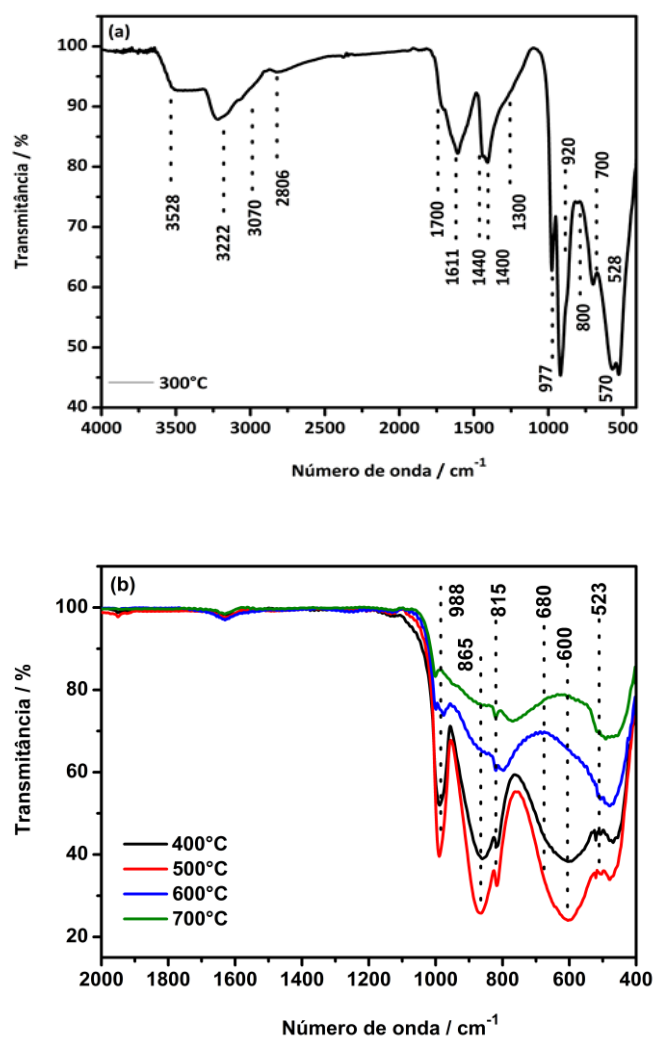


Figura 8. Espectros de infravermelho dos óxidos (a) H₃₀₀₁ e (b) H₄₀₀₁ a H₇₀₀₁.

Segundo CHITHAMBARAJ et al. (2016), TROITSKAIA et al. (2015), SONG et al. (2017) e SHAFI et al. (2017) as bandas vibracionais características da fase hexagonal são observadas em 976 e 917 cm⁻¹ referentes às vibrações de $\nu(\text{Mo}=\text{O})$, sendo a primeira devido ao Mo=O terminal, originada pelas vibrações internas dos octaedros; em 700 cm⁻¹, ocorre uma banda referente ao modo de flexão da ligação Mo-O-Mo; em 601 cm⁻¹ corresponde ao estiramento simétrico (ν_s) da ligação simples (Mo-O); e em 527 cm⁻¹ são indicativos dos estiramentos simétrico (ν_s) e assimétrico (ν_{ass}) da ligação O-Mo-O. De acordo com SHAFI et al. (2017) estas vibrações são provocadas pelos diferentes comprimentos de ligação Mo-O encontrados na rede cristalina do h-MoO₃. Todas essas absorções foram observadas na figura 8a, com pequenos deslocamentos para a maioria das bandas e um deslocamento maior para a banda $\nu_s(\text{Mo-O})$, que foi observada em 570 cm⁻¹. Na região de 800 cm⁻¹ foi observada uma absorção relativa ao MoO₃ hidratado.

A fase $\alpha\text{-MoO}_3$ é caracterizada por bandas vibracionais em torno de 993, 875 e 557 cm⁻¹ (ALIZADEH & HASSANZADEH-TABRIZI et al., 2015; FERNANDES et al., 2015; PEREIRA et al., 2008; PEREIRA et al., 2006; CHITHAMBARAJ et al., 2016). A absorção em 993 cm⁻¹ é atribuída à vibração da ligação molibdenila, $\nu_s(\text{Mo}=\text{O})$ para o Mo⁶⁺, que também já foi observada em torno de 1070 cm⁻¹. As bandas em 875 e 557 cm⁻¹ correspondem às interações mútuas de um átomo de oxigênio com dois e três átomos de Mo, $\nu(\text{O}-2\text{Mo})$ e $\nu(\text{O}-3\text{Mo})$, respectivamente. A região entre 850-950 cm⁻¹ apresenta vibrações relativas às ligações simples Mo-O para Mo⁶⁺, Mo⁵⁺, e, em alguns casos, Mo⁴⁺. Entre 500-371 cm⁻¹ foi detectado modos de deformação $\delta(\text{O-Mo-O})$ FERNANDES et al., 2015; PEREIRA et al., 2008; PEREIRA et al., 2006; CHITHAMBARAJ et al., 2016).

Na figura 8b, foi possível observar fortes absorções referentes à ligação Mo=O em 988 cm⁻¹ para os óxidos calcinados a 400 e 500°C (PEREIRA et al., 2008; CHITHAMBARAJ et al., 2016). Vale ressaltar que na análise de DRX (Figura 26), as temperaturas de 400 e 500°C apresentaram as fases h-MoO₃ e $\alpha\text{-MoO}_3$, com predominância da fase ortorrômbica. Bandas em 815 e 865 cm⁻¹ correspondente às ligações Mo-O-Mo (PEREIRA et al., 2008) podem ser observadas nos óxidos calcinados a 400 e 500°C, e com o aumento da temperatura houve um deslocamento para 821 cm⁻¹ e diminuição da intensidade. Bandas em 600 e 523 cm⁻¹ foram atribuídas aos estiramentos O-Mo-O encontradas na h-MoO₃ (SHAFI et

al., 2017). Com o aumento da temperatura (600 e 700°C) foram constatados deslocamentos e diminuição de intensidade na região de 988-815 cm^{-1} . Não foram observadas as bandas vibracionais em 600 e 680 cm^{-1} , tendo sido atribuído aos processos de redução do molibdênio, de Mo^{6+} a Mo^{5+} e/ou Mo^{4+} , com formação de vacâncias de oxigênio (PEREIRA et al., 2008; SANTOS et al., 2010; KUZMIN et al., 1997; MAGNÉLI et al., 1948; DIETERLE et al., 2002). Óxidos tratados a 600 e 700°C, apresentaram uma diminuição na intensidade da banda em 988 cm^{-1} , e deslocamento para maior número de onda, em torno de 1000 cm^{-1} (ALIZADEH & HASSANZADEH-TABRIZI et al., 2015). A fase ortorrômbica foi a única presente nessas temperaturas, logo, os deslocamentos e diminuição da intensidade das bandas foram atribuídos à completa transição para fase ortorrômbica (CHITHAMBARARAJ et al., 2016).

○ **Espectroscopia Raman**

Os materiais também foram avaliados por espectroscopia Raman, como apresentado na Figura 9. Os modos da fase $h\text{-MoO}_3$ podem ser observados em 250, 880 e 972 cm^{-1} (ZHANG et al., 2016; MOURA et al. 2018). PAN et al. (2010) estudaram a influência da potência do laser na transição de fase hexagonal para ortorrômbica e reportam que as frequências 690, 887, 901 e 916 cm^{-1} são indicativos da fase $h\text{-MoO}_3$. Com o aumento da potência do laser, foram constatadas mudanças irreversíveis no perfil do espectro, sendo que os modos apresentaram um deslocamento para menores frequências. CHEN et al. (2009) ainda cita que uma diminuição nas frequências pode estar relacionada ao tamanho de partícula do material, por exemplo, no caso de partículas nanométricas.

Para ZHANG et al. (2016), os modos ativos característicos da fase ortorrômbica podem ser encontrados nas frequências de 284, 820 e 996 cm^{-1} , enquanto, AHMED et al. (2015) reporta que as frequências localizadas em 159, 285, 334, 823, 667 e 996 cm^{-1} são típicas da $\alpha\text{-MoO}_3$ e ZHANG et al. (2015) reporta que a faixa de frequência 100-400 cm^{-1} também corresponde ao $\alpha\text{-MoO}_3$. CHEN et al. (2016) detalham mais o espectro e citam que os modos ativos em 990 (A_{1g}) e 813 (A_{1g}) cm^{-1} correspondem às vibrações de $\nu_{\text{ass}}(\text{Mo}=\text{O})$ e simétrico $\nu_s(\text{Mo}=\text{O})$ das

ligações duplas terminais $\text{Mo}=\text{O}$. A frequência em 660 cm^{-1} corresponde às vibrações de $\nu_{\text{ass}}(\text{O}-\text{Mo}-\text{O})$. No caso de $\alpha\text{-MoO}_3$ totalmente oxigenado (estequiométrico), as frequências estão localizadas em 995, 820 e 665 cm^{-1} (CHEN et al., 2016).

A Tabela 5 sumariza os modos vibracionais reportados na literatura para o trióxido de molibdênio de fases hexagonal e ortorrômbica.

Tabela 5. Algumas frequências das fases hexagonal (h-MoO_3) e ortorrômbica ($\alpha\text{-MoO}_3$) (Adaptado de Silveira et al., 2010).

h-MoO_3 (SILVEIRA et al., 2010)	h-MoO_3 <i>Neste trabalho</i>	$\alpha\text{-MoO}_3$ (CHEN et al., 2009)	$\alpha\text{-MoO}_3$ <i>Neste trabalho</i>
978	978	998	994
912	921		
901	900		
880	-	822	818
691	693	668	664
492	-	473	470
398		381	378
-		366	360
319		338	335
-		285	283
250	244	247	244
219	215	-	216
-	195	200	197
176	-	160	157
134		131	128
121	123	-	-
119			115

A Figura 9 mostra os espectros Raman dos óxidos de fase hexagonal e ortorrômbica calcinados entre 300 e $700^\circ\text{C}/1\text{ h}$.

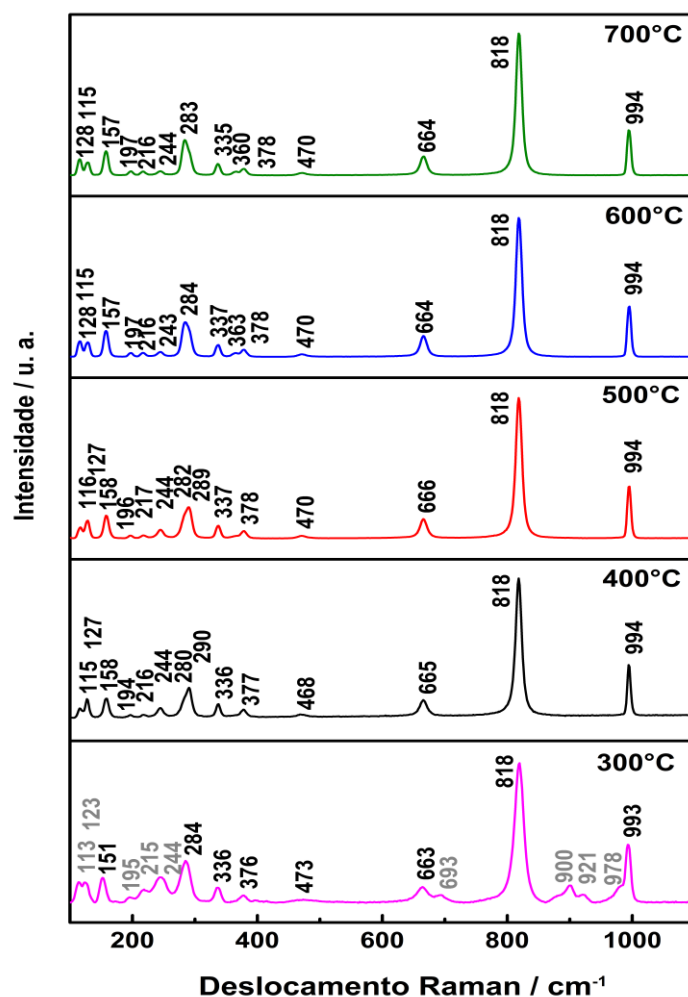


Figura 9. Espectros Raman dos óxidos calcinados a 300-700°C por 1h.

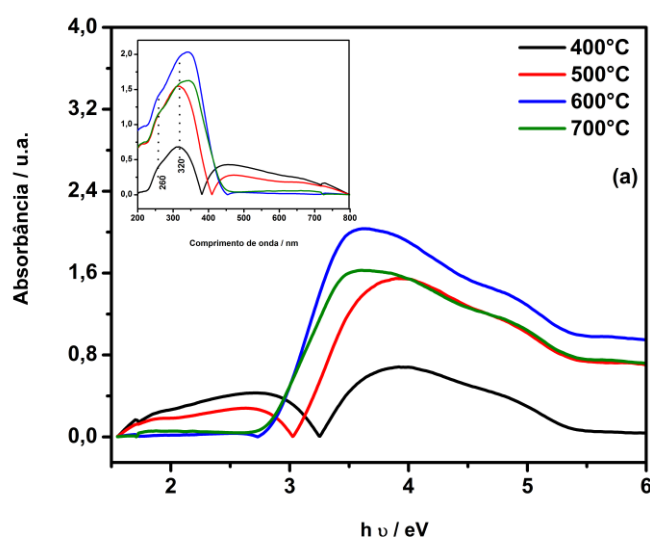
A amostra calcinada na temperatura de 300°C apresenta frequências referentes à fase hexagonal 693 (E_{1g}), 900 (E_{2g}), 921 (não atribuído), 978 cm^{-1} (A_g) (MOURA et al., 2018). Vale salientar que esta fase foi confirmada na análise de DRX (Figura 7). No entanto, o espectro Raman também apresentou frequências relativas à fase ortorrômbica 151, 284, 336, 376, 473, 663, 818, 993 cm^{-1} (SILVEIRA et al., 2010; KAMALAM et al., 2018), indicando que esta fase já começa a se organizar nessa temperatura. Outra explicação plausível para a verificação de modos da fase ortorrômbica nestes espectros, está na potência do laser, pois é possível que a energia incidida sobre a amostra contribua para a ocorrência de transição de fase (SILVEIRA et al., 2010). As bandas em 113, 123, 195, 215 e 244

cm^{-1} foram atribuídas a ambas as fases, já que apresentaram um alargamento dos picos, que pode ser explicado pela sobreposição de modos vibracionais das duas fases.

Com o aquecimento ($400\text{-}700^\circ\text{C}$) foi observada uma mudança nos espectros, especialmente nas regiões que caracterizavam a fase hexagonal com o desaparecimento dos modos vibracionais 693 , 900 , 921 e 978 cm^{-1} . O aumento da temperatura promoveu pequenos deslocamentos no número de onda, e originou modos com maior definição. Foi observada uma diminuição na intensidade dos modos encontrados na região de $113\text{-}244\text{ cm}^{-1}$. Estas modificações foram atribuídas à transição de fase ocorrida a partir da temperatura de 400°C . Particularmente na região de 600 e 700°C foi observada uma maior definição dos modos em 115 e 128 cm^{-1} , o que pode estar relacionado com o crescimento orientado dos planos ($0\ k\ 0$) desses óxidos.

○ **Espectroscopia de absorção molecular na região do UV-vis**

O MoO_3 com fases hexagonal-ortorrômbica também foi caracterizado por espectroscopia UV-vis, conforme apresentado na Figura 10.



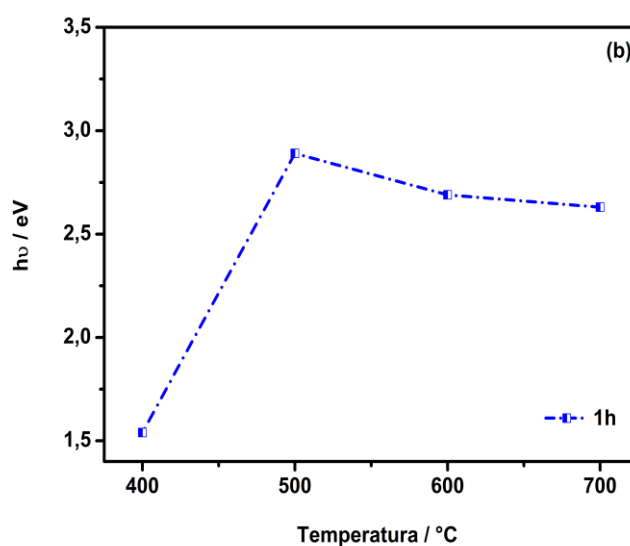


Figura 10. Espectros de absorção UV-Vis dos óxidos (a) H_4001 a H_7001; (b) Relação gap e temperatura.

SANKARANARAYANAN et al. (2011) relata que alguns compostos de oxomolibdênio exibem bandas referentes à transferência de carga ligante-metal (LMCT, do inglês *ligand metal charge transfer*) ($O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$). Ainda neste trabalho, bandas de absorção na faixa de 250-280 nm foram atribuídas ao Mo(Td), enquanto absorções na região de 300-330 nm ao Mo(Oh). Por sua vez, DIETERLE et al. (2002) identificaram transições em valores de energia mais baixos que SANKARANARAYANAN et al. (2011), associados à redução do Mo^{6+} a Mo^{5+} . De acordo com DIETERLE et al. (2002), são observadas absorções devido a transições banda-banda em 3,0 eV; transições de carga intervalência $Mo^{5+}-O-Mo^{6+} \rightarrow Mo^{6+}-O-Mo^{5+}$ (IVCT, do inglês *intervalence charge transfer*), em torno de 2,0 e 1,3 eV; e transições *d-d* do Mo^{5+} em um campo octaédrico fortemente distorcido em 3,1, 1,6 e 0,8 eV ($Mo^{5+}O_6$) e em 5,2, 3,9 e 2,5 eV ($Mo^{5+}O_5$).

No presente trabalho foram observadas absorções em torno de 300-330 nm (Figura 10a), indicando a presença dos octaedros MoO_6 , com transições do LMCT (SANKARANARAYANAN et al., 2011). Com o aumento da temperatura, foram observados pequenos deslocamentos nas absorções encontradas nessa região, principalmente nos óxidos calcinados a 600 e 700°C, que parecem estar relacionados ao grau de redução do MoO_3 , e que levam a mudanças de cor observadas nos materiais (amarelo a azul acinzentado). Por outro lado,

temperaturas de calcinação mais baixas (400 e 500°C) levam à formação de bandas entre 1,5 e 3,1 eV, claramente relacionadas à presença de Mo^{5+} no material.

O band gap do sistema hexagonal-ortorrômbico variou de 3,2 a 2,7, conforme observado na Figura 10b. Estes valores corroboram com os reportados pela literatura, de aproximadamente 3,0 eV (DIETERLE et al., 2002; PAN et al., 2010; ALIZADEH et al., 2015; CHEN et al., 2016). Foi observado um aumento significativo no valor de band gap, relacionado à transição de fase ocorrida entre a temperatura de 400 e 500°C (Figura 7), seguido de uma leve redução entre 600 e 700°C, em consequência do aumento da cristalinidade.

○ **Microscopia eletrônica de varredura**

Nas Figuras 11 e 12, estão exibidas as morfologias dos óxidos sintetizados. As micrografias corroboraram com as técnicas mencionadas anteriormente (DRX, IV, Raman) apresentando as fases hexagonal e ortorrômbica, já que a morfologia dos óxidos reflete o perfil estrutural da célula unitária. Particularmente, H_3001 exibiu o formato de sua estrutura cristalina, apresentando os hexágonos que o constituem (Figura 11). Vale salientar, que o método Pechini modificado foi eficiente na obtenção de bastões hexagonais com espessura menores que 2 μm . PAN et al. (2010) relata em seu estudo a síntese de $h\text{-MoO}_3$ pelo método de fase líquida modificado utilizando HNO_3 e H_2SO_4 , apresentando morfologia do tipo nano-bastões com espessura de 2 μm . MOURA et al. (2018) empregando o método de precipitação sintetizou bastões de $h\text{-MoO}_3$ com comprimento entre 2–12 μm . ALMÓDOVAR et al. (2018) obtiveram também pelo método de precipitação microbastões hexagonais com comprimentos de até 20 μm .

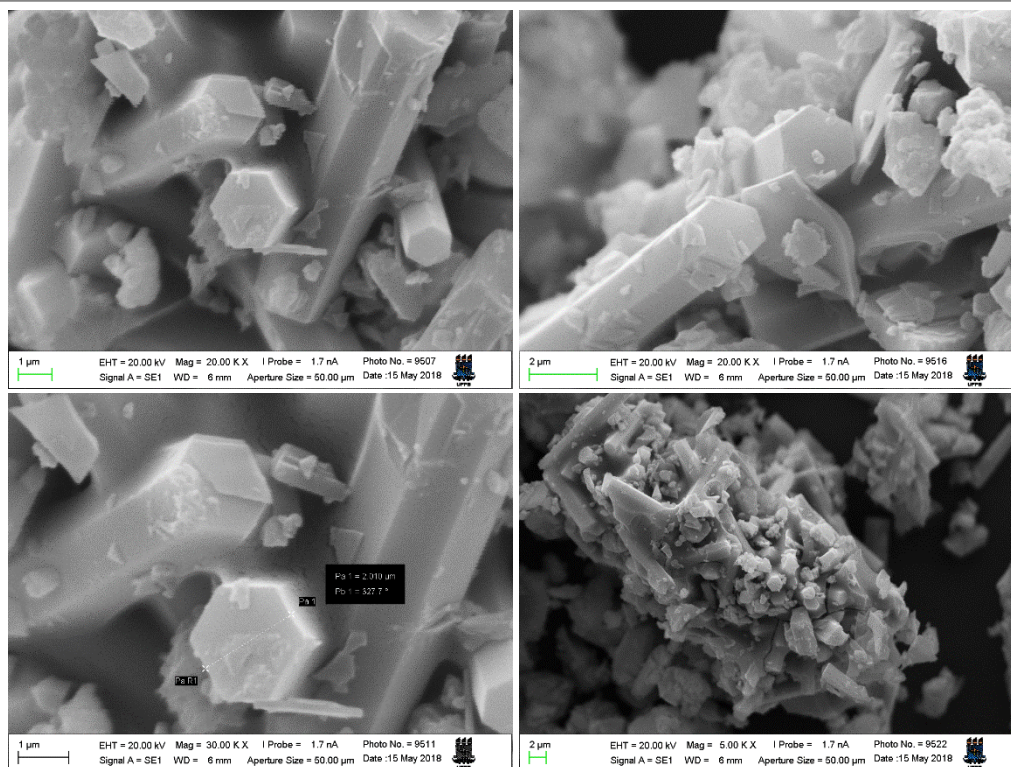


Figura 11. Micrografias da amostra H_3001.

Com o aumento da temperatura (H_4001) observa-se a coexistência das fases ortorrômbica e hexagonal. Neste momento, foi possível constatar a transição de fase por meio da formação de microplacas lamelares de $\alpha\text{-MoO}_3$, embora ainda possua microbastões hexagonais (Figura 12). A temperatura provoca a perda das espécies intercaladas localizadas dentro da estrutura cristalina da fase hexagonal (água e amônia), principiando a transição de fase através da desocupação dos ‘túneis’ que acarretam o colapso dos bastões de $h\text{-MoO}_3$ e, por coalescência, a formação de microplacas de $\alpha\text{-MoO}_3$ (CHITHAMBARAJ et al., 2016; MOURA et al., 2018).

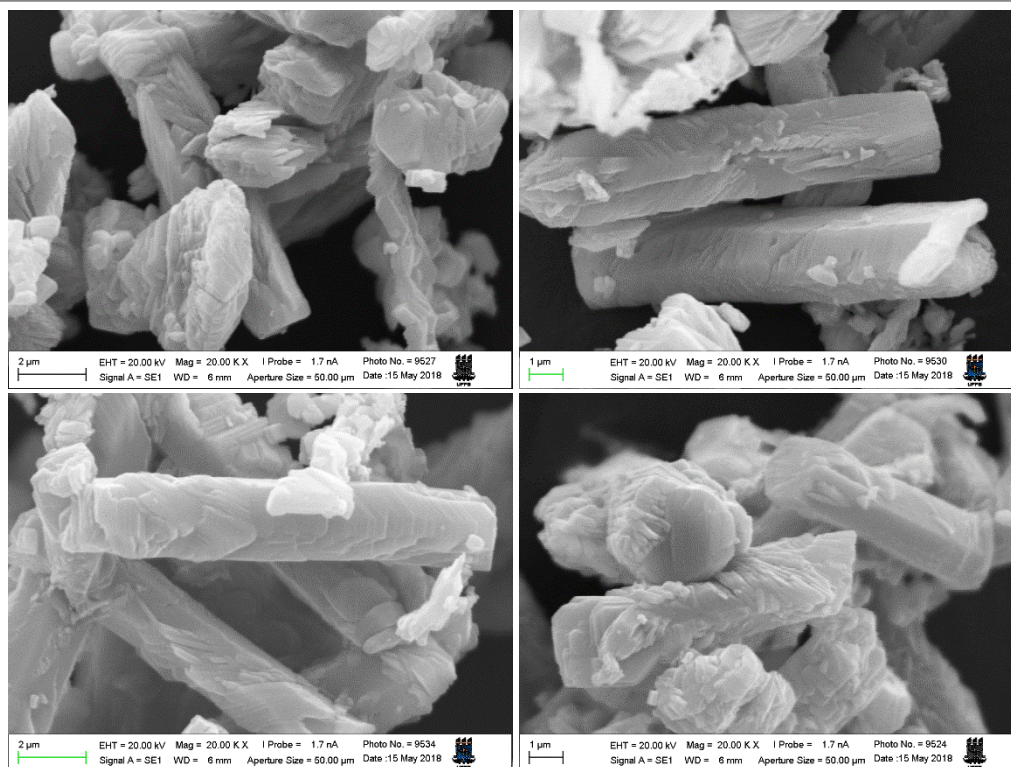


Figura 12. Micrografias da amostra H_4001.

3.2. Fase ortorrômbica

3.2.1. Otimização da atmosfera de calcinação

Para a síntese da $\alpha\text{-MoO}_3$, com e sem pré-tratamento em atmosfera de oxigênio, foram avaliadas diferentes condições de temperatura e tempos de calcinação, com a finalidade de investigar o processo de cristalização do óxido, obtenção da fase desejada, e suas particularidades estruturais como o crescimento anisotrópico dos planos $(0\ k\ 0)$ (SANTOS et al., 2010b).

Conforme observado nas Figuras 13 e 14, os materiais apresentaram a fase ortorrômbica de acordo com a carta ICDD: 00-05-0508, de grupo espacial $Pbmn$ (62) (SALARI et al., 2020). Os difratogramas mostram que com o aumento da temperatura de calcinação, a estrutura do material exibe um aumento da cristalinidade do trióxido, e uma orientação preferencial dos planos $(0\ k\ 0)$, sendo $k = 2, 4, 6, 10$ (SANTOS et al., 2010b; KUMAR et al., 2014; FERNANDES et al., 2015; SONG et al., 2013a). Este resultado independe do tempo de calcinação.

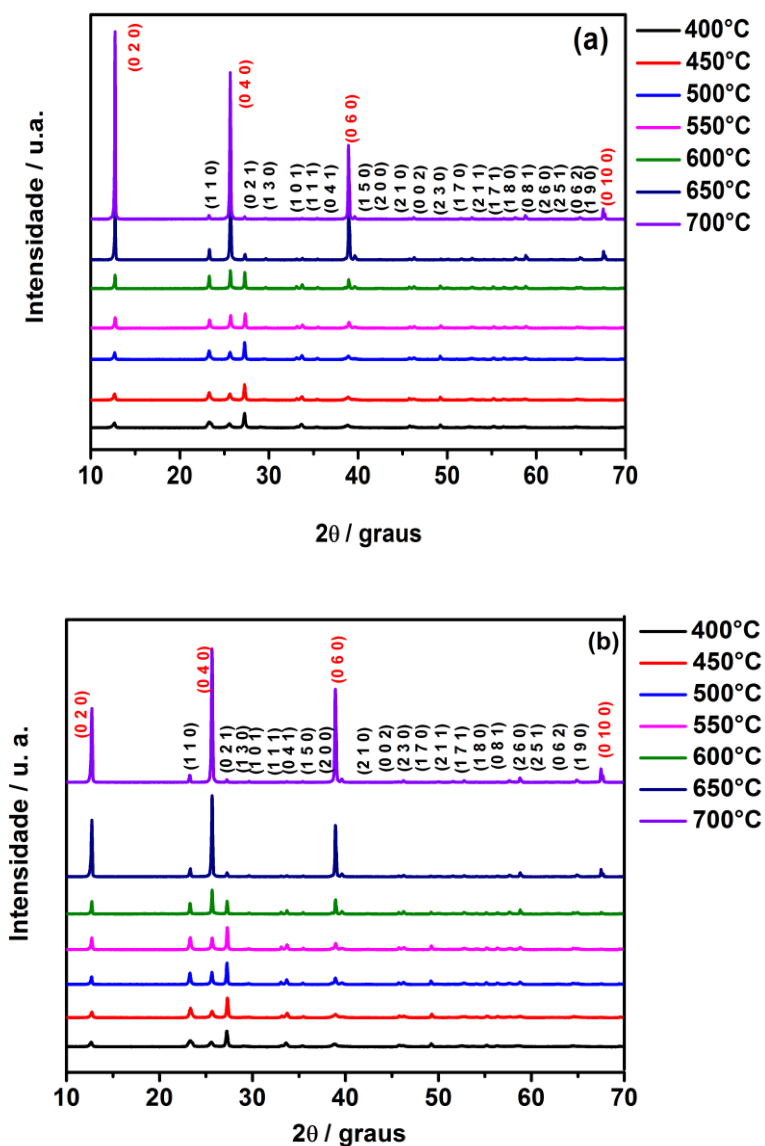


Figura 13. Difratomogramas das amostras $\alpha\text{-MoO}_3$ tratadas em atmosfera oxidante e sem seguida calcinadas em diferentes tempos por (a) 2h e (b) 4 h.

A orientação preferencial foi observada tanto nas amostras tratadas em atmosfera oxidante quanto nas que não passaram por este processo (Figura 14), ou seja, aparentemente, o tratamento não influenciou no processo de cristalização e formação da fase desejada. Esta anisotropia foi observada a partir da temperatura de 600°C.

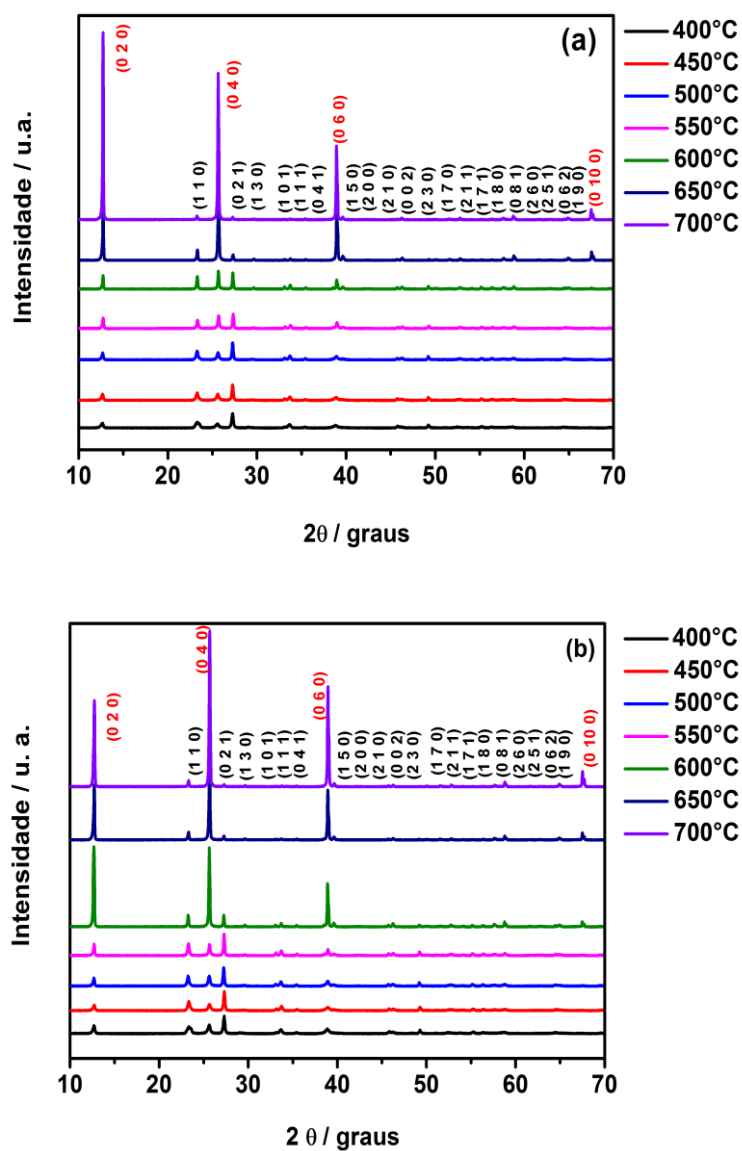


Figura 14. Difractogramas das amostras $\alpha\text{-MoO}_3$ não tratadas em O_2 , calcinadas em diferentes tempos por (a) 2h e (b) 4h.

Após a avaliação dos difratogramas, foram analisadas as intensidades dos picos referentes aos planos $(0\ k\ 0)$, de acordo como mostrado nas Figuras 15 e 16. Em todos os casos ocorreu um crescimento na intensidade dos picos com o aumento da temperatura de calcinação, confirmando o processo de orientação preferencial.

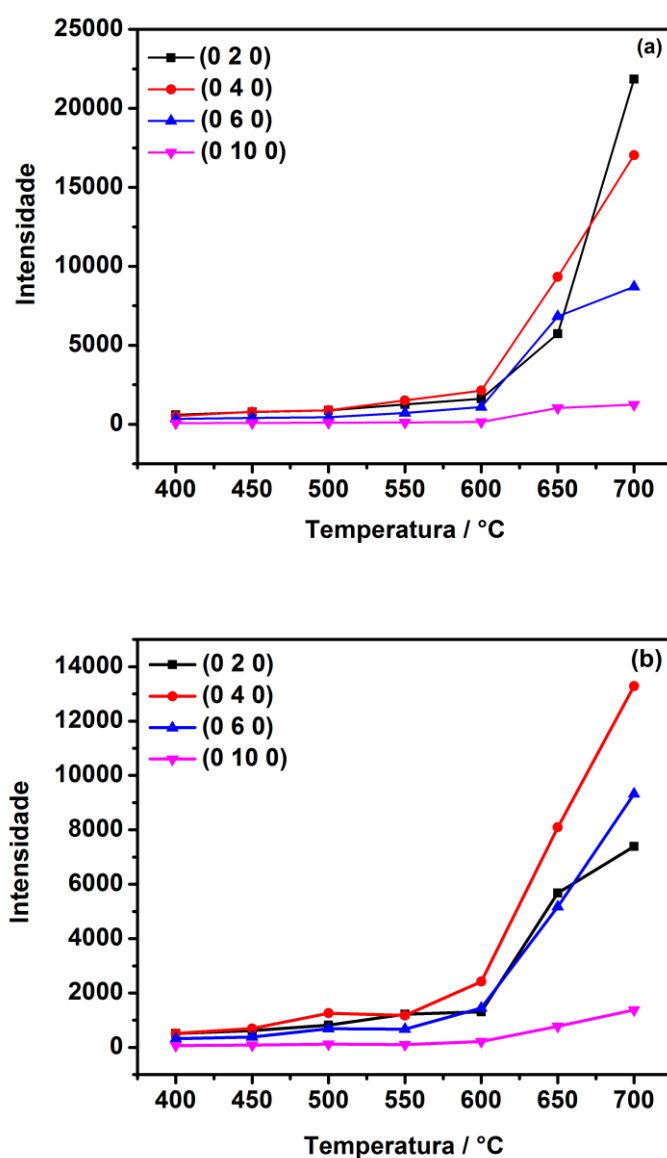


Figura 15. Intensidades dos picos das amostras $\alpha\text{-MoO}_3$ tratada em O_2 e calcinada por (a) 2h e (b) 4h.

Contudo, para as amostras calcinadas a $650^\circ\text{C}/2$ e 4h não tratadas em atmosfera oxidante foi observada uma redução da intensidade dos picos, comparado aos resultados das amostras calcinadas a 600°C (Ver Figura 16). Isto indica que o método de síntese pode ter contribuído para este resultado, já que amostras não tratadas em O_2 contém uma alta concentração de matéria orgânica podendo ocasionar a formação de agregados e, conseqüentemente, um crescimento das partículas, afetando o seu crescimento anisotrópico. Além disso, o excesso de matéria orgânica pode ocasionar a presença de regiões com maior

temperatura, devido à reação de combustão, que por ser exotérmica, libera calor. Com isso, o comportamento relativo à orientação é menos homogêneo.

