



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE DO MOLIBDATO DE ZINCO PELO MÉTODO PECHINI PARA
APLICAÇÃO COMO CATALISADOR NAS REAÇÕES DE
TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO**

LAYS AMORIM COLAÇO

João Pessoa - Paraíba
Agosto de 2021

LAYS AMORIM COLAÇO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE DO MOLIBADO DE ZINCO PELO MÉTODO PECHINI PARA
APLICAÇÃO COMO CATALISADOR NAS REAÇÕES DE
TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

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

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

João Pessoa - Paraíba

Agosto de 2021

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

C683s Colaço, Lays Amorim.

Síntese do molibdato de zinco pelo método pechini para aplicação como catalisador nas reações de transesterificação e esterificação / Lays Amorim Colaço. - João Pessoa, 2021.

84 f. : il.

Orientação: Iêda Maria Garcia dos Santos.

Coorientação: Ana Flávia Felix Farias.

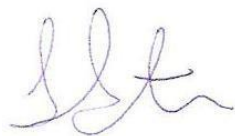
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Biodiesel. 2. ZnMoO₄. 3. Precursores poliméricos. I. Santos, Iêda Maria Garcia dos. II. Farias, Ana Flávia Felix. III. Título.

UFPB/BC

CDU 662.756.3(043)

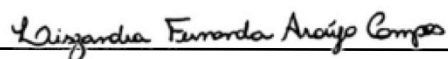
Para constar, foi lavrada a presente ata, que vai assinada pelos membros da Comissão Examinadora além da referida discente que apresentou a defesa de seu mestrado.



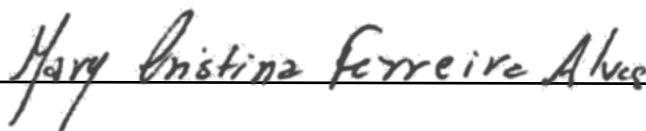
Prof^a. Dr^a. IEDA MARIA GARCIA DOS SANTOS - UFPB/PPCEM
(Presidente, Orientadora)



Prof^a. Dr^a. ANA FLAVIA FELIX FARIAS
(Co-orientadora)



Prof^a. Dr^a. LISZANDRA FERNANDA ARAUJO CAMPOS - UFPB/PPCEM
(Examinadora Interna)



Prof^a. Dr^a. Mary Cristina Ferreira Alves
(Examinadora externa à Instituição)



LAYS AMORIM COLAÇO
(Discente)

Dedico este trabalho com muito carinho e amor à minha querida avó, Didi (in memoriam), a quem devo minha formação básica de ensino e ao meu querido Deus misericordioso.

AGRADECIMENTOS

Agradecer primeiramente a Deus por ter me dado forças e ter me ajudado a concluir mais uma etapa tão importante em minha vida, em um período tão angustiante para toda a humanidade que enfrenta uma pandemia (Covid-19), além do falecimento da minha querida avó e com um diagnóstico de câncer de mama da minha mãe. Hoje o meu sentimento é de gratidão a Ele, por ter ultrapassado esses desafios da forma mais leve e tranquila e por ter segurado minha mão a todo instante.

Aos meus pais, Eduardo Sérgio Colaço e Cassandra Maria Amorim Colaço, que devo minha maior gratidão, pelo amor, pelos conselhos, pela educação dada, por não medirem esforços para me ver feliz e realizada, por todos os ensinamentos e por sempre acreditarem na minha capacidade de vencer quaisquer obstáculos da vida.

Ao meu namorado, Igor, que sempre me incentivou a crescer profissionalmente e pessoalmente, por sempre acreditar na minha capacidade, pelo carinho, amor, companheirismo, paciência e suporte dado nos momentos mais difíceis nesse período.

A toda a minha família, que de alguma forma, contribuíram para o meu crescimento acadêmico e torcem por mim.

Aos meus amigos pela amizade, compreensão e ajuda em todo o período do mestrado.

A minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos, meu muito obrigada por toda ajuda, compreensão, dedicação e cuidado que teve comigo e com todos os alunos e colaboradores do laboratório nesse período tão difícil, agradeço por não medir esforços em compartilhar todo conhecimento, esclarecendo e tirando qualquer dúvida que surgiram no decorrer do trabalho. Toda minha admiração e gratidão pela pessoa e profissional que és.

A minha Co-Orientadora, Pós-Doutoranda Dr^a. Ana Flávia Farias Felix, por toda a dedicação, cuidado, comprometimento e ajuda para o bom desenvolvimento do meu mestrado. Serei eternamente grata por sua ajuda e ensinamentos.

A Prof^a. Dr^a. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, por abrir novamente as portas do laboratório (LabSMac), oferecendo todo o espaço e equipamentos para poder concluir as atividades laboratoriais, por ter me ajudado e incentivado meu crescimento como estudante e como profissional, minha eterna gratidão.

Aos colaboradores do Núcleo de Pesquisa e Extensão - Laboratório de Combustíveis e Materiais (NPE-LACOM), ao Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) e o

Laboratório Multiusuário de Caracterização e Análise (LMCA) por realizarem todas as caracterizações do trabalho.

A todos os professores do PPCEM, pelos conhecimentos compartilhados durante a pós-graduação.

A CAPES pelo financiamento da bolsa concedida.

“Vinde a mim, todos os que estais cansados e oprimidos, e eu vos aliviarei. Tomai sobre vós o meu jugo, e aprendei de mim, que sou manso e humilde de coração; e encontrareis descanso para as vossas almas. Porque o meu jugo é suave e o meu fardo é leve.”

(Mateus 11: 28-30)

RESUMO

As questões ambientais vêm sendo bastante discutido pela sociedade, órgãos competentes e autoridades de diferentes países, com destaque para a poluição ambiental causada pela emissão de gases poluentes à atmosfera pela queima dos combustíveis fósseis. Devido a isso, o biodiesel tem sido largamente estudado, em busca de novos catalisadores com alta atividade catalítica que utilize condições reacionais mais viáveis economicamente e ecologicamente. Assim, o presente trabalho propôs sintetizar pelo método dos precursores poliméricos (Pechini) o molibdato de zinco (ZnMoO_4) para utilizar na catálise para produção de biodiesel pelos processos reacionais de transesterificação e esterificação, como também em ambas as reações simultâneas. Os catalisadores foram caracterizados por Difração de Raios-X, Espectroscopias de Infravermelho e Raman, Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio, Densidade por Picnometria à Hélio, Microscopia Eletrônica de varredura e caracterização ácido-base. O catalisador foi utilizado nas reações com o óleo de soja, ácido oleico e suas misturas, utilizando proporção molar de metanol:matéria graxa (12:1), concentração do catalisador de 3%, variando temperatura e tempo de reação. Os produtos reacionais foram caracterizados por cromatografia gasosa, índice de acidez e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN ^1H e ^{13}C). A síntese do catalisador pelo método dos precursores poliméricos foi reprodutível, prática, rápida e com temperatura de síntese baixa. Os resultados indicaram a obtenção de única fase, $\alpha\text{-ZnMoO}_4$, com estrutura cristalina triclinica e com área superficial de $0,366 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Assim como nas reações de transesterificação e esterificação a amostra que obteve maior conversão em ésteres metílicos foi a que utilizou condições de síntese de 120 minutos a 160°C , atingindo um valor de conversão em biodiesel de 100 % nas reações de esterificação e 5,7 % nas reações de transesterificação. Para essas mesmas condições foi obtido na reação de transesterificação e esterificação simultânea uma conversão máxima em ésteres metílicos de 69,54 %. Assim, o catalisador $\alpha\text{-ZnMoO}_4$ apresenta grande potencial de aplicação na produção de biodiesel, utilizando matérias primas com menor controle de acidez, por atuar nas reações de esterificação e simultaneamente na transesterificação e na esterificação (TES). Como não há patentes depositadas com o ZnMoO_4 para esse fim, este é um material inovador para catálise na produção de biodiesel.

Palavras-chave: ZnMoO_4 , precursores poliméricos, catálise heterogênea, biodiesel.

ABSTRACT

Environmental issues being widely discussed by society, competent bodies and authorities of different countries, with emphasis on the environmental pollution caused by the emission of polluting gases into the atmosphere by the burning of fossil fuels. Because of this, biodiesel has been widely studied, in search of new catalysts with high catalytic activity that use the most economically and ecologically viable reaction conditions. Thus, the present work proposed to synthesize by the method of polymeric precursors (Pechini) the zinc molybdate (ZnMoO_4) to be used in the catalysis for biodiesel production by the reaction processes of transesterification and esterification, as well as in both simultaneous reactions. The catalysts were characterized by X-Ray Diffraction, Infrared and Raman Spectroscopy, Texture Analysis by Nitrogen Adsorption, Density by Helium Picnometry, Scanning Electron Microscopy and acid-base characterization. The catalyst was used in reactions with soybean oil, oleic acid and their mixtures, using molar composition of methanol: grease matter (12:1), 3 % catalyst concentration, temperature and reaction time variation. The reaction products were characterized by gas chromatography, acid index and nuclear magnetic resonance spectroscopy (RMN ^1H e ^{13}C). The synthesis of the catalyst by the method of polymeric precursors was reproducible, practical, fast and with low synthesis temperature. The results indicated a single phase, $\alpha\text{-ZnMoO}_4$, with a triclinic crystal structure and surface area of $0.366\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. As in the sample transesterification and esterification reactions, the highest conversion into biodiesel was the one that used synthesis conditions of 120 minutes at $160\text{ }^\circ\text{C}$, reaching a value of 100 % in esterification reactions and 5,7 % in transesterification reactions. For these conditions, a completed conversion into 69,54 % methyl esters was found in the simultaneous transesterification and esterification reaction. Thus, the $\alpha\text{-ZnMoO}_4$ catalyst has great potential for application in the production of biodiesel, using materials with less acidity control, for acting in esterification reactions and simultaneously in transesterification and esterification (TES). As there are no patents filed as ZnMoO_4 for this purpose, this is an innovative material for catalysis in the production of biodiesel.

Keyword: ZnMoO_4 , polymeric precursors, heterogeneous catalysis, biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução da produção de biodiesel (B100) - 2010-2019	22
Figura 2 - Perfil Nacional de matérias-primas consumidas para produção de biodiesel no mês de Abril/2020.....	23
Figura 3 - Reação de transesterificação para obtenção de biodiesel	25
Figura 4 - Reação de esterificação.....	26
Figura 5 - Mecanismos de interação em catalisadores de Brønsted-Lowry: (a) interação do álcool com a superfície de uma zeólita básica; (b) protonação do grupo carbonila.....	28
Figura 6 - Mecanismo de transesterificação em meio heterogêneo. “B” representa sítios básicos de Lewis, “R” e “R1” são radicais.	29
Figura 7 - Mecanismo de transesterificação em meio heterogêneo. “L” representa o sítio ácido de Lewis e “R” o radical do ácido graxo	30
Figura 8 - Diferenças estruturais dos molibdatos: o arranjo octaédrico (MoO_6) da fase α e tetraédrico (MoO_4) da fase β	32
Figura 9 - Representação das estruturas cristalina do ZnMoO_4 , (a) fase β e (b) fase α	33
Figura 10 - Método reacional dos precursores poliméricos	39
Figura 11 - Reator Parr com painel de controle.....	43
Figura 12 - Difratoograma de raios-X da amostra ZnMoO_4 sintetizada pelo método Pechini ..	50
Figura 13 - Espectroscopia de Infravermelho (IV) para amostra de ZnMoO_4 sintetizada pelo método Pechini (a) 4000 - 2000 cm^{-1} e (b) 2000 - 400 cm^{-1}	52
Figura 14 - Espectro Raman da amostra de ZnMoO_4 sintetizado.....	53
Figura 15 - Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 da amostra do catalisador de ZnMoO_4 ...	54
Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura do catalisador α - ZnMoO_4 , obtidas em escalas de: (a) 500x (100 μm), (b) 1000x (50 μm) e 5000x (10 μm)	57
Figura 17 - Caráter do catalisador molibdato de zinco em HCl (a) e em NaOH (b).....	58
Figura 18 - Espectros RMN ^1H (a) do óleo de soja, (b) do biodiesel (B100) e (c) dos produtos obtidos das reações de transesterificação	60
Figura 19 - Espectros RMN ^{13}C (a) do óleo de soja, (b) do biodiesel (B100) e (c) dos produtos obtidos das reações de transesterificação	62
Figura 20 - Espectros RMN ^1H (a) e ^{13}C (b) do ácido oleico e as ampliações respectivas dos espectros de RMN ^1H e ^{13}C (entre 4,0 - 3,5 ppm e entre 52 - 51 ppm) dos produtos dos testes catalíticos obtidos na reação de esterificação	64