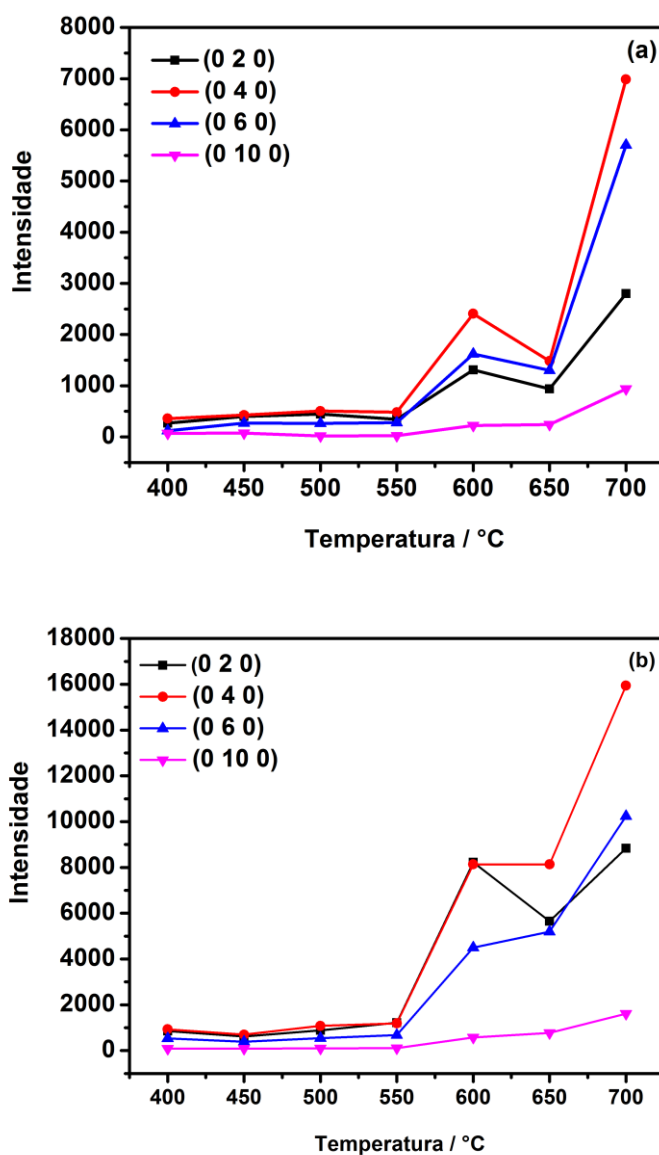
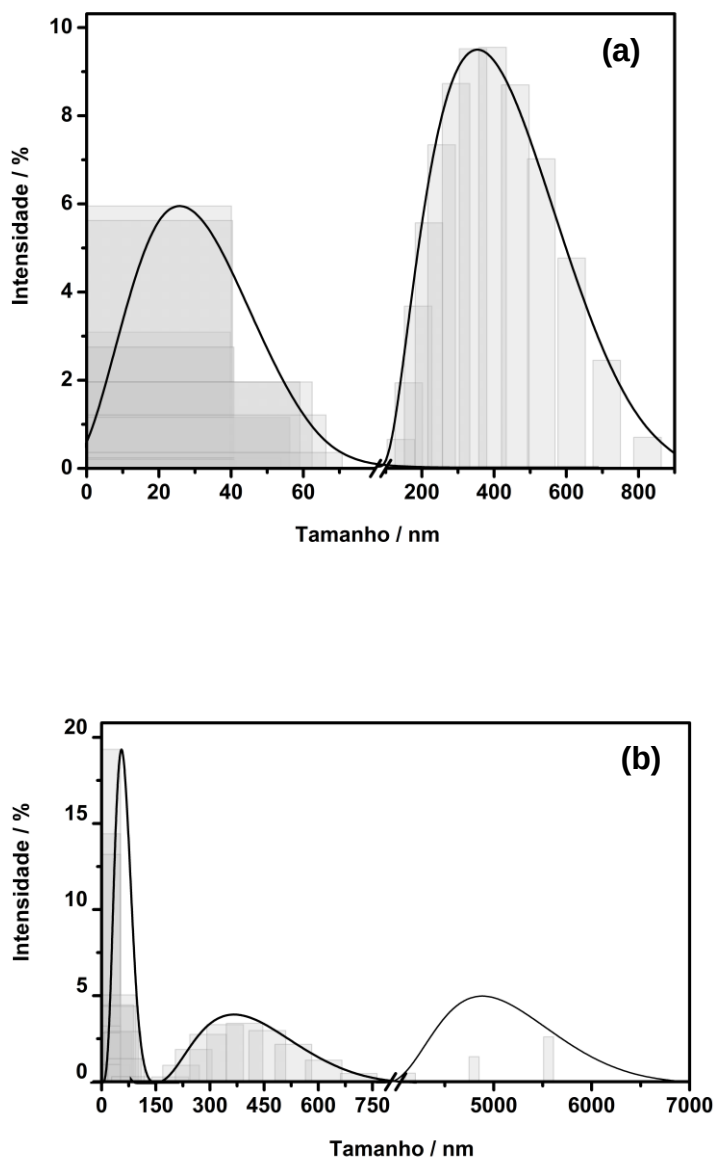


Figura 16. Intensidades dos picos das amostras $\alpha\text{-MoO}_3$ não tratadas em O_2 , calcinada em diferentes tempos (a) 2h e (b) 4h.

Ainda com a finalidade de detectar influência da matéria orgânica na cristalinidade, formação da fase desejada e tamanho de partícula dos materiais, realizou-se medidas de tamanho de partícula através da técnica de DLS. Os materiais escolhidos foram $\alpha\text{-MoO}_3$ calcinados a 500 e 700°C/2 e 4 h tratados e não tratados em atmosfera oxidante.

Assim foi possível observar a distribuição do tamanho de partículas entre 400-700 nm para $\alpha\text{-MoO}_3$ calcinado a $500^\circ\text{C}/4$ h (Figura 17c). Para $\alpha\text{-MoO}_3$ calcinado em atmosfera oxidante, a calcinação por 2 h (Figura 17a) leva a uma faixa de distribuição de partículas de 1 - 900 nm, enquanto o tempo de 4 h (Figura 17b) exibe uma distribuição entre 50 - 900 nm, sendo também observada uma população de partículas de 4.000-6.000 nm. Em todos os casos, após o tratamento oxidante foi observada uma maior distribuição de tamanho de partículas, com a formação de partículas submicrométricas e partículas maiores, devido a processos de sinterização.



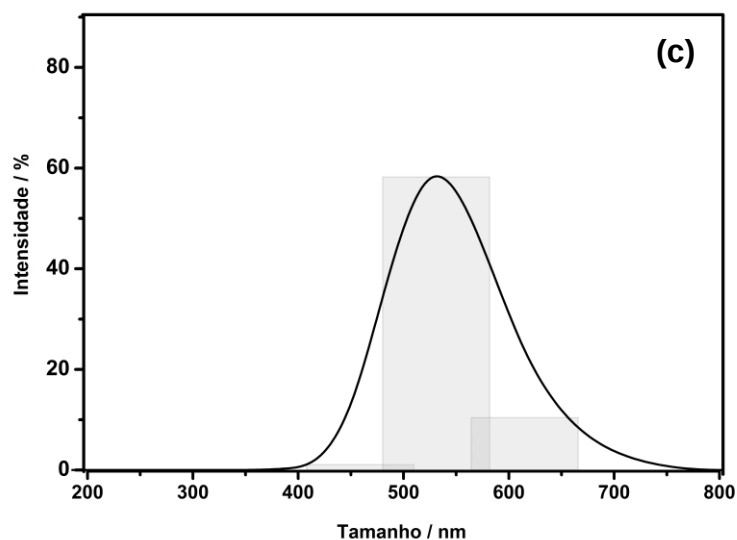


Figura 17. Distribuição de tamanho de partículas do $\alpha\text{-MoO}_3$ calcinados (a) $500^\circ\text{C}/2\text{h}/\text{O}_2$; (b) $500^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{O}_2$; (c) $500^\circ\text{C}/4\text{h}$.

Para os óxidos calcinados a $700^\circ\text{C}/2$ e 4h em atmosfera oxidante (Figura 18 a, c) foi possível obter a distribuição do tamanho de partículas bimodal em torno de $1 - 800\text{ nm}$, sendo observado ainda uma pequena população de partículas de $4.000 - 6.000\text{ nm}$. Mais uma vez, constou-se uma maior distribuição de partículas para os óxidos tratados em atmosfera oxidante. Como foi dito anteriormente, a obtenção de partículas menores após o tratamento em oxigênio, contribui para um possível processo de sinterização.

Avaliando estatisticamente as curvas de distribuição de partículas, foi verificado uma média de $1,4\text{ nm}$ em todos os casos estudados. Isto confirma a eficácia do método Pechini modificado (MPM), para obtenção de partículas nanométricas, porém tendo também partículas submicrométricas e micrométricas.

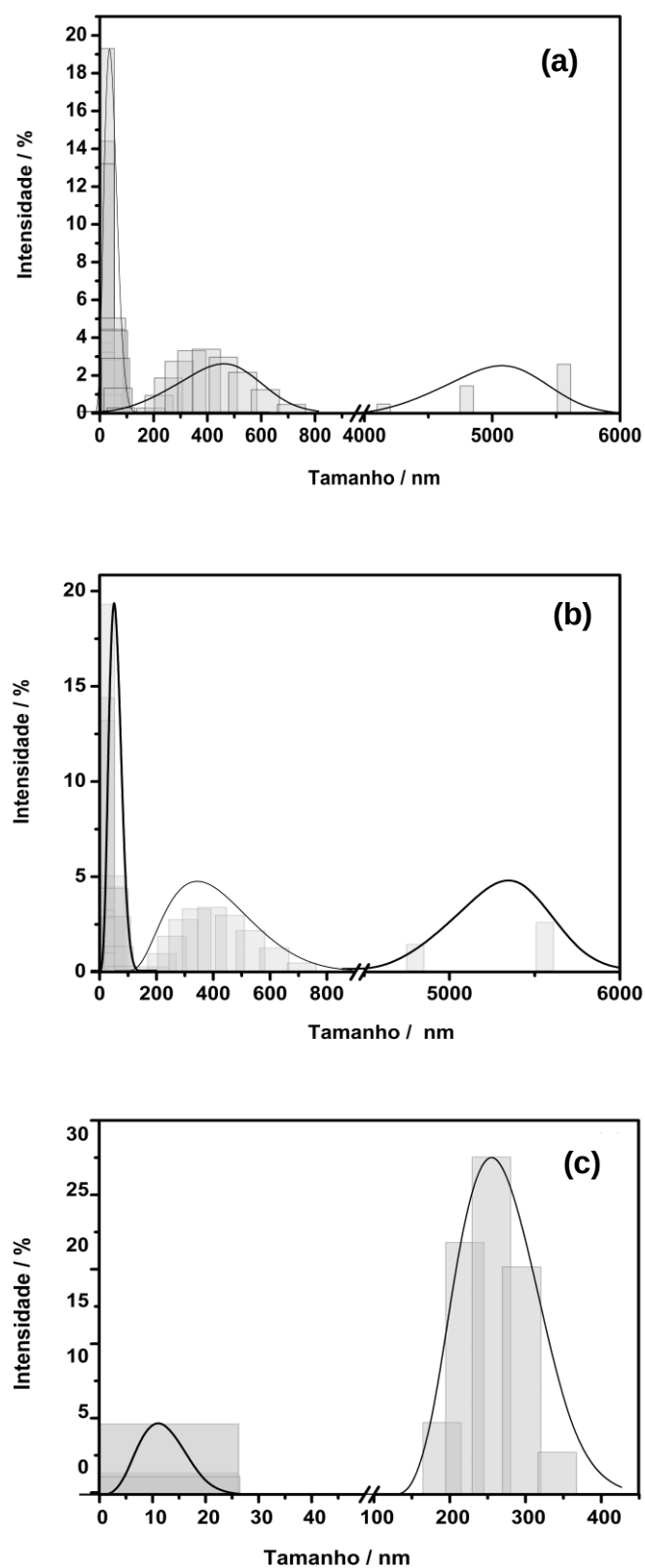


Figura 18. Distribuição de tamanho de partículas do $\alpha\text{-MoO}_3$ calcinados (a) 700°C/2h/O₂; (b) 700°C/4h/O₂; (c) 700°C/4h.

Com a otimização da síntese, e através dos resultados de DRX e DLS, foi possível escolher os óxidos de acordo com os parâmetros temperatura e tempo de calcinação estudada. Neste caso, optou-se pelas amostras tratadas em O_2 e calcinadas nas temperaturas entre 300-700°C/ 1h para a fase hexagonal, enquanto as temperaturas entre 400-700°C no tempo de 2 e 4 h para fase ortorrômbica.

3.2.2. Avaliação do comportamento térmico do precursor do $\alpha\text{-MoO}_3$

Na Figura 19, pode-se observar o perfil da curva termogravimétrica da fase $\alpha\text{-MoO}_3$. Foram analisados três estágios de decomposição da amostra e subdivididos em duas etapas: (i) perda de água e gases adsorvidos na superfície, referente ao 1º evento (50-133°C); (ii) perda de amônia inerente ao uso do precursor, o heptamolibdato de amônio (133-329°C); e, por fim a combustão da matéria orgânica (329-400°C), associada a um pico exotérmico em 376°C (HASHEM et al., 2016; ALIZADEH et al., 2015). Estes estágios apresentaram uma perda de massa total de 76,9%, até a formação do $\alpha\text{-MoO}_3$ em sua forma anidra. O pico exotérmico verificado anteriormente na Figura 5 (453°C) para o precursor da fase $h\text{-MoO}_3$, não é observado para o precursor de fase $\alpha\text{-MoO}_3$, indicando que a formação da fase ortorrômbica ocorre diretamente do precursor amorfo, sem que haja cristalização preliminar da estrutura hexagonal. Picos exibidos na região de 481, 531 e 575°C foram atribuídos a processos oxidativos, estando associados ao pequeno ganho de massa, conforme averiguado pela curva TG.

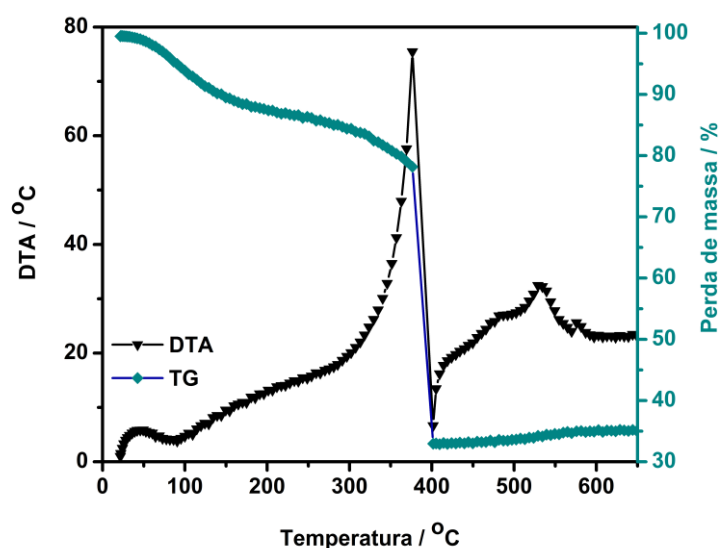


Figura 19. Avaliação térmica do precursor de fase $\alpha\text{-MoO}_3$.

3.2.3. Caracterização estrutural, vibracional, eletrônica do $\alpha\text{-MoO}_3$

○ Difração de raios-X

Os resultados de difração de raios-X do $\alpha\text{-MoO}_3$ estão apresentados na Figura 20 (a) e (b). Todos os materiais apresentaram a fase ortorrômbica com grupo espacial $Pbmn$, de acordo com a ICDD 00-05-0508.

Os picos em 12.7° ; 23.2° ; 25.7° ; 27.2° ; 38.8° ; 67.4° referentes aos planos $(0\ 2\ 0)$; $(1\ 1\ 0)$; $(0\ 4\ 0)$; $(0\ 2\ 1)$; $(0\ 6\ 0)$ e $(0\ 10\ 0)$, respectivamente, confirmam a fase ortorrômbica exibida no material (ICDD 00-05-0508) para as amostras tratadas por 2 e 4h (FERNANDES et al., 2015). As amostras calcinadas por 2 h apresentaram um pequeno deslocamento nos valores de 2θ , o que pode ser atribuído à menor cristalinidade do material.

Como na otimização foi possível detectar uma anisotropia do material por meio do crescimento orientado dos planos $(0\ k\ 0)$, foi avaliada a necessidade de efetuar a análise de DRX adicionando um parâmetro experimental: o estágio de rotação das amostras, tendo como objetivo a redução ou eliminação de qualquer influência ‘técnica’ nos resultados anisotrópicos do material.

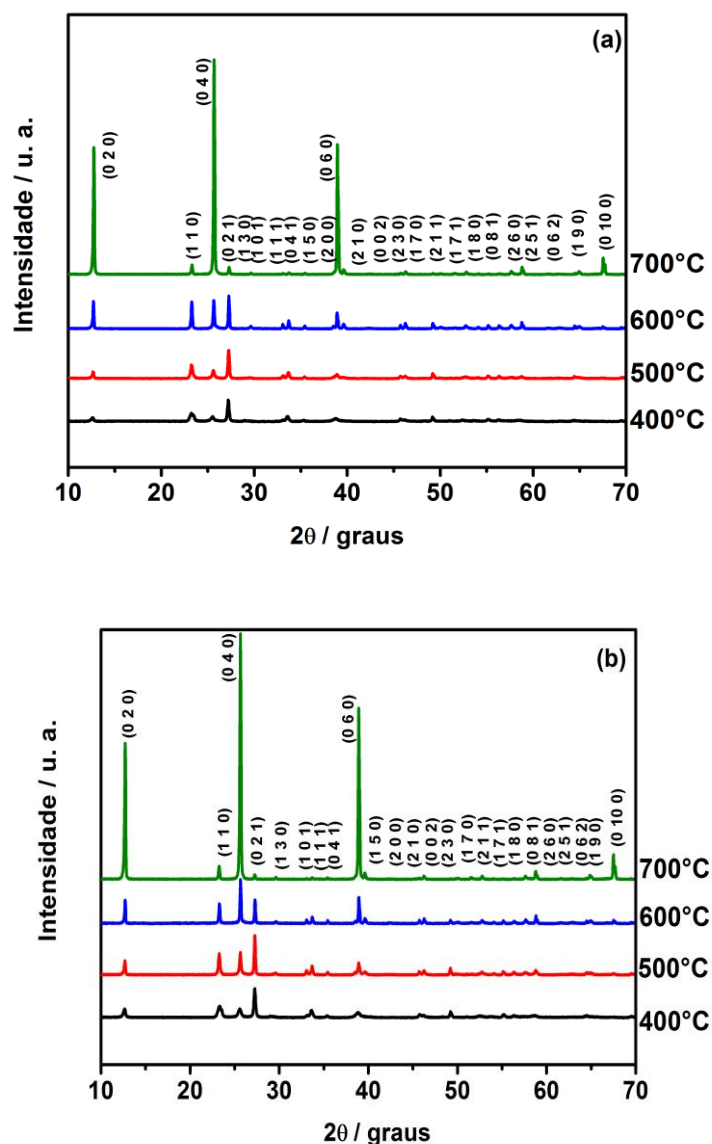


Figura 20. Difratoograma do $\alpha\text{-MoO}_3$ tratado a 400-700°C (a) 2 h e (b) 4 h.

Na Figura 20 (a) e (b) pode-se observar que os óxidos submetidos à análise com o estágio de rotação também exibiram crescimento anisotrópico, confirmando assim a característica estrutural inerente ao trióxido de molibdênio (MA et al., 2015).

Ao analisar a Figura 21 a, foi constatado que os óxidos calcinados no tempo de 2 h apresentam menor intensidade dos picos $(0\ k\ 0)$, que pode ser atribuído a uma menor cristalinidade destes materiais, pois foi submetido a um tempo

reduzido de calcinação. Este resultado entra em concordância com o deslocamento encontrado nos resultados de DRX (Figura 20 a).

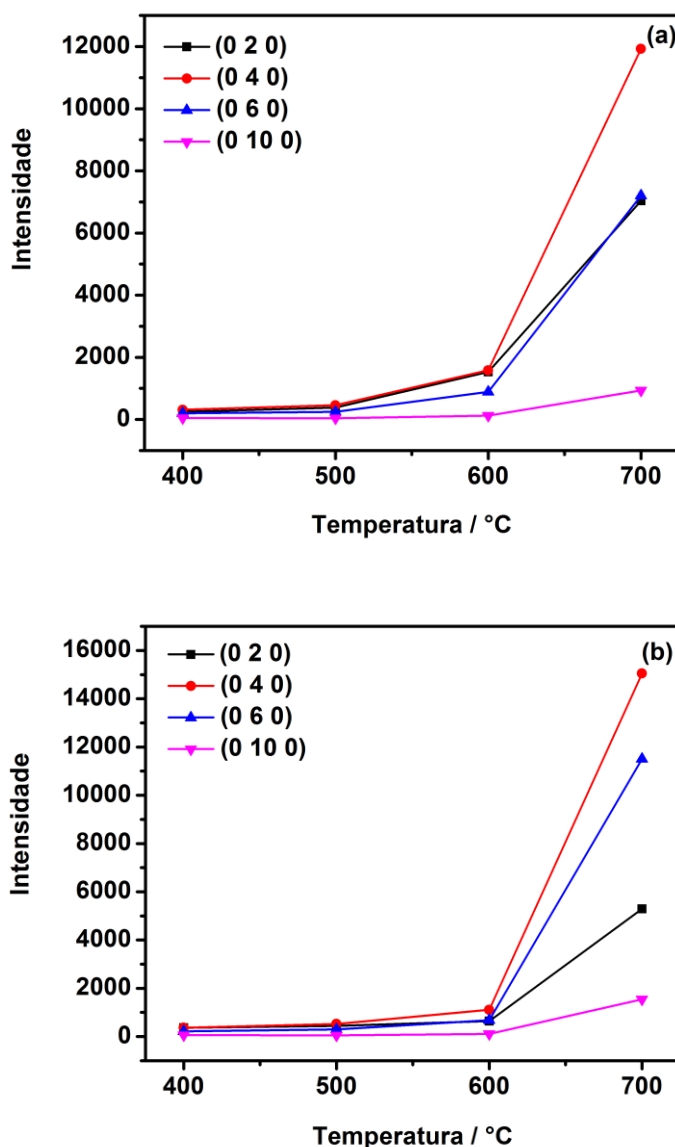


Figura 21. Intensidades dos picos do $\alpha\text{-MoO}_3$ após DRX com estágio de rotação dos óxidos calcinados por (a) 2h e (b) 4h.

Para as amostras que exibiram a fase $\alpha\text{-MoO}_3$ (grupo espacial $Pbnm$), foram calculados os parâmetros de rede a partir dos planos $(0\ 2\ 0)$, $(1\ 1\ 0)$, $(0\ 4\ 0)$, $(0\ 2\ 1)$, $(1\ 1\ 1)$, $(0\ 6\ 0)$ de acordo com a ICDD 00-05-0508, como observado na tabela 8.

Os parâmetros de rede dos óxidos calcinados por 2 e 4 h, apresentaram valores aproximados aos parâmetros teóricos encontrados na ficha ICDD 00-05-

0508, com exceção do O_4004. Este óxido exibiu uma particularidade no parâmetro *c*, apresentando quase o dobro do valor, modificando assim o volume da célula unitária, indicando uma possível expansão da rede cristalina (Tabela 6).

Tabela 6. Parâmetros estruturais dos óxidos.

Óxidos	Parâmetros Teóricos* (Å)			Parâmetros Experimentais# (Å)			Volume Teórico (Å ³)	Volume da célula unitária (Å ³)	Tamanho de cristalito (nm)	FWHM (°)
	a	b	c	a	b	c	202.99			
O_4002	3.96	13.85	3.69	3.99	13.94	3.71		206.35	25.65	0.3361
O_5002	3.96	13.85	3.69	3.97	13.93	3.71		205.17	44.67	0.2147
O_6002	3.96	13.85	3.69	3.96	13.88	3.70		203.36	82.20	0.1513
O_7002	3.96	13.85	3.69	3.95	13.88	3.71		203.40	91.77	0.1448
O_4004	3.96	13.85	3.69	3.20	13.27	6.72		285.35	21.60	0.3852
O_5004	3.96	13.85	3.69	3.97	13.89	3.70		204.03	55.61	0.1855
O_6004	3.96	13.85	3.69	3.97	13.91	3.70		204.32	85.88	0.1486
O_7004	3.96	13.85	3.69	3.97	13.91	3.70		204.32	152.46	0.1265

*Obtidos a partir da ficha ICDD

#Calculados a partir do Programa Rede93

De um modo geral, o aumento da temperatura promoveu uma diminuição nos valores de FWHM, indicando que o material está se organizando a longo alcance, levando a maiores valores dos tamanhos médios de cristalito. Isto foi observado tanto para o tempo de calcinação de 2 h quanto de 4 h (Figura 22 a, b). Vale ressaltar que maior temperatura e/ ou tempo de calcinação originam maior mobilidade dos átomos na rede cristalina, proporcionando a organização e crescimento dos cristalitos.

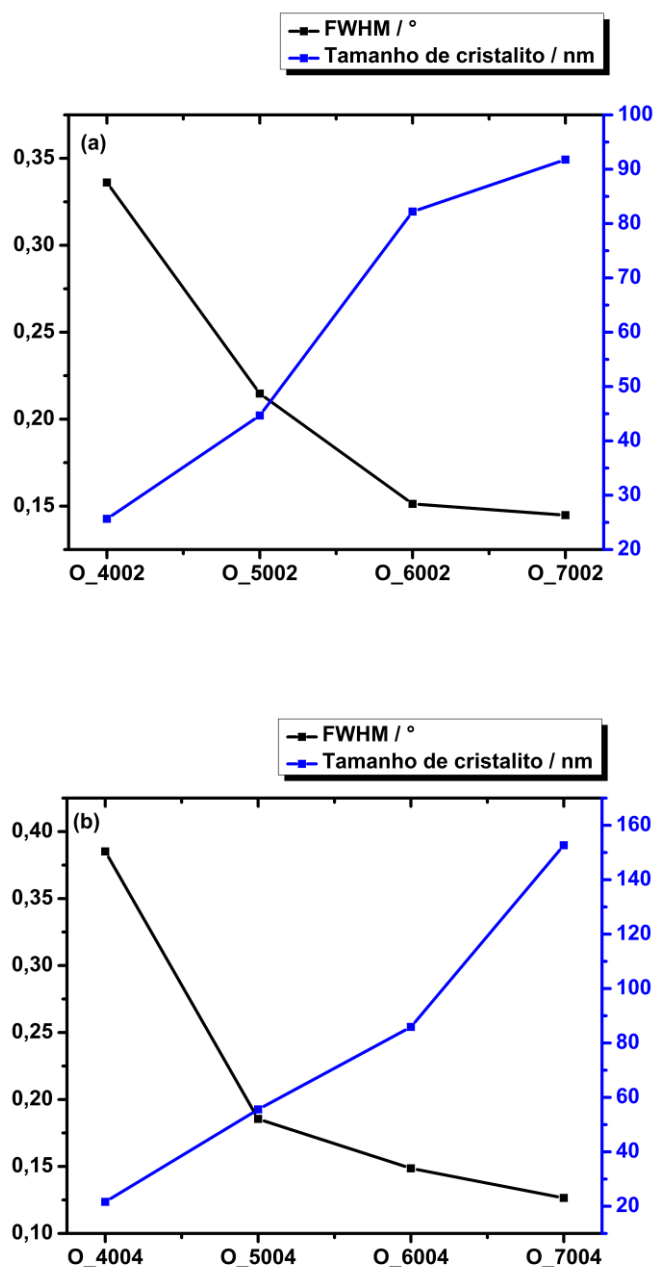


Figura 22. Relação do FWHM com o tamanho de cristalito dos óxidos calcinados por (a) 2h e (b) 4h.

○ ***Espectroscopia IV, UV-Vis e Raman***

A Figura 23 mostra os espectros dos óxidos de fase ortorrômbica calcinados a 400-700°C/2 h. A atribuição das bandas, descrita na literatura, foi previamente apresentada na Seção 3.1.2. Pode-se observar absorções em 993 cm^{-1} (Mo=O); 861 e 608 cm^{-1} referentes às vibrações dos átomos de oxigênio presentes na ligação

Mo-O-Mo (DING et al., 2006; CHITHAMBARAJ et al., 2016); e em 510 e 484 cm⁻¹ atribuídos à $\delta(\text{O-Mo-O})$ (PEREIRA et al., 2008).

Ainda na Figura 23, observa-se os espectros das amostras obtidas nas temperaturas 600 e 700°C. A 600°C observa-se absorções em 990, 859, 817, 513 e 490 cm⁻¹. Deve-se destacar as absorções 817, 802 e 550 cm⁻¹, pois foram vibrações diferenciadas. Na temperatura de 700°C, há vibrações nas regiões de 1001, 979, 858, 818, 802, 515 e 492 cm⁻¹, apresentando deslocamentos e diminuição da intensidade em comparação à 600°C. O aparecimento de novas vibrações foi atribuído ao crescimento orientado dos planos $(0\ k\ 0)$ constatados de forma definitiva nessas temperaturas.

Como é conhecido na literatura, alguns autores citam que o MoO₃ é um óxido não-estequiométrico (MoO_{3-x}), ou seja, apresenta vacâncias de oxigênio em sua estrutura (SANTOS et al., 2010b; DIETERLE et al., 2002). Como consequência da formação destas vacâncias, o molibdênio, está facilmente suscetível a participar de reações de transferência de carga, implicando na concepção de distintos estados de oxidação, como no caso das espécies penta e tetravalente, Mo⁵⁺, Mo⁴⁺, respectivamente. Logo, isto possibilitaria diferentes coordenações para este íon metálico (PEREIRA et al., 2008).

Conforme também foi constatado na Figura 23, o desaparecimento das bandas em 600 e 680 cm⁻¹, com o aumento da temperatura (600 e 700°C), pode estar relacionado com os processos de redução do molibdênio (Mo⁵⁺ e Mo⁴⁺), provocado pela presença das vacâncias de oxigênio, assim como mencionado no parágrafo anterior. Espécies como Mo₄O₁₁ são formadas por redução a temperaturas superiores a 500°C (KUZMIN et al., 1997; MAGNÉLI et al., 1948; DIETERLE et al., 2002). O desaparecimento das bandas na região de 600 e 680 cm⁻¹ foram observadas em todos os materiais tratados termicamente a 600 e 700°C, independentemente do tempo de calcinação, conforme observado nas Figuras 23 e 24. É fundamental salientar que o tratamento térmico é um dos fatores que influenciam na concentração de defeitos ou vacâncias de oxigênio (DIETERLE et al., 2002). Estes autores detalham que a concentração de defeitos de oxigênio na rede destes óxidos é termodinamicamente determinada pelo uso do tratamento térmico sob baixas pressões de oxigênio (DIETERLE et al., 2002). SANTOS et al. (2010b) obtiveram o MoO_{3-x} ao submeterem gás nitrogênio em seu tratamento térmico.

Neste trabalho, os autores ainda constataram que o uso de atmosfera oxidante pode ocasionar na obtenção do MoO_3 estequiométrico.

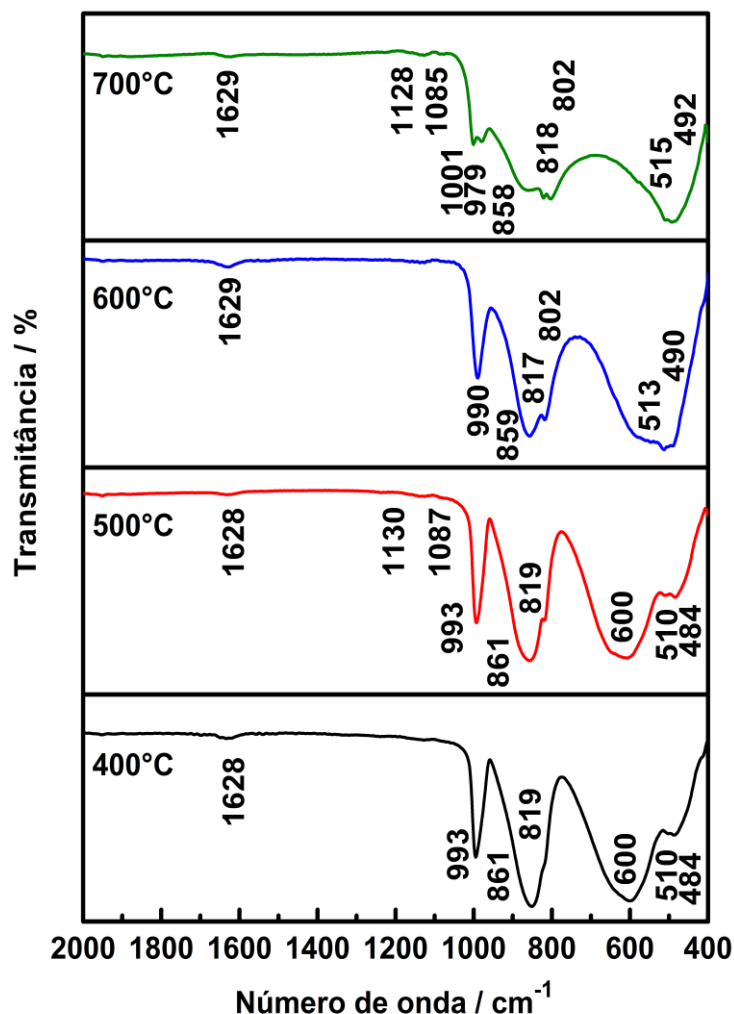


Figura 23. Espectros de infravermelho dos óxidos calcinados a 400-700°C por 2h.

A Figura 24 exibe os espectros dos óxidos de fase ortorrômbica calcinados a 400-700°C/4 h. Como pode-se observar, as bandas estão mais definidas com o aumento da temperatura, indicando uma maior organização a curto alcance. Ao analisar as temperaturas 400 e 500°C observa-se que o aumento da temperatura promoveu um deslocamento das bandas para menores valores de comprimento de onda. O perfil do espectro é bem semelhante ao da Figura 23, algumas vibrações se destacam por estarem mais definidas como a região em 507 cm^{-1} e o ombro em 825 cm^{-1} (Figura 24). Neste caso, acredita-se que essas bandas de absorção podem

estar relacionadas com o crescimento orientado provocado pelo aumento de cristalinidade. As bandas observadas nas temperaturas de 600 e 700°C apresentam semelhança com as amostras calcinadas por 2 h (Figura 23), exibindo pequenos deslocamentos.

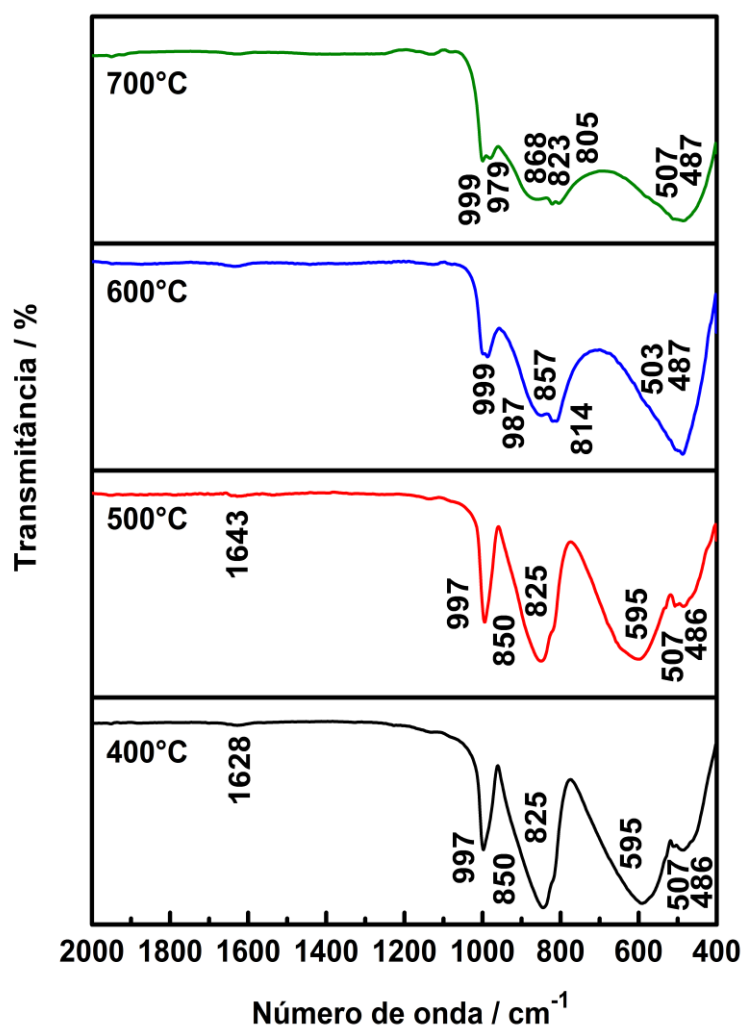


Figura 24. Espectros de infravermelho dos óxidos calcinados a 400-700°C/4h.

As Figuras 25 e 26 apresentam os espectros Raman dos óxidos de fase ortorrômbica calcinados por 2 e 4 h, respectivamente.

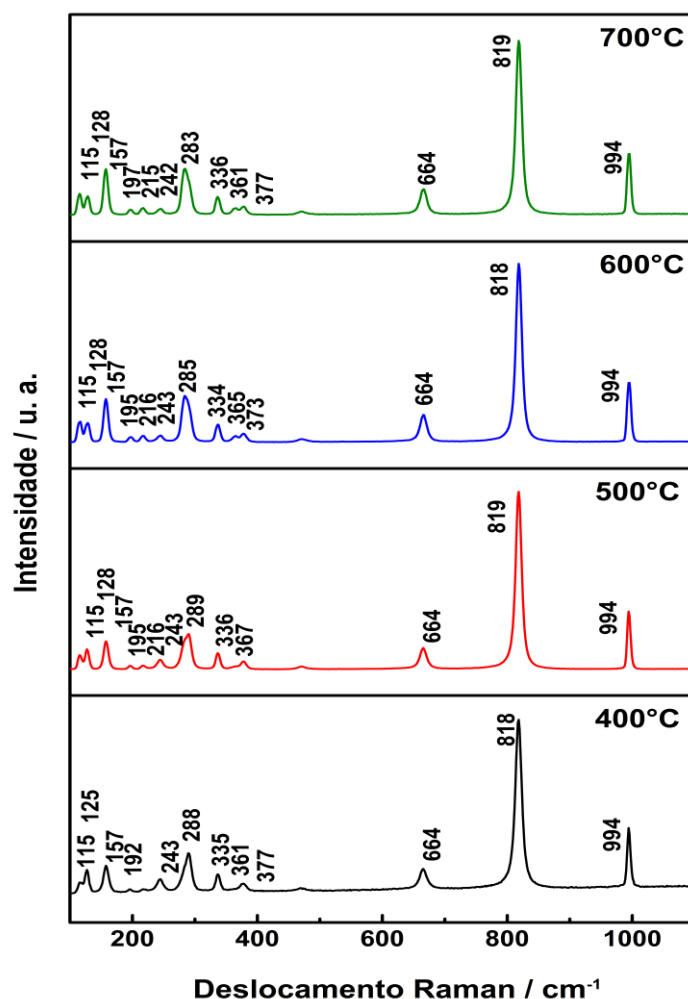


Figura 25. Espectros Raman dos óxidos calcinados a 400-700°C por 2 h.