Figura 21 - Valores de índice de acidez (a) e de conversão em éster metílico (b) obtidos com o uso dos catalisadores E1, E2, E3, E4, E5, E6, E7, E8 e E9 nas reações de esterificação utilizando o ácido oleico.....	66
Figura 22 - Valores de conversão em éster metílico das amostras E120m120c, E30m160c, E60m160c, E120m160c das reações de esterificação e seus respectivos teste em branco	67
Figura 23 - Ampliações dos espectros RMN de ^1H (a) e ^{13}C (b) das amostras TES30m160c e TES120m160c obtidas na reação de transesterificação e esterificação simultânea	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Trabalhos que utilizaram diferentes compostos de molibdatos em diversas aplicações e métodos de síntese	35
Tabela 2 - Precursores utilizados na síntese do catalisador	41
Tabela 3 - Condições de tempo e temperatura variáveis nas reações de testes catalíticos	43
Tabela 4 - Quantificação da fase presente da amostra de molibdato de zinco, proveniente do Refinamento por Rietveld.....	51
Tabela 5 - Valores de índice de acidez e conversão em ésteres metílicos (cromatografia gasosa) do produto obtido da amostra T120m160c, do óleo de soja e do biodiesel	63
Tabela 6 - Conversão em ésteres metílicos por cromatografia gasosa e índice de acidez da mistura óleo de soja e ácido oleico e das amostras TES30m160c e TES120m160c.....	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGLS - Ácidos graxos livres

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis

BET - Brunauer-Emmett-Teller

BJH - Barret-Joyner-Halanda

CEM - Conversão em ésteres metílicos

CG - Cromatografia Gasosa

CNPE - Conselho Nacional de Política Energética

DAG - Diacilglicerídeos

D_{BET} - Tamanho de partícula

DE - Densidade experimental

D_p - Diâmetro do poro

DRX - Difração de Raios-X

FFA - Free Fatty Acids

GOF - Goodness-of-fit

I.A - Índice de acidez

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

IV - Espectroscopia de infravermelho

LabSMaC - Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmico

MAG - Monoacilglicerídeos

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

pH - Potencial hidrogeniônico

RMN ^{13}C - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13

RMN 1H - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

S_{BET} - Área superficial específica

TAG - Triacilglicerídeos

TES - Reação transesterificação/esterificação simultânea

TM - Transesterificação metílica

Tc - diâmetro médio de cristalito

V_p - Volume de poro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	Objetivos	20
1.1.1	Objetivo Geral	20
1.1.2	Objetivos Específicos.....	20
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1	Biodiesel	21
2.2	Reações de produção de biodiesel.....	23
2.2.1	Transesterificação	24
2.2.2	Esterificação.....	25
2.3	Reações catalíticas na produção de biodiesel.....	27
2.4	Molibdato de zinco	31
2.5	Método dos precursores poliméricos (Método Pechini)	38
3	MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1	Matéria prima.....	41
3.2	Metodologia	41
3.2.1	Síntese do catalisador de Molibdato de Zinco (ZnMoO_4)	41
3.2.2	Avaliação catalítica	42
3.3	Caracterizações do catalisador	44
3.3.1	Difração de Raios - X (DRX).....	45
3.3.2	Espectroscopia de Infravermelho (IV)	45
3.3.3	Espectroscopia Raman	45
3.3.4	Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET)	46
3.3.5	Densidade Experimental por Picnometria a Hélio (DE)	46
3.3.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	47
3.3.7	Caracterização do caráter ácido-básico dos catalisadores.....	47
3.4	Caracterização dos produtos dos testes catalíticos	47
3.4.1	Cromatografia gasosa.....	48
3.4.2	Teste de índice de acidez.....	48
3.4.3	Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^1H e ^{13}C)	49
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1	Caracterização do catalisador.....	50

4.1.1 Difração de raios-X (DRX).....	50
4.1.2 Espectroscopia de Infravermelho (IV).....	52
4.1.3 Espectroscopia Raman	53
4.1.4 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio e Densidade Experimental	54
4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	56
4.1.6 Caráter ácido-básico do catalisador	58
4.2 Avaliação catalítica	59
4.2.1 Transesterificação metílica.....	59
4.2.2 Esterificação metílica	64
4.2.3 Reação de transesterificação e esterificação simultânea (TES)	68
5 CONCLUSÕES	72
REFERÊNCIAS	73

1 INTRODUÇÃO

A nível mundial os apelos com relação à preservação do meio ambiente têm ecoado potencialmente, de maneira que o uso da biomassa vem ganhando expressiva relevância devido à possibilidade de ser utilizada na produção de calor, seja para uso térmico industrial, seja para geração de eletricidade e/ou por poder ser transformada em outras formas de energias sólidas (carvão vegetal), líquidos (bioetanol, biodiesel, bio-óleo) e gasosas (biogás) (DANTAS, 2016).

O biodiesel foi bem recebido em quase todos os lugares do mundo devido a inúmeros fatores como renovabilidade, biodegradabilidade, não toxicidade, ponto de fulgor alto e natureza ecológica quando comparado ao diesel convencional (SHI *et al.*, 2013). O biodiesel pode ser um componente de mistura ao diesel e utilizado no setor de transporte, pois possui características semelhantes ao diesel de petróleo, mas tem menores emissões de gases de efeito estufa (NGUYEN; DO; SABATINI; 2010 e BASKAR; AISWARYA, 2016). Um maior uso de biodiesel poderia resultar em uma redução da produção de poluentes e substâncias cancerígenas (TANG; GU; CHEN, 2013).

O biodiesel é um combustível produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa e que atenda à especificação contida no Regulamento Técnico nº 3/2014, parte integrante da Resolução ANP nº 45/2014 (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), ou legislação que venha a substituí-la (ANP, 2018). A transesterificação é o método mais utilizado, em que usa-se uma fonte de triglicerídeo, como óleos vegetais ou gorduras animais, que reage com um álcool de cadeia curta (geralmente metanol), convertendo-o em uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) e glicerol (DIAS *et al.*, 2012; BET-MOUSHOUL *et al.*, 2016). Já o método de esterificação é caracterizada por utilizar uma fonte de ácido graxo e um álcool de cadeia curta em presença de um catalisador ácido e pode ser empregada tanto de forma isolada ou como uma etapa associada à transesterificação ou à hidrólise (CIDREIRA *et al.*, 2018).

A seleção de matérias-primas é um passo fundamental na produção de biodiesel, que afeta vários fatores, incluindo custo, rendimento, composição e pureza do biodiesel produzido (AMBATA; SRIVASTAVAA; SILLANPÄÄ, 2018). Entre as matérias-primas utilizadas nas reações para obtenção de biodiesel, pode-se destacar: os óleos de macaíba, dendê (palma), girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso, soja, algodão, além de óleos não comestíveis, que

são considerados como matérias-primas de segunda geração, destacando os resíduos e óleos recicláveis e gorduras animais (ZHONG *et al.*, 2016; SILVA, 2018).

Segundo a ANP, a disponibilidade territorial e condições climáticas favoráveis propiciam o cultivo das matérias-primas necessárias à produção dos biocombustíveis, o que tem incentivado investimentos em políticas públicas no âmbito social para o aproveitamento das potencialidades regionais, com geração de renda e empregos e um desenvolvimento sustentável. No Brasil, conforme ANP (2020), as matérias primas predominantemente utilizadas para produção de biodiesel no mês de outubro de 2020 foram o óleo de soja (71,4%), materiais graxos (11,5%) (mistura de matérias-primas em tanque a reprocessamento de sub-produtos gerados na produção de biodiesel), gordura bovina (7,1%), entre outras, tais como: óleo de palmiste, de algodão, gordura de porco e de frango e óleo de fritura usado.

Como o triglicerídeo e o álcool não são miscíveis, o catalisador desempenha um papel importante na produção de biodiesel, pois aumenta a taxa de reação no processo de transesterificação e também auxilia na produção de altos rendimentos de biodiesel (HASHMI, *et al.*, 2016; DIAS; ALVIM-FERRAZ; ALMEIDA, 2008). A produção de biodiesel em escala industrial ocorre com o emprego de sistemas catalíticos homogêneos, comumente catalisadores básicos sendo os mais utilizados, tanto o hidróxido de sódio (NaOH), quanto o hidróxido de potássio (KOH) (FEITOSA, 2017).

Embora a catálise homogênea apresente maior desempenho na transesterificação para a obtenção de biodiesel, ainda apresenta alguns pontos negativos associados ao uso de catalisadores homogêneos básicos, como: formação de subprodutos indesejados como sabão pela reação dos ácidos graxos livres, alto custo no processo de separação do catalisador homogêneo da mistura reacional e grande quantidade de geração de efluentes durante à separação e limpeza do catalisador e dos produtos (XIE; LI, 2006). Posto isto, a catálise heterogênea desponta como uma solução atraente e pesquisas estão sendo focadas na busca por catalisadores sólidos, pois estes podem ser facilmente recuperados do meio reacional, como também, são materiais ambientalmente corretos, além de poderem atuar simultaneamente nas reações de esterificação e transesterificação, facilitando o uso de matérias primas de alta acidez no processo de síntese, tais como o óleo de macaíba e óleos residuais de fritura (EVANGELISTA, 2011).

Diante do exposto, a motivação para esse trabalho se dá principalmente em função das seguintes problemáticas:

- a enorme quantidade de gases poluentes emitidos a cada ano na atmosfera pelo uso de combustíveis fósseis;

- o fato do biodiesel ser um produto de interesse mundial, embora ainda apresente altos preços em consequência do uso de recurso alimentar (matérias-primas refinadas), responsáveis por 85 - 90 % do valor final do produto, que se torna um fator limitante para sua aplicação e conseqüentemente, existem ainda grandes esforços para encontrar matérias-primas alternativas para sua produção (NAYLOR; HIGGINS, 2017; DIAS; ALVIM-FERRAZ; ALMEIDA, 2008; DIAS *et al.*, 2012);
- a necessidade de pesquisas na área de catálise para a produção de biodiesel com ênfase na busca por novos catalisadores (e/ou métodos de preparação de catalisadores) eficazes em reações de transesterificação e esterificação simultâneas, como alternativas para acelerar a produção de biodiesel de maneira renovável, com ampla disponibilidade, biodegradabilidade e baixo custo.

Nos últimos anos, várias pesquisas foram realizadas sobre catalisadores heterogêneos com o objetivo de encontrar soluções para problemas causados pelo uso de catalisadores homogêneos na produção de biodiesel (ATADASHI *et al.*, 2013). Neste contexto, a tecnologia do pó, bem como a pesquisa de novos materiais cerâmicos também vem evoluindo muito e uma das áreas que tem apresentado uma crescente evolução é a área de catálise, sendo que um catalisador ideal combina a grande atividade/seletividade com a facilidade de separação e regeneração (PEREIRA, 2005).

Portanto, na busca por um catalisador ideal para a produção de biodiesel com alta atividade, seletividade e estabilidade, estudos investigam a obtenção de diversos catalisadores por diversos métodos de sínteses, dentre os quais é possível citar os óxidos puro/mássicos e/ou dopado, como: ZnO dopado com Al pelo método Pechini modificado (PEREIRA *et al.*, 2017), o CaO pelo método de impregnação (BET-MOUSHOUL *et al.*, 2016); CaO pelo método sol-gel e o MgO pelo método de autocombustão por sol-gel (TAHVILDARI *et al.*, 2015); os óxidos mistos: MgO-La₂O₃ pelo método de co-precipitação (FEYZI *et al.*, 2017); e catalisadores a base de molibdatos, como: TiO₂ com suporte de MgMoO₄, sintetizado pela técnica de ultrassom (KARTHIKEYAN; RENGANATHAN; BASKAR, 2017) e Na₂MoO₄ (NAKAGAKI *et al.*, 2008).

Por sua vez, não foram encontradas pesquisas que reportem a utilização do molibdato de zinco como catalisador na produção de biodiesel, embora alguns trabalhos vêm utilizando esse tipo de material para outros tipos de aplicação, como para fotocatálise, material de eletrodo para capacitores de alto desempenho e aplicações dielétricas e de isolamento, além da avaliação das propriedades fotoluminescentes, obtendo ótimos resultados (CAVALCANTE *et al.*, 2012; RAMEZANI *et al.*, 2015; HASSANI *et al.*, 2018; GAO *et al.*, 2018; HIZHNYI *et al.*,

2019; WANG; FREER, 2015). Desse modo, o objetivo deste trabalho é sintetizar um catalisador de molibdato de zinco (ZnMoO_4), pelo método dos precursores poliméricos (Pechini), com propriedades e características adequadas para ser utilizado na catálise utilizando reações de transesterificação e de esterificação, como também em ambas as reações simultaneamente, para síntese do biodiesel.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar o molibdato de zinco (ZnMoO_4) pelo método dos precursores poliméricos, como também avaliar sua capacidade catalítica na produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação do óleo de soja e esterificação do ácido oleico, como também na reação de transesterificação / esterificação simultânea (TES).

1.1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar o molibdato de zinco (ZnMoO_4) pelo método dos precursores poliméricos (Pechini);
- Caracterizar o pó estruturalmente e morfologicamente;
- Utilizar o catalisador ZnMoO_4 na reação de transesterificação do óleo de soja e na reação de esterificação do ácido oleico para obtenção de biodiesel, como também, ambas as reações simultâneas;
- Caracterizar os produtos dos testes catalíticos por cromatografia gasosa, índice de acidez e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN ^1H e ^{13}C).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

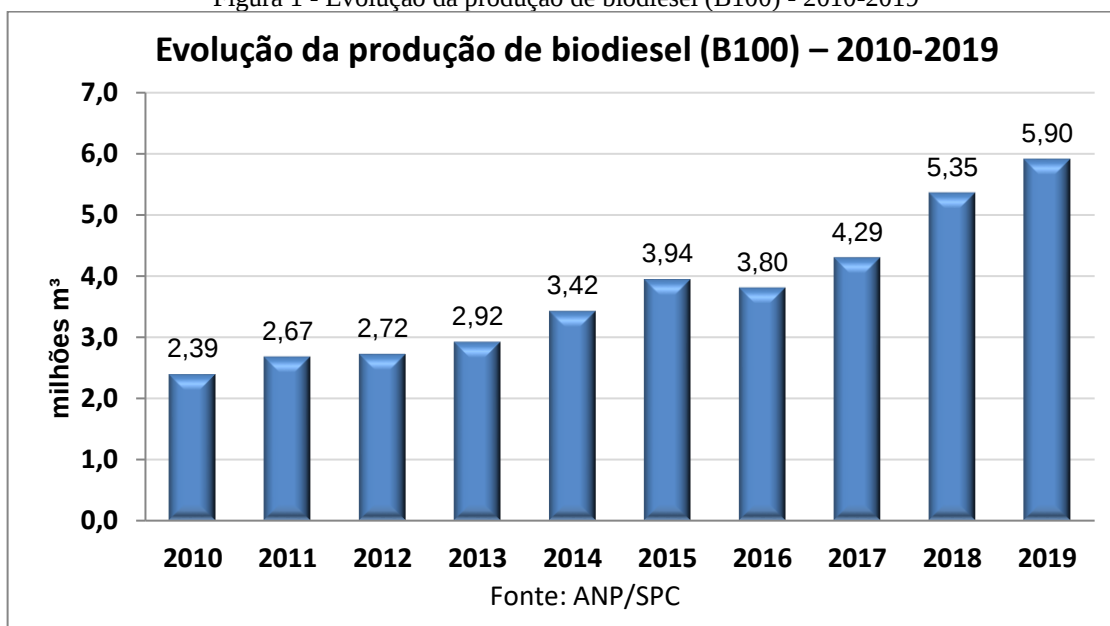
2.1 Biodiesel

A substituição dos combustíveis fósseis pelas energias renováveis tem sido motivada por diversos fatores, de ordem ambiental, econômica e social. Por este motivo, a procura por combustíveis oriundos da biomassa vem ganhando destaque nas últimas décadas, visto que além do petróleo ser uma fonte esgotável de energia, emite grande quantidade de gases poluentes (SILVA, 2017), como também reduz a necessidade de importação de óleo diesel, favorecendo o resultado de nossa balança comercial (DANTAS, 2016).

O biodiesel é definido como biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil (ANP, 2017). De acordo com a ANP (2020), a mistura do biodiesel ao diesel fóssil teve início em 2004, em caráter experimental e, entre 2005 e 2007, no teor de 2%, a comercialização passou a ser voluntária. A obrigatoriedade veio no artigo 2º da Lei nº 11.097/2005, que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira e em janeiro de 2008, entrou em vigor a mistura legalmente obrigatória de 2% (B2), em todo o território nacional. Com o amadurecimento do mercado brasileiro, esse percentual foi sucessivamente ampliado pelo CNPE, atingindo o percentual de 13 % em 2021, que entrou em vigor no dia 1º de março, conforme estabelecem a Resolução CNPE nº 16, de 29 de outubro de 2018.

A Figura 1, disponível no anuário estatístico 2020 divulgado pela ANP, expõe a evolução da produção de biodiesel (B100) de 2010 a 2019, indicando um crescimento significativo nos últimos 4 anos, de 3,80 milhões de m³ em 2016 para 5,90 milhões de m³ em 2019.

Figura 1 - Evolução da produção de biodiesel (B100) - 2010-2019

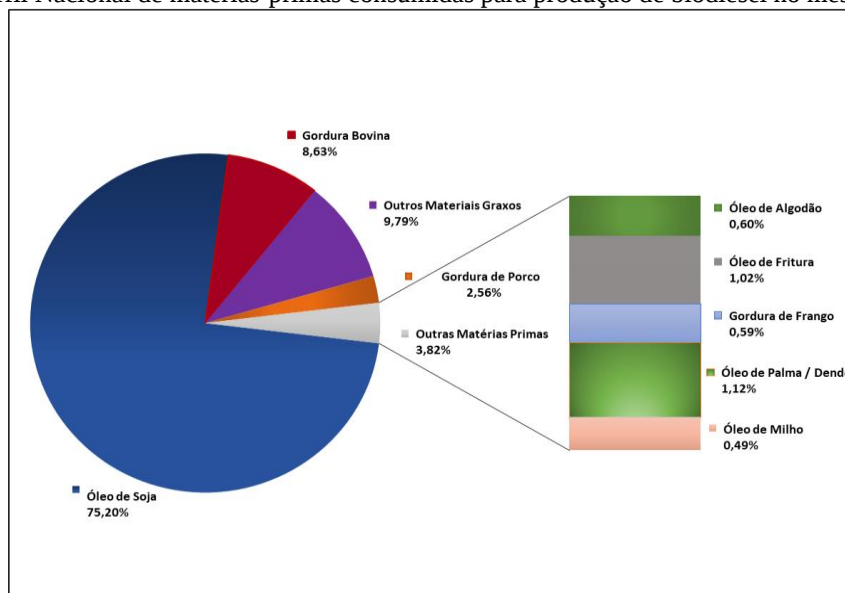


Fonte: ANP/SPC

A produção de biodiesel é realizada a partir de diferentes tipos de matérias-primas, como óleos vegetais, gordura animal, óleo residual, algas e fontes de óleo microbiano. Entre os precursores, podem ser citadas as microalgas (BASKAR; AISWARYA, 2016; SINGH; SINGH, 2010; TEO *et al.*, 2015) e os óleos de origem animal, que podem ser obtidos do sebo bovino, suíno e de aves (SILVA, 2017). A natureza da matéria-prima usada depende da posição geográfica e do clima do local (DEMIRBAS, 2009; ATADASHI *et al.*, 2013). Como por exemplo, nos Estados Unidos o óleo de soja serve como uma das maiores fontes, na Europa e países tropicais as principais fontes para a produção de biodiesel são o óleo de palma e óleo de colza (SINGH; SINGH, 2010).

De acordo com os dados da ANP (2020), as principais oleaginosas utilizadas para produção de biodiesel (B100) no Brasil, são: óleo de soja, algodão, gordura animal e outras, totalizando uma quantidade de 5.908.237 milhões de m³ em 2019. O óleo de soja é a principal matéria prima para fabricação de biodiesel no Brasil, totalizando no ano de 2019 o equivalente a 4.037.087 milhões de m³, devido às grandes áreas plantadas, seu baixo custo de produção e sua grande oferta de óleo no mercado brasileiro (MIYASHIRO *et al.*, 2013). O perfil nacional de matérias-primas consumidas para a produção de biodiesel no período de janeiro a abril de 2020 reafirma esse consumo, sendo a principal matéria prima consumida para produção de biodiesel o óleo de soja, variando em torno de 66% no mês de janeiro a 75,2% no mês de abril em relação a outros tipos de óleo, conforme ilustrado na Figura 2.

Figura 2 - Perfil Nacional de matérias-primas consumidas para produção de biodiesel no mês de Abril/2020.



*Outros materiais graxos: mistura de materiais-primas tradicionais em tanque e reprocessamento de sub-produtos gerados na produção de biodiesel.

Fonte: ANP, 2020.

A maior parte dos óleos usados na produção do biodiesel são óleos comestíveis utilizados, tais como a soja, canola, girassol e colza. O uso de óleos comestíveis para combustível é afetado por uma enorme desproporção com o uso de alimentos, que pode afetar negativamente o preço do biodiesel (GASHAW; LAKACHEW, 2014). Assim, as matérias primas não comestíveis (óleo de jojoba, óleo de jatropha, óleo de pinhão manso, como também os óleos residuais) possuem como principais vantagens na utilização para a produção de biodiesel: erradicar o desequilíbrio alimentar e reduzir o custo de produção do biodiesel, menor necessidade de terra para cultivo e natureza ecológica (ARANSIOLA *et al.*, 2013; TARIQ; ALI; KHALID, 2012). No entanto, possuem desvantagens como: a pouca produção para atender uma demanda comercial, e em alguns casos, altos índices de acidez, natureza altamente viscosa e a exigência de maior quantidade de álcool (TARIQ; ALI; KHALID, 2012).

2.2 Reações de produção de biodiesel

A obtenção do biodiesel pode ser tanto pela reação de transesterificação de triacilglicerídeos (TAGs) como pela esterificação de ácidos graxos livres (AGLs) com álcoois de baixo peso molecular (por exemplo, metanol ou etanol), na presença de um catalisador (LEE,

et al., 2014; SUWANNAKARN *et al.*, 2009). Esse catalisador pode ser ácido, básico ou enzimático, que pode ser por processo homogêneo ou heterogêneo (ZHANG, 2003; PETERSON; HUSTRULID, 1998; BET-MOUSHOUL *et al.*, 2016; CORDEIRO *et al.*, 2011).

Tradicionalmente, os catalisadores ácidos são preferencialmente usados com os óleos ácidos por meio da reação de esterificação, enquanto catalisadores básicos são preferencialmente usados para a maioria dos óleos vegetais, em reação de transesterificação (ENDALEW *et al.*, 2011). A presença de catalisadores heterogêneos bifuncionais têm o potencial de produzir simultaneamente biodiesel a partir de ácidos graxos livres (AGLs) e mono-, di-, tri-glicerídeos (TAG), pois são catalisadores sólidos que têm características ácidas e básicas por causa da presença de sítios ácido-base ativos na superfície do catalisador, que permitem que os catalisadores conduzam a reação de transesterificação/esterificação simultaneamente (AL-SAADI *et al.*, 2020).

Ambas as reações de transesterificação e esterificação são controladas por diversos parâmetros que influenciam significativamente nas taxas de conversão e rendimento final da reação, como a 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 (KIAKALAIEH *et al.*, 2013; BORGES *et al.*, 2014).

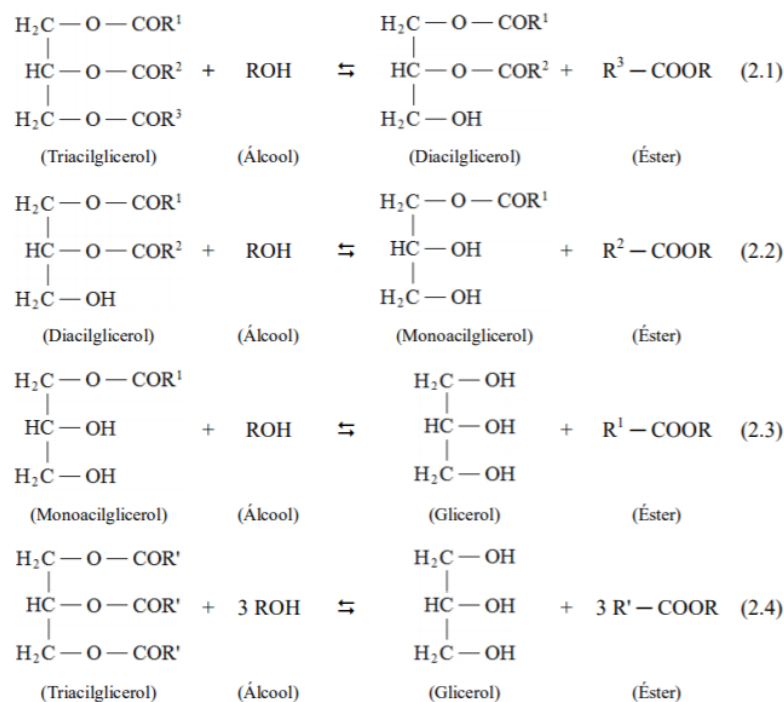
2.2.1 Transesterificação

A reação de transesterificação de óleos vegetais é considerada o melhor método de produção de biodiesel e consiste em uma reação orgânica na qual um éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcóxidos. O biodiesel é obtido através da transesterificação dos triglicerídeos de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal com um mono-álcool de cadeia curta, tipicamente metanol ou etanol, na presença de um catalisador, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol (MEDEIROS, 2021; RINALDI *et al.*, 2007). Sendo assim, o biodiesel é considerado um combustível biodegradável formado por ésteres de ácidos graxos de cadeia longa (ésteres alquílicos) (HASHMI *et al.*, 2016).

Para completar uma reação de transesterificação, estequiometricamente, é necessária uma razão molar de 3:1 de álcool:óleo. Na prática, para ter um rendimento máximo de éster, essa proporção precisa ser ligeiramente superior à razão estequiométrica, devido ao potencial reversível da reação. Assim, o álcool é adicionado em excesso, colaborando no deslocamento

do equilíbrio químico para a formação de produtos, consequentemente aumentando o rendimento do éster (AGARWAL, 2007; GERIS *et al.*, 2007; FARIAS, 2016; LIMA, 2016).