Todos os espectros exibiram modos referentes à fase ortorrômbica do MoO_3 , confirmando a fase indexada nos difratogramas. Os óxidos calcinados por 4 h exibiram um espectro com modos mais definidos, o que pode estar relacionado com a cristalinidade do material. Modos característicos em 284, 994 $\nu(\text{Mo}=\text{O})$, 818 $\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$, 664 cm^{-1} (SALARI et al., 2020; RANGA et al., 2018; ZHANG et al., 2016; SILVEIRA et al., 2010; DING et al., 2006) foram detectados em todos os óxidos. Modos localizados em 115 e 125 cm^{-1} também apresentaram maior definição com o aumento da temperatura.

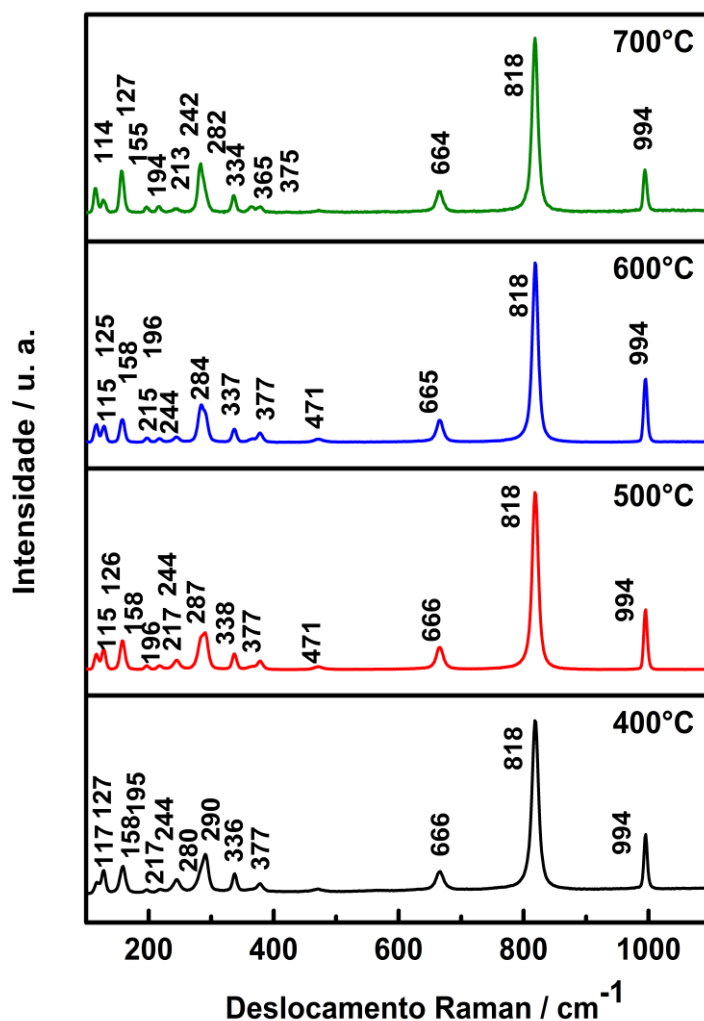


Figura 26. Espectros Raman dos óxidos calcinados a 400-700°C por 4 h.

Os trabalhos de SANTOS et al. (2010b) e DIETERLE et al. (2002) comprovam a existência de vacâncias de oxigênio através da análise de intensidade de modos Raman em 823, 285 e 295 cm^{-1} . Especialmente para DIETERLE et al. (2002), alterações na intensidade do modo em 823 cm^{-1} são dependentes da estequiometria do oxigênio. Enquanto SANTOS et al. (2010b) defendem que se os modos vibracionais 285 e 295 cm^{-1} estiverem indistinguíveis ou apresentarem redução de intensidade, isto sugere que a razão (O: Mo) é menor que 2,94, ou seja, há concentração de defeitos ou vacâncias de oxigênio neste material.

O perfil das bandas em 285 e 295 cm^{-1} do sistema ortorrômbico calcinado por 4 h foram avaliados. Este perfil foi modificado conforme a temperatura de calcinação empregada, como exibido na Figura 27.

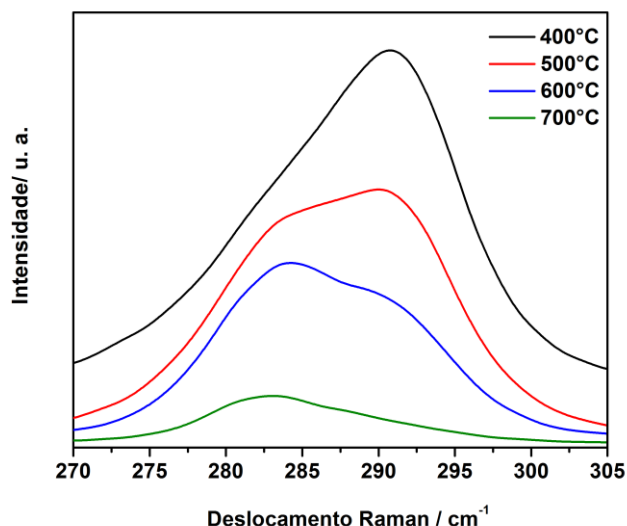


Figura 27. Avaliação das bandas em 285 e 295 cm^{-1} o sistema ortorrômbico calcinado por 4 h.

Além de um deslocamento significativo da banda de 295 para 291 cm^{-1} , a intensidade desta banda é maior do que a banda de 285 cm^{-1} , para amostras calcinadas a 400 e 500°C, o que é característico de amostras não estequiométricas, conforme relatado por DIETERLE et al. (2002). Após a calcinação a 600 e 700°C, observa-se uma inversão na intensidade dessas bandas, o que indica que ocorre uma diminuição entre as vacâncias de oxigênio, mas o MoO_3 estequiométrico não é obtido, pois I_{285} / I_{295} é menor que 3.

A estrutura eletrônica do MoO_3 é tão importante para a atividade catalítica quanto o ordenamento estrutural (SANTOS et al., 2010) e essas propriedades nem sempre são consideradas na avaliação das propriedades catalíticas (DIETERLE et al., 2002). No presente trabalho, os espectros de UV-vis das amostras de $\alpha\text{-MoO}_3$ calcinadas em diferentes condições, exibem mudanças significativas de perfil à medida que a temperatura de calcinação aumenta, de acordo com os espectros Raman (Figura 28).

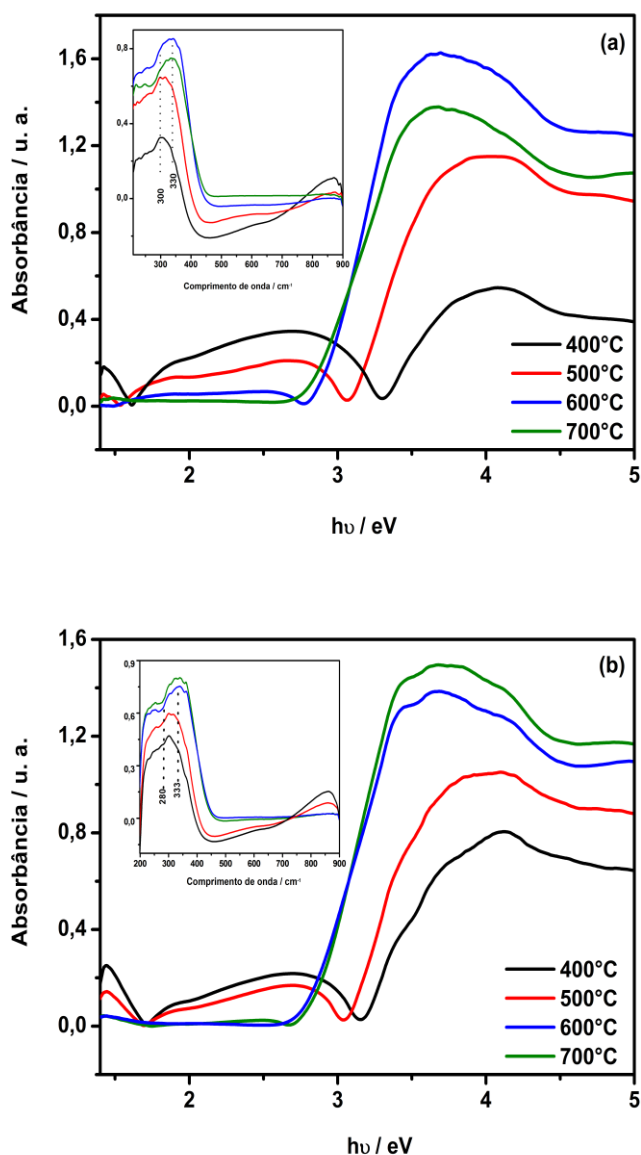


Figura 28. Espectros de absorção UV-vis dos óxidos (a) O_4002 a O_7002; (b) O_4004 a O_7004.

Os espectros são bastante semelhantes às amostras de h-MoO_3 , indicando a mudança na coordenação do Mo durante a calcinação, bem como a existência de processos de redução. Para as amostras calcinadas a 400 e 500°C, são observadas bandas de baixa energia associadas a IVCT e transições d-d referentes ao Mo^{5+}O_6 e Mo^{5+}O_5 , sendo esse último associado a vacâncias de oxigênio. Com o aumento da temperatura, a quantidade de espécies reduzidas diminui, mas ainda há Mo^{5+} na estrutura, como indicado pelo deslocamento da banda de absorção para menores energias.

De acordo com DIETERLE et al. (2002) o MoO₃ é classificado como um semicondutor do tipo-*n*, apresentando *band gap* entre 2,9 e 3,15 eV. Neste trabalho, os autores ainda relatam que a presença de vacâncias de oxigênio no MoO₃ dá origem à condutividade elétrica do material. As propriedades ópticas deste óxido sofrem modificações em função da concentração de vacâncias de oxigênio (DIETERLE et al., 2002). RAMMAL et al. (2020) citam em seu trabalho que o *band gap* do MoO₃ depende de fatores como morfologia, tamanho de partícula, cristalinidade e método de síntese.

O *band gap* dos óxidos de fase ortorrômbica calcinados por 2 e 4 h variam de 3,1 a 2,6 eV (Figura 29). Estes valores de *gap* corroboram com os reportados pela literatura, de aproximadamente 3 eV (DIETERLE et al., 2002; PAN et al., 2010; ALIZADEH et al., 2015; CHEN et al., 2016). Na Figura 29 pode-se observar que os óxidos calcinados por 2 h, apresentaram maior decréscimo nos valores de *gap*, quando comparado ao tempo de 4h. De um modo geral, o *gap* dos óxidos apresentou um decréscimo com o aumento da temperatura, indicando possíveis níveis intermediários entre a banda de valência e a de condução, relacionado à presença de Mo⁵⁺ na estrutura, que gera bandas de absorção em torno de 3,0 eV.

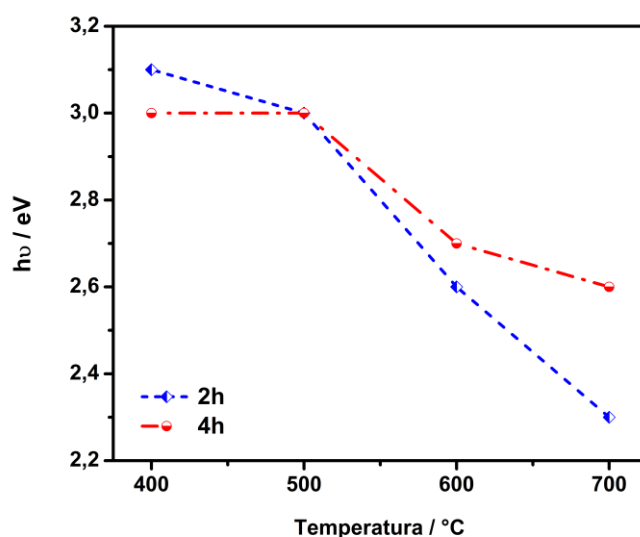


Figura 29. Variação do Gap em função da temperatura para o sistema ortorrômbico.

- **Fotoluminescência (FL)**

Espectros FL foram avaliados para uma melhor compreensão das propriedades ópticas dos óxidos, como a verificação da existência de defeitos no material (CHEN et al., 2016; KAMALAM et al., 2018; SALARI et al., 2020). CHEN et al. (2016) citam que a formação da banda intermediária (BI) é causada pela existência de vacâncias de oxigênio. De acordo com este trabalho, uma emissão fraca em 738 nm (1.68 eV) se origina da recombinação de elétrons no intervalo entre a banda intermediária (BI) e a banda de valência (BV). Por outro lado, a região de emissão em 538 nm (2.30 eV) é considerada o intervalo entre a banda de valência e a de condução (BC), conforme observado na Figura 30.

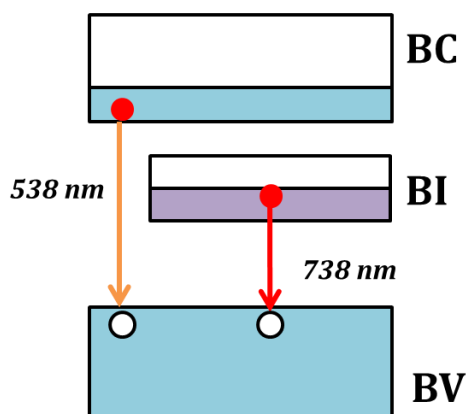


Figura 30. Ilustração das transições eletrônicas ocorridas entre a BV, BC e BI, observadas por CHEN et al., 2016 (Figura adaptada).

Regiões de emissão em 417 (2,97 eV) e 492 nm (2,52 eV) foram atribuídas por XI et al. (2019) como sendo devido à recombinação de pares elétron-buraco e à presença do íon Mo⁵⁺ associado a uma vacância de oxigênio. Esses autores ainda relatam que a região de emissão na faixa de 450-482 nm (2,76 – 2,57 eV) pode ser atribuída a um decaimento radiativo ou defeitos na rede cristalina.

Os espectros de emissão do α -MoO₃ podem ser observados na Figura 31. No presente caso, o valor de band gap das amostras O_5002 é 3,0 eV, correspondendo a 413 nm. Por sua vez, a amostra O_7002 apresenta valor de band gap de 2,3 eV (~540 nm). Como a energia de excitação utilizada no experimento foi de 3,54 eV (350 nm), a excitação eletrônica foi do tipo banda a banda nas duas amostras, e as

transições observadas são relativas a defeitos na estrutura, que induzem níveis intermediários dentro do *band gap*. As transições em torno de 460 e 560 nm estão presentes em ambos materiais, indicando defeitos semelhantes. Por outro lado, foi observada uma banda intensa em torno de 476 nm para a amostra calcinada a 700°C, ausente na amostra calcinada a 500°C, indicando que um novo tipo de defeito foi induzido na estrutura. Esses resultados estão em acordo com os dados de espectroscopia Raman e espectroscopia UV-vis, que indicam a presença de Mo^{5+} na estrutura associado a vacâncias de oxigênio.

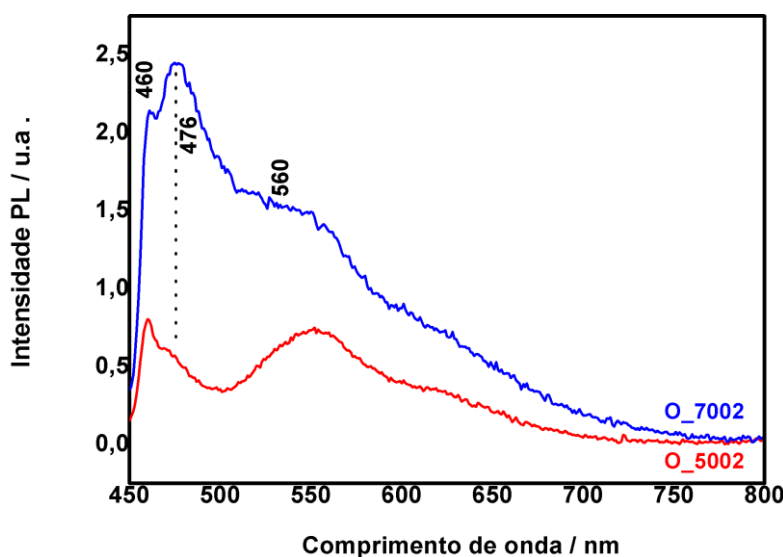


Figura 31. Espectros FL do sistema ortorrômbico tratados a 500 e 700°C durante 2 h.

○ XPS

As análises de espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS) foram realizadas para a $\alpha\text{-MoO}_3$ calcinadas a 500 e 700°C em ar (Figura 32).

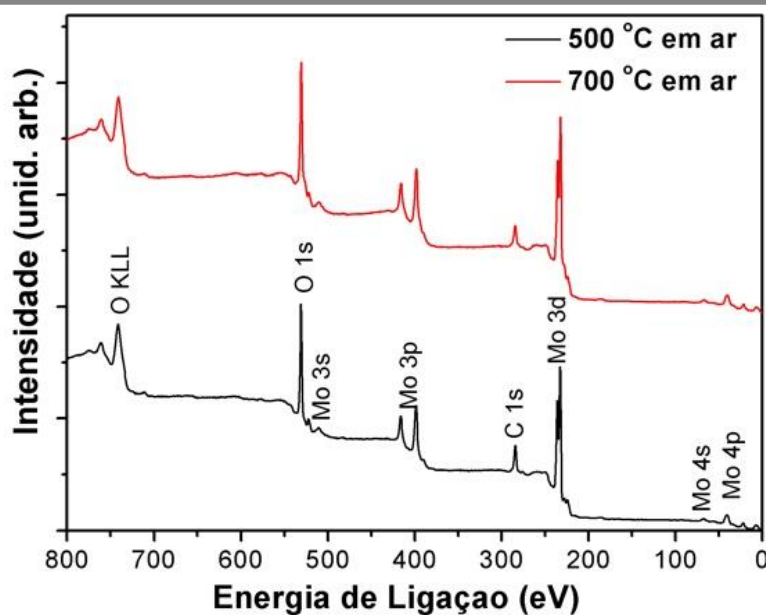


Figura 32. Espectros de XPS das amostras de $\alpha\text{-MoO}_3$ calcinadas a 500 e 700°C em ar.

Os espectros de XPS em ampla varredura para as amostras indicam que os elementos de interesse (Mo e O) estão presentes nas amostras, além da presença de carbono na superfície. A linha de fotoemissão 1s do carbono nos espectros de XPS é comum, sendo geralmente chamado de carbono adventício. No entanto, o sinal intenso de C1s observado nos espectros das amostras está relacionado ao carbono proveniente da matéria orgânica remanescente durante o processo de calcinação. Uma vez que a síntese de materiais inorgânicos utilizando métodos derivados de Pechini envolvem a formação de complexos de citrato metálico, uma grande quantidade de matéria orgânica pode ser produzida (CHANTELLE et al., 2020).

Para a análise das linhas de emissão dos elementos de interesse nos espectros de XPS, a energia de ligação deles é calibrada considerando a energia de fotoemissão do C1s (284,5 eV). Essa calibração é necessária para corrigir efeitos carregamento elétrico dos materiais após ionização pelo feixe e evitar possíveis efeitos de alargamento dos picos e deslocamentos deles para valores maiores de energias de ligação dos elementos. Desse modo, a varredura em alta resolução em torno da região da fotoemissão do elemento de interesse permite determinar seu estado químico.

De acordo com a literatura, o perfil do espectro na linha de emissão do molibdênio para seu estado de oxidação Mo⁵⁺ e Mo⁴⁺ são diferentes daquele de um duplete simples simétrico observado para Mo⁶⁺. Por ser um metal com bandas estreitas, após fotoionização ocorre a localização do nível 4d na banda de valência abaixo do nível de Fermi que atua como armadilha de elétrons. Isso faz com que os picos se dividam (a armadilha pode estar ocupada ou vazia).

Dessa maneira, os espectros de XPS das linhas de fotoemissão de Mo 3d foram coletadas para as amostras de α -MoO₃ calcinadas a 500 e 700°C em ar como mostrados na Figura 33.

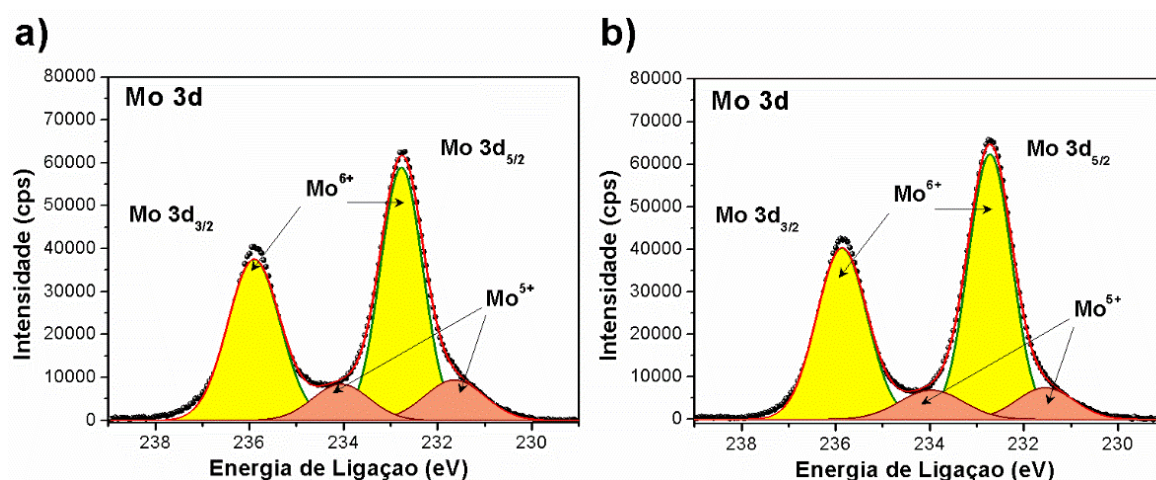


Figura 33. Espectros de XPS em alta resolução na linha de emissão de Mo 3d das amostras de α -MoO₃ calcinadas a 500 (a) e 700°C (b) em ar.

Todos os espectros consistem em dois picos principais associados aos componentes Mo 3d_{5/2} e Mo 3d_{3/2}. A deconvolução das curvas espectrais foi realizada a partir da função Gaussiana-Lorentziana e o ajuste dessas curvas mostram 4 picos centrados em diferentes energia de ligação (EL). Uma pequena variação na posição dos picos foi observada para as amostras tratadas em diferentes temperaturas de calcinação. Os picos indicam a presença de Mo em valência mista (Mo⁶⁺ e Mo⁵⁺) na superfície. Para a amostra de MoO₃ calcinada a 500°C, as componentes Mo 3d_{5/2} e Mo 3d_{3/2} localizados em EL de 231,64 eV e 234,06 eV, respectivamente, são associadas ao molibdênio em estado de oxidação 5+, enquanto que os picos mais intensos (Mo 3d_{5/2} em 232,77 eV e Mo 3d_{3/2} em 235,91 eV) correspondem ao Mo⁶⁺ cuja de energia acoplamento spin-órbita é de ΔE

= 3,14 eV, característico de MoO₃. Estes dados estão de acordo com outros estudos já reportados na literatura e a presença de Mo⁵⁺ em MoO₃ está comumente associada com a deficiência de oxigênio nas amostras indicando defeitos na superfície (BALTRUSAITIS et al., 2015; DATTA et al., 2017; BARTOTI et al., 2017; WU et al., 2019).

Por outro lado, o espectro de Mo 3d da amostra de MoO₃ calcinada a 700°C mostra que as componentes Mo 3d_{5/2} e 3d_{3/2} para ambas as espécies de molibdênio (Mo⁵⁺ e Mo⁶⁺) sofrem um ligeiro deslocamento para uma região de mais baixa energia de ligação (231,55 e 233,97 eV para Mo⁵⁺ e de 232,72 e 235,87 eV para Mo⁶⁺). Além disso, um pequeno aumento na energia de acoplamento de spin de ΔE = 3,14 eV para 3,15 eV é observado para a amostra calcinada em mais alta temperatura, indicando uma variação na quantidade das espécies de Mo⁶⁺ e Mo⁵⁺ presente na superfície das amostras. Esse fenômeno é melhor observado pela variação dos espectros Mo 3d normalizados (mostrada pelas setas na Figura 34). Isso indica que as espécies de Mo⁵⁺ na superfície se oxidam em Mo⁶⁺ com o aumento da temperatura de calcinação.

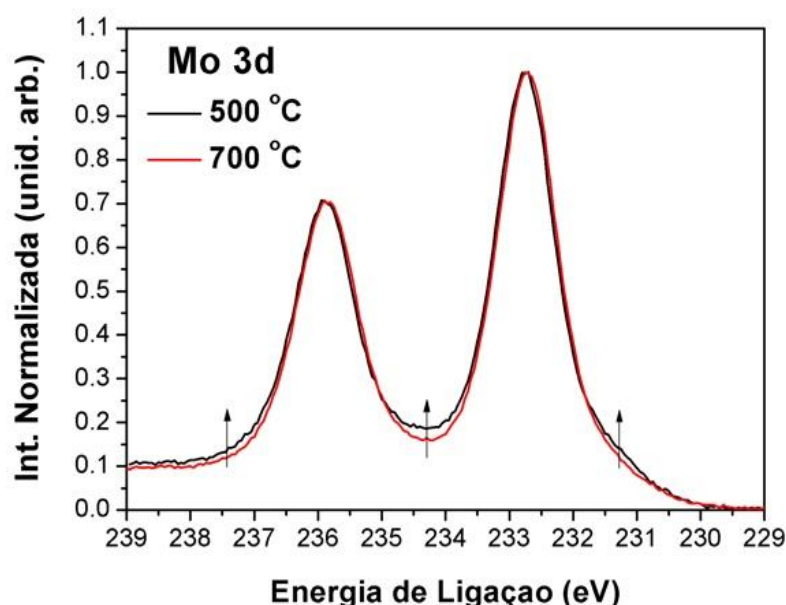


Figura 34. Espectros de alta resolução XPS na linha de emissão de Mo 3d das amostras de α -MoO₃ calcinadas a 500 e 700°C em ar.

Da mesma forma que as espécies de Mo, as espécies de oxigênio na superfície das amostras também foram investigadas, uma vez que estas espécies alteram a natureza química da superfície e consequentemente modificam as

propriedades catalíticas dos materiais. Dessa maneira, os espectros de XPS em alta resolução na região de fotoemissão do O 1s também foram analisados como mostra a Figura 35.

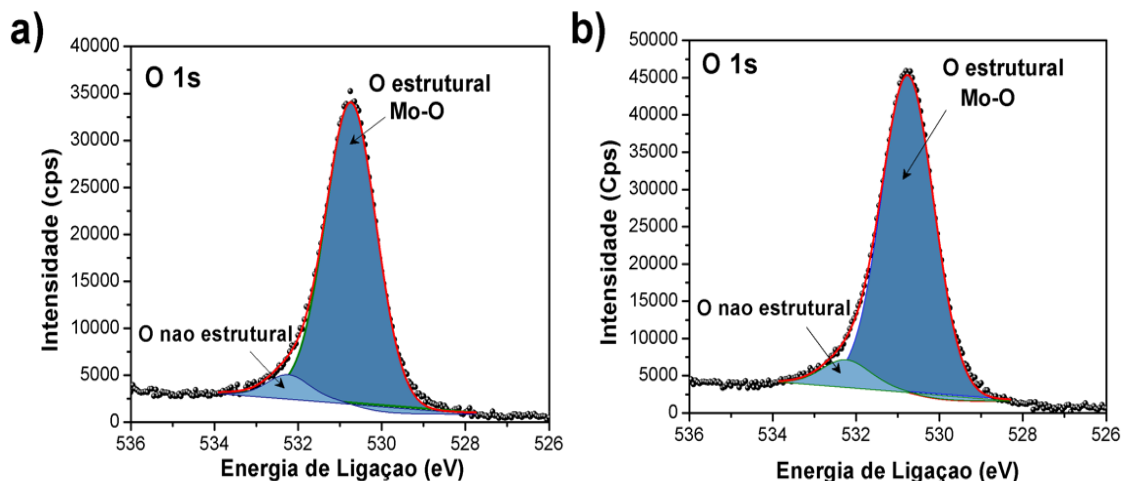
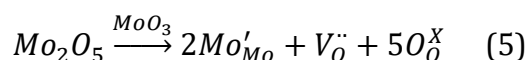


Figura 35. Espectros de alta resolução XPS na linha de emissão de O 1s das amostras de α -MoO₃ calcinadas a 500 (a) e 700°C (b) em ar.

O perfil dos espectros de XPS de O 1s das amostras é bastante similar. A deconvolução desses espectros mostram dois picos localizados em $p_1 = 530,73$ e $p_2 = 532,25$ eV para a amostra calcinada a 500°C e em $p_1 = 530,75$ e $p_2 = 532,26$ eV para a calcinada a 700 °C. O primeiro pico (p_1) é atribuído ao oxigênio estrutural coordenado ao Mo⁶⁺ e Mo⁵⁺ em MoO₃, enquanto que o pico p_2 está associado à presença de espécies de oxigênio não estrutural na superfície (oxigênio intersticial) na forma de hidroxilas (OH) (SCANLON et al., 2010; BAI et al., 2015). Alguns autores também atribuem esse pico a presença de grupos peroxo (O₂²⁻) (BARTOTI et al., 2017) ou carbonato (SCANLON et al., 2010) na superfície de materiais de MoO₃.

Tendo em vista processos termodinâmicos, vacâncias de oxigênio (V_o) e oxigênio intersticial (O_i) coexistem como defeitos na estrutura do MoO₃ associados a presença de Mo⁵⁺ como sugere a equação de notação de Kröger-Vink:



Baseado em todos esses resultados, a quantidade das espécies presentes na superfície e a fórmula molecular geral foram estimadas para as amostras (Tabela 7). A fórmula geral molecular, no entanto, pode ser expressa como MoO_{3-x}, onde x é a quantidade de vacâncias de oxigênio. Os valores listados indicam que uma razão O:Mo de 2,47 na amostra calcinada a 500°C e 2,72 na calcinada a 700°C, com fórmulas gerais de MoO_{2,47} ($x = 0,53$) e MoO_{2,72} ($x = 0,28$), respectivamente.

A razão não estequiométrica e a dificuldade de determinar precisamente a estequiometria de superfície das amostras podem estar relacionadas com a presença de Mo⁵⁺ e também pela quantidade de carbono remanescente na superfície das amostras.

Tabela 7. Composição química (% atômica) da superfície das amostras de α -MoO₃ calcinadas a 500 e 700°C em ar.

Amostras						Elementos		Estequiometria		Vacâncias	
								(Mo ⁶⁺ Mo ⁵⁺)O _{3-x}		de oxigênio x	
								na superfície			
<i>α</i> -Mo ₃	C	O	Mo								
			Mo ⁶⁺	Mo ⁵⁺							
500°C	28.2	51.2	20.7		(Mo _{0,811} Mo _{0,189})O _{2,47}				0,53		
			81.1	18.9							
700°C	19.7	58.8	21.6		(Mo _{0,847} Mo _{0,153})O _{2,72}				0,28		
			84.7	15.3							

○ **EPR**

A existência de defeitos como Mo⁵⁺ e vacâncias de oxigênio é comumente presente em MoO₃ como foi observado anteriormente através de dados de XPS. Como as espécies de Mo⁵⁺ ([Kr] 4d¹) e V_o[•] são paramagnéticas, elas podem ser facilmente detectadas usando a técnica de EPR. Dessa maneira, as amostras foram analisadas por EPR na banda X como ilustrado na Figura 36.

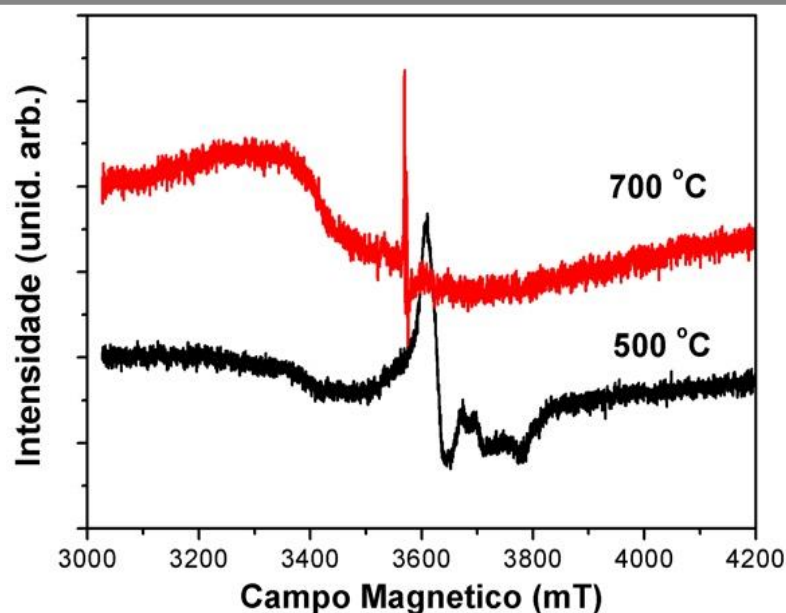


Figura 36. Espectros de EPR na banda X para as amostras de α -MoO₃ calcinadas a 500 e 700°C em ar.

O espectro de EPR na banda X da amostra calcinada a 500°C em ar apresenta um sinal ressonante complexo e intenso que está atribuída à presença de uma grande quantidade de espécies de Mo⁵⁺ associadas a vacâncias de oxigênio monopositivas (V_O•). Por outro lado, a amostra tratada a 700°C em ar apresenta uma larga variação da curva ressonante com um sinal bastante fraco com valor de $g = 1,88799$, possivelmente causado pela presença de algumas espécies de oxigênio nessa amostra.

Embora a ressonância observada em ambos os espectros de EPR na banda X indiquem a presença de defeitos nas amostras, a análise de EPR na banda Q é necessária para identificar as espécies presentes nas amostras com maior precisão, uma vez que a sensibilidade do EPR aumenta com o aumento do campo magnético aplicado que é diretamente proporcional a frequência de micro-ondas aplicada. Dessa maneira, a banda Q apresenta maior sensibilidade (34,137 GHz para a banda Q vs 9,4363 GHz para a banda X). Os espectros de EPR na banda Q para as amostras são mostradas na Figura 37.

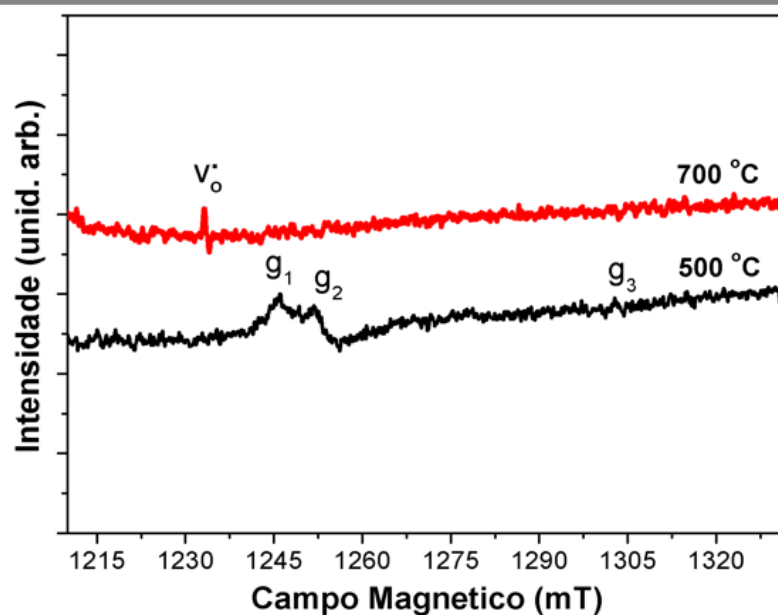


Figura 37. Espectros de EPR na banda Q para as amostras de α -MoO₃ calcinadas a 500 e 700°C em ar.

De acordo com a literatura (SERWICKA et al., 1984), sinal de EPR atribuído ao Mo⁵⁺ é observado em três regiões com valores de fator g como sendo $g_1 = 1,958$, $g_2 = 1,947$ e $g_3 = 1,869$ como apresentado para a amostra calcinada a 500°C. O desaparecimento desse sinal na amostra tratada a 700°C indica a diminuição desses defeitos com o tratamento térmico e que o Mo⁵⁺ se oxida em Mo⁶⁺, cujo sinal é silencioso. No entanto, um pequeno sinal atribuído a vacâncias de oxigênio é observado nessa amostra, como indicado também no espectro de EPR na banda X. A redução de Mo⁵⁺ na amostra calcinada a 700°C também foi observada através dos dados de XPS (embora algum sinal referente ao Mo⁵⁺ tenha sido observado no espectro Mo 3d dessa mesma amostra). Estes resultados estão de acordo com os dados de Raman, UV-vis e Fotoluminescência discutidos anteriormente.

3.2.4. Avaliação morfológica do α -MoO₃

Nas Figuras 38-41, estão exibidas as morfologias dos óxidos sintetizados. Os materiais escolhidos foram o O_5002, O_7002, O_5004 e O7004. A organização morfológica de um material depende da temperatura e tempo de reação utilizados (CHITHAMBARARAJ et al., 2016). Com o aumento da temperatura nos materiais de

fase ortorrômbica (O_5002 e O_5004) observa-se uma morfologia diferenciada, conforme exibido nas Figuras 38 e 39, com a presença de placas, favorecida pela organização da estrutura lamelar da fase ortorrômbica.