Figura 3 - Reação de transesterificação para obtenção de biodiesel



Fonte: KANDA, 2018.

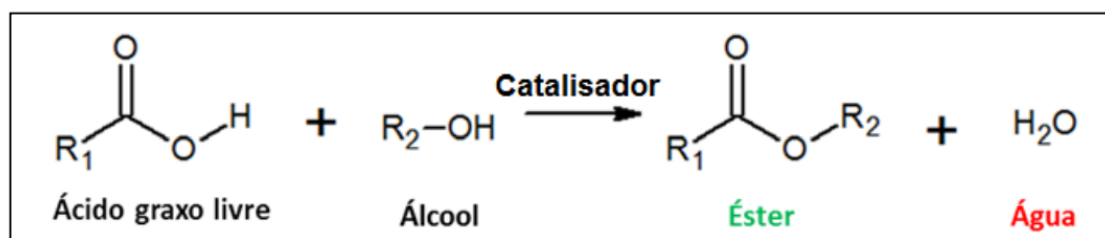
Como é possível observar na Figura 3, a reação de transesterificação consiste em uma sequência de três reações reversíveis, em que a molécula de triacilglicerol é convertida passo a passo em moléculas de diacilglicerol, monoacilglicerol e glicerol, conforme apresentado nas equações 2.1 a 2.3 que representam cada etapa da reação, em que um mol do álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) é consumido e um mol de éster é formado. Por fim, a equação global desta reação pode ser representada pela equação 2.4 (MITTELBAACH; REMSCHMIDT, 2005; KANDA, 2018). Nessas equações (Figura 3), R^1 , R^2 , R^3 e R' são os grupamentos alquila dos acilgliceróis, enquanto R representa o grupamento alquila do álcool.

No final da transesterificação, o meio reacional consistirá em 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, 2016).

2.2.2 Esterificação

A esterificação de ácidos graxos assume grande importância para a produção de biodiesel por ser considerada uma rota tecnológica baseada em matérias-primas de alta acidez (RAMOS *et al.*, 2011). A reação de esterificação consiste em uma molécula de ácido graxo livre que reage com uma molécula de álcool de cadeia curta, dando origem a uma molécula de éster e uma de água, conforme a Figura 4, na qual R_1 representa o grupamento alquila do ácido graxo livre e R_2 representa o grupamento alquila do álcool (KANDA, 2018).

Figura 4 - Reação de esterificação



Fonte: ATADASHI *et al.*, 2013 (Figura adaptada)

Essa reação (Figura 4) é mais rápida do que a transesterificação de triglicerídeos, pois ocorre em uma única etapa e gera água como subproduto, enquanto a transesterificação de triglicerídeos consiste em três etapas reacionais, além de gerar o glicerol como subproduto. A solubilidade de ácidos graxos em álcoois de cadeia curta também contribui para o aumento da velocidade reacional (ROSSET, 2011; ARANDA *et al.*, 2008).

Ao contrário da transesterificação, a esterificação pode ser considerada auto-catalítica devido à presença de ácido de Brønsted (o próprio ácido carboxílico) no meio reacional (SANTOS *et al.*, 2019). No entanto, a taxa de conversão do ácido carboxílico em ésteres também dependerá da maneira que a reação será conduzida, bem como das condições do processo, como o aumento da temperatura do meio reacional e da presença de catalisadores ácidos, como ácido sulfúrico ou ácido clorídrico (SILVA, 2018).

Na reação de esterificação, o uso de catalisadores ácidos minerais fortes, como ácido clorídrico e/ou sulfúrico, podem comprometer a infraestrutura da indústria, devido ao ataque destes ácidos aos reatores e tubulações. Diante disso, vários são os catalisadores heterogêneos que podem ser utilizados na obtenção do biodiesel. Segundo Yan *et al.* (2010), estes podem ser classificados em catalisadores heterogêneos sólidos básicos e ácidos. Por sua vez, no que diz respeito a sua natureza química podem ser classificados em ácidos/bases de Lewis ou Brønsted (SILVA, 2011).

2.3 Reações catalíticas na produção de biodiesel

A reação de transesterificação do óleo pode ser catalisada por um catalisador alcalino homogêneo como hidróxido de sódio (NaOH), metóxido de sódio (NaOCH₃) ou hidróxido de potássio (KOH). Embora catalisadores alcalino homogêneos sejam preferidos mais frequentemente, reação de transesterificação por este tipo de catalisador pode direcionar a reação de produção de éster de ácidos graxos para reação indesejada de saponificação, quando existe presença de água e ácidos graxos livres (AGL) em níveis elevados (GÜNAY; TÜRKER; TAPAN *et al.*, 2019; CAIXETA, 2009). Além disso, a saponificação leva ao consumo do catalisador, diminuição do rendimento de biodiesel e complicação nos processos de separação após a produção de biodiesel. Por outro lado, a catálise homogênea do tipo ácida (ácido sulfúrico - H₂SO₄ ou ácido clorídrico - HCl), comparada a alcalina, embora não leve à saponificação, possui uma taxa de reação mais lenta (GÜNAY; TÜRKER; TAPAN *et al.*, 2019). Em virtude das limitações encontradas na via homogênea como: a baixa tolerância aos AGLs e ao teor de água, que exigem um processo de purificação do óleo, muitas pesquisas têm sido desenvolvidas utilizando reações via catálise heterogênea com materiais sólidos para eliminação desses fatores (KIAKALAEH *et al.*, 2013).

Assim, a transesterificação por catálise heterogênea se torna economicamente viável, por não levar à saponificação, como também possibilita a separação e a purificação do produto de maneira mais fácil e o catalisador pode ser recuperado pelo processo simples de filtração, para ser reutilizado (TAPAN; YILDIRIM; ERDEM, 2016; ISLAM *et al.*, 2014). Apesar disso, apresenta limitações, pois necessita de maior tempo reacional para alcançar conversões de valor similar à via homogênea (ISLAM *et al.*, 2013; CALERO *et al.*, 2014; XUE *et al.*, 2014).

Numerosas reações entre substâncias são catalisadas por sólidos. Entre essas reações não são poucas as que apresentam interesse industrial muito grande. Desse modo, as reações catalíticas heterogêneas, isto é, as que ocorrem com a participação de interface (região onde ocorre uma transição contínua de propriedades da substância) constitui um dos tópicos mais importantes da físico-química de superfícies (ADAMSON, 1997).

Uma reação catalítica começa com a adsorção dos reagentes sobre os sítios ativos da superfície, quando as ligações químicas são enfraquecidas ou quebradas. Eventualmente os produtos formados desorvem da superfície, deixando os sítios ativos disponíveis para outro ciclo (ADAMSON, 1997).

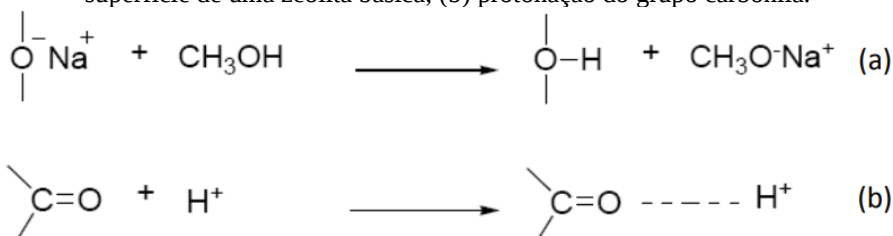
A reação catalítica heterogênea se dá através das seguintes etapas (PEREIRA, 2005):

- 1) Os reagentes difundem-se até a superfície do catalisador;
- 2) Os reagentes são adsorvidos sobre a superfície do catalisador;
- 3) Ocorre a reação química na interface;
- 4) Os produtos são desorvidos da superfície;
- 5) Os produtos se difundem a partir da superfície para a fase fluida.

A atividade catalítica de uma superfície sólida depende da capacidade desta para adsorver as moléculas reagentes e da forma como essas moléculas são adsorvidas. Diferentes sólidos têm sido usados como catalisadores para a síntese de biodiesel e o desempenho desses materiais é diretamente ligado à natureza dos sítios ácidos e básicos encontrados em suas amostras, como também está relacionado com a área superficial do catalisador. (PEREIRA *et al.*, 2017; PEREIRA, 2005). 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 (KULKARNI; DALAI, 2006) e capacidade de regulação da hidrofobicidade da superfície para evitar o processo de desativação (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 superfície do sólido. Essa interação promove uma reação na superfície do catalisador, que por meio de troca catiônica causa a formação de alcóxidos como observado na Figura 5a. 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, conforme exibido na Figura 5b (FARIAS, 2016; CORDEIRO *et al.*, 2011; DI SERIO *et al.*, 2008).

Figura 5 - Mecanismos de interação em catalisadores de Brønsted-Lowry: (a) interação do álcool com a superfície de uma zeólita básica; (b) protonação do grupo carbonila.

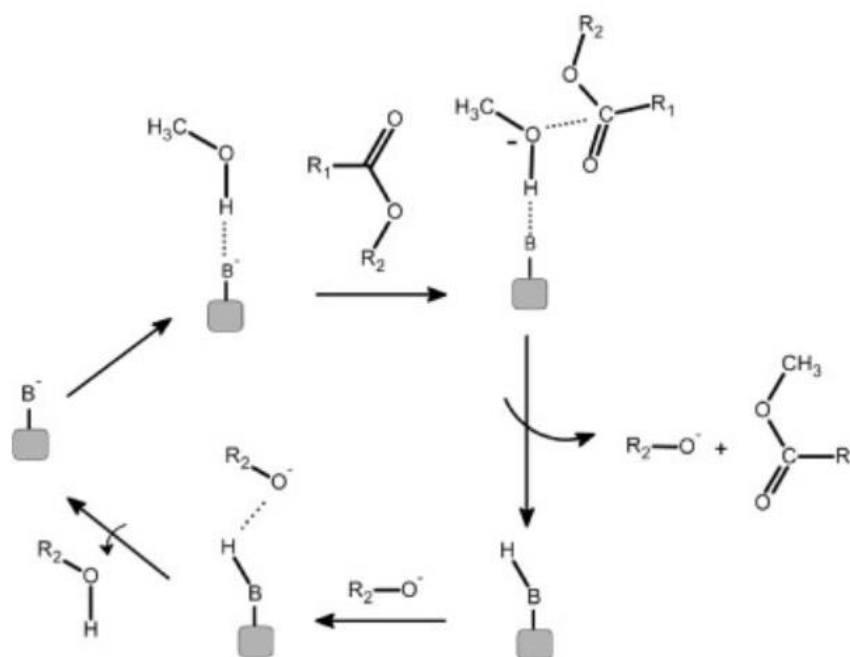


Fonte: DI SERIO *et al.*, 2008.

Os sólidos que possuem sítios ácidos e/ou básicos de Lewis estão entre os mais testados como catalisadores em potencial para a produção do biodiesel. Para uma melhor racionalização

da ação destes catalisadores, é apresentado na Figura 6, o mecanismo geralmente associado à ação de bases de Lewis em reações de transesterificação (YAN *et al.*, 2009). Inicialmente, ocorre a interação entre o sítio básico de Lewis do catalisador com uma molécula de álcool em uma reação de transesterificação. Esta interação ácido-base favorece o ataque nucleofílico do par de elétrons do oxigênio da hidroxila alcoólica ao carbono da carbonila do éster reagente, com a consequente formação de um intermediário tetraédrico que vai dar origem a outra molécula de éster e um íon alcoóxido. O alcoóxido remove um próton da superfície do catalisador, com a formação de outra molécula de álcool, regenerando assim o sítio básico do sólido catalítico, que fica novamente disponível para participar de um novo ciclo de catálise (CORDEIRO *et al.*, 2011).

Figura 6 - Mecanismo de transesterificação em meio heterogêneo. “B” representa sítios básicos de Lewis, “R” e “R1” são radicais.

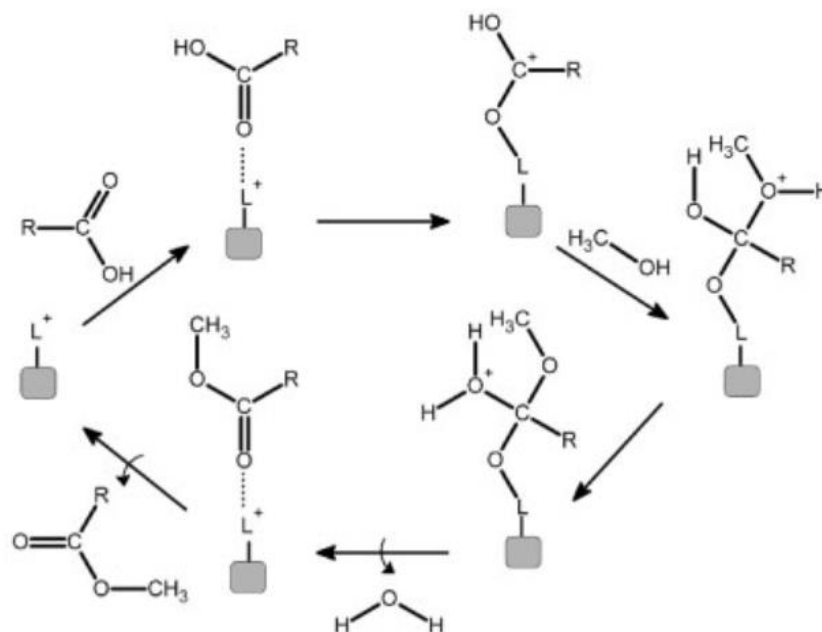


Fonte: CORDEIRO *et al.*, 2011.