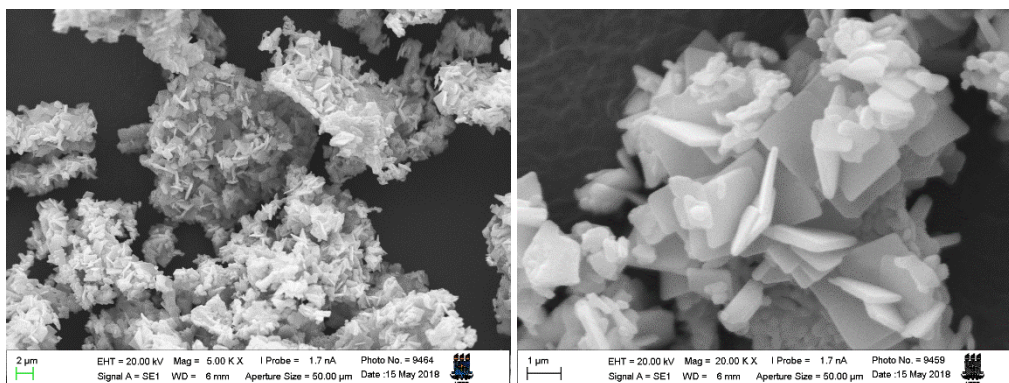


Figura 38. Micrografias da amostra O_5002.

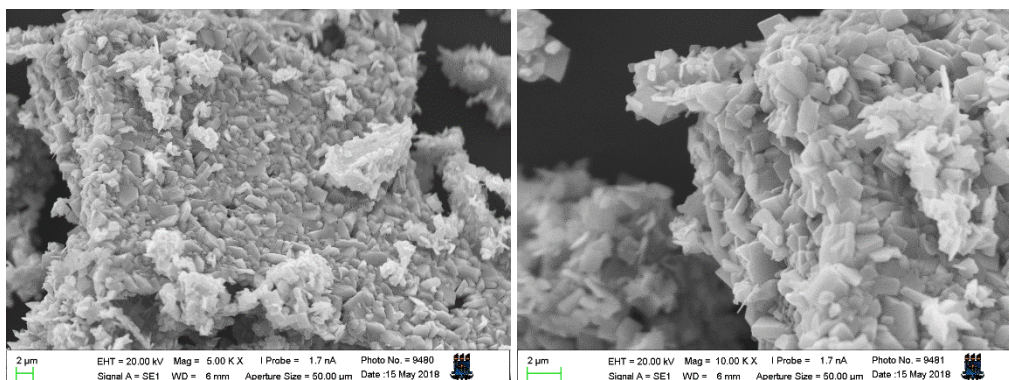


Figura 39. Micrografias da amostra O_5004.

No caso da fase ortorrômbica calcinada a 700°C (O_7002 e O_7004) foi possível observar a formação das microfítas lamelares de $\alpha\text{-MoO}_3$ (Figura 40 e 41), indicando que o aumento da temperatura e tempo de calcinação promovem a coalescência das microplacas (Figura 38 e 39), que, conseqüentemente, acarretam na formação das microfítas com orientação preferencial dos planos $(0\ k\ 0)$, corroborando novamente com as análises de caracterização estrutural.

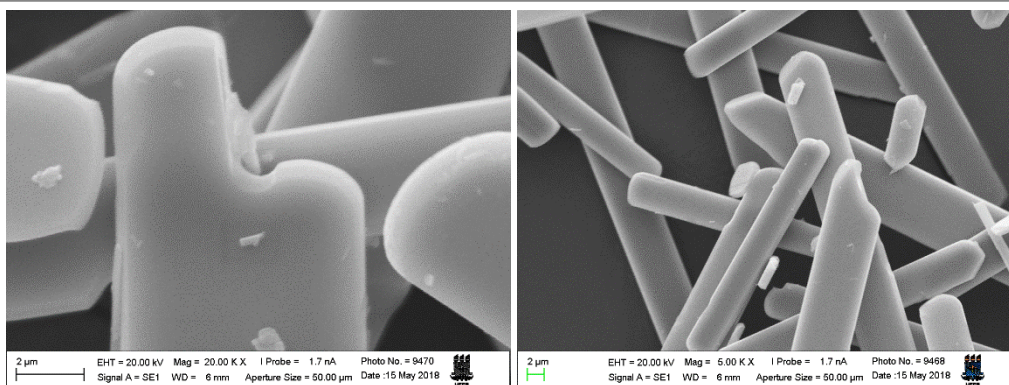


Figura 40. Micrografias da amostra O_7002.

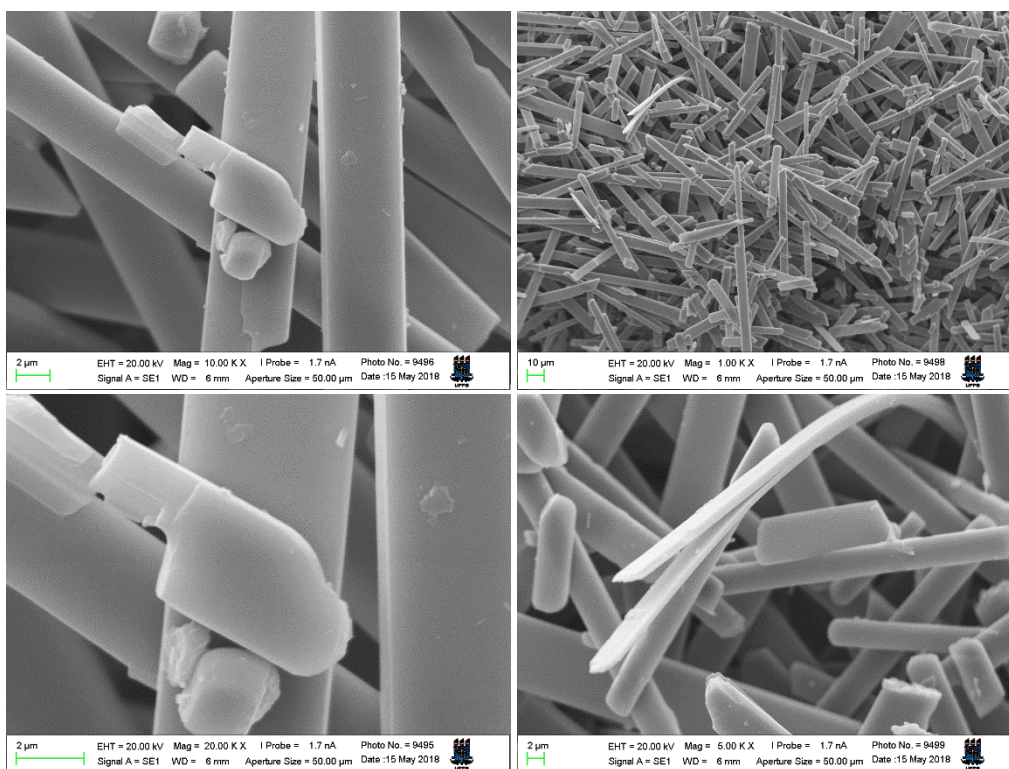


Figura 41. Micrografias da amostra O_7004.

BAI et al. (2015b) preparou nano-hastes de $\alpha\text{-MoO}_3$ com diâmetro de 40 nm pelo método hidrotermal. SANTOS et al. (2010b) preparou nano-fitas de $\alpha\text{-MoO}_3$ pelo método metalo-orgânico e avaliou a influência da atmosfera oxidante no crescimento preferencial do $\alpha\text{-MoO}_3$. Este autor observou tanto nos difratogramas quanto nas micrografias que o oxigênio favorecia a morfologia de fitas de MoO_3 com orientação preferencial dos planos $(0\ k\ 0)$. CHEN et al. (2020) também

correlacionaram as altas intensidades de difração dos planos $(0\ k\ 0)$ com as micrografias de nanobastões de MoO_3 .

4. Conclusões

As fases hexagonal e ortorrômbica do MoO_3 foram obtidas com sucesso pelo método Pechini modificado. Cada organização estrutural foi amplamente estudada considerando fatores como atmosfera, temperatura e tempo de calcinação. Deste modo, foi avaliado durante este Capítulo as possíveis influências decorrentes da modificação e ou escolha empregada sob cada fator proposto na obtenção dos materiais. Com base nesses fatores foram avaliadas as características estruturais, vibracionais, eletrônicas e morfológicas das fases h , α - MoO_3 .

A transição de fase hexagonal-ortorrômbica foi observada entre 370-400°C, e confirmada na análise DTA que indicou a temperatura de transição como sendo 453°C. Essa transição de fase levou à clivagem na diagonal dos microbastões hexagonais, característicos da fase hexagonal, com a formação de microplacas lamelares de α - MoO_3 , que pelo processo de coalescência forma microfítas com orientação dos planos $(0\ k\ 0)$, característicos da fase ortorrômbica.

As técnicas espectroscópicas confirmaram as fases obtidas, a partir da presença de bandas e modos vibracionais característicos das respectivas fases hexagonal e ortorrômbica. O comportamento anisotrópico do α - MoO_3 foi observado conforme o aumento da temperatura de calcinação, fenômeno este relatado na literatura e novamente visualizado por meio da organização das microplacas lamelares e formação das microfítas orientadas observadas nas micrografias apresentadas.

A presença de Mo^{5+} e de vacâncias de oxigênio foi demonstrada por espectroscopia Raman, Fotoluminescência e espectroscopia UV-vis e confirmada por técnicas de maior sensibilidade, como XPS e EPR, que demonstraram a maior concentração desses defeitos nas amostras calcinadas a 500°C. O gap dos óxidos α - MoO_3 obtidos por 2 e 4h apresentaram um decréscimo com o aumento da temperatura, indicando possíveis níveis intermediários entre a banda de valência e a de condução, relacionado à presença de Mo^{5+} na estrutura.

CAPÍTULO III

***α -MoO₃ aplicado como
catalisador em reações de
transesterificação etílica e
metílica***

Resumo

Neste capítulo, são apresentados resultados da aplicação dos pós de MoO_3 de fase ortorrômbica como catalisador heterogêneo nas reações de transesterificação etílica (TE) e metílica (TM) para produção de biodiesel. A escolha dos catalisadores se deu a partir da avaliação estrutural da fase ortorrômbica e hexagonal, onde foi comprovada uma menor estabilidade por parte da fase metaestável $h\text{-MoO}_3$, devido à saída da água e amônia, com o aumento da temperatura de calcinação. Logo, empregou-se os catalisadores de fase ortorrômbica tratados termicamente a 500, 700°C por 2 e 4 h, tendo estes apresentado características de material não orientado e orientado, respectivamente, confirmados pelas técnicas de Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os testes catalíticos de TE foram realizados a 150°C nos tempos de 1, 2 e 4 h de reação e os produtos de reação caracterizados por análises de Viscosidade cinemática, Índice de acidez, Ressonância magnética de ^1H , ^{13}C e Cromatografia gasosa. A partir das análises foi possível observar que os produtos de maior conversão em ésteres etílicos (C_{EE}) apresentaram menores valores de viscosidade e de índice de acidez. Sugerindo que a viscosidade é de fato um parâmetro de indicação de conversão catalítica, que pode ser complementado pelos valores de índice de acidez, já que menores valores implicam que os ácidos graxos livres (AGLs) gerados na reação, são convertidos em ésteres. A partir da quantificação dos sítios ácidos totais foi observada a seguinte sequência decrescente: 500°C/4h > 500°C/2h > 700°C/4h. Ou seja, a maior quantidade de sítios ácidos totais foi localizada na amostra policristalina (500°C) em relação à orientada (700°C). Este comportamento pode ser atribuído à estabilidade da superfície ($0\ k\ 0$) que contribui para uma redução do processo de adsorção. Como consequência, os catalisadores tratados a 500°C/ 2 e 4 h, ambos não orientados, apresentaram maior porcentagem de conversão de ésteres etílicos, 70 e 89%, respectivamente. As técnicas de EPR e XPS, permitiram a identificação de espécies reduzidas na superfície e *bulk* desses materiais, a exemplo do Mo^{5+} . O catalisador não orientado (O_5004) foi empregado na transesterificação metílica, com conversão em ésteres (C_{EM}) de 98,48%, um resultado acima dos parâmetros da ANP (RANP N° 45/2014 NBR 15764).

1. INTRODUÇÃO

Catalisadores ácidos heterogêneos têm tido destaque na produção do biodiesel devido a fatores como a fácil separação e reutilização (MOHEBBI et al., 2020). Dentro deste contexto, diferentes catalisadores a exemplo das sílicas mesoporosas tipo SBA e MCM, zeólitas, óxidos metálicos sulfatados, óxidos mistos como $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ e $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, resinas de troca iônica sulfônica, sílica mesoestruturada sulfônica modificada têm sido empregados especialmente, por causa de suas propriedades texturais e sua acidez (SU et al., 2014; LEE et al., 2014; VIEIRA et al., 2017; PRINSEN et al., 2018; MORAWALA et al., 2019; SILVA et al., 2019; NAVAJAS et al., 2020).

Alguns catalisadores, a exemplo das resinas de troca iônica sulfônica, SBA-15 funcionalizada com ácido sulfônico, catalisadores a base de carbono sulfonado, são candidatos promissores na produção do biocombustível, pois podem desencadear a promoção simultânea de reações de esterificação e transesterificação sem desencadear processos de saponificação (NAVAJAS et al., 2020; SU et al., 2014; LEE et al., 2014).

Uma notável característica dos compostos de molibdênio está na capacidade deste metal apresentar-se sobre a superfície sólida de um suporte, em diferentes estados de oxidação, variando de Mo^{6+} a Mo metálico (Mo^0) (NAVAJAS et al., 2020; HABER et al., 1994). Por outro lado, o uso de métodos químicos permite um maior controle dos estados de oxidação dos metais de transição, trazendo uma nova alternativa para esses materiais.

A forma pura do MoO_3 foi pouco estudada para produção de biodiesel (FERREIRA PINTO et al., 2019). A maioria dos estudos se dedica a sistemas de molibdênio modificados, principalmente pelo uso de suportes catalíticos (MOHEBBI et al., 2020; NAVAJAS et al., 2020; ALHASSAN et al., 2015; LI et al., 2015; ALMEIDA et al., 2014; XIE & ZHAO, 2014; BAIL et al., 2013; SANKARANARAYANAN et al., 2011; JIANG et al., 2010). Apesar dos bons resultados, materiais suportados necessitam de mais etapas para serem obtidos, diferentemente dos materiais na sua forma pura (FERREIRA PINTO et al., 2019).

Um único estudo reporta a aplicação de MoO_3 não suportado em reações de transesterificação e esterificação do óleo de soja acidificado com ácido oleico sob

rota metílica (FERREIRA PINTO et al., 2019). Os catalisadores empregados foram obtidos pelo método hidrotermal. Estes autores relatam como o tratamento térmico afeta os resultados da atividade catalítica, demonstrando que o aumento da temperatura de calcinação contribuiu para uma maior conversão. O estudo reacional realizado a 150°C por 4 h, usando 5 g de óleo e 5% m/m de catalisador, levou a um rendimento de ésteres metílicos de 64,3%, após o terceiro ciclo de reuso do catalisador puro.

A maioria dos trabalhos encontrados na literatura, que empregam o MoO_3 , utilizam a transesterificação metílica (NAVAJAS et al., 2020; FERREIRA PINTO et al., 2019; SANTOS et al., 2019; ALHASSAN et al., 2015; XIE & ZHAO, 2014; SANKARANARAYANAN et al., 2011). No presente trabalho, a rota etílica foi escolhida por ser mais limpa e menos nociva ao meio ambiente (LIMA-CORRÊA et al., 2020). Além disso, a utilização desta rota é economicamente viável no Brasil, devido à disponibilidade de matéria-prima e tecnologia que permite a produção de etanol por fontes renováveis (por exemplo, a cana-de-açúcar), resultando em um biodiesel com síntese dentro dos preceitos da química verde (LIMA-CORRÊA et al., 2020; MOREIRA et al., 2020).

2. Procedimento experimental

Neste capítulo é descrita a metodologia empregada na caracterização do caráter ácido dos catalisadores, além de toda metodologia empregada nos testes catalíticos para a produção do biodiesel e suas caracterizações como: Viscosidade cinemática, Testes de índice de acidez, Ressonância magnética nuclear (RMN ^{13}C e ^1H) e a Cromatografia em fase gasosa (CG).

2.1. Caracterização do caráter ácido-básico dos catalisadores

O caráter ácido-básico dos catalisadores foi estudado a partir da metodologia reportada por CORRO et al. (2013) e PEREIRA et al. (2016), que se baseia na variação de pH após a adição dos catalisadores em meio ácido ou básico. Neste sentido, foram

preparadas soluções a 0.002 M de NaOH e HCl. Foram adicionados 0.3 g do catalisador, e avaliou-se a variação do pH versus o tempo. As medidas de pH foram realizadas a cada 6 minutos durante o período de 1 hora. Os valores de pH foram mensurados a partir de um pHmetro de bancada de marca DIGIMED modelo DM22.

▪ ***Adsorção de n-butilamina***

Seguindo a metodologia empregada por SILVA et al. (2004), foram realizadas medidas para a quantificação dos sítios ácidos totais dos catalisadores. O monitoramento dos sítios ácidos foi realizado em um reator (em forma de U) contendo 100 mg de catalisador, que foi ativado inicialmente por 400°C/2 h, sob fluxo de nitrogênio de 100 mL.min⁻¹. Após ativação, a temperatura foi reduzida para 95°C e o fluxo de N₂ desviado para o balão contendo a molécula sonda, n-butilamina. Os vapores saturados com n-butilamina fluíram através do reator durante 40 min. Em seguida, o catalisador foi submetido ao fluxo de nitrogênio puro por mais 40 min para remoção da n-butilamina fisissorvida.

○ **Termodesorção de n-butilamina**

Subsequente ao processo de adsorção da n-butilamina, 10 mg do catalisador adsorvido foram acondicionados em cadinho de alumina e submetidos a um analisador térmico da marca TA Instruments, modelo SDT-650, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo na amostra de 25 mL.min⁻¹, e no forno de 100 mL.min⁻¹, em modo de aquecimento dinâmico, com razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹. As análises foram realizadas no Laboratório de Materiais e Química Ambiental (LABMAQ) do Centro de Energias Alternativas e Renováveis (CEAR-UFPB).

○ **FTIR-n-butilamina**

Os sítios ácidos dos catalisadores após o processo de adsorção de n-butilamina foram caracterizados qualitativamente pela técnica de FTIR, com a

finalidade de verificar as principais mudanças e presença de bandas referentes à molécula sonda, já que esta adsorve em diferentes tipos de sítios tipo Brönsted-Lowry (B) e Lewis (L) (RUIZ et al., 2002; SILVA et al., 2004; BAIL et al., 2013; FARIAS et al., 2015). Os espectros foram obtidos a partir de uma análise realizada pelo equipamento mencionado anteriormente no Capítulo II (Seção 2.3.3.).

▪ *Área Superficial (BET)*

Para uma análise textural foi utilizado o equipamento de medida de área superficial por adsorção de nitrogênio/hélio, modelo Autosorb da marca Quantachrome Instruments do Laboratório de Biocombustíveis e Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

2.2. Testes catalíticos

As reações de transesterificação etílica foram realizadas num reator de Parr, modelo 4561, com capacidade volumétrica de 300 mL e pressão máxima de trabalho de 200 bar. A Figura 1 mostra a metodologia empregada nos testes.

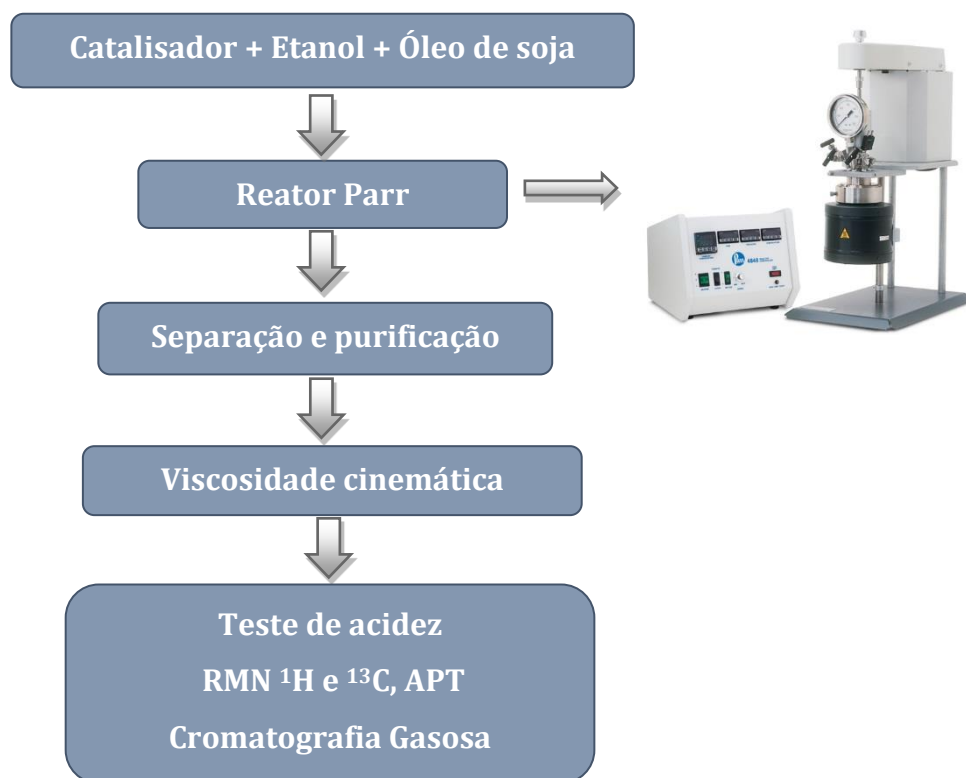


Figura 1. Fluxograma dos testes catalíticos (Adaptado de FARIAS, 2016).

A proporção molar (12:1) de etanol: óleo de soja (massa molar 873.32 g/mol) foi usada na síntese de biodiesel, e a concentração dos catalisadores foi de 3 % m/m. Os catalisadores, antes do teste foram aquecidos em estufa a 100°C durante 1 h para retirada de umidade. Em seguida, foi colocado em um dessecador até o catalisador permanecer em temperatura ambiente. Logo após, o catalisador foi misturado ao etanol e ao óleo de soja, e, essa mistura foi colocada no reator PARR, onde realizou-se testes a 150°C com uma taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹, sob agitação, com uma velocidade de 500 rpm/1 e 2 h de reação. Após reação, os produtos obtidos foram submetidos ao processo de centrifugação para a separação do catalisador. Este procedimento foi realizado a 7500 rpm por 10 min a 25°C. O equipamento utilizado foi a centrífuga de modelo Rotanta 460R da marca Hettich Zentrifugen - Nova Analítica.

A nomenclatura utilizada para os produtos de reação dos catalisadores α - MoO_3 empregados nas reações de transesterificação etílica (TE), estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Nomenclatura dos testes catalíticos preliminares.

Teste catalítico	Catalisador	Temperatura de reação (°C)	Tempo de reação
TEO_01	O_5002	150	1h
TEO_02			2h
TEO_03	O_5004		1h
TEO_04			2h
TEO_05	O_7002		1h
TEO_06			2h
TEO_07	O_7004	1h	
TEO_08		2h	

2.3. Caracterização do biodiesel

O produto final da reação de transesterificação foi caracterizado por medidas de Viscosidade cinemática, Ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H , ^{13}C , APT e Índice de Acidez. Após estas análises, foi escolhido o melhor resultado de percentual de conversão para realizar a análise por cromatografia gasosa (CG).

▪ Viscosidade cinemática

Este método determina a viscosidade cinemática de líquidos por meio da medição do tempo em que este escoar por gravidade através de um capilar de vidro calibrado (PARALAB, 2018). A análise foi realizada de acordo com a norma ABNT NBR 10441 e ASTM D445 (Standard Test Method for Kinematic Viscosity). Segundo a RANP N° 45/2014 (NBR 104441), valores de viscosidade cinemática a 40°C devem encontrar-se na faixa entre 3,0-6,0 mm²/s (ANP, 2020).

O viscosímetro utilizado foi de marca Julabo, modelo V18. O cálculo da viscosidade é dado pela equação 6:

$$v = C \times t \quad (6)$$

Onde:

v = viscosidade cinemática ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$);

C = constante capilar do viscosímetro ($\text{mm}^2 \text{s}^{-2}$);

t = tempo (s).

▪ *Índice de acidez*

Uma grande quantidade de ácidos graxos livres (AGLs) presente de forma concomitante aos triacilglicerídeos (TAG) indica que o óleo ou gordura está em processo de oxidação, deterioração ou degradação. A principal consequência disso é que o produto se torna mais ácido. Logo, um elevado índice sugere que o TAG está sofrendo quebras em sua cadeia, liberando os ácidos graxos (KLEINBERG et al. 2019; RODRIGUES et al., 2013).

O teste de índice de acidez, expresso em mg.KOH/g , corresponde à quantidade (em mg) de base necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em 1 g de produto. Ou seja, quanto mais alto o valor de índice de acidez, maior é a presença de ácidos graxos livres. Para obter esse índice é necessário preparar uma solução de KOH ou NaOH (0,1 M), e padronizá-la previamente. Em seguida, é necessário o preparo de uma solução (1:1) de álcool etílico e tolueno. Na etapa seguinte, adiciona-se 1 g do óleo num erlenmeyer, 10 mL da solução etanol/tolueno e 4 gotas de fenolftaleína. Esta mistura deve ser titulada com o KOH padronizado. Os testes devem ser realizados em triplicata. Este procedimento está de acordo com o método oficial da American Oil Chemists' Society - AOCS (Cd 3d-63). A RANP Nº 45/2014 (NBR 14448), normatiza que o índice de acidez deve apresentar valor máximo de 0,50 mg.KOH/g (ANP, 2020).

Todos os cálculos foram efetuados de acordo com a fórmula abaixo:

$$I.A. = \frac{(V - P_B) \times F \times M}{P} \quad (7)$$

Onde:

V= volume da base (titulante) gasto pela amostra;

P= massa da amostra em gramas (g);

F= fator de correção da solução de KOH;

P_B= volume gasto na prova em branco;

M= molaridade da base usada, neste caso, o hidróxido de potássio (KOH).

A separação do catalisador, as medidas de viscosidade e os testes catalíticos foram realizados no Núcleo de Pesquisa e Extensão - Laboratório de Combustíveis e Materiais (NPE-LACOM) da Universidade Federal da Paraíba (DQ-UFPB).

▪ *Ressonância magnética nuclear (RMN ¹H e ¹³C)*

As amostras preparadas em clorofórmio deuterado foram analisadas por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H) e de carbono (RMN ¹³C, APT) em um espectrômetro, marca VARIAN e modelo GEMINI 300BB, sob uma frequência de 200 MHz. O equipamento utilizado encontra-se no Laboratório Multiusuário de Caracterização e Análise (LMCA) na Universidade Federal da Paraíba.

A partir desta análise foi possível avaliar a conversão do óleo em biodiesel considerando os picos integrados do espectro de RMN ¹H. O cálculo de conversão foi baseado na equação 8. De acordo com GHESTI et al. (2007), a partir desta metodologia foi possível calcular o percentual de conversão de ésteres etílicos (SILVA, 2005; FARIAS, 2016).

$$\%C_{EE} = 100 \left(\frac{I_{TAG+EE} - I_{TAG}}{I_{\alpha CH_2}} \right) \quad (8)$$

Onde:

% C_{EE} = Conversão percentual em ésteres etílicos;

I_{TAG + EE} = área integrada dos picos sobrepostos (4,1-4,2 ppm) atribuídos aos hidrogênios metilênicos do glicerol e hidrogênios do grupo etoxi -OCH₂;

I_{TAG} = área integrada dos picos entre 4,25-4,35 ppm referente aos hidrogênios metílicos do glicerol que indicam a presença de mono, di e triacilglicerídeos;

I_{α-CH₂} = área integrada do hidrogênio metilênico da carbonila localizado na região 2,2-2,4 ppm.

Por outro lado, os cálculos de conversão metílica foram baseados na equação 9. RUSCHEL et al. (2016) citam que o cálculo da conversão da reação, se dá pela relação dos valores de integração dos sinais de RMN ¹H dos hidrogênios do éster metílico (EM) e dos átomos de hidrogênio no grupo metileno adjacente (α-CH₂) à carbonila, conforme observado a seguir:

$$\%C_{EM} = 100 \times \left(\frac{I_{EM}/3}{I_{\alpha-CH_2}/2} \right) \quad (9)$$

Onde:

% C_{EM} = Conversão percentual em ésteres metílicos;

I_{EM} = área integrada do sinal (3,6 ppm) referente aos hidrogênios do éster metílico -COOCH₃;

I_{α-CH₂} = área integrada dos picos em 2,3 ppm atribuído ao grupo metileno adjacente a carbonila (α-CH₂).

▪ **Cromatografia em fase gasosa (CG)**

Os ésteres foram quantificados usando cromatógrafo a gás com Detector de ionização de chamas da marca VARIAN modelo 450c. Com uma coluna capilar de fase estacionária Varian Ultimetall "Select Biodiesel Glycerides + RG" (15m x 0,32mm x 0,45m). A temperatura inicial para a injeção foi de 100°C, do forno foi 180°C enquanto o detector operou numa temperatura de 380°C. O cromatógrafo

utilizado encontra-se no Laboratório de Biocombustíveis e Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

3. Resultados e discussão

3.1. Caráter ácido-básico dos catalisadores

Os resultados do caráter ácido-básico dos catalisadores podem ser analisados a partir da Figura 2. Quando os catalisadores foram colocados em meio ácido, não houve variação significativa do pH (Figura 2 a, b), indicando que não há sítios básicos em concentração significativa nos materiais. Por sua vez, quando os catalisadores foram colocados em meio básico, houve uma queda significativa do pH (Figura 3 a, b), indicando a redução na concentração de espécies OH^- em solução por adsorção na superfície dos catalisadores. Este comportamento configura que o caráter dos catalisadores à base de $\alpha\text{-MoO}_3$ é ácido, corroborando o que já vem sendo reportado em outros trabalhos (DALAI & MEHER, 2006; SANKARANARAYANAN et al., 2011; BAIL et al., 2013; ALMEIDA et al., 2014; NERIS et al., 2015; FERREIRA PINTO et al., 2019; NAVAJAS et al., 2020).

Esta característica independe da temperatura e tempo de calcinação empregados. Vale ressaltar o comportamento do catalisador O_5004, pois ao ser adicionado à solução de HCl, apresentou a maior redução de pH, que chegou a 1.6 quando comparado aos outros materiais. Isso o caracteriza como um promissor catalisador heterogêneo para a produção de biodiesel (Figura 2 b).

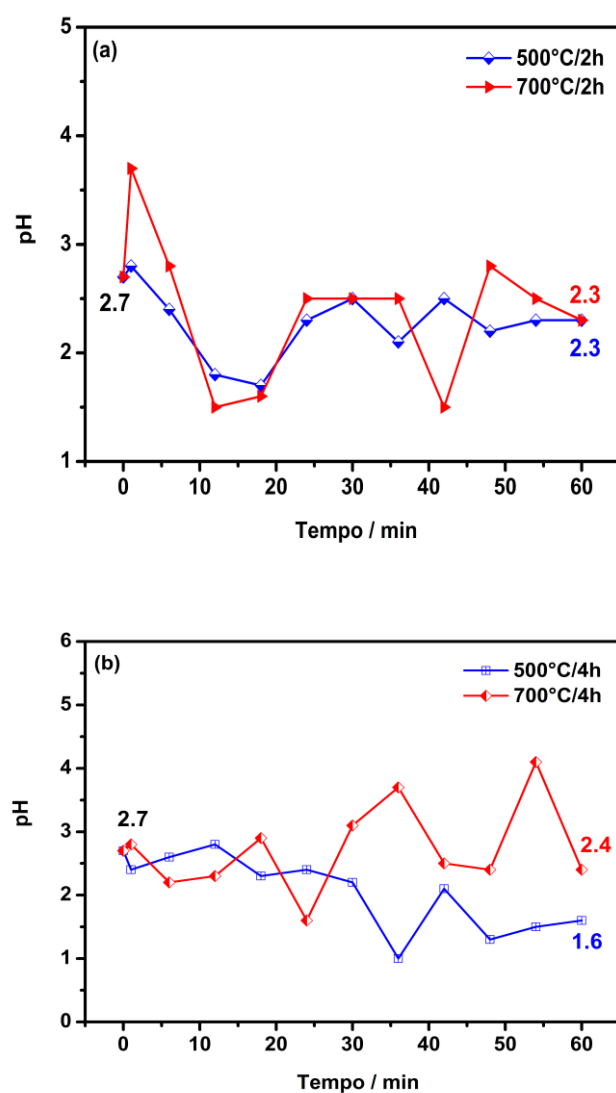
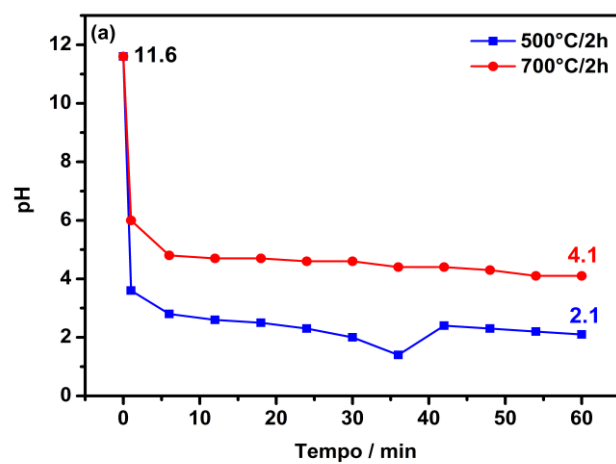


Figura 2. Caráter dos catalisadores (a) O₅₀₀₂ e O₇₀₀₂; (b) O₅₀₀₄ e O₇₀₀₄ em HCl.



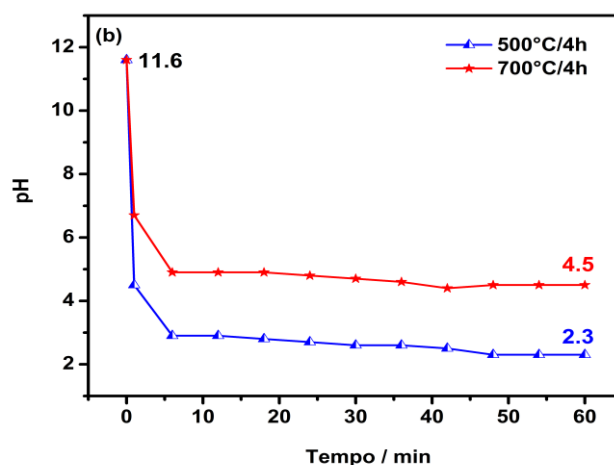


Figura 3. Caráter dos catalisadores (a) O_5002 e O_7002; (b) O_5004 e O_7004 em NaOH.

A acidez superficial constatada a partir deste experimento indica a necessidade de realizar medidas de termodesorção de n-butilamina para quantificação dos sítios ácidos.

3.1.1. Quantificação e classificação dos sítios ácidos

A presença de sítios ácidos na superfície dos catalisadores α -MoO₃ foi confirmada através dos experimentos de termodesorção de n-butilamina, conforme citado na literatura (RUIZ et al., 2002; SILVA et al., 2004; BAIL et al., 2013; FARIAS et al., 2015). Essa molécula adsorve em diferentes tipos de sítios, com distintas intensidades (BAIL et al., 2013). BAIL et al. (2013) avaliaram os sítios ácidos no sistema MoO₃/SiO₂, e associaram a atividade catalítica com as espécies MoO₃ presentes na superfície da sílica, bem como, observaram que a interação entre óxido de molibdênio e a sílica origina sítios ácidos de Brønsted-Lowry. Estes autores classificaram quatro perdas de massa, a primeira entre 30-110°C foi atribuída à fisissorção da n-butilamina, enquanto entre 110-230°C referente à quimissorção fraca, a terceira perda denominada como quimissorção média foi quantificada na região entre 230-480°C, e a quimissorção forte foi caracterizada entre 480-650°C. SILVA et al (2004) e FARIAS et al. (2015) citam que

a n-butilamina fisissorvida está relacionada a sítios ácidos fracos, e estas não contribuem efetivamente para fenômenos de quimissorção em baixas temperaturas.

As curvas termogravimétricas após adsorção de n-butilamina dos catalisadores calcinados a 500°C/2 e 4h e 700°C/ 4h, estão apresentados na Figura 4. É importante enfatizar que as perdas localizadas em diferentes temperaturas indicam que a molécula sonda está ligada aos sítios catalíticos de formas distintas, resultando em variados níveis de força e de concentração de sítios ácidos (BAIL et al., 2013).

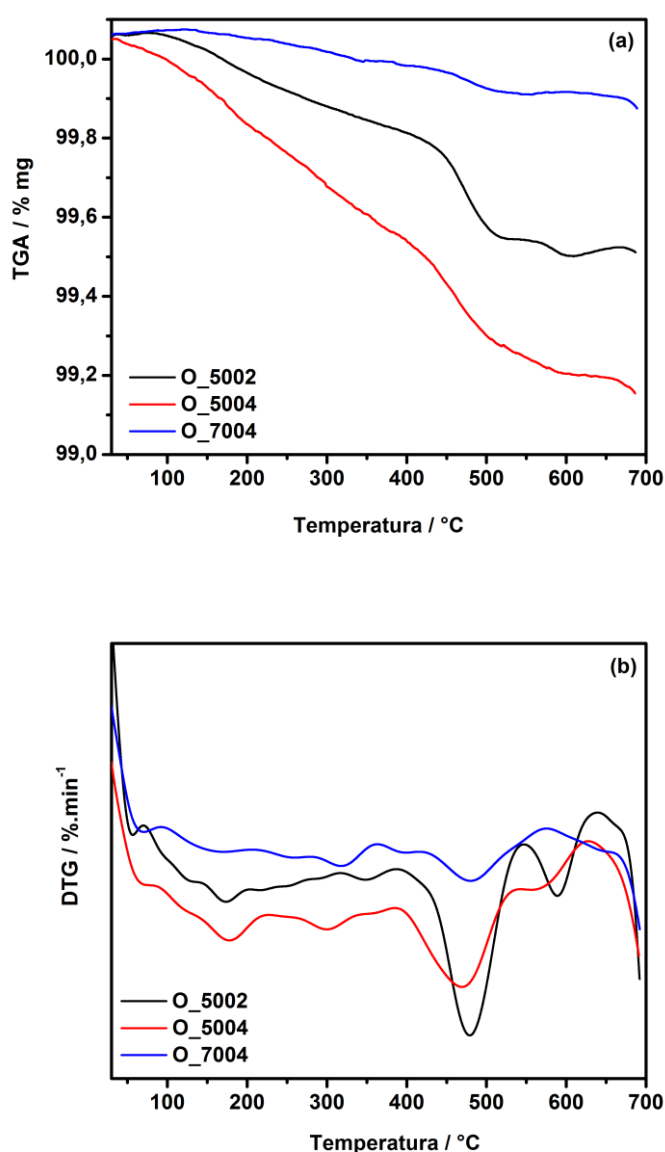


Figura 4. Curvas termogravimétricas do α -MoO₃ após processo de adsorção de n-butilamina.

No presente trabalho, foram classificados três eventos de perda de massa, pois não foi possível separar as regiões dos sítios de adsorção física (fisissorção) e quimissorção fraca devido à baixa perda de massa referente à fisissorção, impedindo a delimitação destes eventos. Logo, foram considerados como sendo um único evento de dessorção. Não foi possível a obter a concentração dos sítios ácidos da amostra 500°C/2h na região 540 – 689°C, pois apresentou um ganho de massa. Portanto, para o cálculo de acidez total foram considerados para esta amostra apenas o primeiro e segundo evento. O cálculo da acidez total foi realizado com base no método empregado por Farias et. al. (2015), que considera a perda de massa associada a todas as etapas termogravimétricas. Através da acidez total, foi observada a seguinte sequência decrescente de sítios ácidos: 500°C/4h > 500°C/2h > 700°C/4h. Ou seja, a maior quantidade de sítios ácidos totais foi localizada na amostra policristalina (500°C) em relação à orientada (700°C). Este comportamento pode ser atribuído à maior quantidade de espécies de Mo^{5+} associadas às vacâncias de oxigênio, conforme indicado por espectroscopia Raman e espectroscopia UV-vis. A quantificação dos sítios ácidos está exibida na Tabela 2.

Tabela 2. Distribuição e classificação dos sítios de adsorção.

$\alpha\text{-MoO}_3$	Faixa de dessorção (ΔT) / °C	Acidez / mmol.g^{-1}	Tipo de adsorção	Acidez total / mmol.g^{-1}
O_5002	30 – 372	0,026	<i>Fisissorção e quimissorção fraca</i>	0,074
	372 – 540	0,048	<i>Quimissorção média</i>	
	540 – 689	*	<i>Quimissorção forte</i>	
O_5004	30 – 379	0,062	<i>Fisissorção e quimissorção fraca</i>	0,103
	379 – 536	0,033	<i>Quimissorção média</i>	
	536 – 689	0,008	<i>Quimissorção forte</i>	
O_7004	30 – 396	0,047	<i>Fisissorção e quimissorção fraca</i>	0,066
	396 – 526	0,015	<i>Quimissorção média</i>	
	526 – 690	0,004	<i>Quimissorção forte</i>	

*Ganho de massa

RUIZ et al. (2002) e BAIL et al. (2013) reportam que além da quantificação por termodesorção de n-butilamina, a acidez de um sólido catalítico também pode ser avaliada a partir da caracterização qualitativa de seus sítios, podendo ser do tipo Lewis (L) ou Brönsted-Lowry (B). TANABE et al. (1974) defende que sítios de Lewis exibem excesso de carga positiva, enquanto Brönsted-Lowry negativa. Para BAIL et al. (2013), a existência de espécies Mo(VI) culmina para formação de carga residual positiva na estrutura do material. Os sítios ácidos podem ser classificados através do aparecimento de bandas de absorção na região do infravermelho baseadas nos modos vibracionais da molécula sonda utilizada.

Um estudo detalhado sobre as vibrações da n-butilamina em sítios ácidos de Lewis ou Brönsted foi realizado por RAMIS & BUSCA (1989). De acordo com este trabalho, após a adsorção de n-butilamina em sítios ácidos de Lewis, são observadas vibrações νNH_2 entre 3370 e 3200 cm^{-1} , νCH_3 e νCH_2 entre 2940 e 2850 cm^{-1} , δNH_2 entre 1600 e 1590 cm^{-1} , $\delta_{(\text{ass})}\text{CH}_3$ entre 1460 e 1470 cm^{-1} e $\delta_{(\text{sim})}\text{CH}_3$ entre 1385 e 1360 cm^{-1} . Quando a adsorção ocorre nesses locais, os elétrons retirados enfraquecem a ligação N-H e deslocam a banda para um número de onda menor com um aumento de sua intensidade. Quanto mais ácido o sítio, maior será a mudança. Por outro lado, após a interação de n-butilamina com sítios de ácido de Brönsted, bandas largas fortes são observadas em torno de 2850 cm^{-1} , vibrações νNH_3 em 3280 cm^{-1} e em 2780, 2680 e 2560 cm^{-1} referentes ao H- ligado a grupos $\text{NH}_3\text{---O}_{\text{superfície}}$. Além disso, duas bandas de estiramento observadas em 1635 e 1540 cm^{-1} , atribuídas aos modos assimétrico e simétrico do grupo R-NH₃, respectivamente. Quando os sítios de Lewis e Brönsted estão presentes, podem ser observada regiões vibracionais de deformação NH, $\delta_{(\text{ass})}\text{NH}_3$ em 1612 cm^{-1} , modo tesoura NH₂ em 1590 cm^{-1} e $\delta_{(\text{sim})}\text{NH}_3$ em 1540 cm^{-1} . Espectros FTIR das amostras submetidas ao processo de adsorção podem ser analisados na Figura 5.

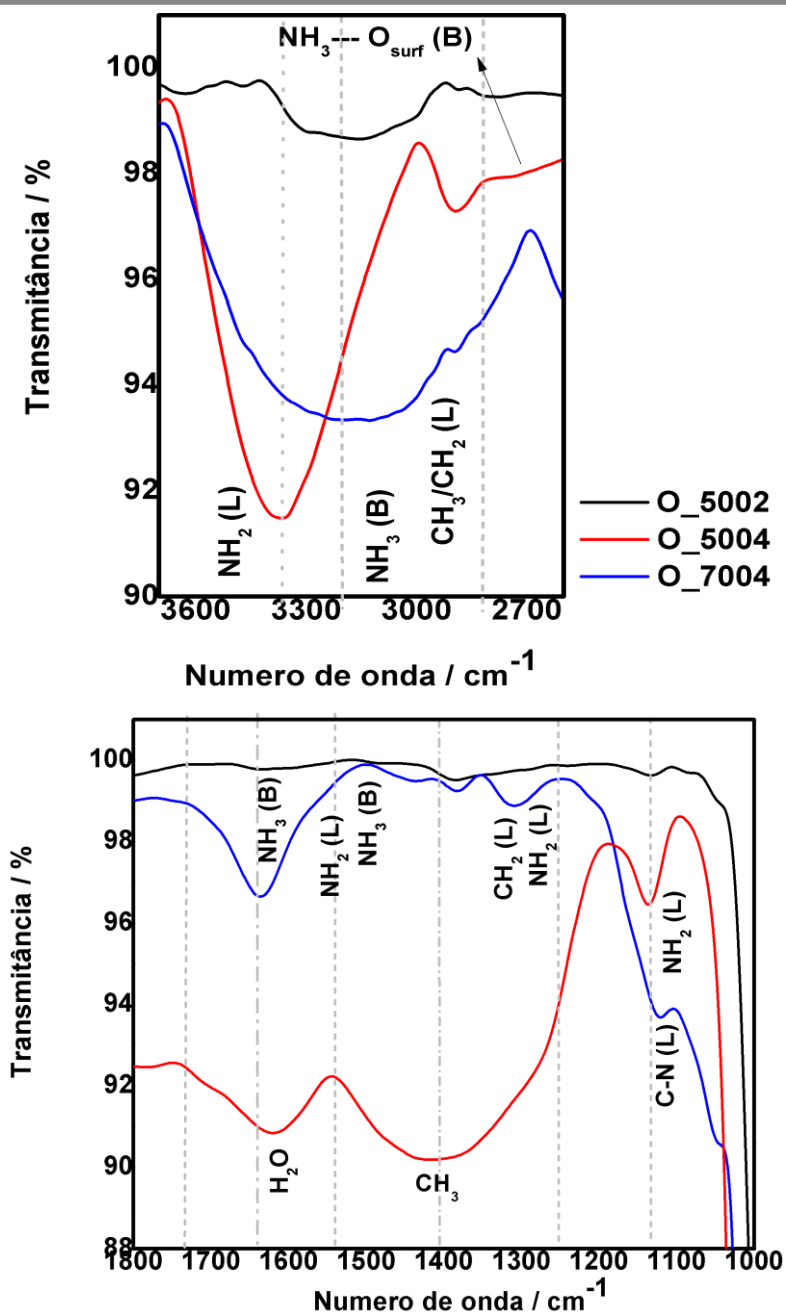


Figura 5. Espectro de infravermelho das amostras de MoO_3 calcinadas a 500 ou a 700°C, após adsorção da n-butilamina.

Os espectros de ambas as amostras mudaram após o processo de adsorção, com bandas na região entre 3600-2600 cm^{-1} e em 1700-1100 cm^{-1} . A amostra O_5002 exibiu bandas referentes à adsorção em sítios ácidos de Lewis em 2944 (νCH_3), 2855 (νCH_2), 3205 (νNH_2), 1384 e 1468 $\nu_{(\text{sim e ass})}\text{CH}_3$ e 1590 cm^{-1} (νNH_2), enquanto uma banda larga forte foi observada em 3280 cm^{-1} (νNH_3) referente à adsorção em sítios ácidos de Brönsted. Para a amostra policristalina (O_5004), bandas atribuídas à adsorção em sítios ácidos de Lewis são observadas, enquanto

bandas mais fracas atribuídas à adsorção em sítios ácidos de Brönsted são observadas entre 2800 e 2600 cm^{-1} , e em 1540 cm^{-1} . Esta última região geralmente está associada a uma faixa de 1630 cm^{-1} , mas isso não é observado devido à sobreposição banda de água. Após orientação, os sítios ácidos de Brönsted parecem ser eliminados, conforme indicado pela ausência dessas bandas na amostra previamente calcinada a 700°C. Esta amostra também exibe uma banda C-H mais forte, o que indica uma menor interação de n-butilamina com sítios ácidos de Lewis. Observa-se também que as bandas são muito largas, o que pode estar relacionado à presença de diferentes tipos de sítios ácidos. YAN et al. (2014) simularam a adsorção de NH_3 na superfície (0 1 0) de $\alpha\text{-MoO}_3$ e observaram que a adsorção em sítios ácidos de Lewis é energeticamente mais favorável do que em sítios ácidos de Brönsted.

3.2. Área superficial (BET)

Os resultados de área superficial específica (S_{BET}) e tamanho de partícula (D_{BET}), dos catalisadores O_5004 e O_7004 estão apresentados na Tabela 3. De forma geral, a área superficial é um fator importante quando se trata da correlação com a eficácia catalítica de materiais (KAMALAN et al., 2018; KARTHIGA et al., 2018; SALARI et al., 2020). Tão ou mais importante que a área superficial é a acidez total destes materiais que vem contribuindo expressivamente para melhoria da atividade catalítica (WANG et al., 2018; RANGA et al., 2018).

Com o aumento da temperatura de calcinação dos catalisadores de 500°C para 700°C, foi observada uma redução da área superficial, associada a maiores valores de tamanho de partícula (Tabela 3). Estando de acordo com a coalescência das partículas observado nas micrografias exibidas no Capítulo II (Seção 3.2.4). RAMMAL et al. (2020) prepararam o MoO_3 de fase ortorrômbica pelo método de combustão com área superficial de 1.5 m^2/g e aplicou em reações de eletrocatalise. WANG et al. (2018) obtiveram $\alpha\text{-MoO}_3$ com área superficial de 1.6 m^2/g pelo método de co-precipitação, estes materiais foram para aplicados em RCS-NO por NH_3 . Altas temperaturas utilizadas durante o tratamento térmico podem resultar na sinterização, aumento do tamanho de partícula e, conseqüentemente na redução da área superficial de materiais (RANGA et al., 2018; RAMMAL et al.,

2020). MOHEBBI et al. (2020) citam em seu estudo que o procedimento de impregnação também é um fator que promove a redução da área superficial, pois o processo acarreta no bloqueio dos poros. No presente caso, o aumento da temperatura também contribuiu para o acréscimo na relação $\frac{D_{BET}}{T_c}$, resultando em 17.2 cristalitos por partícula, sugerindo uma possível coalescência de grãos (Tabela 3).

Tabela 3. Dados de análise textural dos catalisadores O_5004 e O_7004.

<i>Óxidos</i>	<i>S_{BET}</i> <i>(m²/g)</i>	<i>D_{BET}</i> <i>(nm)</i>	<i>$\frac{D_{BET}}{T_c}$</i>
<i>O_5004</i>	2.37	538	9.7
<i>O_7004</i>	0.49	2620	17.2

3.3. Testes catalíticos

3.3.1. Transesterificação etílica

Os resultados de viscosidade mostram que em todos os casos houve a redução da viscosidade do óleo de soja, em particular, TEO_02 e TEO_04 apresentaram os melhores resultados, 68 e 83%, respectivamente (Figura 6). Especialmente o produto do teste TEO_04, que apresentou uma viscosidade cinemática de 5.6 mm²/s, que o coloca dentro dos parâmetros da ANP, de acordo com a Resolução nº 45/2014 NBR 10441 (ANP, 2020).

As variações nos resultados de viscosidade levam a acreditar que fatores como a temperatura e tempo de calcinação no preparo dos catalisadores, e, conseqüentemente sua organização estrutural, influenciaram diretamente na atividade catalítica. Ambos os produtos dos testes TEO_02 e TEO_04 foram obtidos a partir da reação com catalisadores de fase ortorrômbica. Estes resultados também podem estar correlacionados com a quantidade de sítios ácidos ativos disponíveis na superfície do catalisador, uma vez que a amostra O_5004 apresentou maior concentração de sítios ácidos. Outra característica que pode ser

considerada é a área superficial dos catalisadores empregados, que também diminuiu conforme aumento da temperatura (RAMMAL et al., 2020).

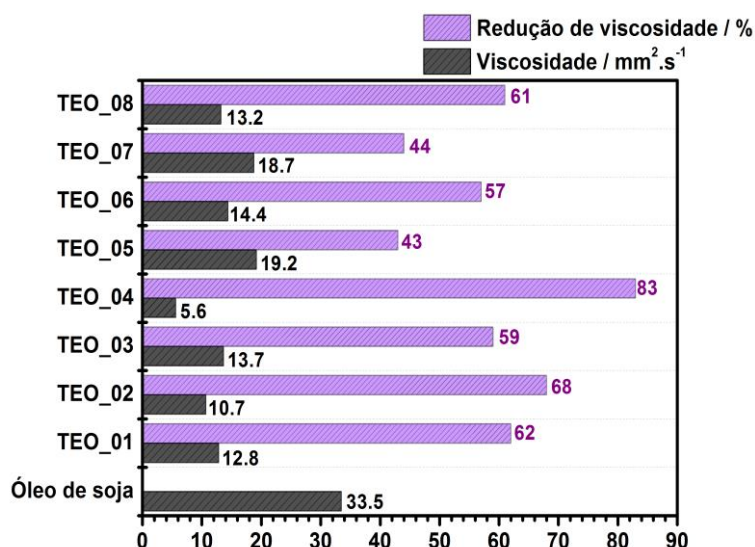


Figura 6. Resultados de viscosidade após as reações de transesterificação etílica (TE).

A orientação preferencial encontrada nos catalisadores calcinados a 700°C/2 e 4h também podem ter influenciado nos resultados da atividade catalítica, conforme observado após análise de viscosidade dos testes (TEO_05, 06, 07 e 08). É possível que o plano (0 k 0) não seja um sítio ácido ativo, ou mesmo pouco ativo. ALMEIDA et al. (2014) relatam que a presença de sítios ácidos em materiais impregnados com MoO₃ foi significativa para obtenção de bons resultados de atividade catalítica, porém não reportam a ocorrência de orientação. BAIL et al. (2013) por exemplo, sugerem que a atividade catalítica está relacionada com espécies do óxido de molibdênio na superfície e a disponibilidade de sítios ácidos ativos.

Ainda é importante enfatizar que a redução da viscosidade é considerada um indício da possível formação do biodiesel, contudo, após a redução ainda pode conter na composição do produto compostos intermediários ou residuais de reação na forma de mono, di e triacilglicerídeos, ou mesmo AGLs.

Com a finalidade de avaliar a presença de AGLs nos produtos obtidos, foram realizadas medidas de índice de acidez, que fornece informações quanto ao grau de conservação/deterioração do óleo, ou seja, se ocorreram possíveis quebras de

ligações na cadeia para a liberação de AGLs (SANTOS et al., 2017). Os resultados são apresentados na Figura 7.

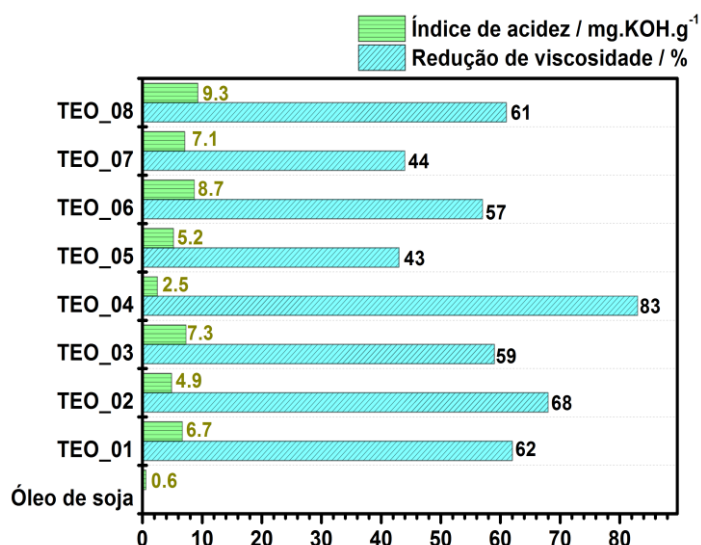


Figura 7. Relação entre o Índice de acidez e a redução de viscosidade dos produtos obtidos.

Embora o óleo de soja utilizado como matéria-prima, tenha apresentado baixo índice de acidez de 0,6 mg.KOH/g⁻¹, a partir dos resultados produtos dos testes catalíticos, pode-se concluir que ocorreu um aumento de AGLs em todas as amostras. Os produtos de maior redução de viscosidade obtidos nos testes de TEO_02 e TEO_04, apresentaram menores valores de índice de acidez, 4,9 e 2,5, respectivamente, indicando a menor presença de AGLs em sua composição. No entanto, estes valores de índice de acidez ainda não se adequam à RANP nº 45/2014 NBR 14448 (ANP, 2020), havendo necessidade de um pós-tratamento para retirar os AGLs do biodiesel. O produto obtido no teste TEO_08 exibiu o maior valor de índice de acidez (Figura 7), indicando a presença de material graxo não convertido na reação.

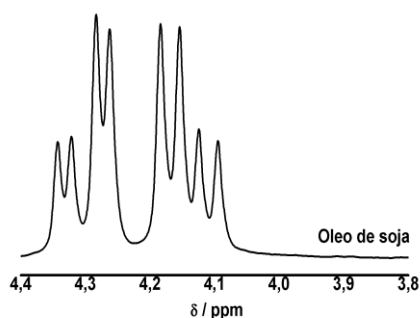
Os produtos de reação podem ser caracterizados pela análise RMN ¹H e ¹³C (FARIAS et al., 2015; SILVA, 2005; GHESTI et al., 2007). Assim, com a finalidade de identificar a composição das amostras obtidas a partir da transesterificação etílica, foram realizadas medidas de espectroscopia RMN e para a amostra que apresentou melhores resultados foi realizada a Cromatografia gasosa. DE JESUS et al. (2015)

citam em seu trabalho que o uso da cromatografia tem sido uma alternativa para monitorar as reações de transesterificação.

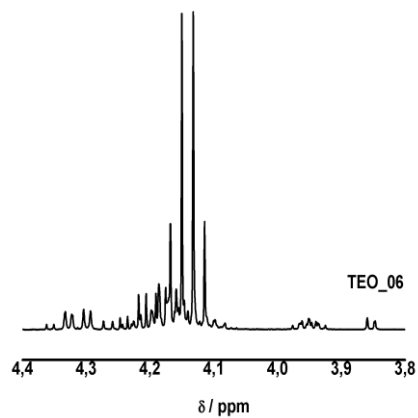
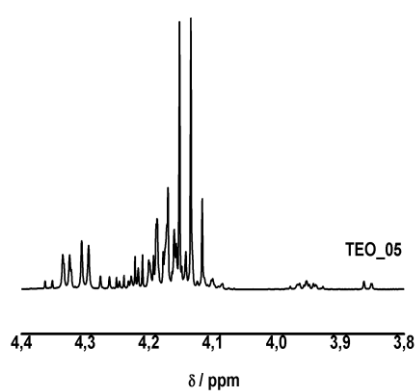
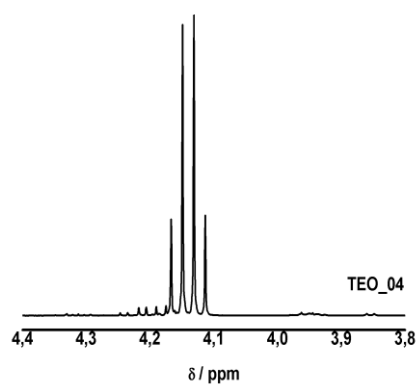
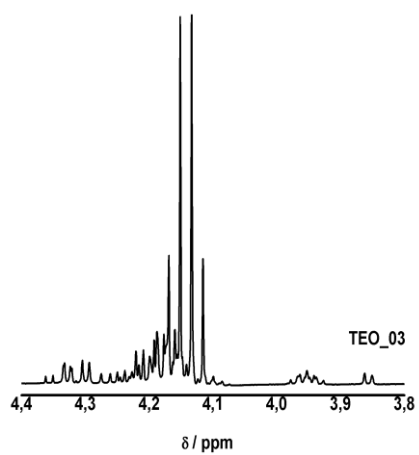
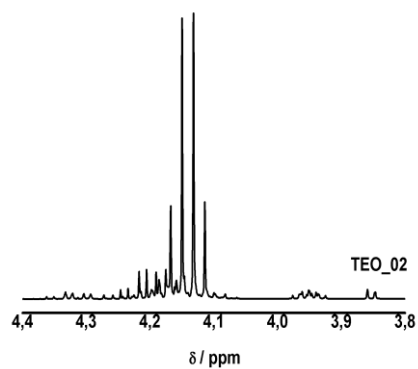
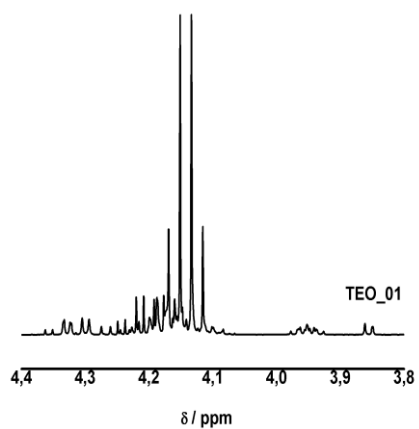
De acordo com a literatura, a reação de transesterificação é confirmada através da espectroscopia RMN, quando há uma modificação na faixa espectral de 4,0 e 4,4 ppm no espectro de RMN ^1H , devido à formação de ésteres etílicos (COMPTON et al., 2014; FARIAS et al., 2016). Ainda é relatado que dois duplos dubleto na faixa espectral de 4,0 e 4,4 ppm (H do grupo H_2C), e os multipletos na região de 5,2 ppm, (H do grupo CH do glicerol) caracterizam os triacilglicerídeos da amostra (GHESTI et al., 2007; COMPTON et al., 2014; DE JESUS et al., 2015). COMPTON et al. (2014) citam que os ésteres etílicos formados podem ser identificados através de um quarteto na região entre 4,0-4,2 ppm, e a região entre 0-3,0 ppm compreendida pelos picos dos hidrogênios da cadeia carbônica característica dos ésteres não apresenta modificações após a reação de transesterificação.

Na Figura 8, são apresentados os espectros RMN ^1H dos produtos dos testes catalíticos.

a)



b)



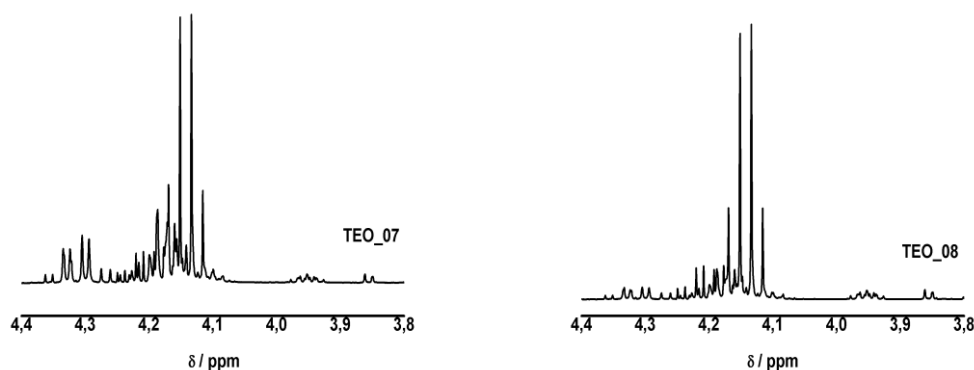


Figura 8. (a) Espectro RMN ^1H do óleo de soja antes do teste catalítico; (b) ampliação da região 3,8-4,4 ppm após testes catalíticos.

Em todos os produtos obtidos, foi observada uma alteração na faixa espectral de 4,0-4,4 ppm indicando a ocorrência da reação de transesterificação (Figura 8 b). No entanto, DE JESUS et al. (2015) citam que é complexa a comparação do óleo de soja puro com a mistura de ésteres etílicos porque os sinais do hidrogênio β do óleo de soja se sobrepõem aos sinais dos hidrogênios do éster etílico $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OCOR}$ (4,10-4,15 ppm). Foi observado em todos os espectros de RMN ^1H esta sobreposição de sinais após a conversão catalítica. O perfil espectral é bem semelhante em todos os casos, a única diferença está na intensidade dos sinais.

Para a TEO_04, amostra de maior redução de viscosidade, foi possível observar a presença dos dois dubletos entre 4,0-4,4 ppm, caracterizando os triacilglicerídeos presentes. No espectro de ressonância magnética ^1H da amostra TEO_05, com menor porcentagem de redução de viscosidade, foram constatados sinais na região do deslocamento químico (δ_{H}) em torno de 4,0-4,4 ppm referente aos dubletos (Figura 8 b).

Além dos sinais que podem ser identificados através dos espectros RMN ^1H , Foi avaliado o rendimento de ésteres etílicos por meio de cálculos baseados nas áreas integradas destes sinais, conforme citados na Equação 8 da Seção 2.3 - Capítulo III (SILVA, 2005; GHESTI et al., 2007; DE JESUS et al., 2015; FARIAS, 2016). Os resultados destes cálculos podem ser observados na Figura 9.

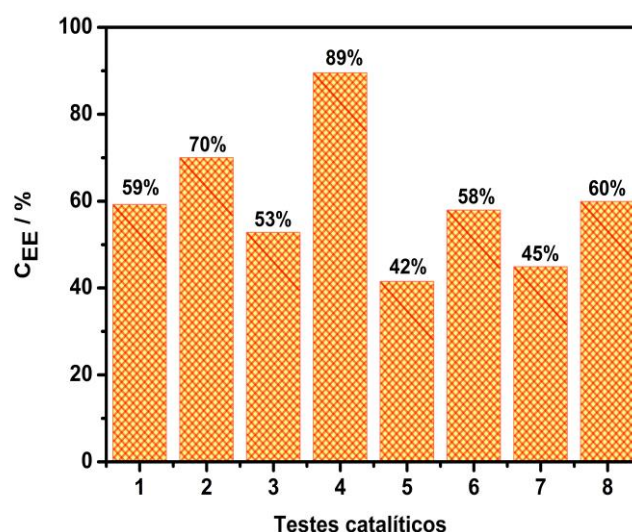


Figura 9. Conversão em ésteres etílicos dos produtos obtidos.

A partir destes resultados pode-se concluir de fato que o produto com maior conversão catalítica foi TEO_04, como relatado anteriormente, apresentando 89.5% de conversão. Vale salientar que este produto reacional foi catalisado com $\alpha\text{-MoO}_3$ (500°C/4h), ou seja, um material não orientado, sob uma condição de teste catalítico a 150°C/2h (Figura 9).

Por outro lado, o produto TEO_05 teve a menor conversão, e foi obtido a partir da reação com o catalisador O_7002 a 150°C/1h. Este material mostrou uma orientação preferencial do plano (0 k 0) (KUMAR et al., 2014; FERNANDES et al., 2015; SONG et al., 2013a). Acredita-se que os sítios localizados no plano (0 k 0) sejam pouco ativos, ou ainda, que a orientação preferencial desfavoreça a conversão catalítica.

Esses resultados estão em consonância com os dados de acidez obtidos pelo método de Corro et al. (2013) e pelo processo de dessorção da n-butilamina (SILVA et al., 2004). Ambos os testes indicaram que as amostras tratadas a 500°C possuem maior acidez, o que leva a uma maior taxa de conversão catalítica (ALMEIDA et al., 2014).

A partir dos espectros de RMN ^{13}C , APT foi avaliado a presença das espécies triacilglicerídeos (T), diacilglicerídeos (D), monoacilglicerídeos (M) e ésteres etílicos (EE), por meio dos deslocamentos químicos localizados na faixa espectral entre 60-70 ppm (Figura 10). A presença destas espécies confirma a ocorrência da

transesterificação. Contudo, a persistência de intermediários de reação (mono, di-) e resíduos de triacilglicerídeos não convertidos a ésteres etílicos é um indício que a reação catalítica é incompleta (DE JESUS et al., 2015). FARIAS et al. (2015) classificam as diferentes espécies mono, di, triacilglicerídeos com seus respectivos deslocamentos químicos, baseando-se em outras pesquisas anteriormente reportadas, conforme observado na tabela a seguir (Tabela 4).

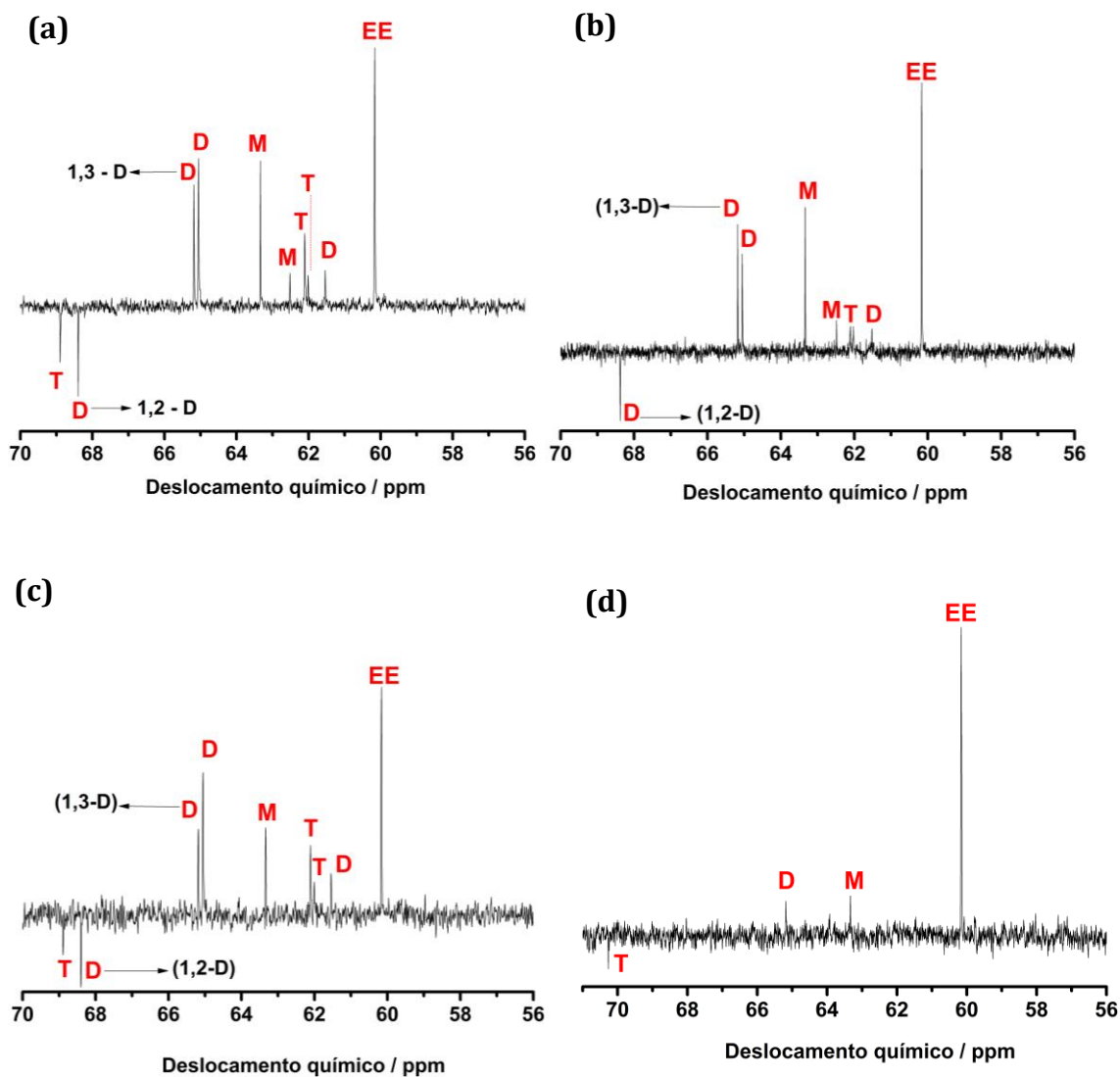
Tabela 4. Deslocamentos químicos para diferentes glicerídeos em éster etílico
(Adaptado de FARIAS et al., 2015).

<i>Espécies</i>	δ / ppm	Átomo de carbono
<i>D; T</i>	62.04	-CH ₂ /sn-1,2-Diacilglicerídeos; -CH ₂ /Triacilglicerídeos
<i>M</i>	63.34	-CH ₂ /sn-1-Monoacilglicerídeos
<i>D</i>	64.99	-CH ₂ /sn-1,2-Diacilglicerídeos
<i>D</i>	68.14	-CH/sn-1,3-Diacilglicerídeos
<i>T</i>	69.02	-CH/Triacilglicerídeos
<i>M</i>	70.37	-CH/sn-1-Monoacilglicerídeos
<i>EE</i>	60.00	(-CH ₂ -CH ₃) - grupo etileno da porção alcóolica do éster

Os espectros de RMN ¹³C, APT das amostras apresentaram semelhanças, destacando-se as espécies intermediárias e de triglicerídeos não convertidos. Em todos os casos, foram observados sinais espectrais referentes a estas espécies, porém com intensidades diferentes. A ocorrência da reação de transesterificação é caracterizada por meio dos deslocamentos químicos (δ_c) entre 56-70 ppm, com sinais referentes ao carbono das espécies mono- (δ_c = 63,3 ppm), di- (δ_c = 68,4; 65,1; 65,6 e 61,5 ppm) e triacilglicerídeos (δ_c = 68,9; 62,1 e 61,9 ppm), além de sinais referentes ao grupo -CH₂ do grupo etileno da porção álcool do éster em 60,2 ppm.

O único produto no qual foi constatada uma diferenciação foi o TEO_07, pois este exibiu sinais de maior intensidade para os intermediários de reação do que para o sinal de ésteres etílicos (Figura 10 g), indicando uma baixa conversão. Por outro lado, o espectro de ressonância magnética ¹³C, APT da amostra TEO_04

(Figura 10 d), apresentou menores intensidades dos compostos intermediários e residuais, associado a maior conversão em ésteres etílicos (89,5%) por RMN ^1H , e, como já havia sido indicado pela análise de viscosidade cinemática. Esse resultado está em consonância com os dados de acidez, obtidos da dessorção da n-butilamina (SILVA et al., 2004).