Na Figura 7 é apresentado o mecanismo geralmente associado à ação de ácidos de Lewis em reações de transesterificação. 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 7 - Mecanismo de transesterificação em meio heterogêneo. “L” representa o sítio ácido de Lewis e “R” o radical do ácido graxo



Fonte: Cordeiro *et al.*, 2011.

O catalisador heterogêneo ácido é menos corrosivo, menos tóxico e gera menos problemas ambientais, além disso, tem a capacidade de catalisar ambas reações de transesterificação e esterificação simultaneamente, o que se torna muito importante quando se usa matérias-primas de baixa qualidade (MAÇAIRA *et al.*, 2011; ZHANG, S. *et al.*, 2010). Industrialmente, os catalisadores heterogêneos ácidos têm sido úteis porque contêm uma variedade de sítios ácidos com diferentes intensidades de acidez de Bronsted ou Lewis em comparação com os catalisadores ácidos homogêneos (ARANSIOLA *et al.*, 2013).

O uso de catalisador heterogêneo alcalino nas reações de transesterificação tem sido interessante na produção de biodiesel resultando de uma simplificação dos processos de produção e purificação, como a diminuição na quantidade de água residual básica, a redução do tamanho dos equipamentos de processo, a redução do impacto ambiental e custos de processo (ZHANG, J. *et al.*, 2010).

Dentre esses catalisadores sólidos heterogêneos utilizados na produção de biodiesel, podem ser citados: $[\text{Ti}(\text{SO}_4)_2\text{O}]$ (GARDY *et al.*, 2016); CaO (TANG; GU; CHEN, 2013; HASHMI *et al.*, 2016; ANR *et al.*, 2016; BET-MOUSHOUL *et al.*, 2016); MgO (TAHVILDARI *et al.*, 2015; WOODFORD *et al.*, 2014; KAUR; ALI, 2013; AKIA, *et al.*, 2014); ZnO puro e dopado (MADHUVILAKKU; PIRAMAN, 2013; BASKAR; SOUMIYA; AISWARYA, 2016; PEREIRA *et al.*, 2017); $\text{MgO-La}_2\text{O}_3$ (FEYZI *et al.*, 2017); catalisadores a base de CuO , ZnO e CeO_2 apoiado em bentonita (FARIAS, *et al.*, 2015), molibdato de sódio (Na_2MoO_4) (NAKAGAKI *et al.*, 2008) e MgMoO_4 suportado em TiO_2 (KARTHIKEYAN; RENGANATHAN; BASKAR, 2017).

Em relação ao Zn, diversos trabalhos utilizaram o ZnO como catalisador, e o mesmo foi considerado um material extremamente promissor na produção de biodiesel. Por sua vez, os molibdatos têm atraído a atenção da comunidade científica por apresentarem propriedades favoráveis e química complexa, sendo utilizado em diversas aplicações, como por exemplo, o uso de $\alpha\text{-ZnMoO}_4$ e $\beta\text{-ZnMoO}_4$ como fotocatalisadores (HASSANI *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2017; RAMEZANI *et al.*, 2015), como também, o estudo sobre as propriedades eletrônicas (SILVA *et al.*, 2020) e propriedades luminescentes (HIZHNYI *et al.*, 2019). No entanto, os estudos sobre molibdato de metais de transição e principalmente o molibdato de zinco são raros para catalisadores para produção de biodiesel.

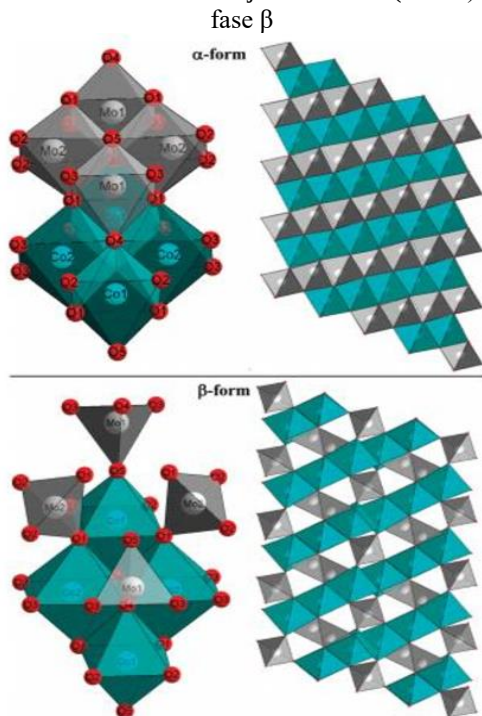
2.4 Molibdato de zinco

O vasto grupo de materiais cerâmicos avançados, que, inicialmente eram utilizados somente como isoladores elétricos, inclui as eletrocerâmicas (ou cerâmicas eletrônicas) do tipo ABO_4 (MARTINS, 2017) e dentre esses, existem aqueles constituídos pelos ânions molibdatos (MoO_4^{2-}). Esses oxianions de molibdênio constituem um grupo de materiais inorgânicos em que o átomo de molibdênio se encontra no estado de oxidação +6, formando quatro ligações iônicas com quatro átomos de oxigênio, sendo assim, a carga resultante do ânion é -2 (RAHINI-NASRALADI *et al.*, 2015; LEE, 1996). Além das propriedades elétricas, esses compostos têm se destacado por possuir propriedades termo e piezocrômicas, o que faz com que a síntese desses materiais e o seu comportamento em temperaturas e pressões diferentes se tornem foco de várias pesquisas (ROBERTSON *et al.*, 2011).

Os molibdatos apresentam fórmula geral MeMoO_4 , em que o Mo (molibdênio) é o cátion formador de rede cristalina e o Me é o cátion modificador de rede, e se distribuem em duas classes: a scheelita e a wolframita. Molibdatos com cátions bivalentes iônicos ($\text{Me} = \text{Ca}$, Ba , Pb e Sr) tendem a ter estrutura tetragonal do tipo scheelita, enquanto aqueles com cátions de metais de transição ($\text{Me} = \text{Zn}$, Fe , Co e Ni) geralmente tem estrutura monoclinica do tipo wolframita. (BOTELHO, 2006; CHOI *et al.*, 2007; LIM, 2012).

Os molibdatos do tipo scheelita são aqueles em que o átomo de molibdênio possui o número de coordenação igual a 4, formando com os oxigênios uma estrutura tetraédrica MoO_4 , que são denominados como fase β . Essa estrutura ocorre com mais frequência em molibdatos de cátions bivalentes cujo raio iônico é maior que 0,99 Å. Já na estrutura wolframita, o número de coordenação do átomo de molibdênio é 6, dessa forma, adota a coordenação octaédrica e são os polimorfos α , MoO_6 . Essa estrutura é mais comum em molibdatos de cátions bivalentes cujo raio iônico é inferior a 0,77 Å (ROBERTSON *et al.*, 2011; RAHINI-NASRALADI *et al.*, 2015; CHEN, M. *et al.*, 2011). A Figura 8 expõe as diferenças estruturais de um arranjo octaédrico da fase α e tetraédrico (MoO_4) da fase β .

Figura 8 - Diferenças estruturais dos molibdatos: o arranjo octaédrico (MoO_6) da fase α e tetraédrico (MoO_4) da fase β



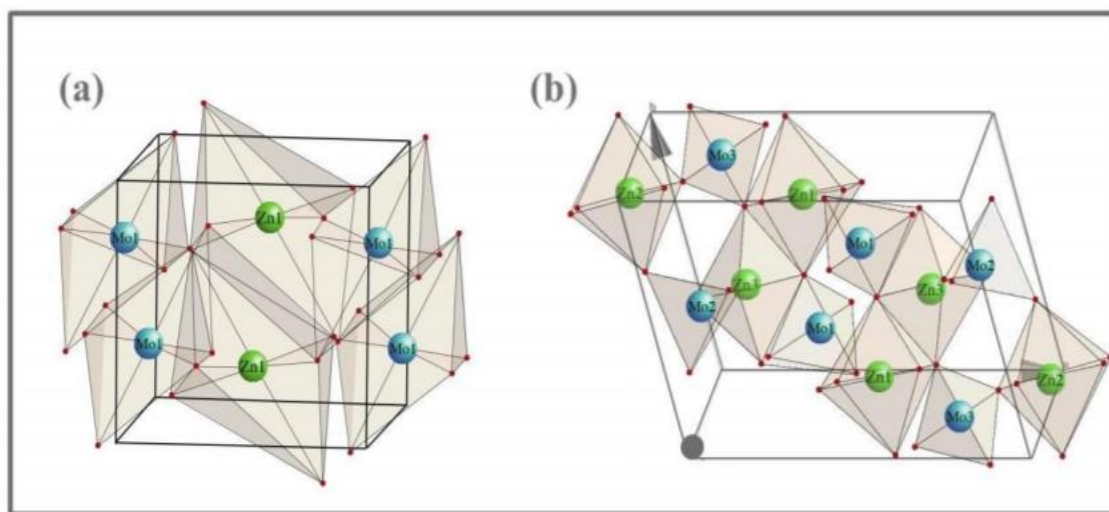
Fonte: ROBERTSON *et al.*, 2011.

O zinco é um metal situado no grupo 12 (IIB) e é classificado como metal de transição, mas para muitos não é considerado como tal, uma vez que o zinco só pode formar o íon Zn^{2+} .

É pouco abundante na crosta terrestre, no entanto, pode ser obtido com facilidade em minerais como esfalerita, hemimorfita e franklinita que normalmente são utilizados em ligas metálicas como o latão e o bronze (ROCHA, 2015). Os molibdatos apresentam em sua composição química o metal molibdênio, sendo este um metal de transição. O metal puro é de coloração branco prateado e muito duro, além disso, tem um dos pontos de fusão mais altos entre todos os elementos puros (TRANQUILIN, 2013).

O molibdato de zinco tem fórmula química ZnMoO_4 apresentando dois tipos de estrutura cristalina α -triclínico e β -monoclínica, que podem ser obtidas dependendo das condições de síntese (CAVALCANTE *et al.*, 2013). O α - ZnMoO_4 apresenta estrutura cristalina triclínica (Figura 9b), caracterizada por octaedros – ZnO_6 e pirâmides – ZnO_5 distorcidos, e as ligações de oxigênio formam os cantos dos tetraedros de MoO_4^{2-} que ligam as cadeias. Os MoO_4^{2-} não ligam entre si (REICHELT *et al.*, 2000; AHSAINI *et al.*, 2015). Os parâmetros de rede desta fase são $a = 9,625 \text{ \AA}$, $b = 6,965 \text{ \AA}$, $c = 8,873 \text{ \AA}$, $\alpha = 103,28^\circ$, $\beta = 96,30^\circ$ e $\gamma = 106,72^\circ$ com volume de célula unitária igual a $513,81 \text{ \AA}^3$ (ABRAHAMMS, 1967).

Figura 9 - Representação das estruturas cristalina do ZnMoO_4 , (a) fase β e (b) fase α



Fonte: LOVISA, 2018.

Por outro lado, a estrutura monoclinica de β - ZnMoO_4 possui átomos de Zn e Mo ligados a seis átomos de O, o que promove a origem de aglomerados octaédricos $[\text{ZnO}_6]$ / $[\text{MoO}_6]$ distorcidos, com ânion octaédrico MoO_6^{6-} (Figura 9a) (CAVALCANTE *et al.*, 2012). Cada octaedro apresenta duas ligações curtas, duas ligações médias e duas ligações longas entre metal e oxigênio (PAVANI e RAMANAN, 2005; AHSAINI *et al.*, 2015). Os parâmetros de rede

desta fase são $a = 4,704 \text{ \AA}$, $b = 5,754 \text{ \AA}$, $c = 5,754 \text{ \AA}$ e $\beta = 90,10^\circ$, com volume de célula unitária igual a $132,95 \text{ \AA}^3$ (KEEREETA *et al.*, 2014).

Alguns dos molibdatos de metais de transição (AMoO_4 , que $A = \text{Cu, Zn, Co, Ni e Ca}$) são muito interessantes por causa de suas propriedades estruturais, eletrônicas e catalíticas (SEM; PRAMANIK, 2001 e MADEIRA *et al.*, 1998). Essas propriedades estão baseadas na microestrutura de alguns sais de molibdato que são provavelmente impactados pela manipulação dimensional de seu tamanho de grão e efeito de contorno de grão na estrutura policristalina (SEM; PRAMANIK, 2001). Esta versatilidade nas propriedades catalíticas está relacionada com a capacidade dos íons de Mo aparecerem em diferentes estados de oxidação Mo^{6+} , Mo^{5+} , Mo^{4+} , Mo^{3+} , Mo^{2+} e Mo^0 (HABER, 1995).