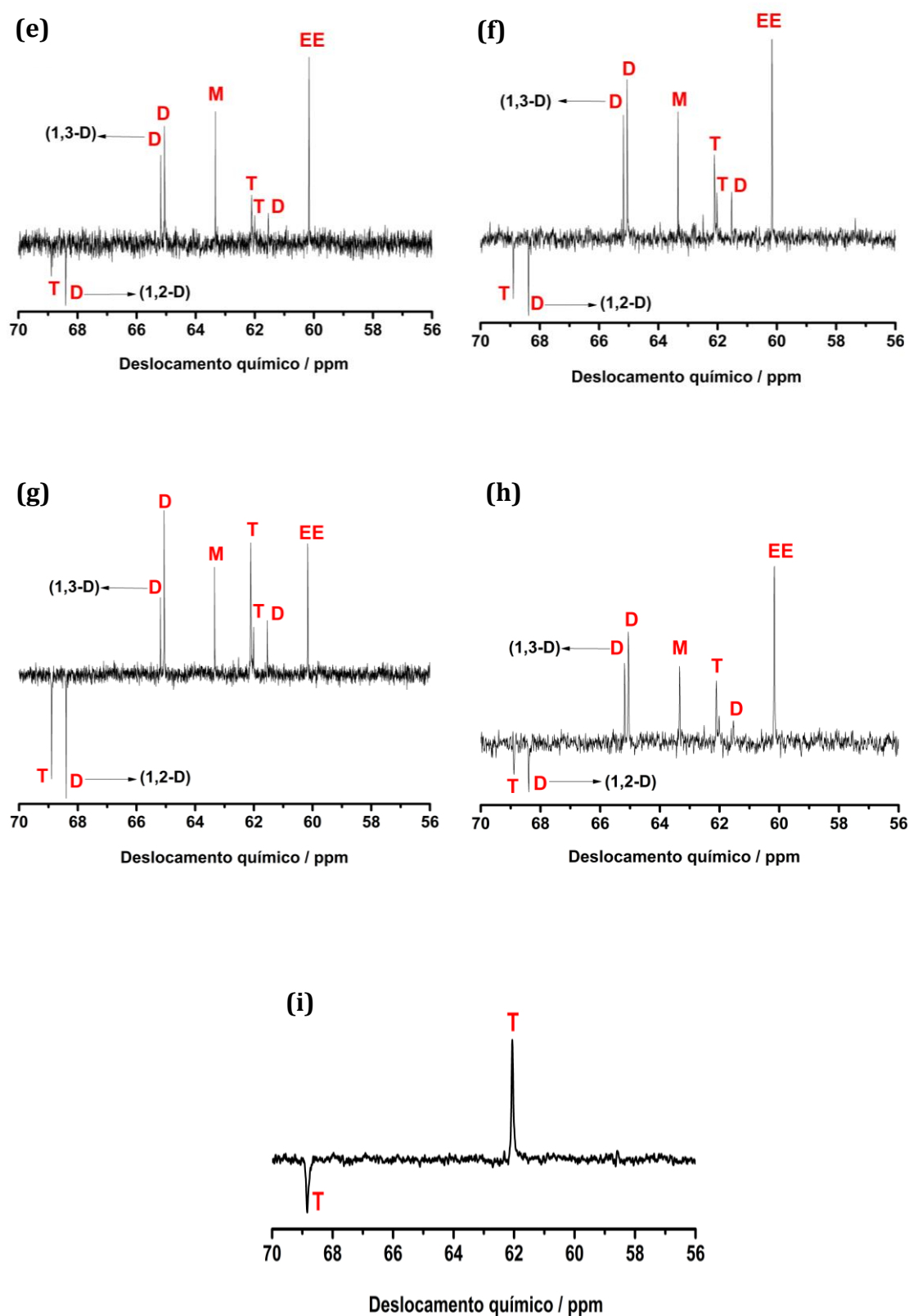


Figura 10. Espectros RMN ^{13}C , APT das amostras obtidas: (a-h) TEO_01 a TEO_08 e (i) Óleo de soja.

SURDASANAM et al. (2019) complementam em seu trabalho que as próprias vacâncias de oxigênio encontradas neste trióxido são consideradas sítios ácidos, e que estes podem direcionar um caminho de reação específico para a formação de produtos desejáveis. FERREIRA PINTO et al. (2019) sugerem que o tratamento térmico a que os catalisadores são submetidos promovem a formação de sítios ácidos de Brønsted-Lowry (B) e, conseqüentemente, afetam a atividade catalítica.

No presente caso, além da redução dos sítios ácidos devido à orientação do material, a presença de espécies reduzidas de Mo também pode influenciar na concentração de sítios ácidos dos materiais. Resultados de espectroscopia UV-vis indicam a presença de diferentes espécies de Mo nas amostras calcinadas a 500 e a 700°C, independente do tempo. Além disso, os resultados de XPS confirmaram que a amostra calcinada a 500°C por 2 h possui maior concentração de Mo⁵⁺ na superfície, associada a uma maior quantidade de vacâncias de oxigênio, em comparação com a amostra calcinada a 700°C por 2 h. Esses dados foram corroborados pela análise do EPR, que demonstrou que esse comportamento também está presente no interior do material (*bulk*).

Os resultados de conversão em função da acidez do MoO₃ estão em consonância com a literatura, já que é conhecido que esse material exibe uma acidez (MOHEBBI et al., 2020; FERNANDO PINTO et al., 2019), e que esta característica contribui diretamente para altas taxas de conversão catalítica na produção de biodiesel (B100) (MOHEBBI et al., 2020; FERNANDO PINTO et al., 2019; SANKARANARAYAN et al., 2011; ALMEIDA et al., 2014; NERIS et al., 2015).

Com a finalidade de corroborar os resultados obtidos por RMN ¹H e ¹³C, foi realizada a análise de cromatografia gasosa do produto reacional de maior conversão catalítica, o TEO_04. O cromatograma pode ser analisado na Figura A1 – *Apêndice II*.

É importante citar que a técnica de CG nos oferece, com maior exatidão, informações quanto ao teor de ésteres encontrados na amostra. Através da análise da área dos picos, foi possível obter os seguintes resultados, conforme exibido na Figura A1 – *Apêndice II*. Foi constatada a conversão em ésteres etílicos de 88%, confirmando a ocorrência da reação de transesterificação etílica. Ainda foi

confirmado a presença dos intermediários de reação (mono- e diacilglicerídeos), bem como de resíduos de triacilglicerídeos (6,37%).

Para avaliar se o aumento do tempo de reação poderia levar a uma maior conversão, os testes catalíticos foram repetidos utilizando tempos de até 4 h de reação. Entretanto, a avaliação preliminar da viscosidade do produto de reação indicou que não foi possível obter uma porcentagem acima do valor obtido no teste TEO_04. Para os outros materiais, houve uma maior redução da viscosidade em tempos maiores, porém, nenhum atingiu a redução de 83% de viscosidade do teste TEO_04. Com isso, não foram feitas as caracterizações por RMN e CG desses produtos de reação. Esses resultados no tempo de 4h são apresentados no Apêndice I. Apesar dos resultados significativos com o aumento do tempo de reação, o produto com maior redução de viscosidade e baixo índice de acidez foi obtido no tempo de 2h (teste TEO_04). Além disso, o tempo de 2 horas foi considerado como melhor escolha, pois é um processo viável, menor custo, que apresentou bons resultados de conversão catalítica.

3.3.1.1. Reúso do catalisador

Com base nos resultados anteriores, foi utilizado como parâmetro para o reúso o tempo de 2 h empregando o catalisador não orientado (O_5004). Foram realizados três ciclos de uso com o objetivo de avaliar a eficiência catalítica e estabilidade deste material à medida que é reutilizado. Vale salientar que o catalisador após os testes foi lavado em etanol, centrifugado, filtrado e seco para uma nova utilização, e que todos os procedimentos anteriormente relatados quanto ao preparo do catalisador e do alcóoxido foram realizados previamente (Vide Capítulo III, Seção 3.1.1). Durante o processo, foi observada uma coloração azul do álcool e do glicerol, indicando que houve lixiviação do material. No entanto, não houve alteração na cor do biodiesel.

SANTOS et al. (2019) relatam o processo de lixiviação em reações de esterificação metílica com ácido propiônico. Após a reação, o catalisador sólido e o sobrenadante foram separados por centrifugação e avaliados por EDX e FTIR, apontando sinais referentes à presença de molibdênio, como as espécies de carboxilatos. Ainda SANTOS et al. (2019) defendem que a formação de carboxilatos

de molibdênio solúveis em meios mais polares podem ser responsáveis pela alta atividade catalítica destes sistemas.

Os testes de reúso com o catalisador O_5004 foram nomeados como RSO50041, RSO50042 e RSO50043, para o 1º, 2º e 3º uso, respectivamente. Os resultados de redução de viscosidade do reúso são apresentados na Figura 11. Pode-se observar que ocorreu uma discreta diminuição da redução à medida que o catalisador foi sendo reutilizado, com uma queda maior entre o primeiro e segundo uso (16% de redução de viscosidade). Também é possível que a redução da atividade esteja relacionada com saída de carboxilatos, solubilizados pela lavagem do produto e catalisador, conforme defendido por SANTOS et al. (2019).

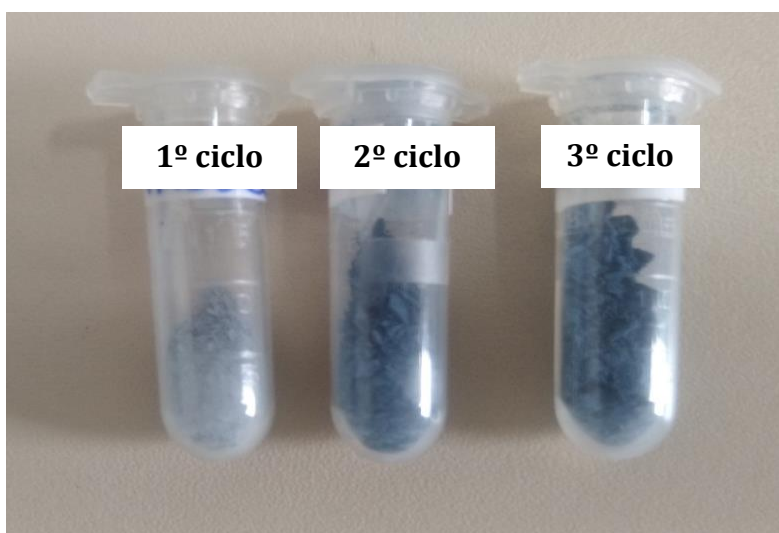
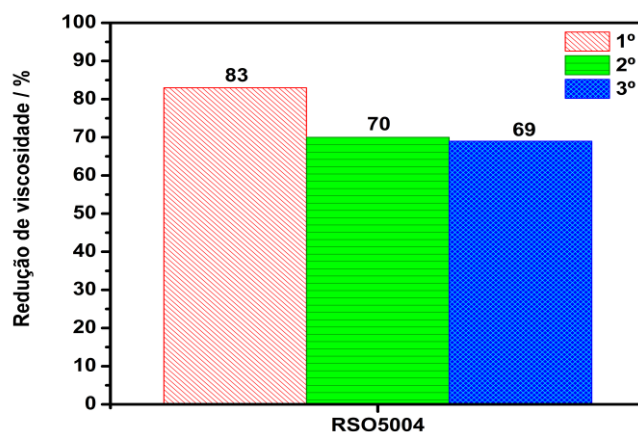


Figura 11. (a) Redução de viscosidade dos produtos obtidos a partir dos testes de reúso com o catalisador não orientado O_5004; (b) Aparência dos catalisadores após reúso.

NAVAJAS et al (2020) relata que é esperado o fato de o sólido recuperado catalisar o meio contribuindo com conversões aproximadas aos da catálise sem reuso. Ainda segundo NAVAJAS et al. (2020), isto ocorre quando o catalisador apresenta uma quantidade necessária para sua solubilidade total no meio reacional, garantindo assim a atividade catalítica durante vários ciclos de reutilização. FERREIRA PINTO et al. (2019) reportam a reutilização do MoO_3 não suportado em oito ciclos consecutivos de metanólise de óleo de soja acidificado. Os autores relatam que o catalisador foi filtrado de uma reação para outra e reutilizado sem processos de lavagem. Uma leve perda de atividade foi observada apenas durante o 7º e o 8º ciclo.

Durante os testes catalíticos de reuso, foi observada uma mudança significativa na cor dos catalisadores, conforme apresentado na Figura 11b. De acordo com Diertele et al. (2002), a mudança na cor do MoO_3 está diretamente relacionada à mudança no estado de oxidação de Mo, de modo que o seu escurecimento ocorre devido ao processo de redução. Acredita-se que a menor eficiência catalítica pode estar relacionada à formação de um excesso de Mo^{4+} e Mo^{5+} , já que estas espécies podem dificultar a transferência eletrônica, uma vez que a atividade catalítica do MoO_3 é considerada por causa do comportamento tipo ácido de Lewis necessariamente promovido pela presença de espécies Mo^{6+} .

Os produtos de reação foram caracterizados por RMN ^1H e RMN ^{13}C , conforme apresentado na Figura 12. Em todos os casos foi observada a modificação da região espectral entre 4,0-4,4 ppm nos espectros RMN ^1H confirmando a reação de transesterificação (COMPTON et al., 2014; FARIAS et al., 2016). Nos espectros de RMN ^{13}C , APT foi detectada a presença das espécies triacilglicerídeos (T), diacilglicerídeos (D), monoacilglicerídeos (M) e ésteres etílicos (EE), por meio dos deslocamentos químicos localizados na faixa espectral entre 60-70 ppm, anteriormente mencionadas.

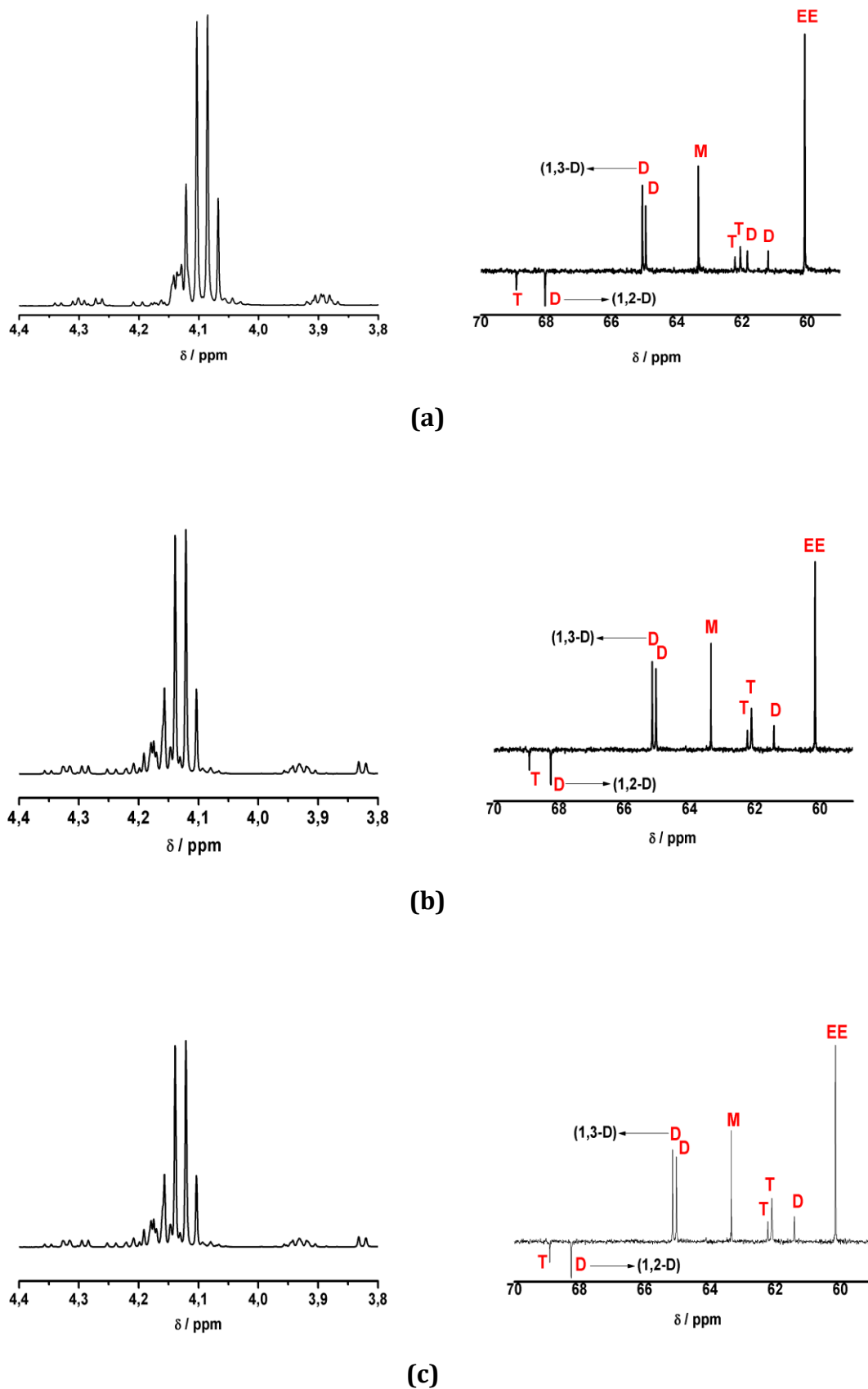


Figura 12. Espectros RMN ^1H e ^{13}C , APT dos produtos obtidos no reúso: (a) RSO50041; (b) RSO50042; (c) RSO50043.

Os resultados dos cálculos de integração dos sinais dos espectros RMN ^1H , podem ser observados na Figura 13. As porcentagens exibem novamente a leve redução anteriormente mencionada nos resultados de redução de viscosidade (Figura 11a – Capítulo III) corroborando entre si e indicando a conversão catalítica.

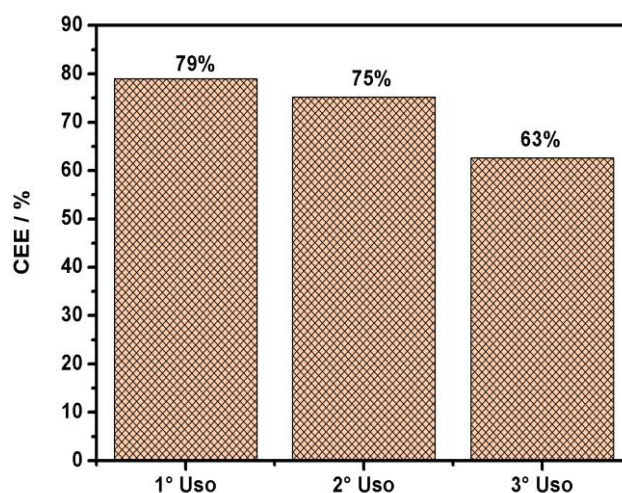


Figura 13. Conversão em ésteres etílicos dos produtos obtidos por RMN ^1H dos testes de reúso.

3.3.2. Influência dos defeitos na conversão catalítica

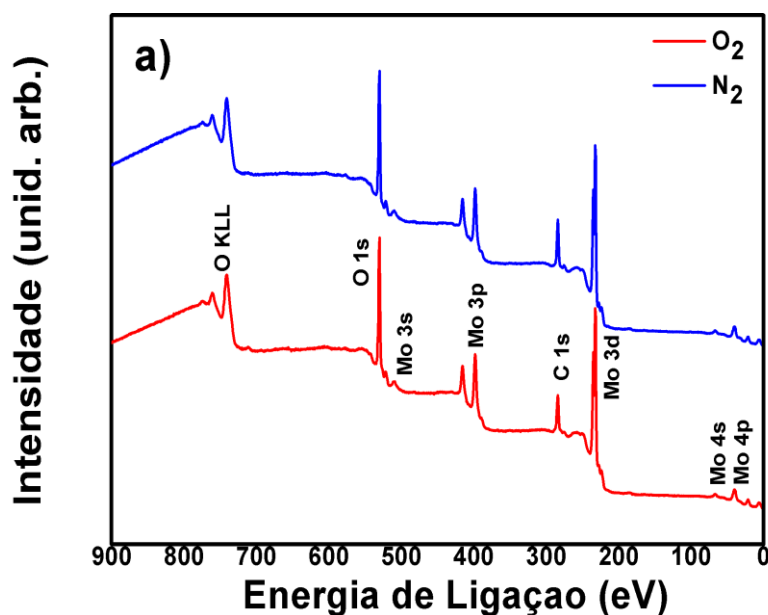
Uma vez que a catálise heterogênea envolve reações na superfície de catalisadores sólidos, é de extrema importância investigar a composição química da superfície desses materiais para melhor entender os mecanismos envolvidos particularmente no processo de produção de biodiesel. Bem como, nesse contexto, avaliar a influência de espécies reduzidas e/ou oxidadas frente à conversão catalítica.

Com essa finalidade, amostras de $\alpha\text{-MoO}_3$ calcinadas a 500 e 700°C foram tratadas termicamente a 400°C/4 h sob atmosfera oxidante (O_2) e de nitrogênio (N_2), e em sequência, também submetidas às análises XPS e EPR. Apenas os materiais de 500°C foram aplicados nas reações de transesterificação etílica a 150°C/2 h, e seus resultados serão apresentados no decorrer deste Capítulo III.

Vale salientar que alguns resultados de EPR e XPS das amostras calcinadas em ar foram anteriormente discutidos no Capítulo II – Seção 3.2.3.

▪ *Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios-X (XPS)*

A Figura 14a-b ilustra os espectros de XPS em ampla varredura para todas as amostras tratadas em diferentes atmosferas: (a) O₂; (b) N₂. Os espectros de todas as amostras são bastante similares, com a presença de sinais de fotoemissão dos elementos de interesse (Mo e O) e também do carbono proveniente da síntese dos materiais.



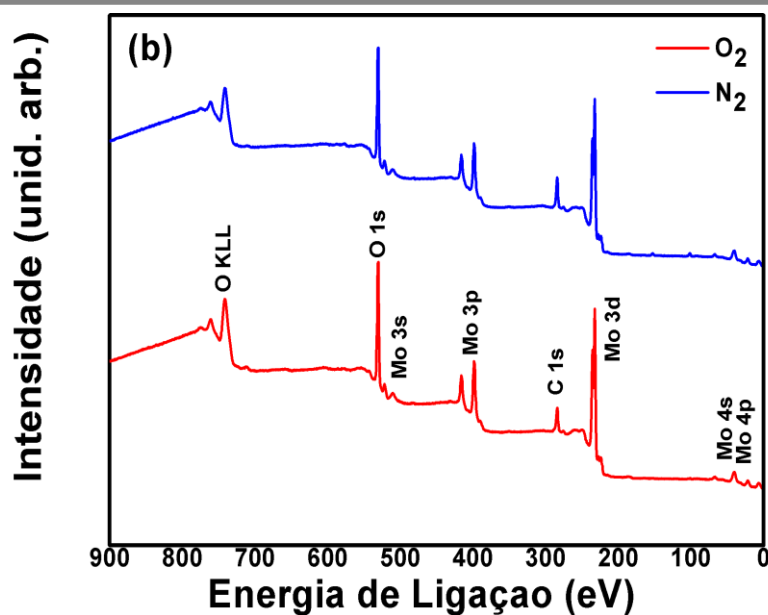


Figura 14. Espectros de XPS em ampla varredura da α -MoO₃ calcinadas a (a) 500 e (b) 700°C em diferentes atmosferas.

No entanto, para melhor investigar os efeitos da atmosfera (O₂ e N₂) nas características de superfície dos materiais, os espectros de XPS em alta resolução foram coletados na linha de emissão do Mo 3d (Figura 15-16) e O 1s (Figura 17-18).

A deconvolução dos espectros de XPS no Mo 3d das amostras tratadas a 500 (Figura 15) e 700°C (Figura 16) em O₂ e N₂ mostra 4 picos distintos devido à coexistência de Mo⁶⁺ e Mo⁵⁺, com pequenas deslocamentos nos valores das energias de ligação.

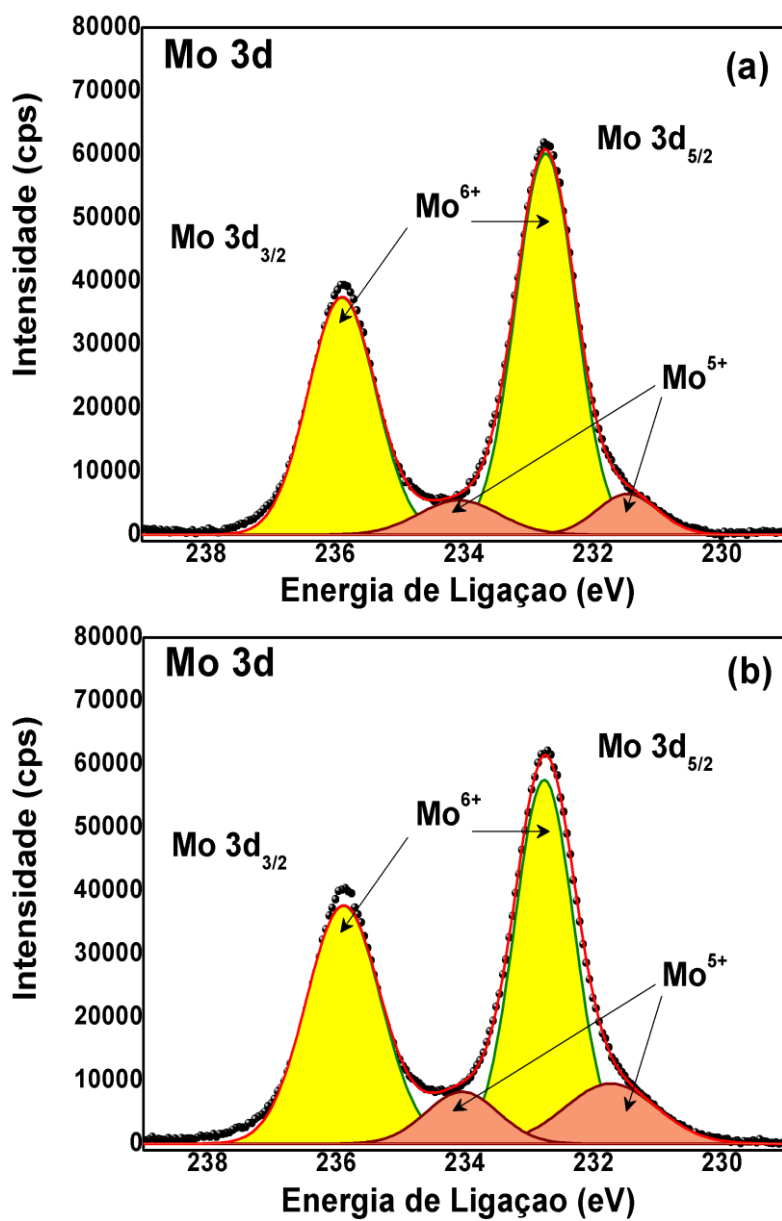


Figura 15. Espectros de XPS em alta resolução na linha de emissão de Mo 3d da α -MoO₃ calcinadas a 500°C em (a) O₂ e (b) N₂.

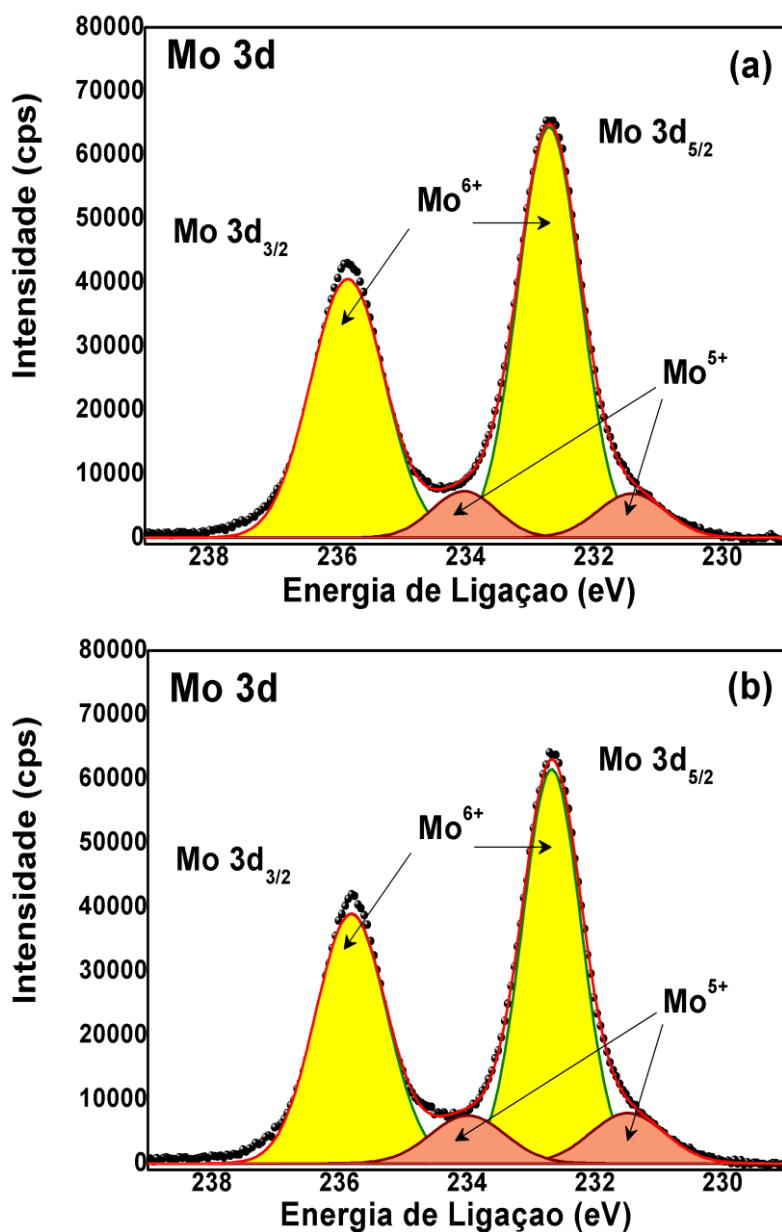


Figura 16. Espectros de XPS em alta resolução na linha de emissão de Mo 3d da α - MoO_3 calcinadas a 700°C em (a) O_2 e (b) N_2 .

Em relação à análise do pico relativo ao oxigênio, as mesmas atribuições discutidas anteriormente foram utilizadas. A intensidade desses picos é distinta após tratamento térmico a 500 e 700°C nas duas diferentes atmosferas (Figura 17).

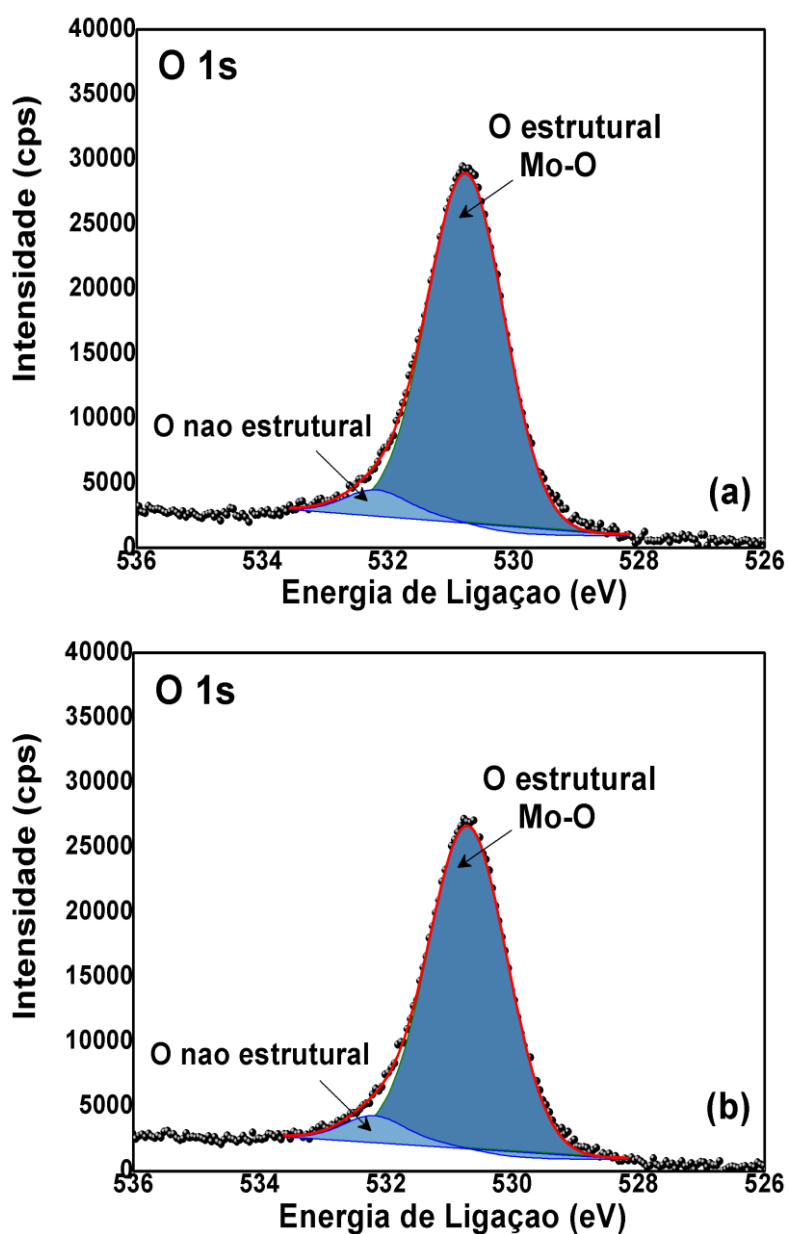


Figura 17. Espectros de XPS em alta resolução na linha de emissão de O 1s da α -MoO₃ calcinadas a 500°C em (a) O₂ e (b) N₂.

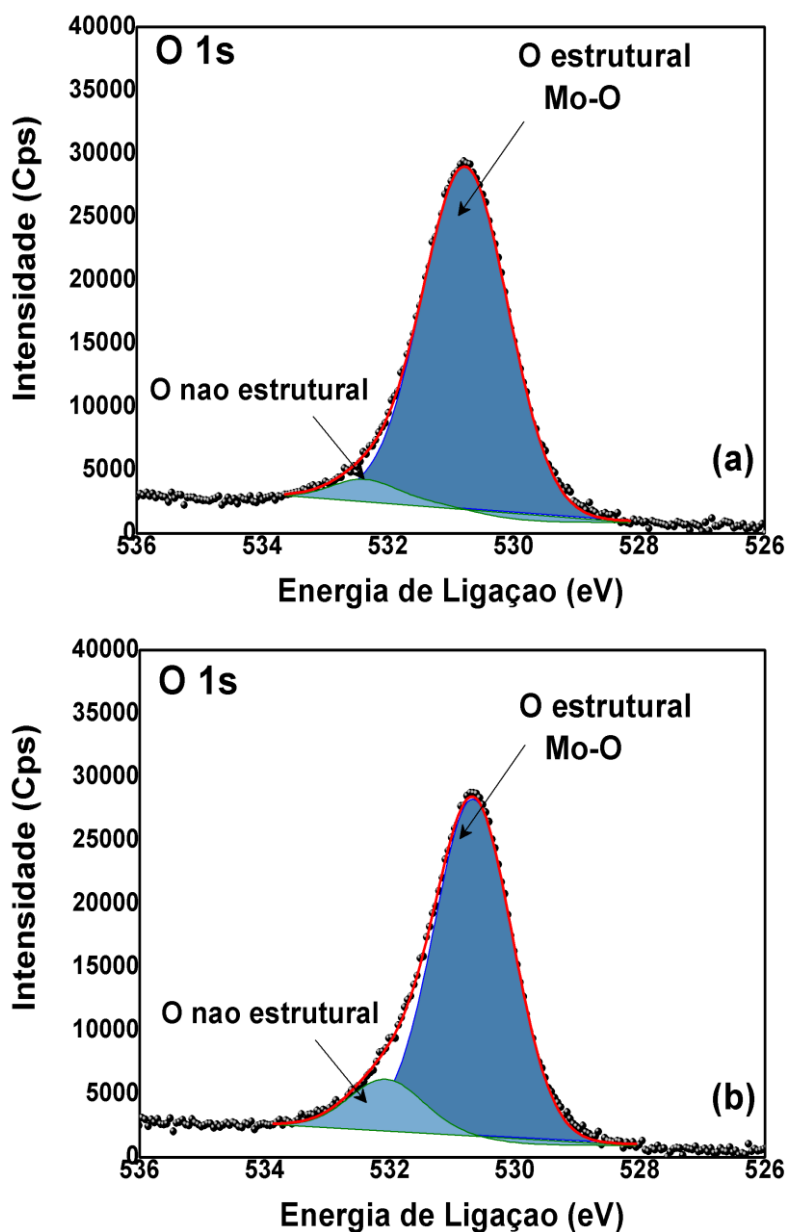


Figura 18. Espectros de XPS em alta resolução na linha de emissão de O 1s da α -MoO₃ calcinadas a 700°C em (a) O₂ e (b) N₂.

E, em combinação com os espectros de Mo 3d (Figura 15-16) foi observado que o emprego dos diferentes tratamentos térmicos em O₂ e N₂ leva a uma redução de quantidade do Mo⁵⁺ e aumento de Mo⁶⁺, mas também a uma variação na quantidade de oxigênio e vacâncias nessas amostras (Tabela 5). A pequena variação nas espécies de superfície nas amostras pode estar associada à baixa eficiência do tratamento térmico empregado.

Tabela 5. Composição química (% atômica) da superfície das amostras de α -MoO₃ calcinadas a 500 e 700°C em (a) O₂ e (b) N₂.

		Elementos					
α -MoO ₃		C	O	Mo		Estequiometria (Mo ⁶⁺ +Mo ⁵⁺)O _{3-x} na superfície	Vacâncias de oxigênio x
				Mo ⁶⁺	Mo ⁵⁺		
500°C	O ₂	29,6	50,5	19,9		(Mo _{0,862} Mo _{0,118})O _{2,54}	0,46
				86,2	11,8		
	N ₂	36,1	44,7	19,2		(Mo _{0,81} Mo _{0,19})O _{2,33}	0,67
				81	19		
700°C	O ₂	23,9	54,9	21,1		(Mo _{0,883} Mo _{0,117})O _{2,60}	0,40
				88,3	11,7		
	N ₂	27,4	52,8	19,8		(Mo _{0,848} Mo _{0,152})O _{2,67}	0,33
				84,8	15,2		

▪ **Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)**

O efeito das condições de tratamento térmico (O₂ e N₂) na formação de defeitos nas amostras também foi investigada usando espectroscopia de ressonância paramagnética nas bandas X e Q, e refletem a presença de espécies paramagnéticas em todas as amostras a 500°C (Figura 19). Diferentemente das amostras a 700°C tratadas em O₂ e N₂ que não apresentam qualquer sinal atribuído a espécies paramagnéticas. É importante destacar que a existência de vacâncias de oxigênio é determinada se esse defeito for monopositivo (Vo•), ou seja, paramagnético.

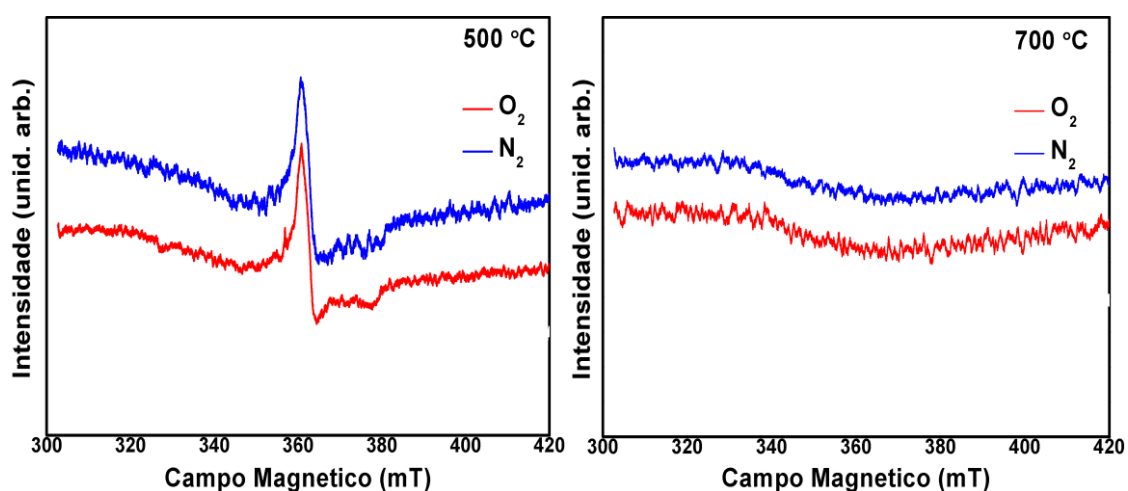


Figura 19. Espectros de EPR na banda X para as amostras de α -MoO₃ calcinadas a 500 e 700°C em diferentes atmosferas.

Para melhor entender a existência dos sinais observados no EPR na banda X, as amostras foram analisadas também na banda Q (Figura 20). Todas as amostras, com exceção das amostras a 700°C, apresentam sinais de EPR atribuídos ao Mo^{5+} (g_1 , g_2 e g_3). No entanto, um aumento na intensidade desses sinais foi observado para a amostra calcinada a 500°C em O_2 , indicando que uma maior quantidade de Mo^{5+} está presente nessa amostra. Acredita-se que a diferença observada na quantidade de Mo^{5+} nas amostras obtidas por XPS e EPR é reflexo da mais alta sensibilidade da técnica de EPR que analisa *bulk* e superfície, enquanto as medidas de XPS são restritas a superfície.

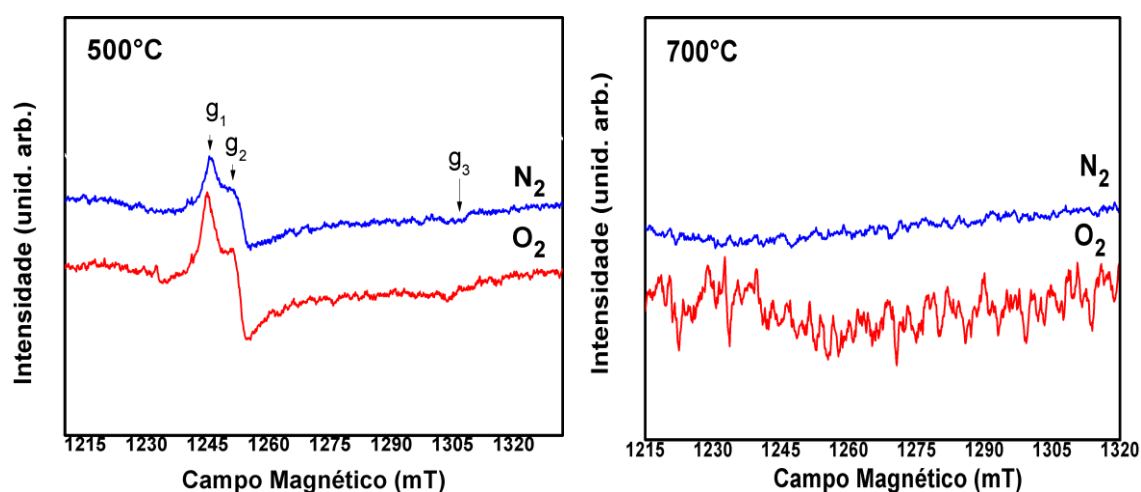


Figura 20. Espectros de EPR na banda Q para as amostras de $\alpha\text{-MoO}_3$ calcinadas a 500 e 700°C em diferentes atmosferas.

▪ Testes catalíticos – Reações de transesterificação etílica

Os resultados de redução de viscosidade, conversão (C_{EE}), índice de acidez e teor de éster por CG dos produtos obtidos após teste catalítico (150°C/2 h) a partir do uso dos catalisadores tratados em diferentes atmosferas, são apresentados na Figura 21. As nomenclaturas para os produtos catalisados pelas amostras tratadas em nitrogênio (N_2) e oxigênio (O_2) são TEN5004, TEX5004, respectivamente.

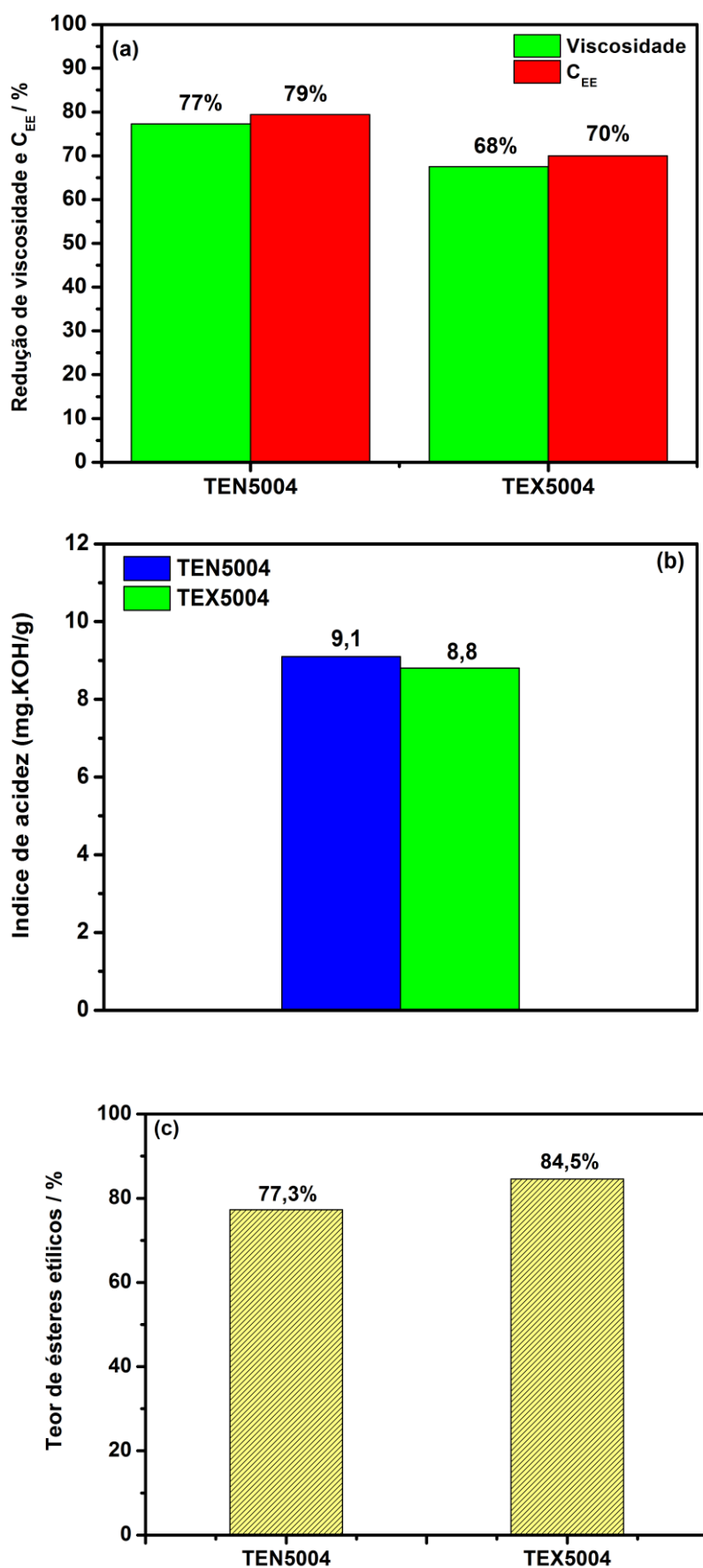
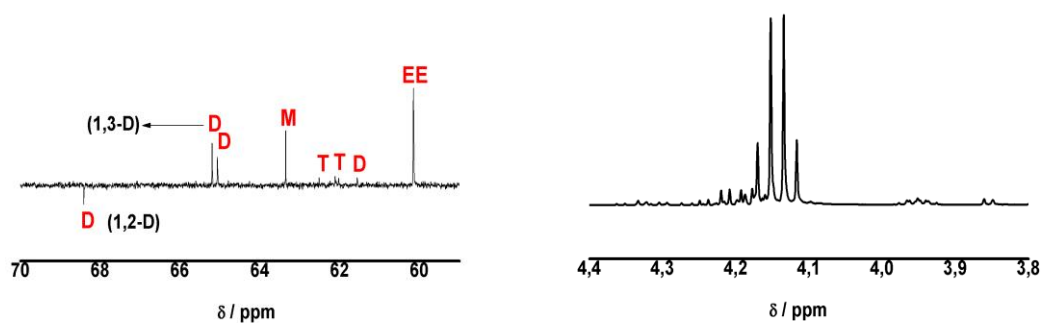


Figura 21. (a) Redução de viscosidade, C_{EE} , (b) Índice de acidez e (c) Teor de ésteres por CG com o catalisador não orientado O_5004 tratados em (a) O_2 e (b) N_2 .

Os resultados de RMN ^1H indicam que além da maior redução da viscosidade, a maior conversão foi obtida para os produtos catalisados pela amostra tratada em N_2 , com valores semelhantes de acidez. Em termos de conversão, calculada a partir do RMN ^1H , o produto de maior resultado em porcentagem foi o TEN5004 (79%) > TEX5004 (70%), conforme visto na Figura 21 a ambas com valores semelhantes de acidez (Figura 21 b). Os espectros de RMN ^{13}C , APT e RMN ^1H são apresentados na Figura 22. Por outro lado, a ordem de teor de éster verificado a partir da CG foi TEX5004 (84,5%) > TEN5004 (77,3%). Os cromatogramas destes produtos podem ser avaliados no *Apêndice II* deste documento.

(a)



(b)

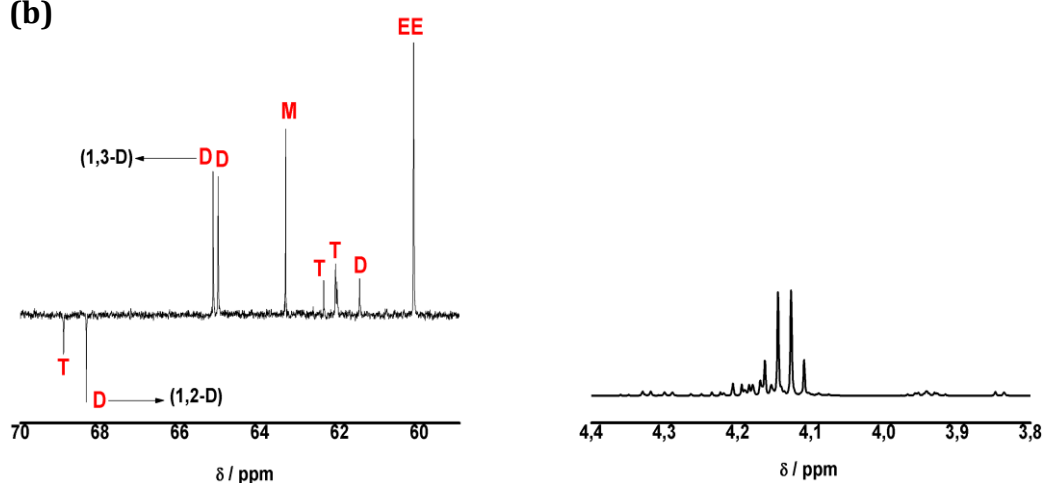


Figura 22. Espectros RMN ^{13}C , APT e ^1H do produto obtido com os catalisadores: (a) TEN5004; (b) TEX5004.

Essa inversão nos resultados de RMN ^1H e de CG pode estar relacionada aos compostos intermediários observados que geram muita sobreposição no RMN ^1H , reduzindo a confiabilidade dos valores de conversão. Assim sendo a técnica de maior confiabilidade para avaliar a conversão é o CG, e que possui regiões de tempos de retenção de ésteres bem definidos. Esta técnica indicou uma maior redução da concentração de triacilglicerídeos após catálise com a amostra tratada em O_2 (Apêndice II).

A menor eficiência do catalisador tratado em N_2 (Figura 21c) pode ser relacionada à maior quantidade de Mo^{5+} na superfície (19%), comprovada pela análise de XPS (Tabela 5), enquanto no *bulk* apresentou uma menor quantidade (banda Q). Por sua vez, o catalisador tratado com O_2 e utilizado na obtenção do produto TEX5004 apresentou menor concentração de espécies Mo^{5+} na superfície (Figura 20) e maior atividade (84,5%).

Quanto às amostras a 700°C , dados apresentados no Capítulo II indicam que essa amostra possui menor concentração de Mo^{5+} na superfície, o que levaria a uma maior conversão. Entretanto, acredita-se que a estabilidade da superfície seja um dos fatores cruciais para menores porcentagens de conversão catalítica, já que a estabilidade pode dificultar o processo de adsorção e o processo de transferência eletrônica (Figura 9).

3.3.3. Reações de transesterificação metílica

Foram realizadas reações de transesterificação por rota metílica a fim de avaliar a eficiência catalítica dos materiais. Mais uma vez, o catalisador escolhido foi o O_5004, e as condições reacionais para os testes foram: 150°C nos tempos de 1, 2 e 4 horas: TM050041, TM050042, TM050044, respectivamente. Durante os testes foi observada uma alteração na pressão reacional, passando de 5 para 10 bar. Este comportamento é esperado devido à maior volatilidade do metanol.

Ao comparar os dados de viscosidade e conversão em ésteres metílicos com os resultados da TE (Transesterificação etílica), observa-se um aumento na redução da viscosidade, indicando que o uso do metanol favoreceu maiores

conversões. O produto TMO50042 exibiu uma conversão em ésteres metílicos (C_{EM}) por RMN 1H de 97% (Figura 23a).

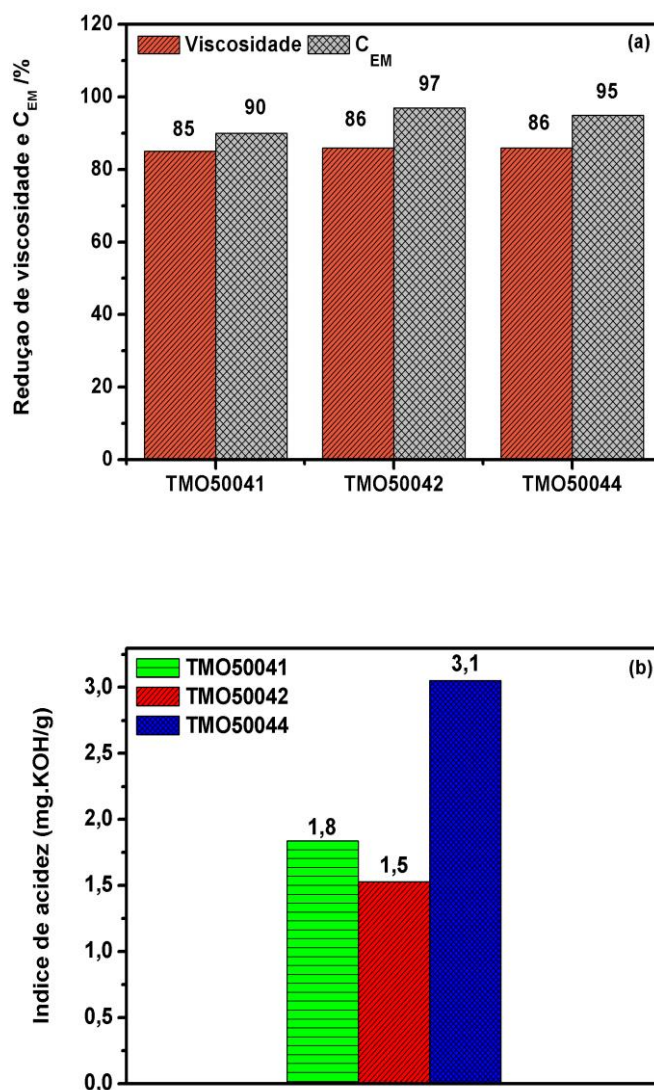
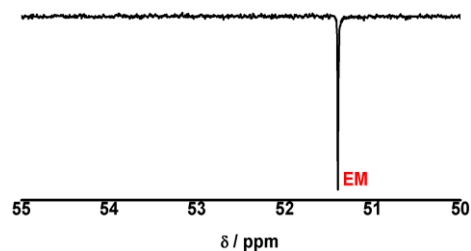
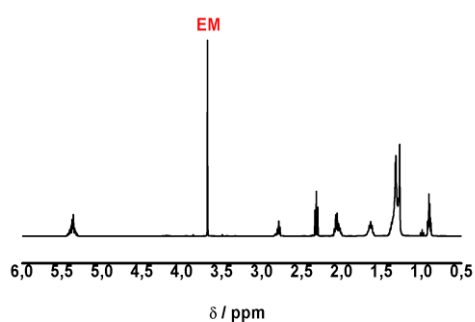


Figura 23. Redução de viscosidade, conversão (a) e índice de acidez (b) da transesterificação metílica com o catalisador não orientado O_5004.

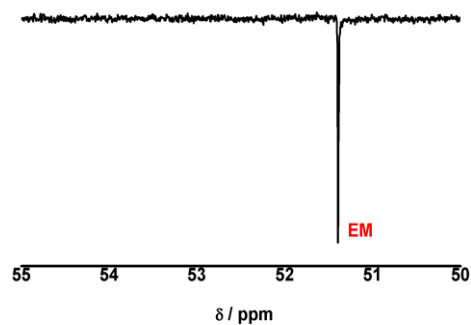
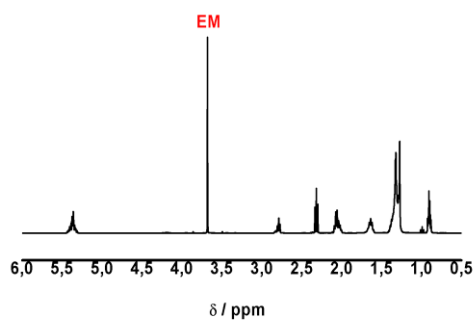
O índice de acidez de cada produto obtido também foi avaliado conforme observado na Figura 23b. Foi observado que o produto de maior conversão em ésteres metílicos apresentou menor valor de índice de acidez, indicando que há menor quantidade de ácidos graxos livres no meio. Em contrapartida, o produto TMO50044 apresentou o valor mais alto de índice de acidez (3,1), o que indica a presença de maior quantidade de ácidos graxos livres.

Estes produtos de reação foram avaliados por meio da técnica de RMN ^{13}C e ^1H , conforme citados na Equação 9 (Seção 2.3 - Capítulo III). Esses espectros observados na Figura 24 permitiram uma avaliação o teor residual de tri, di e monoacilglicerídeos nos ésteres metílicos resultantes através do sinal correspondente aos hidrogênios metilênicos da sequência glicérica ($-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$), que estão localizados entre 4,1 e 4,3 ppm e correspondem a quatro átomos de hidrogênio (RUSCHEL et al., 2016).

(a)



(b)



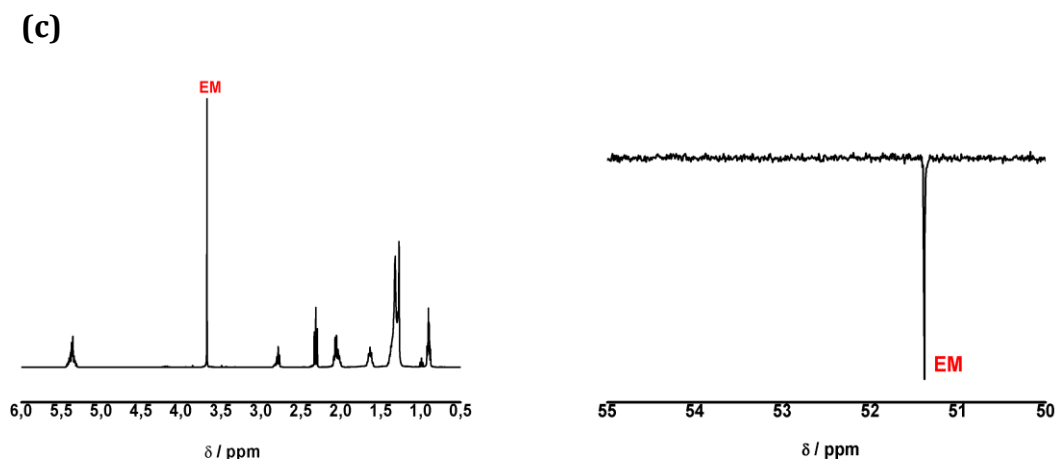


Figura 24. Espectros RMN ^1H e ^{13}C dos produtos obtidos das reações catalíticas: (a) TMO5004; (b) TMO50042; (c) TMO50044.

O desaparecimento dos picos na região entre 4,3-4,1 ppm indica que não há presença de resíduos de mono, di, triglicerídeos. Os sinais de mono e diacilglicerídeos, formados como intermediários da reação exibem sinais dos hidrogênios glicerídicos na mesma região que hidrogênios glicerídicos dos triacilglicerídeos do óleo de soja (RUSCHEL et al., 2016). Os autores ainda citam que o aparecimento do sinal na região $\delta = 3,67$ ppm confirma a ocorrência da conversão em ésteres metílicos (C_{EM}), sendo atribuídos aos átomos de hidrogênio do grupo éster metílico ($-\text{COOCH}_3$). Esse sinal foi observado em todos os espectros de RMN ^1H obtidos no presente trabalho. No espectro RMN ^{13}C , esse sinal é observado em $\delta = 51,39$ ppm, e também foi obtido em todos os espectros no presente trabalho.

Foi também realizada a cromatografia do produto de maior conversão (TMO50042), o qual apresentou 98,48% de conversão em ésteres metílicos (Apêndice II), um resultado considerável tendo em vista os parâmetros da ANP, que indicam um valor mínimo de teor de éster de 96,5% em massa (RANP Nº 45/2014 NBR 15764).

Baseado nos estudos apresentados no corpo desta tese, estabelecemos um possível mecanismo para a reação de transesterificação com catalisador MoO_3 em meio heterogêneo, conforme exposto na Seção a seguir.

3.3.4. Proposta de mecanismo de transesterificação utilizando MoO_3 como catalisador

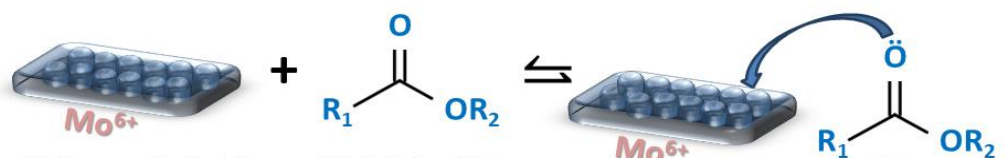
Esta proposta é conhecida como o mecanismo clássico de transesterificação em meio heterogêneo com catalisador do tipo ácido de Lewis (ARPINI, 2016; FARIAS, 2016; CORDEIRO et al., 2011; DI SERIO et al., 2008). É importante mencionar que não foram encontradas na literatura trabalhos que descrevessem esse mecanismo apresentando o uso do catalisador sólido MoO_3 . REINOSO et al. (2020) realizaram um estudo teórico e experimental para possíveis vias alternativas do mecanismo de transesterificação de triacilglicerídeos catalisados com carboxilatos de zinco, avaliando fatores como a coordenação do Zn durante a reação. RODRÍGUEZ-RAMÍREZ et al. (2020) propuseram o mecanismo de transesterificação do óleo de soja catalisado por $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4$. Essa proposta considera espécies Zn, O e Si localizadas na superfície do catalisador como sendo os sítios ativos.

De modo geral, o mecanismo proposto compreende a interação entre um catalisador com comportamento do tipo ácido de Lewis (receptor de elétrons) e uma molécula de triacilglicerídeo atuando como base de Lewis (doador de elétrons) (ARPINI, 2016; FARIAS, 2016; CORDEIRO et al., 2011; DI SERIO et al., 2008). Esta ação é representada na Figura 25. Vale salientar que o catalisador estudado apresentou caráter ácido de Lewis, conforme constatado nos experimentos para quantificação e classificação de sítios ácidos por adsorção de n-butilamina (Vide Seção 3.1.1 – Capítulo III).

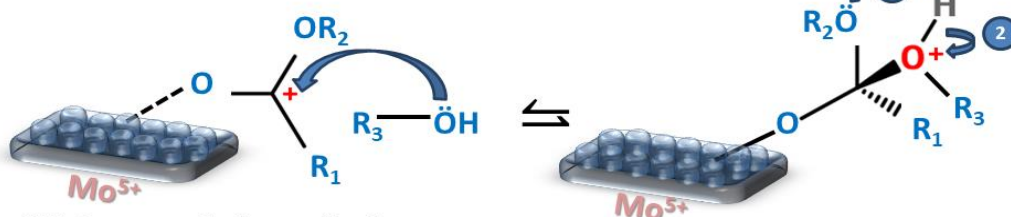
Sendo assim, acredita-se que na Etapa I, ocorre a adsorção da molécula triacilglicerídeo na superfície do MoO_3 . Ou seja, ocorre a interação ácido-base entre o par de elétrons do oxigênio carbonílico do ácido graxo e o metal presente na estrutura do catalisador. É importante enfatizar que esta etapa promove o processo de redução do Mo, gerando a espécie Mo^{5+} e provavelmente, Mo^{4+} , conforme observado nos resultados apresentados no corpo do presente trabalho. Esta interação promove o aumento de densidade de carga positiva no carbono da carbonila, favorecendo o ataque nucleofílico por parte da hidroxila do álcool empregado, formando um intermediário tetraédrico (Etapa II). Na última etapa, o

catalisador é regenerado após a dessorção do monoéster que ficou adsorvido na superfície do catalisador e a saída da molécula de álcool. Com isso, a superfície fica disponível para participar dos próximos ciclos catalíticos.

(I) Adsorção na superfície do catalisador



(II) Formação de intermediário tetraédrico



(III) Regeneração do catalisador

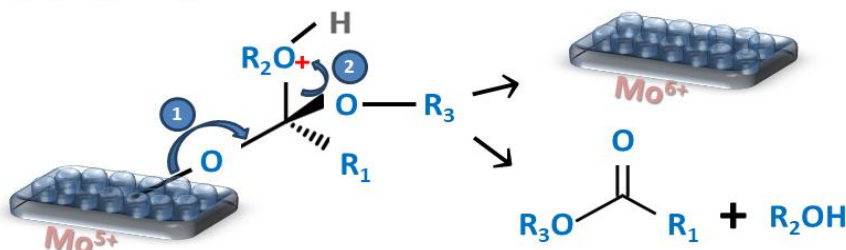


Figura 25. Mecanismo de transesterificação em meio heterogêneo empregando o catalisador com sítios ácidos de Lewis.

Portanto, o mecanismo do processo catalítico ocorre por meio da transferência de elétrons, de modo que quanto menor quantidade de espécies reduzidas maior atividade catalítica o material apresentará. Na medida em que o material vai reduzindo, ou seja, apresentando maior concentração de espécies Mo^{5+} , haverá uma diminuição no processo de transferência eletrônica influenciando diretamente na atividade catalítica. Entende-se que se o material fosse totalmente reduzido isto causaria a inativação completa do mesmo. É importante frisar que apesar do catalisador apresentar baixa área superficial este não foi um fator determinante para a atividade catalítica, conforme destacado comumente pela literatura, mas sim, a quantidade de sítios ativos disponíveis para a transferência eletrônica crucial no processo de adsorção.

4. Conclusões

A partir dos testes com os catalisadores de fase $\alpha\text{-MoO}_3$ nas reações de transesterificação etílica e metílica para produção do biodiesel, foi possível obter resultados significativos de conversão de ésteres etílicos de 88,3%, conforme exibido no cromatograma do produto do teste TEO_04, bem como conversões de 98,5% de ésteres metílicos do produto do teste TMO50042. Os valores de viscosidade dos dois produtos de reação estão dentro dos parâmetros ANP, Resolução nº 45/2014 NBR 10441 (ANP, 2020). Vale salientar que são resultados importantes já que não foram encontrados trabalhos que reportassem o uso do $\alpha\text{-MoO}_3$ obtido pelo método Pechini modificado para este tipo de aplicação.

Além da característica estrutural, eletrônica e morfológica, outro fator que fundamental para tal compreensão foi a acidez superficial do catalisador. A quantificação e classificação dos sítios ácidos por n-butilamina foi crucial para o entendimento do comportamento do catalisador O_5004, material que apresentou maior quantidade de sítios ácidos totais, em relação à orientada (O_7004). É provável que a estabilidade da superfície ($0\text{ k }0$) contribua na diminuição e ou redução do processo de adsorção, influenciando assim nos resultados.

Os testes de reuso com o catalisador não orientado demonstraram a possível reutilização e estabilidade do material empregado nos testes catalíticos, apresentando boas taxas de redução de viscosidade na medida em que o catalisador foi reutilizado.

O estudo em diferentes atmosferas permitiu o entendimento da presença de espécies reduzidas e sua influência nos resultados de conversão catalítica. O teor de éster etílicos verificados a partir da CG foi TEX5004 (84,6%) > TEN5004 (77,3%). O resultado de XPS mostrou que a amostra a 500°C tratada em N_2 , apresentou uma maior quantidade de Mo^{5+} (19%) contribuindo para uma menor conversão catalítica.

CAPÍTULO IV

Considerações Finais

1. CONSIDERAÇÕES FINAIS

- O presente trabalho comprovou a possibilidade de preparar o trióxido de molibdênio pelo método Pechini modificado, inovando com o uso de aditivos como o ácido nítrico (HNO_3) para obtenção da h-MoO_3 , e na nova proposta metodológica para obtenção da $\alpha\text{-MoO}_3$. A partir das caracterizações foi possível ter uma maior compreensão dos termos estruturais do trióxido de molibdênio e das espécies químicas presentes em cada material.
- A partir das calcinações foi feito um estudo direcionado para a identificação das transições de fases que ocorrem no material, observando a presença da transição de fase hexagonal-ortorrômbica. As análises de IV, Raman, UV-Vis e MEV corroboraram com a literatura apresentando características relativas para cada fase do material. Os catalisadores a 500 e 700°C foram minuciosamente estudados pelas técnicas de EPR e XPS, com a finalidade de avaliar a presença de espécies reduzidas como Mo^{5+} na superfície e *bulk* desses materiais.
- A maior quantidade de sítios ácidos totais foi localizada na amostra não orientada (500°C) em relação à orientada (700°C). Este comportamento pode ser atribuído à estabilidade da superfície (*0 k 0*) que reduz o processo de adsorção para os materiais calcinados a 700°C.
- A conversão em ésteres etílicos de 88% do produto TEO_04 foi constatada através dos resultados de CG, confirmando a ocorrência da reação de transesterificação etílica.
- O TM050042 apresentou 98,48% de conversão em ésteres metílicos, um resultado bastante considerável tendo em vista os parâmetros da ANP, que indicam um valor mínimo de teor de éster de 96,5% em massa (RANP N° 45/2014 NBR 15764).
- Os resultados obtidos indicam que, durante o processo catalítico ocorre a redução do Mo^{6+} a Mo^{5+} e, provavelmente a Mo^{4+} , evidenciando o comportamento tipo ácido de Lewis. O excesso de espécies reduzidas na superfície parece levar à desativação do catalisador.
- Mesmo tendo apresentado baixa área superficial, o material exibiu excelente atividade catalítica, comprovando que a área não é o único e principal fator para obtenção de altas conversões catalíticas, mas que a acidez superficial também é um importante e fundamental fator a ser considerado.

CAPÍTULO V
Trabalhos Futuros

1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

▪ Estudo das atmosferas e Testes catalíticos

Proposta: Estudar as diferentes atmosferas (O_2 , N_2) e sua influência frente a atividade catalítica para os catalisadores a $700^\circ C$.

▪ Estudo da reativação

Proposta: Avaliar a reativação do catalisador após reuso, com tratamento térmico em O_2 para oxidar as espécies Mo^{5+} a Mo^{6+} , como forma de comprovar o mecanismo de desativação proposto.

▪ Realizar testes de esterificação metílica empregando o ácido oleico e os catalisadores não orientados

Proposta: Estudar a variável temperatura, para menores temperaturas de reação, fixando os parâmetros % em massa do catalisador (3% m/m) e o tempo (1, 2 e 4 horas).

▪ Realizar testes de transesterificação metílica com o óleo de soja acidificado com ácido oleico

Proposta: Verificar a conversão simultânea de esterificação e transesterificação.

CAPÍTULO VI

Referências Bibliográficas

1. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMED, B. et al. Surface Passivation of MoO_3 Nanorods by Atomic Layer Deposition toward High Rate Durable Li Ion Battery Anodes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 7, n. 24, p. 13154–13163, 2015.
- ALEX, K. V. et al. Substrate Temperature Induced Effect on Microstructure, Optical and Photocatalytic Activity of Ultrasonic Spray Pyrolysis Deposited MoO_3 Thin Films. *Mater. Res. Express* v. 6, p. 066421, 2019.
- ALEX, K. V. Charge Coupling Enhanced Photocatalytic Activity of $\text{BaTiO}_3/\text{MoO}_3$ Heterostructures. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, v. 11, p. 40114–40124, 2019.
- ALHASSAN, F. H. et al. Synthesis of waste cooking oil based Biodiesel via Ferric-manganese promoted Molybdenum oxide/Zirconia nanoparticle solid acid catalyst: Influence of Ferric and Manganese dopants. *J. Oleo Sci.*, v. 64 (5), p. 505–514, 2015.
- ALIZADEH, S.; HASSANZADEH-TABRIZI, S. A. MoO_3 fibers and belts: Molten salt synthesis, characterization and optical properties. *Ceramics International*, v. 41, p. 10839–10843, 2015.
- ALSAIF, M. M. Y. A. et al. Two dimensional $\alpha\text{-MoO}_3$ nanoflakes obtained using solvent-assisted grinding and sonication method: Application for H_2 gas sensing. *Sensors & Actuators: B. Chemical*, v. 192, p. 196–204, 2014.
- ALVES, M. C. F. et al. Influence of the network modifier on the characteristics of MSnO_3 ($\text{M}=\text{Sr}$ and Ca) thin films synthesized by chemical solution deposition. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 199, p. 34–41, 2013.
- ANP
<https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-45-2014?origin=instituicao&q=45/2014>
- ARASH, A. et al. Large-Area Synthesis of 2D MoO_{3-x} for Enhanced Optoelectronic Applications. *2D Mater.* v. 6 (3), 035031, 2019.
- ARASH, A. et al. Electrically Activated UVA Filters Based on Electrochromic MoO_{3-x} . *ACS Appl. Mater. Interfaces* v. 12, p. 16997–17003, 2020.
- ARFAOUI, A. et al. Structural, morphological, gas sensing and photocatalytic characterization of MoO_3 and WO_3 thin films prepared by the thermal vacuum evaporation technique. *Applied Surface Science*, v. 357, p. 1089–1096, 2015.
- ARPINI, B. H. Estudo da preparação de biodiesel utilizando diferentes compostos de nióbio como catalisadores na transesterificação de óleos vegetais e álcoois de cadeia curta. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ/UFES), Março 2016.
- ÅSBRINK, S.; KIHLEBORG, L.; MALINOWSKI, M. High-pressure single-crystal X-ray diffraction studies of MoO_3 . I. Lattice parameters up to 7.4 GPa. *Journal of Applied Crystallography*, v. 21, n. 6, p. 960–962, 1988.
- ATUCHIN, V. V. et al. Sublimation growth and vibrational microspectrometry of $\alpha\text{-MoO}_3$ single crystals. *Journal of Crystal Growth*, v. 318, n. 1, p. 987–990, 2011.
- BAI, S. et al. Ultrasonic synthesis of MoO_3 nanorods and their gas sensing properties. *Sensors & Actuators: B. Chemical*, v. 174, n. 2, p. 51–58, 2012.
- BAI, S. et al. Facile synthesis of $\alpha\text{-MoO}_3$ nanorods with high sensitivity to CO and intrinsic sensing performance. *Materials Research Bulletin*, v. 64, p. 252–256, 2015.
- BAI, S. et al. Synthesis of MoO_3 /reduced graphene oxide hybrids and mechanism of enhancing H_2S sensing performances. *Sensors & Actuators: B. Chemical*, v. 216, p. 113–120, 2015.
- BAIL, A. et al. Investigation of a molybdenum-containing silica catalyst synthesized by the sol-gel process in heterogeneous catalytic esterification reactions using methanol and ethanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 130–131, p. 314–324, 2013.
- BALTRUSAITIS et al. Generalized molybdenum oxide surface chemical state XPS determination via informed amorphous sample model. *Applied Surface Science*, v. 326, p. 151–161, 2015.
- BAKER, B.; FEIST, T. P.; MCCARRON, E. M. Soft chemical synthesis of a high-pressure phase of molybdenum trioxide: $\text{MoO}_3\text{-II}$. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 119, n. 1, p. 199–202, 1995.
- BARTOTI et al. Facile and low cost oxidative conversion of MoS_2 in $\alpha\text{-MoO}_3$: Synthesis, characterization and application. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 252, p. 111–118, 2017.
- CHANTELLE et al. Probing the site-selectivity Doping in $\text{SrSnO}_3\text{:Eu}$ oxides and its impact on the crystal and electronic structures using synchrotron radiation and DFT simulations. *Inorg. Chem.* v. 59 (11), p. 7666–7680, 2020.