Em torno de 1960, por ser um material novo, outros trabalhos envolvendo molibdatos de metais de transição foram surgindo como os trabalhos do grupo de Abrahams (ABRAHAMS, 1965 e 1967), que no final da década de 1960 estudaram, com a contribuição de outros pesquisadores, molibdatos de manganês (ABRAHAMS, 1965), cobre (ABRAHAMS, 1968) e zinco (ABRAHAMS, 1967). A partir de então, já se sabia que molibdatos de diferentes metais de transição poderiam ocorrer em diferentes estruturas e que um material de mesma fórmula química poderia existir em mais de uma fase, ou seja, já se sabia da existência de polimorfos desses materiais (MARTINS, 2017).

Esses compostos de molibdênio são bastante estudados como catalisadores e suas atividades catalíticas são bem conhecidas em processos diferentes, ou seja, desidrogenação oxidativa (para alcanos simples) (ECHAVARRÍA; PALACIO, 2005), hidro-dessulfurização (no petróleo) (BREYSSE *et al.*, 2008), fotocatalisadores (RAMEZANI *et al.*, 2015; Y. LU *et al.*, 2015; X. NIE. *et al.*, 2016), como catalisador para redução da concentração e a adsorção de corante (HASSANI. H. O. *et al.*, 2018), degradação fotocatalítica de sulfametazina (ZHANG, J. *et al.*, 2017) e catalisadores para produção de biodiesel (NAKAGAKI *et al.*, 2008). A tabela 1 expõe vários trabalhos utilizando compostos de molibdênio para diversas aplicações e diferentes métodos de síntese.

Tabela 1 - Trabalhos que utilizaram diferentes compostos de molibdatos em diversas aplicações e métodos de síntese

Autor/ Ano	Fórmula do molibdato	Método de síntese	Aplicação
GIRARD <i>et al.</i> , 2019	ZnMoO ₄ / e ZnO-MoO ₃	Reação no estado sólido	Candidato para reação de sulfitação e regeneração oxidativa do H ₂ S.
HIZHNYI <i>et al.</i> , 2019	ZnMoO ₄	Reação no estado sólido	Estudo do papel dos defeitos de rede ou impurezas em formação das propriedades de luminescência de ZnMoO ₄
ZHANG <i>et al.</i> , 2017	- β-ZnMoO ₄ - Nitreto de carbono grafítico (g-C ₃ N ₄)-modificado β-ZnMoO ₄ (β-ZnMoO ₄ /g-C ₃ N ₄)	- Síntese hidrotérmica; - Método ultrassônico	Degradação fotocatalítica de sulfametazina
HASSANI <i>et al.</i> , 2018	α-ZnMoO ₄	Decomposição térmica	Eficiência catalítica na redução do 3-nitrofenol (3-NP) para o 3-aminofenol (3-AP), e remoção de corantes de águas poluídas.
LIU <i>et al.</i> , 2015	NiZnMo	Precipitação química	Catalisadores para a hidrodesulfurização de dibenzotiofeno
AHSAINE <i>et al.</i> , 2015	α-ZnMoO ₄	Método simples de co-precipitação	Investigar os efeitos das transições de fases do α-ZnMoO ₄ na condutividade
RAMEZANI <i>et al.</i> , 2015	ZnMoO ₄	Método de precipitação	Fotocatálise
RAJAKUMARAN <i>et al.</i> , 2020	α-ZnMoO ₄	Método hidrotérmico assistido por ultrassom	Fabricação de um novo sensor eletroquímico para categorias de drogas generalizadas
SILVA <i>et al.</i> , 2020	α-ZnMoO ₄	Reação no estado sólido	Estudo dos modos Raman e infravermelho e das propriedades eletrônicas do ZnMoO ₄
MIAO <i>et al.</i> , 2018	Catalisador sólido ácido de molibdato - zircônio-oxofosfato (M-ZrPMo)	Método sol-gel	Catalisador ácido sólido para alquilação de compostos aromáticos e esterificação de ácido levulínico com 1-butanol.
NAKAGAKI <i>et al.</i> , 2008	Molibdato de sódio anidro (Na ₂ MoO ₄)	-	Metanólise de óleo de soja

CHEN <i>et al.</i> , 2018	CoMo/y-Al ₂ O ₃ e NiMo/y-Al ₂ O ₃	-	Coprocessamento de um tipo não convencional de bio-óleo de Jathopha com destilados de petróleo
SADIGHI; TARGHI, 2017	Molibdato de amônio	Catalisador homogêneo	Produção de bio-nafta e biodiesel de óleo de palma
KARTHIKEYAN <i>et al.</i> , 2017	MgMoO ₄ apoiado em TiO ₂	Impregnação por via úmida	Produção de biodiesel a partir de resíduos de cozinha
LU <i>et al.</i> , 2015	Na ₂ Ni(MoO ₄) ₂	Pechini modificado	Fotocatalisador para degradação de azul metileno
PAN <i>et al.</i> , 2007	Molibdato de Gadolínio dopados com Ho ³⁺ e Tm ³⁺	Pechini	Propriedades luminescentes
NIE <i>et al.</i> , 2016	Bi ₃ FeMo ₂ O ₁₂	Pechini	Fotocatalisador para degradação da solução corante rodamina B
BISPO-JR <i>et al.</i> , 2018	Fósforo vermelho Y ₂ (MoO ₄) ₃ dopado com Eu ³⁺ e incorporado em nanopartículas de Au (Au NPs)	Pechini modificado	Aplicações fotônicas
CHEN, Q. <i>et al.</i> , 2011	KGd(MoO ₄) ₂ :Er ³⁺ , Yb ³⁺	Pechini	Propriedades luminescentes
LIU <i>et al.</i> , 2014	LiLn(MO ₄) ₂ :Eu ³⁺ (Ln = La, Eu, Gd, Y; M = W, Mo)	Pechini	Propriedades luminescentes e aplicação promissora para emissão de luz branca
QIN <i>et al.</i> , 2013	Gd ₆ MoO ₁₂ dopado com Eu ³⁺	Pechini	Propriedades luminescentes e promissor emissor de vermelho para fabricação de (W-LEDs) com chips quase UV
LU <i>et al.</i> , 2015	NASICON- Li ₂ Ni ₂ (MoO ₄) ₃	Pechini modificado	Fotocatalisador para degradação do azul de metileno (MB)

Fonte: Autoria própria, 2021

Para a produção de biocombustíveis, o molibdato de sódio (Na_2MoO_4) foi utilizado como catalisador em reação de transesterificação (NAKAGAKI *et al.*, 2008). O trabalho utilizou três tipos diferentes de óleo de soja, foram usados: óleo de soja refinado (qualidade comercial comestível), degomado e óleo de fritura usado, as proporções molares de metanol: óleo de soja foi de 21:1 - 60:1, com concentrações de catalisador de 0,5 - 10 %, temperatura de 65 °C - 120 °C e tempos de reação de 0,5 - 3,5 h. O trabalho mostra que os sólidos são ativos como catalisadores na transesterificação de óleo de soja com metanol para produzir ésteres relativamente puros, com conversão em ésteres de 99,05 % e com rendimento máximo de 95,6 % em peso obtido a uma razão molar de 54:1 de metanol : óleo de soja, uma concentração de catalisador de 5 % em peso e utilizando o óleo de soja refinado. O estudo conclui que a reciclabilidade do sólido catalítico foi comprovada pela reutilização do catalisador em mais um experimento com o desempenho catalítico semelhante e a atividade catalítica do sólido foi atribuída à presença de sítios de molibdênio que possuem alta acidez de Lewis e podem polarizar a ligação O-H do álcool (NAKAGAKI *et al.*, 2008).

Outro estudo que utilizou um catalisador heterogêneo a base de molibdato para produção de biodiesel foi o de Karthikeyan, Renganathan e Baskar (2017), onde sintetizaram pelo método de impregnação por via úmida o dióxido de titânio dopado com molibdato de magnésio ($\text{MgMoO}_4/\text{TiO}_2$). Neste trabalho, os testes catalíticos foram realizados a partir da técnica de ultrassom, utilizando óleo residual de cozinha, álcool metílico e o catalisador ($\text{MgMoO}_4/\text{TiO}_2$) em quantidades diferentes em peso, 0,25, 0,5 e 0,75 %. As proporções molares de álcool : óleo utilizadas foram de 6:1, 9:1 e 12:1, em temperaturas de 45 °C 55 °C e 65 °C. O estudo chegou a conclusão que o método ultrassônico para produção de biodiesel é eficiente e econômico, atingindo uma conversão máxima em ésteres metílicos de 97,4 % para uma reação com condições ótimas de, proporção molar de álcool : óleo de 9:1, temperatura de 65 °C por 30 minutos e 0,5 % em peso do catalisador $\text{MgMoO}_4/\text{TiO}_2$.

Sadighi e Targhi (2017) estudaram a produção de biocombustíveis, como bio-nafta e biodiesel a partir do óleo de palma usando um processo de hidrogenação na presença de um complexo de catalisador homogêneo de molibdato de amônio. As reações de hidroprocessamento foram realizadas sob pressão de hidrogênio de 70 barg, temperatura de 450 °C, razão hidrogênio/hidrocarboneto de 500 e tempo de residência de 30 min. O trabalho conclui que de acordo com os experimentos de hidroconversão,

utilizando o molibdato de amônio como catalisador homogêneo, o óleo de palma foi hidroconvertido com sucesso para bio-nafta e biodiesel. O biodiesel produzido obteve especificações aceitáveis para ser utilizado como combustível de mistura no reservatório de diesel, pois não apresentou na composição enxofre, nitrogênio e resíduos de carbono, além de apresentar um índice de cetano de 66,3, sendo um combustível adequado para veículos com motores a diesel.

Nos últimos anos, os cristais de molibdato de zinco têm sido amplamente estudados devido a sua relevância para aplicações tecnológicas no campo da fotoluminescência (CAVALCANTE *et al.*, 2012; JAIN *et al.*, 2017), como catalisador para redução da concentração e a adsorção de corante (HASSANI *et al.*, 2018), expansão térmica quase zero e polimorfismo (LI *et al.*, 2018), material de eletrodo para capacitores de alto desempenho (GAO *et al.*, 2018), aplicações de supercapacitores (REDDY *et al.*, 2018), aplicações dielétricas e de isolamento (WANG; FREER, 2015) e propriedades luminescentes (HIZHNYI *et al.*, 2019). Por outro lado, não foram testados, até esse momento, na síntese do biodiesel por transesterificação ou esterificação.

2.5 Método dos precursores poliméricos (Método Pechini)

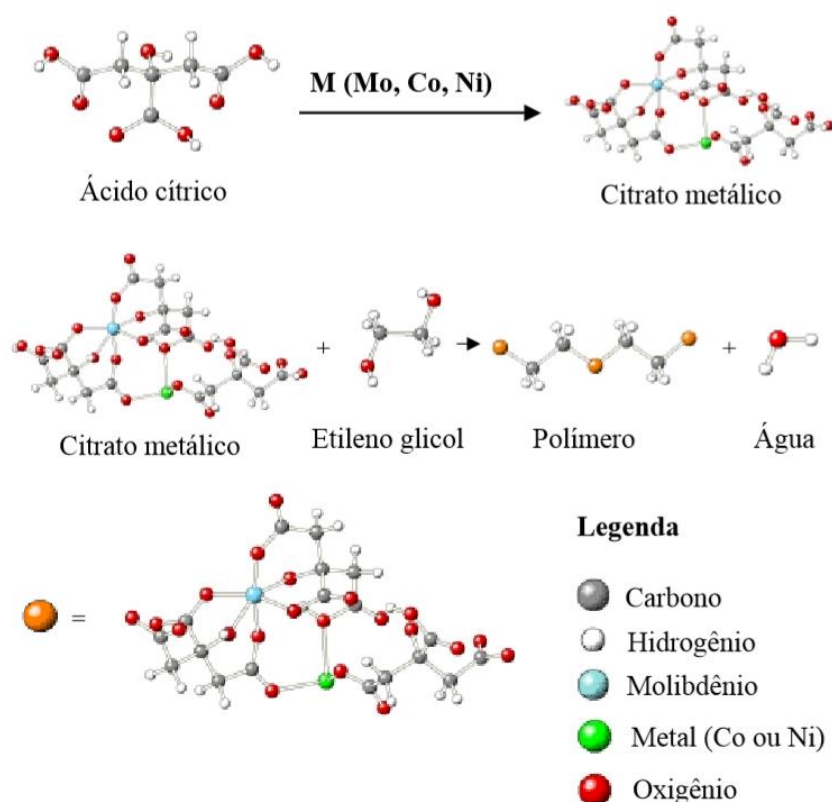
Existem várias variáveis a serem consideradas na escolha do material a ser estudado, no processamento e na aplicação que afetam a atividade do produto final obtido, como por exemplo, a escolha do metal ativo, do suporte, do promotor, da temperatura de tratamento/calцинаção, ambiente oxidativo ou redutor, método de preparação, tamanho de partícula e a seleção do reator (USMAN *et al.*, 2015). Portanto, dentro dessas inúmeras variáveis, a escolha do método de preparação é de grande importância para alcançar maior atividade e estabilidade, pois o método tem influência nas propriedades físico-químicas e no desempenho dos catalisadores (USMAN *et al.*, 2015; MENEGAZZO *et al.*, 2012; JEONG, *et al.*, 2013).

Dentre os métodos comumente utilizados na obtenção de catalisadores são reportados: método de impregnação, precipitação, deposição de vapor químico, sol-gel, deposição eletroquímica (AKIA, *et al.*, 2014), como também, reação de estado sólido, método ultrassônico e método hidrotérmico, como reportados na tabela 1. Por outro lado, o ZnMoO_4 foi obtido pelo método hidrotérmico (CAVALCANTE *et al.*, 2012; GAO *et*

al., 2018); reação no estado sólido (HIZHNYI *et al.*, 2019 e SILVA *et al.*, 2020); decomposição térmica de um complexo de oxalato (HASSANI *et al.*, 2018); e co-precipitação (AHSAINI *et al.*, 2015), porém não foi encontrado na literatura a síntese do molibdato de zinco pelo método dos precursores poliméricos.

Pechini desenvolveu o método dos precursores poliméricos, que consiste na formação de um poliéster a partir de uma reação de condensação de um polialcool, sendo comumente utilizado o etilenoglicol (EG), com um ácido hidrocarboxílico, geralmente o ácido cítrico (AC) (PECHINI, 1967). 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, como pode ser observado no esquema da Figura 10. 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, na forma de CO_2 e H_2O , e uma calcinação secundária que permite a cristalização da fase desejada (MEDEIROS, 2021).

Figura 10 - Método reacional dos precursores poliméricos



Fonte: PEREIRA, 2005.

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).

O método Pechini modificado foi utilizado por Lu *et al.* (2015) para sintetizar um fotocatalisador conduzido por luz visível de partícula $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{MoO}_4)_2$, obtendo um tamanho médio de partícula de 180 nm. A estrutura cristalina de $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{MoO}_4)_2$ foi refinada com sucesso, indicando a formação de cristal puro. Bispo-JR *et al.* (2018) sintetizaram, pelo método Pechini, partículas de fósforo vermelho $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ dopado com Eu^{3+} e incorporado em nanopartículas de Au (Au NPs). Todas as amostras foram obtidas em temperatura relativamente baixa (650°C) e exibem padrões de difração de raios-X correspondente a um material monofásico. Portanto, o estudo conclui que o composto $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3: \text{Eu}^{3+}/\text{Au}$ é um candidato com potencial para aplicações fotônicas, como um conversor de luz vermelha.

Dessa forma, diante do potencial catalítico dos catalisadores a base de molibdatos já estudados e considerando a escassa literatura sobre a obtenção do molibdato de zinco pelo método dos precursores poliméricos (Pechini), como também a aplicação desse material como catalisador na produção de biodiesel, o presente estudo propõe a obtenção e avaliação catalítica do molibdato de zinco produzido pelo método Pechini a ser aplicado na catálise heterogênea para a produção de biodiesel via reações de transesterificação e esterificação, além da reação transesterificação/esterificação simultânea (TES), com o intuito de minimizar a elevada emissão de gases poluentes gerados por combustíveis fósseis, os impactos sociais e ambientais e ampliar a linha de estudo com relação à síntese de catalisadores e a produção de biodiesel.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Matéria prima

Os reagentes químicos utilizados na síntese do Molibdato de Zinco (ZnMoO_4) pelo método dos precursores poliméricos estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Precursores utilizados na síntese do catalisador

Precursores	Origem	Pureza (%)
Acetato de zinco ($\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Vetec	98,0%
Molibdato de âmonia ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	Química Moderna	83,0%
Ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)	Vetec	99,5%
Etilenoglicol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)	Vetec	99,0%

Fonte: Autoria própria, 2021.

Após a síntese do catalisador de Molibdato de Zinco (ZnMoO_4), ele foi utilizado como matéria-prima para a execução dos experimentos de testes catalíticos, como também, na reação de transesterificação a partir do óleo de soja da marca Soya produzido no Brasil e adquirido em estabelecimentos comercial localizado na cidade de Campina Grande/PB, o álcool metílico (CH_3OH) da marca Synth de pureza 99,8% e para a execução dos experimentos da reação de esterificação foi utilizado o ácido oleico ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) da marca CRQ Química.

3.2 Metodologia

3.2.1 Síntese do catalisador de Molibdato de Zinco (ZnMoO_4)

O catalisador de Molibdato de Zinco foi sintetizado pelo método dos precursores poliméricos, de acordo com o procedimento descrito a seguir. Em um béquer de 600 mL,

colocou-se 200 mL de água destilada a temperatura de 60 °C sob agitação constante, adicionou-se 15,33 g de ácido cítrico e em seguida e 2,35 g molibdato de amônio e por fim adicionou-se 2,91 g de acetato de zinco, na quantidade estequiométrica equivalente à proporção molar: 1 mol da soma dos cátions metálicos para 3 moles de ácido cítrico. Após a diluição completa dos sais, a temperatura foi elevada a 90 °C e adicionou-se 9,17 mL de etilenoglicol, na proporção de 60 % em massa de ácido cítrico para 40 % em massa de etilenoglicol. A temperatura foi mantida para que ocorresse a completa polimerização e para eliminar o excesso de água. Em seguida, essa resina foi colocada na mufla a 300 °C (razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹ e de resfriamento de 10 °C min⁻¹) por 2 h. Ao final deste tratamento térmico foi obtida a resina expandida, a qual foi moída e peneirada em peneira de malha de 200 mesh. O pó obtido foi então submetido à segunda calcinação a 700 °C (razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹) por 2 h, de forma semelhante ao apresentado na literatura para outros materiais (MEDEIROS, 2021). Após este segundo tratamento térmico o pó foi novamente moído e encaminhado para a caracterização por Difração de raios - X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho (IV), Espectroscopia Raman, Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET), Densidade Experimental por Picnometria à Hélio (DE), Caracterização do caráter ácido-básico do catalisador e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

3.2.2 Avaliação catalítica

Antes dos testes catalíticos, o Molibdato de Zinco (ZnMoO₄) utilizado na reação de transesterificação, foi previamente seco em estufa a 100 °C durante 1 h para retirada de umidade. Em seguida, após resfriado em dessecador, foi feita a suspensão metanol e catalisador, utilizando a quantidade de álcool na proporção molar de metanol: óleo de soja equivalente a 12:1 e a concentração de 3% do catalisador para a síntese de biodiesel. A suspensão foi colocada em um recipiente fechado sob agitação constante durante 1 h e após este processo, foi mantido em refrigeração por aproximadamente 12 h. Os testes catalíticos foram realizados no Laboratório de Síntese Materiais Cerâmicos (LabSMAC) da UFCG e foram conduzidos em um reator controlador Parr, modelo 4848, o qual possui volume máximo de 100 mL, de acordo com a Figura 11.

Figura 11 - Reator Parr com painel de controle



Fonte: Autoria própria, 2021.

Na reação de esterificação o ácido oleico e a suspensão metanol/catalisador foram colocados no reator Parr utilizando também a proporção molar de metanol: ácido oleico equivalente a 12:1 e a concentração de 3% do catalisador. Com o intuito de observar a real atividade do catalisador, já que a reação de esterificação é auto-catalítica, realizou-se testes em branco (sem uso de catalisador) utilizando as condições reacionais (tempo e temperatura) em que foram observadas maiores conversões de ésteres metílicos nos testes catalíticos iniciais.

Todos os testes catalíticos da reação de transesterificação (T) e de esterificação (E) foram realizados sob uma agitação de aproximadamente 600 rpm e utilizando as condições reacionais de acordo com o exposto na Tabelas 3.

Tabela 3 - Condições de tempo e temperatura variáveis nas reações de testes catalíticos

Códigos dos experimentos	Tempo (min)	Temperatura (°C)
T30m80c ou E30m80c	30	80
T60m80c ou E60m80c	60	80
T120m80c ou E120m80c	120	80
T30m120c ou E30m120c	30	120
T60m120c ou E60m120c	60	120

T120m120c ou E120m120c	120	120
T30m160c ou E30m160c	30	160
T60m160c ou E60m160c	60	160
T120m160c ou E120m160c	120	160

(T) de Transesterificação e (E) de Esterificação; (m) relativo ao tempo em min; (c) relativo à temperatura em °C.

Fonte: Autoria própria, 2021.

Após otimização dos melhores resultados de conversão em ésteres metílicos das reações de transesterificação e esterificação, foram escolhidas as melhores condições reacionais para avaliar o potencial catalítico do molibdato de zinco na reação de Transesterificação e Esterificação Simultânea (TES). As quais foram realizadas utilizando uma mistura contendo 20 % de ácido oleico e 80 % de óleo de soja.

Após cada reação de teste catalítico na transesterificação, na esterificação e nas reações TES, os produtos das reações foram submetidos à centrifugação por 30 min para promover uma total separação dos componentes via sedimentação, em seguida o biodiesel foi lavado e novamente centrifugado para retirada de vestígios de catalisador, álcool e glicerol ou água presente. Por fim, o produto do teste catalítico foi levado para estufa por 30 minutos a 115 °C com agitação de 5 em 5 min para secagem total. O biodiesel purificado e seco foi armazenado em um recipiente âmbar fechado, e por fim, foram encaminhadas para as caracterizações.

3.3 Caracterizações do catalisador

As caracterizações do catalisador feitas por Difração de raios - X (DRX), Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET), Densidade Experimental por Picnometria à Hélio (DE) e Caracterização do caráter ácido-básico do catalisador foram realizados no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UAEMA/UFCG). A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada no LaMMEA - Laboratório de Materiais e Estruturas Ativas da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG. A análise de Espectroscopia de Infravermelho (IV) e Espectroscopia

Raman foram realizadas no Núcleo de Pesquisa e Extensão - Laboratório de Combustíveis e Materiais (NPE-LACOM) na Universidade Federal da Paraíba.

3.3.1 Difração de Raios - X (DRX)

A análise de difração de raios - X foi realizada utilizando um difratômetro de raios-X da BRUKER modelo D2 Phaser, (radiação Cu K) e voltagem de 30 kV e 10 mA de corrente. Os cálculos de cristalinidade (obtida a partir da razão entre a área integrada do pico referente à fase cristalina e a área referente à fração amorfa), do tamanho médio de cristalito (obtido na equação de Scherrer (SEKAR *et al.*, 1998)), e a identificação de fases, foram realizados com o auxílio do *software* DIFFRAC.EVA da BRUKER. De posse dos dados de difração de raios-X, e com o auxílio do *software* Diffrac. Topas da BRUKER, foi feito o refinamento pelo método de Rietveld (RIETVELD, 1967), para quantificar as fases cristalinas e os parâmetros de rede da amostra.

3.3.2 Espectroscopia de Infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho foram obtidos no modo transmitância e com varredura na região de 400 - 4000 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.

3.3.3 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 a 1000 cm^{-1} .

3.3.4 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET)

A determinação da área superficial específica da amostra foi realizada pelo método de adsorção de nitrogênio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET). O volume de poro e o diâmetro de poro foram calculados pela teoria desenvolvida por Brunauer, Joyner e Helenda (BJH). A partir de isotermas de adsorção de gases foi possível obter as características de suas texturas, sendo utilizado um equipamento modelo Autosorb, marca Quantachrome Instruments. Também foi possível utilizar os dados de área superficial específica para determinar o tamanho médio de aglomerados de partículas (diâmetro esférico equivalente) por meio da Equação 1 (REED, 1996):

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} \quad (1)$$

Onde, D_{BET} é diâmetro médio equivalente (nm); S_{BET} é área superficial (m^2/g), ρ é densidade teórica (g/cm^3) e 6 é um fator calculado experimentalmente por Reed (1996) e adotado para partículas de formato considerados esféricos e sem rugosidade.

3.3.5 Densidade Experimental por Picnometria a Hélio (DE)

Foi realizada a análise da densidade experimental da amostra do catalisador molibdato de zinco sintetizado pelo método Pechini, em um equipamento Upyc 1200e v5.04 Pycnometer, da marca Quantachrome Corporation, operando com gás hélio (He). O ensaio é composto por 10 repetições de leitura das quais é obtida a média. O resultado obtido foi utilizado para determinar o tamanho médio de partículas experimental, por meio da equação 1, em substituição ao valor da densidade teórica.

3.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os aspectos morfológicos das amostras produzidas foram analisados por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, marca TESCAN, modelo VEGA-3. Os pós foram dispersos sobre fita de carbono dupla face coladas em porta-amostra de alumínio e recobertos com uma película de ouro para atuar como meio condutor.