- CHEN, J. S. et al. Fast Synthesis of α - MoO_3 Nanorods with Controlled Aspect Ratios and Their Enhanced Lithium Storage Capabilities. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, p. 8675–8678, 2010.
- CHEN, Q. Freestanding Double-Layer $\text{MoO}_3/\text{CNT@S}$ Membrane: A Promising Flexible Cathode for Lithium–Sulfur Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, v. 12, p. 2354–2361, 2020.
- CHEN, C. Z.; LI, Y.; TANG, X. D. Evidence of oxygen vacancy and possible intermediate gap state in layered α - MoO_3 single-crystal nanobelts. *PHYSICA B*, v. 481, p. 192–196, 2016.
- CHERNOVA, N. A. et al. Layered vanadium and molybdenum oxides: batteries and electrochromics. *Journal of Materials Chemistry*, v. 19, n. 17, p. 2526, 2009.
- CHITHAMBARAJ, A. et al. Structural evolution and phase transition of $[\text{NH}_4]_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ to 2D layered MoO_{3-x} . *Mater. Res. Express*, v. 2, n. 055004, p. 1–10, 2015.
- DATTA et al. Highly active two dimensional α - MoO_{3-x} for electrocatalytic hydrogen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 5, p. 24223–24231, 2017.
- DE CASTRO, I. A. et al. Molybdenum Oxides – from Fundamentals to Functionality. *Adv. Mater.* v. 29 (40), p. 1701619, 2019.
- DÍAZ-GARCÍA, L. et al. Tuning redox and chemical characteristics of Mo-based catalysts for bioenergy applications – The case of catalysts supported on TiO_2 or ZrO_2 . *Materials Today Communications*, v. 20, p. 100543, 2019.
- ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE IN METHODS IN EXPERIMENTAL PHYSICS, v. 21, p. 405–428, 1983.
- EL-MAGHRABI, H. H.; ALI, H. R.; YOUNIS, S. A. Construction of a new ternary α - MoO_3 - WO_3/CdS solar nanophotocatalyst towards clean water and hydrogen production from artificial wastewater using optimal design methodology. *RSC Advances* v. 7, p. 4409–4421, 2017.
- FARIAS, A. F. Bentonitas modificadas com óxidos metálicos de Zn, Ce ou Cu aplicadas para produção de biodiesel. Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Química (PPGQ-UFPB), Fevereiro 2016.
- FERNANDES, C. I. et al. Highly selective and recyclable MoO_3 nanoparticles in epoxidation catalysis. *Applied Catalysis A: General*, v. 504, p. 344–350, 2015.
- FERREIRA PINTO, B. et al. Effect of calcination temperature on the application of molybdenum trioxide acid catalyst: Screening of substrates for biodiesel production. *Fuel*, v. 239, p. 290–296, 2019.
- FILIPPO, E. et al. Characterization of hierarchical α - MoO_3 plates toward resistive heating synthesis: electrochemical activity of α - MoO_3 / Pt modified electrode toward methanol oxidation at neutral pH. *Nanotechnology*, v. 28, 2017.
- GALATSIS, K. et al. Sol-gel prepared MoO_3 - WO_3 thin-films for O_2 gas sensing. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 77, n. 1–2, p. 478–483, 2001.
- GERIS, R. et al. Biodiesel de soja – Reação de transesterificação para aulas práticas de Química Orgânica. *Quim. Nova*, v. 30, n. 5, p. 1369–1373, 2007.
- GOMI, L. S. E AFSHARPOUR, M. Porous MoO_3/SiC hollow nanosphere composite as an efficient oxidative desulfurization catalyst. *Appl Organometal Chem.* v. 33, p. 4830, 2019.
- GONG, J.; ZENG, W.; ZHANG, H. Hydrothermal synthesis of controlled morphologies of MoO_3 nanobelts and hierarchical structures. *Materials Letters*, v. 154, p. 170–172, 2015.
- HABER, J. Molybdenum Compounds in Heterogeneous Catalysis. In *Molybdenum: An Outline of its Chemistry and Uses*; Braithwaite, E.R., Haber, J., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 10; p. 477–617, 1994.
- HASSAN, H. et al. Optimization of the synthesis of nanostructured Tungsten–Molybdenum bimetallic oxide. *ISRN Nanomater.*, v. 2012, p. 1–14, 2012.
- INZANI, K. et al. Electronic Properties of Reduced Molybdenum Oxides. *Phys. Chem. Chem. Phys.* v. 19 (13), p. 9232–9245, 2017.
- JIANG, K. et al. The Co-promotion effect of Mo and Nd on the activity and stability of sulfated zirconia-based solid acids in esterification. *Applied Catalysis A: General*, v. 389, p. 46–51, 2010.
- JITTIARPORN, P. et al. Effects of precipitation temperature on the photochromic properties of h- MoO_3 . *Ceramics International*, v. 40, n. 8 PART B, p. 13487–13495, 2014.
- JULIEN, C. et al. Synthesis and characterization of flash-evaporated MoO_3 thin films. *Journal of Crystal Growth*, v. 156, n. 3, p. 235–244, 1995.
- KAMALAM et al. Enhanced photo catalytic activity of graphene oxide / MoO_3 nanocomposites in the degradation of Victoria Blue Dye under visible light irradiation. *Applied Surface Science* 449 (2018) 685–696.

- KARTHIGA, R. et al. Synthesis of MoO₃ microrods via phytoconstituents of *Azadirachta indica* leaf to study the cationic dye degradation and antimicrobial properties. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 753, p. 300-307, 2018.
- KLEINBERG, M. N. et al. Influence of Synthetic and Natural Antioxidants on the Oxidation Stability of Beef Tallow Before Biodiesel Production. *Waste Biomass Valor*, v. 10, p. 797-803, 2019.
- KWAK, D. et al. Molybdenum Trioxide (α -MoO₃) Nanoribbons for Ultrasensitive Ammonia (NH₃) Gas Detection: Integrated Experimental and Density Functional Theory Simulation Studies. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, v. 11, p. 10697-10706, 2019.
- KUMAR, V. et al. Topotactic Phase Transformation of Hexagonal MoO₃ to Layered MoO₃-II and Its Two-Dimensional (2D) Nanosheets. *Chemistry of Materials*, v. 26, n. 19, p. 5533-5539, 2014.
- KUMAR, V.; LEE, P. S. Redox Active Polyaniline-h-MoO₃ Hollow Nanorods for Improved Pseudocapacitive Performance. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, n. 17, p. 9041-9049, 2015.
- KUMAR, V.; WANG, X.; LEE, P. S. Synthesis of pyramidal and prismatic hexagonal MoO₃ nanorods using thiourea. *CrystEngComm*, v. 15, n. 38, p. 7663, 2013.
- KUMAR, V.; WANG, X.; LEE, P. S. Formation of hexagonal-molybdenum trioxide (h-MoO₃) nanostructures and their pseudocapacitive behavior. *Nanoscale*, v. 7, n. 27, p. 11777-11786, 2015.
- KUZMIN, A. et al. Low and High-Temperature In Situ XRay Absorption Study of the Local Order in Orthorhombic α -MoO₃ Upon Hydrogen Reduction. *Journal de Physique. IV*, v. 7, p. 891, 1997.
- LEE, A. F. et al. Heterogeneous Catalysis for Sustainable Biodiesel Production via Esterification and Transesterification. *Chem. Soc. Rev.* v. 43 (22), p. 7887-7916, 2014.
- LEI, Z. et al. Novel metastable hexagonal MoO₃ nanobelts: Synthesis, photochromic, and electrochromic properties. *Chemistry of Materials*, v. 21, n. 23, p. 5681-5690, 2009.
- LI, N. et al. Interfacial-charge-transfer-induced photochromism of MoO₃@TiO₂ crystalline-core amorphous-shell nanorods. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 160, n. March 2016, p. 116-125, 2017a.
- LI, T. et al. Nanobelt-assembled nest-like MoO₃ hierarchical structure: Hydrothermal synthesis and gas-sensing properties. *Materials Letters*, v. 160, p. 476-479, 2015.
- LI, W. et al. Fast catalytic degradation of organic dye with air and MoO₃:Ce nanofibers under room condition. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 92, n. 3-4, p. 333-340, 2009.
- LI, Y. et al. Hydrothermal fabrication of controlled morphologies of MoO₃ with CTAB: Structure and growth. *Materials Letters*, v. 140, p. 48-50, 2015.
- LI, Y. X. et al. Thermal annealing induced mazy structure on MoO₃ thin films and their high sensing performance to NO gas at room temperature. *Ceramics International*, v. 42, n. 16, p. 18318-18323, 2016.
- LI, Z. et al. Crystal phase- and morphology-controlled synthesis of MoO₃ materials. *CrystEngComm*, v. 19, n. 11, p. 1479-1485, 2017.
- LIMA-CORRÊA, R. A. B. et al. The enhanced activity of base metal modified MgAl mixed oxides from sol-gel hydrotalcite for ethylic transesterification. *Renewable Energy*, v. 146, p. 1984-1990, 2020.
- LIMA, L. C. Espinélios do sistema Mg₂TiO₄-Mg₂SnO₄ obtidos pelo método Pechini-modificado: propriedades fotocatalíticas e antiadesão microbiana. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.
- LIU, C. et al. Improved performance of perovskite solar cells with a TiO₂/MoO₃ core/shell nanoparticles doped PEDOT:PSS hole-transporter. *Organic Electronics: physics, materials, applications*, v. 33, p. 221-226, 2016.
- LIU, D. et al. High-pressure Raman scattering and x-ray diffraction of phase transitions in MoO₃. *Journal of Applied Physics*, v. 105, n. 2, p. 1-8, 2009.
- LOW, J. et al. Heterojunction Photocatalysts. *Adv. Mater.* v. 29, p. 1601694, 2017.
- LUNK, H. J. et al. "Hexagonal molybdenum trioxide" - Known for 100 years and still a fount of new discoveries. *Inorganic Chemistry*, v. 49, n. 20, p. 9400-9408, 2010.
- LUCENA, G. L. et al. New methodology for a faster synthesis of SrSnO₃ by the modified Pechini method. *Cerâmica*, v. 59, p. 249, 2013.
- MAI, L. et al. Molybdenum Oxide Nanowires: Synthesis & Properties. *Mater. Today* v. 14, p. 346-353, 2011.

- MAGNÉLI, A. The crystal structure of Mo_4O_{11} (γ -Molybdenum oxide). *Acta Chemica Scandinavica*, v. 2, p. 501, 1948.
- MANIVEL, A. et al. Synthesis of MoO_3 nanoparticles for azo dye degradation by catalytic ozonation. *Materials Research Bulletin*, v. 62, p. 184–191, 2015.
- MARTINS, R. L. et al. Effect of B and Sn on Ni catalysts supported on pure- and on WO_3/MoO_3 -modified zirconia for direct CH_4 conversion to H_2 . *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 103, n. 3–4, p. 326–335, 2011.
- MCCARRON, E. M.; CALABRESE, J. C. The growth and single crystal structure of a high pressure phase of molybdenum trioxide: MoO_3 -II. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 91, n. 1, p. 121–125, 1991.
- MCCARRON, E. M. I. β - MoO_3 : a Metastable Analogue of WO_3 . *J. Chem. Soc.*, v. 101, n. 336, p. 336–338, 1986.
- MCEVOY, T. M. et al. Electrochemical preparation of molybdenum trioxide thin films: Effect of sintering on electrochromic and electroinsertion properties. *Langmuir*, v. 19, n. 10, p. 4316–4326, 2003.
- MCEVOY, T. M.; STEVENSON, K. J. Spatially resolved imaging of inhomogeneous charge transfer behavior in polymorphous molybdenum oxide. I. Correlation of localized structural, electronic, and chemical properties using conductive probe atomic force microscopy and Raman microprobe spectroscopy. *Langmuir*, v. 21, n. 8, p. 3521–3528, 2005.
- MIZUSHIMA, T. et al. Synthesis of β - MoO_3 through evaporation of HNO_3 -added molybdic acid solution and its catalytic performance in partial oxidation of methanol. *Applied Catalysis A: General*, v. 326, n. 1, p. 106–112, 2007.
- MIZUSHIMA, T. et al. Soft chemical transformation of α - MoO_3 to β - MoO_3 as a catalyst for vapor-phase oxidation of methanol. *Catalysis Communications*, v. 13, n. 1, p. 10–13, 2011.
- MORAWALA, D. et al. Rice husk mediated synthesis of meso-ZSM-5 and its application in the synthesis of n-butyl levulinate. *J Porous Mater*, v. 26, p. 677–686, 2019.
- MOREIRA, W. M. et al. Soybean biodiesel purification through an acid-system membrane technology: effect of oil quality and separation process parameters. *J Chem Technol Biotechnol*, v. 95, p. 1962–1969, 2020.
- MURUGAN, R. et al. Thermo-Raman Investigations on Structural Transformations in Hydrated MoO_3 . *Journal of Materials Chemistry*, v. 10, p. 2157, 2000.
- NAVAJAS, A. et al. Catalytic Performance of Bulk and Al_2O_3 -Supported Molybdenum Oxide for the Production of Biodiesel from Oil with High Free Fatty Acids Content. *Catalysts*, v. 10, n. 2, p. 158, 2020.
- NERIS, A. M. Atividade fotocatalítica do TiO_2 e do sistema core-shell $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ obtidos pelo método Pechini modificado. Dissertação de Mestrado-Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.
- NOVOSELOVA, L. Y. Mo and MoO_3 powders: Structure and resistance to CO. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 615, p. 784–791, 2014.
- OUYANG, Q.-Y. et al. Facile synthesis and enhanced H_2S sensing performances of Fe-doped α - MoO_3 micro-structures. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 169, p. 17–25, 2012.
- PANDEESWARI, R.; JEYAPRAKASH, B. G. Nanostructured α - MoO_3 thin film as a highly selective TMA sensor. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 53, p. 182–186, 2014.
- PARAGUAY-DELGADO, F. et al. α - MoO_3 phase transformation by four thermal analysis techniques. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 140, p. 735, 2020.
- PECHINI, M. P. United States Patent 1967. (US3330697A).
- PEREIRA, M. F. Óxido de zinco dopado para produção de biodiesel. Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Química da UFPB (PPGQ-UFPB), Agosto, 2016.
- PEREIRA, L. G. et al. Influence of doping on the preferential growth of α - MoO_3 . *Journal of Alloys and Compounds*, v. 459, p. 377, 2018.
- PHAM, T. T. P. et al. Facile method for synthesis of nanosized β - MoO_3 and their catalytic behavior for selective oxidation of methanol to formaldehyde. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, v. 6, n. 4, p. 045010, 2015.
- PHUC, N. H. H. et al. Simple method to prepare new structure of metastable molybdenum (VI) oxide. *Materials Letters*, v. 76, p. 173–176, 2012.
- PRINSEN, P.; LUQUE, R.; GONZÁLEZ-ARELLANO, C. Zeolite catalyzed palmitic acid esterification. *Microporous Mesoporous Mater*, v. 262, p. 133–139, 2018.

- QIN, H. et al. Solid-state chemical synthesis and xylene-sensing properties of α - MoO_3 arrays assembled by nanoplates. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 242, p. 769–776, 2017.
- RAMANA, C. V. et al. Low-temperature synthesis of morphology controlled metastable hexagonal molybdenum trioxide (MoO_3). *Solid State Communications*, v. 149, p. 6, 2009.
- RAMIREZ, I. J.; CRUZ, A. M. LA. Synthesis of β - MoO_3 by vacuum drying and its structural and electrochemical characterization. *Materials Letters*, v. 57, n. January, p. 1034–1039, 2003.
- RAHMAN, F. et al. Dual Selective Gas Sensing Characteristics of 2D α - MoO_{3-x} Via a Facile Transfer Process. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, v. 11 (43), p. 40189–40195, 2019.
- RAHMAN, F. et al. Reversible Resistive Switching Behaviour in Cvd Grown, Large Area MoO_x . *Nanoscale*, p. 19711–19719, 2018.
- RANGA, C. Effect of composition and preparation of supported MoO_3 catalysts for anisole hydrodeoxygenation. *Chemical Engineering Journal*, v. 335, p. 120–132, 2018.
- REINOSO, D. M.; FERREIRA, M. L.; TONETTO, G. M. Study of the reaction mechanism of the transesterification of triglycerides catalyzed by zinc carboxylates. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 377, p. 29–41, 2013.
- RODRIGUES, J. et al. Variability in oil content and composition and storage stability of seeds from *Jatropha curcas* L. grown in Mozambique. *Industrial Crops and Products*, v. 50, p. 828–837, 2013.
- RODRÍGUEZ-RAMÍREZ, R.; ROMERO-IBARRA, I.; VAZQUEZ-ARENAS, J. Synthesis of sodium zincsilicate ($\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4$) and heterogeneous Catalysis towards biodiesel production via Box-Behnken design. *Fuel*, v. 280, p. 118668, 2020.
- RUIZ, J. A. C. et al. Determination of Total Acid in Palygorskite Chemically Modified by N-Butylamine Thermodesorption. *Materials Research*, v. 5, n. 2, p. 173–178, 2002.
- RUSCHEL, C. F. C. et al. Otimização do processo de transesterificação em duas etapas para produção de biodiesel através do planejamento experimental Doehlert. *Química Nova*, v. 39, n. 3, p. 267–272, 2016.
- SALARI, H. Efficient photocatalytic degradation of environmental pollutant with enhanced photocarrier separation in novel Z-scheme α - MnO_2 nanorod/ α - MoO_3 nanocomposites. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, v. 401, p. 112787, 2020.
- SAKAUSHI, K.; KASKEL, S. Aqueous Solution Process for the Synthesis and Assembly of Nanostructured One-Dimensional α - MoO_3 Electrode Materials. 2013.
- SAMUDRALA, S.P.; Bhattacharya, S. Toward the Sustainable Synthesis of Propanols from Renewable Glycerol over MoO_3 - Al_2O_3 Supported Palladium Catalysts. *Catalysts*, v. 8, n. 9, p. 385, 2018.
- SANTOS-BELTRÁN, M. et al. Getting nanometric MoO_3 through chemical synthesis and high energy milling. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 648, p. 445–455, 2015.
- SANTOS, E. B.; DE SOUZA E SILVA, J. M.; MAZALI, I. O. Raman spectroscopy as a tool for the elucidation of nanoparticles with core-shell structure of TiO_2 and MoO_3 . *Vibrational Spectroscopy*, v. 54, n. 2, p. 89–92, 2010.
- SANTOS, E. D. B.; DE SOUZA E SILVA, J. M.; MAZALI, I. O. Morphology and phase modifications of MoO_3 obtained by metallo-organic decomposition processes. *Materials Research Bulletin*, v. 45, n. 11, p. 1707–1712, 2010.
- SANTOS, G. M. et al. Determinação do índice de acidez em óleos de soja comercializados em supermercados varejistas. *Rev Ciên Saúde*. v.2 (2), p. 11–14, 2017.
- SANTOS, T. V. et al. Study of Neat and Mixed Sn(IV) and Mo(VI) Oxides for Transesterification and Esterification: Influence of the Substrate on Leaching. *Catalysis Letters*, v. 149, p. 3132–3137, 2019.
- SCANLON, D. O. et al. Theoretical and Experimental Study of the Electronic Structures of MoO_3 and MoO_2 . *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 10, p. 4636–4645, 2010.
- SERWICKA, E. ESR evidence for structural rearrangements occurring upon MoO_3 reduction. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 51, p. 300–306, 1984.
- SILVA, A.O.S. et al. Acid properties of the HZSM-12 zeolite with different Si/Al ratio by thermo-programmed desorption. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 76, p. 783–791, 2004.

- SHAFI, P. M. et al. α - $\text{MnO}_2/\text{hMoO}_3$ Hybrid Material for High Performance Supercapacitor Electrode and Photocatalyst. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 5, p. 4757, 2017.
- SHEN, Y. et al. Novel coral-like hexagonal MoO_3 thin films: Synthesis and photochromic properties. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 29, p. 250–255, 2015.
- SHIMIZU, R. et al. Low-temperature deposition of meta-stable β - $\text{MoO}_3(011)$ epitaxial thin films using step-and-terrace substrates. *Thin Solid Films*, v. 595, p. 153–156, 2015.
- SONG, J. et al. Preparation and optical properties of hexagonal and orthorhombic molybdenum trioxide thin films. *Materials Letters*, v. 95, n. 3, p. 190–192, 2013.
- SONG, P. et al. Morphology-controllable synthesis, characterization and sensing properties of single-crystal molybdenum trioxide. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 181, p. 620–628, 2013.
- SONG, Y.; HUANG, Z.; ZHAO, J. Aqueous synthesis of molybdenum trioxide (h-MoO_3 , α - $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{h-}/\alpha$ - MoO_3 composites) and their photochromic properties study. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 693, p. 1290, 2017.
- SOUZA, J. K. D. Avaliação fotocatalítica de niobatos lamelares: Influência dos métodos de síntese, aspectos teóricos e experimentais. Tese de doutorado - Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2018.
- SOUZA, J. J. N. Catalisadores a base de $\text{SrSnO}_3\text{:Ni}^{2+}$ não suportados e suportados para reação de redução de NO com CO . Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.
- SU, F.; GUO, Y. Advancements in Solid Acid Catalysts for Biodiesel Production. *Green Chem.* v. 16 (6), p. 2934–2957, 2014.
- SUI, L. et al. Construction of three-dimensional flower-like α - MoO_3 with hierarchical structure for highly selective triethylamine sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 208, p. 406–414, 2015.
- TAMBOLI, P. S. et al. α - MoO_3 -C composite as counter electrode for quantum dot sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 161, n. November 2016, p. 96–101, 2017.
- TEXEIRA, A. R. F. Participação de espécies reativas na fotodegradação do corante remazol amarelo ouro empregando SrSnO_3 ou TiO_2 como catalisador. Dissertação de Mestrado-Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2015.
- THANGASAMY, P. et al. Electrochemical cycling and beyond: unrevealed activation of MoO_3 for electrochemical hydrogen evolution reactions. *Chem. Commun.*, v. 53, n. 14, p. 2245–2248, 2017.
- VIDYA, S.; SOLOMON, S.; THOMAS, J. K. Synthesis and characterization of MoO_3 and WO_3 nanorods for low temperature co-fired ceramic and optical applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 26, n. 5, p. 3243–3255, 2015.
- VIEIRA, S. et al. Production of biodiesel using HZSM-5 zeolites modified with citric acid and $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$. *Catal Today*, v. 279, p. 267–273, 2017.
- WANG, B.-W. et al. Effects of MoO_3 loading and calcination temperature on the catalytic performance of $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2$ toward sulfur-resistant methanation. *Fuel Processing Technology*, v. 138, n. 3, p. 263–270, 2015.
- WANG, J.; ROSE, K. C.; LIEBER, C. M. Load-Independent Friction: MoO_3 Nanocrystal Lubricants. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 103, n. 40, p. 8405–8409, 1999.
- WANG, L. et al. Preparation of Ultrafine β - MoO_3 from Industrial Grade MoO_3 Powder by the Method of Sublimation. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 120, n. 35, p. 19821–19829, 2016.
- WANG, S. et al. MoO_3 - MnO_2 intergrown nanoparticle composite prepared by one-step hydrothermal synthesis as anode for lithium ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 663, p. 148–155, 2016.
- WANG, T.-S. et al. Synthesis and enhanced H_2S gas sensing properties of α - MoO_3/CuO p-n junction nanocomposite. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 171–172, p. 256–262, 2012.
- WANG, T.; LI, J.; ZHAO, G. Synthesis of MoS_2 and MoO_3 hierarchical nanostructures using a single-source molecular precursor. *Powder Technology*, v. 253, p. 347–351, 2014.

- WANG, F. et al. Hydrotreatment of vegetable oil for green diesel over activated carbon supported molybdenum carbide catalyst. *Fuel*, v. 216, p. 738-746, 2018.
- WU et al. In situ synthesis and electrochemical performance of MoO_{3-x} nanobelts as anode materials for lithium-ion batteries. *Dalton Transactions*, v. 48, p. 12832-12838, 2019.
- WU, Z.; WANG, D.; LIANG, X.; SUN, A. Ultrasonic-assisted preparation of metastable hexagonal MoO_3 nanorods and their transformation to microbelt s. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 18, p. 288, 2011.
- XIA, Q. et al. Synthesis and electrochemical properties of MoO_3/C composite as anode material for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, v. 226, p. 107-111, 2013.
- XIA, Q. et al. Facile synthesis of MoO_3 /carbon nanobelts as high-performance anode material for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, v. 180, p. 947-956, 2015.
- XIE, W. et al. Nanoscale insights into the hydrogenation process of layered $\alpha\text{-MoO}_3$. *ACS Nano*, v. 10, n. 1, p. 1662-1670, 2016.
- XI, Q. In-situ fabrication of MoO_3 nanobelts decorated with MoO_2 nanoparticles and their enhanced photocatalytic performance. *Applied Surface Science*, v. 480, p. 427-437, 2019.
- YANG, Q. D. et al. Low Temperature Sonochemical Synthesis of Morphology Variable MoO_3 Nanostructures for Performance Enhanced Lithium Ion Battery Applications. *Electrochimica Acta*, v. 185, p. 83-89, 2015.
- YANG, S. et al. High sensitivity and good selectivity of ultralong MoO_3 nanobelts for trimethylamine gas. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 226, p. 478-485, 2016.
- YAO, D. et al. Electrodeposited a- and b-phase MoO_3 films and investigation of their gasochromic properties. *Crystal Growth and Design*, v. 12, n. 4, p. 1865-1870, 2012.
- ZAKI, T.; KABEL, K. I.; HASSAN, H. Using modified Pechini method to synthesize $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoparticles of high surface area. *Ceram. Int.*, v. 38, p. 4861-4866, 2012.
- ZHOU, L. et al. $\alpha\text{-MoO}_3$ Nanobelts: A High Performance Cathode Material for Lithium Ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 49, p. 21868-21872, 2010.

CAPÍTULO VII
Apêndice

APÊNDICE I

Os resultados de redução de viscosidade e índice de acidez com tempo de reação até 4 h podem ser analisados nas Figuras A1 (a) e (b), respectivamente.

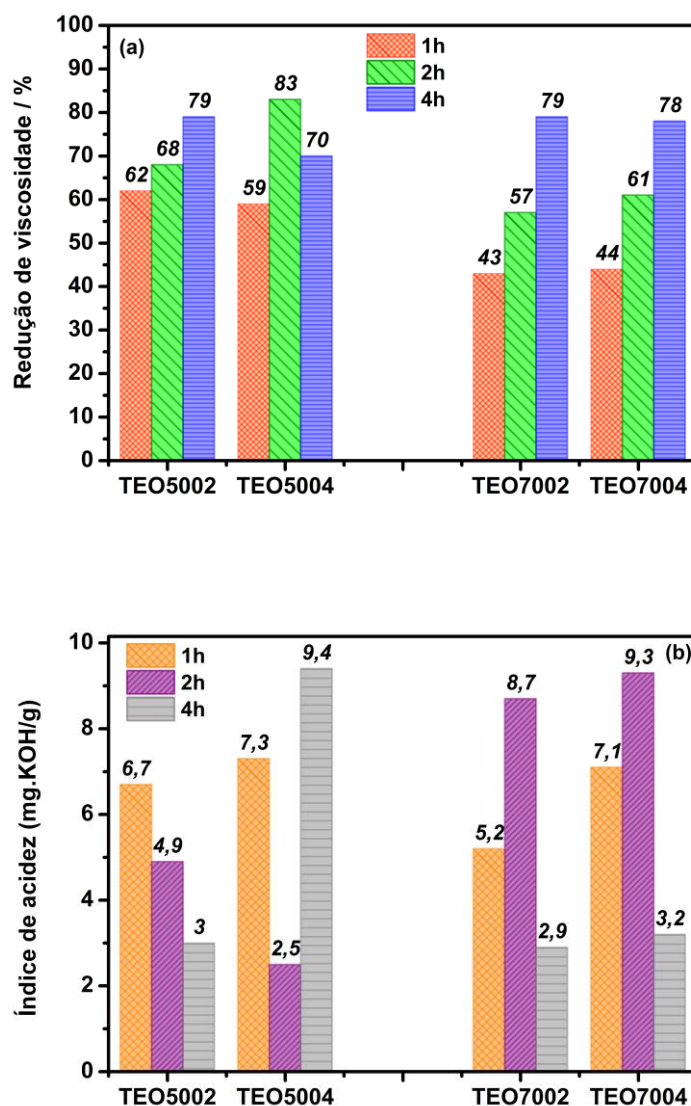


Figura A1. (a) Redução da viscosidade e (b) índice de acidez em diferentes tempos 1, 2, 4h.

Todas as reações de transesterificação etílica catalisadas no tempo de 4 horas apresentaram aumento no valor de redução de viscosidade, exceto o teste TEO5004, em que houve uma diminuição da redução de 13%, exibindo um total de

70%, após 4 h de reação conforme mostrado na Figura A1 (a). Em todo caso, a redução de viscosidade foi constatada através destes resultados indicando assim a possível conversão em ésteres etílicos, e consequente formação do biodiesel de óleo de soja. O catalisador O_5004 empregados nos testes TE05004 apresentou maior número de sítios totais, conforme observado na Tabela 2 (Capítulo III – Seção 3.1.1.). Logo, o bom resultado foi atribuído a quantidade de sítios ácidos totais (SANKARANARAYRAN et al., 2011; ALMEIDA et al., 2014; NERIS et al., 2015; FERREIRA PINTO et al., 2019; NAVAJAS et al., 2020).

Ao comparar os valores de índice de acidez observa-se que o aumento do tempo de reação acarretou a obtenção de produtos de menor valor de índice de acidez, especialmente nos testes TE05002, TE07002 e TE07004 (Figura A1 b), indicando a menor presença de ácidos graxos livres no meio reacional. É importante ressaltar que os produtos destes testes exibiram maior redução de viscosidade quando comparados aos produtos obtidos em outros tempos de reação (1 e 2 h).

APÊNDICE II

Nesta seção são apresentados alguns cromatogramas obtidos a partir das análises de conversão do óleo de soja em ésteres etílicos e metílicos por cromatografia gasosa (Figuras A1-A4).

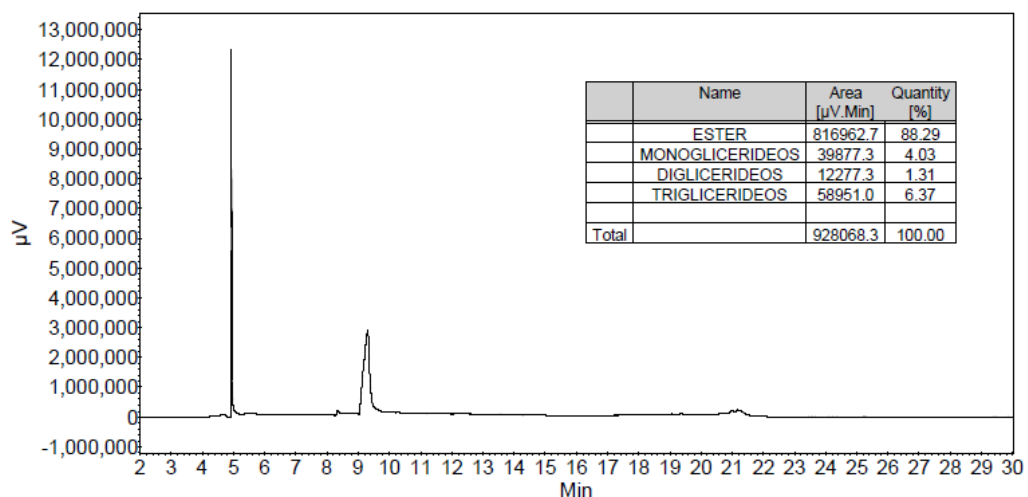


Figura A1. Cromatograma do produto TEO_04.

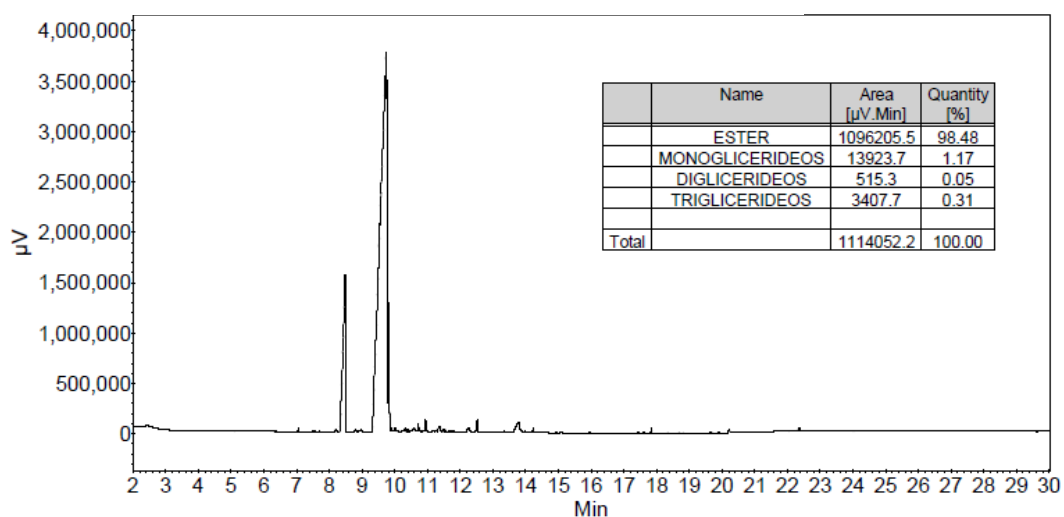


Figura A2. Cromatograma do produto TMO50042.

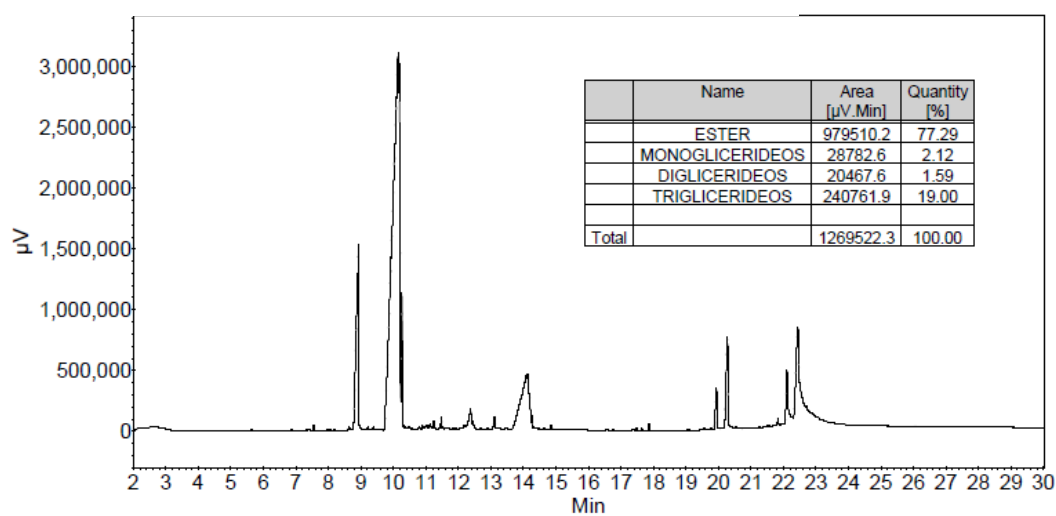


Figura A3. Cromatograma do produto TEN5004.

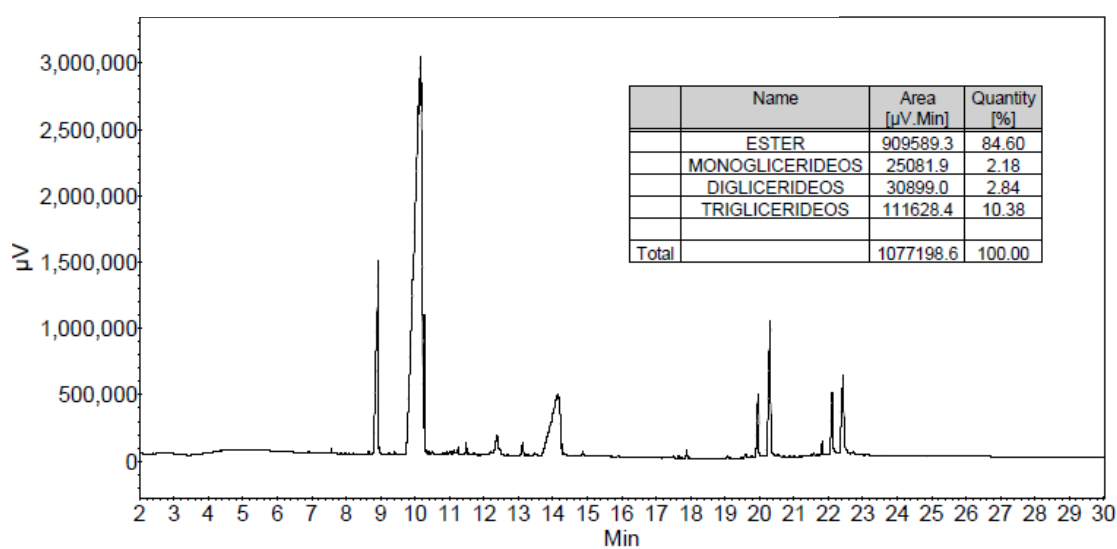


Figura A4. Cromatograma do produto TEX5004.