3.3.7 Caracterização do caráter ácido-básico dos catalisadores

O caráter ácido-básico do catalisador 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 0,003 M de NaOH e HCl. Adicionou-se 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 h e meia. Os valores de pH foram mensurados a partir de um pHmetro de bolso de marca KASVI modelo AK90.

3.4 Caracterização dos produtos dos testes catalíticos

Os testes catalíticos e as respectivas caracterizações dos produtos (Cromatografia Gasosa e Índice de Acidez) foram realizados no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UAEMA/UFCG). A análise de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^1H e ^{13}C) dos produtos dos testes catalíticos foram realizadas em equipamento pertencente ao Laboratório Multiusuário de Caracterização e Análise (LMCA) na Universidade Federal da Paraíba.

3.4.1 Cromatografia gasosa

Os produtos dos testes catalíticos obtidos da reação de transesterificação foram caracterizados por cromatografia gasosa para quantificação da porcentagem de conversão em ésteres, utilizando cromatógrafo a gás da marca VARIAN 450c com detector de ionização de chamas, coluna capilar de fase estacionária Varian Ultimetel “Select Biodiesel Glycerides + RG” (15m x 0,32mm x 0,45m).

3.4.2 Teste de índice de acidez

A quantificação da porcentagem de conversão em ésteres obtidos da reação de esterificação foi realizada utilizando os dados da determinação do índice de acidez que foram obtidos de acordo com o método oficial da AOCS (Cd 3d-63). No entanto, a análise de índice de acidez foi realizada para todas as amostras obtidas das reações de esterificação, transesterificação e reações TES. Para os cálculos de índice de acidez (I.A), expressos em mg KOH g⁻¹, foi utilizada a equação (2) (MEDEIROS, 2021):

$$I. A. = \frac{(V - P_B) \times F \times M}{P} \quad (2)$$

Onde:

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

P_B = volume gasto na prova em branco;

F = fator de correção da solução de KOH;

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

P = massa da amostra em gramas (g);

A partir do valor do índice de acidez calculado na equação 2, a conversão de ácido oleico em ésteres, obtidas na reação de esterificação foi calculada conforme a metodologia utilizada por Alismaeel et al. (2018), baseado na equação 3.

$$\text{conversion \%} = \frac{AV_{t0} - AV_t}{AV_{t0}} \times 100\% \quad (3)$$

Onde:

AV_{t0} = valor ácido do produto da reação no tempo 0;

AV_t = valor ácido do produto de reação no tempo t.

3.4.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN 1H e ^{13}C)

As amostras dos produtos dos testes catalíticos obtidos nas reações de transesterificação, esterificação e reações TES foram analisadas por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN 1H) e de carbono (RMN ^{13}C , APT) em um espectrômetro, marca VARIAN e modelo GEMINI 300BB, sob uma frequência de 200 MHz. As amostras foram preparadas utilizando o clorofórmio deuterado, solvente padrão de diluição.

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 metílica foi realizado baseado na equação 4, de acordo com Ruschel *et al.* (2016), considerando a 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.

$$\%C_{EM} = 100 \times \left(\frac{I_{EM}/3}{I_{\alpha-CH_2}/2} \right) \quad (4)$$

Onde:

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

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

$I_{\alpha-CH_2}$ = área integrada dos picos em 2,3 ppm atribuído ao grupo metileno adjacente a carbonila (α -CH₂).

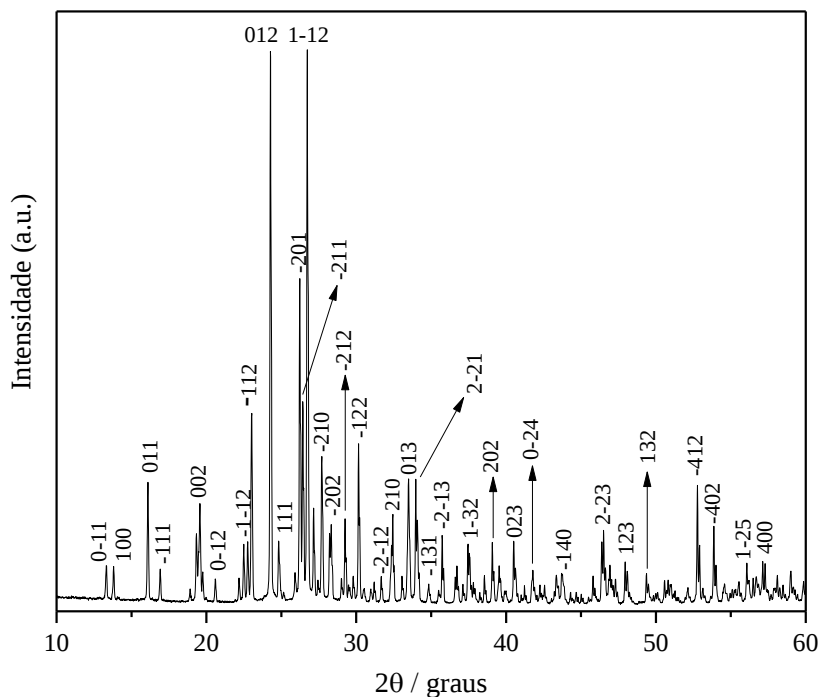
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do catalisador

4.1.1 Difração de raios-X (DRX)

Na figura 12 encontra-se ilustrado o difratograma de raios-X da amostra de molibdato de zinco sintetizada pelo método dos precursores poliméricos (Pechini) e após tratamento térmico a 700 °C por duas horas. A identificação da fase cristalográfica da amostra do catalisador foi obtida a partir da comparação com a ficha cristalográfica ICDD, padrão PDF 01-070-5387, em que o molibdato de zinco (ZnMoO_4) foi identificado como única fase de acordo com seus respectivos índices de miller (h, k, l) dos planos de difração de Bragg.

Figura 12 - Difratograma de raios-X da amostra ZnMoO_4 sintetizada pelo método Pechini



Fonte: Autoria própria, 2021.

De acordo com o difratograma (Figura 12), a amostra apresenta um perfil característico de uma amostra cristalina, com picos estreitos e alta intensidade relativa. O tamanho do cristalito (D) e a cristalinidade da amostra foram obtidos através do *software* DIFFRAC.EVA, e foi calculado a partir da largura a meia altura do pico mais intenso ($2\theta = 26,73^\circ$), juntamente com os dados obtidos do Refinamento Rietveld que estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Quantificação da fase presente da amostra de molibdato de zinco, proveniente do Refinamento por Rietveld

Amostra: α -ZnMoO ₄	Experimental	Teórico *
Parâmetro de rede (Å)	a = 6,962 b = 8,365 c = 9,69	a = 6,966 b = 8,370 c = 9,685
Sistema cristalino	Triclínico ($\alpha = 96,736^\circ$, $\beta = 106,871^\circ$ e $\gamma = 101,728^\circ$)	
Grupo espacial	P-1	
Volume de célula unitária (Å ³)	519,47	519,69
Percentual de fase presente (%)	99,99	-
GOF	2,26	-
R _{wp}	3,40	-

*Referência baseada na ficha cristalográfica PDF 01-070-5387.

Fonte: Autoria própria, 2021.

Conforme os resultados (Tabela 4) o método Pechini promoveu a formação do ZnMoO₄ com tamanho de cristalito de aproximadamente 82 nm e a cristalinidade de 90,4 %. E de acordo com o refinamento Rietveld a amostra tem uma estrutura triclínica, com grupo espacial P-1, com parâmetros de rede, volume de célula unitária e as respectivas posições dos picos de difração no padrão DRX (Figura 12) em concordância com os resultados relatados na carta ICDD PDF 01-070-5387.

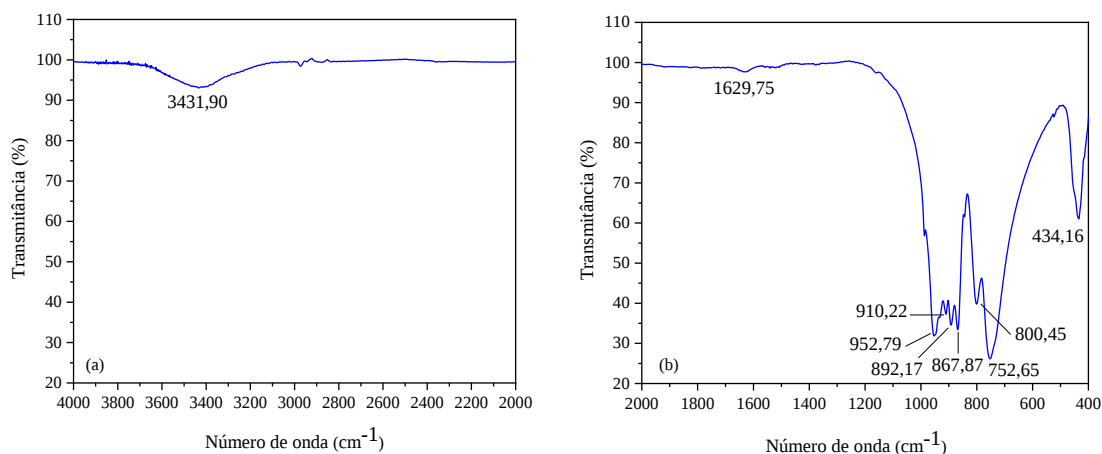
Os resultados obtidos coincidem muito bem com alguns trabalhos encontrados na literatura, em que obtiveram o α -ZnMoO₄ com estrutura triclínica por diferentes métodos de síntese, como reação no estado sólido (SILVA *et al.*, 2020; HIZHNYI *et al.*, 2019), método hidrotérmico assistido por ultrassom (RAJAKUMARAN *et al.*, 2020), decomposição térmica (HASSANI *et al.*, 2018) e método simples de co-precipitação (AHSAINI *et al.*, 2015).

4.1.2 Espectroscopia de Infravermelho (IV)

A caracterização por IV (Figura 13) foi empregada para obter informações sobre a amostra de molibdato de zinco sintetizada pelo método Pechini e uma vez que as interpretações de dados espectrais possibilitam identificar a presença de várias bandas vibracionais e estiramento de IR, características de grupos funcionais e interferências das ligações moleculares específicas do ZnMoO_4 . Na Figura 13a é possível observar uma banda na região em $3431,9 \text{ cm}^{-1}$ e em $1629,75 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 13b), atribuídas a vibração de alongamento O - H e vibrações de flexão de moléculas de água (H - O - H) observadas em torno de 3500 a 3000 cm^{-1} e 1650 a 1600 cm^{-1} (REDDY *et al.*, 2018; BISPO-JR *et al.*, 2018; NAKAGAKI *et al.*, 2008; AHSAINI *et al.*, 2016).

O espectro de IV, Figura 13b, revela bandas que variam entre 750 e 980 cm^{-1} ($752,65$, $800,45$, $867,87$, $892,17$, $910,22$ e $952,79$) que correspondem ao alongamento simétrico e anti-simétrico do modo de ligações M - O, que podem ser atribuídos aos tetraedros distorcidos de $(\text{MoO}_4)^{2-}$ (AHSAINI *et al.*, 2016; BISPO-JR *et al.*, 2018). A banda observada em $434,16 \text{ cm}^{-1}$ é provavelmente devido ao modo de alongamento Zn-O do molibdato de zinco, o que está de acordo com o estudo de Reddy *et al.* (2018), que atribuiu a banda observada em 482 cm^{-1} ao modo de alongamento Zn-O.

Figura 13 - Espectroscopia de Infravermelho (IV) para amostra de ZnMoO_4 sintetizada pelo método Pechini (a) $4000 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ e (b) $2000 - 400 \text{ cm}^{-1}$

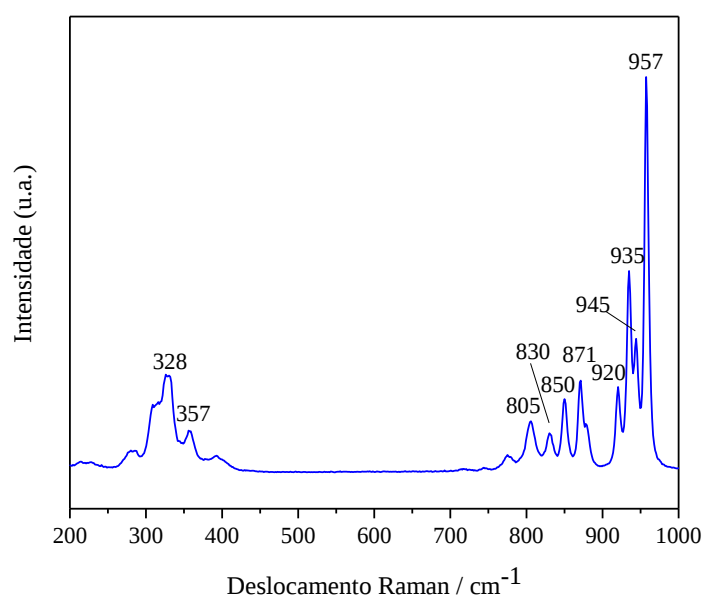


Fonte: Autoria própria, 2021.

4.1.3 Espectroscopia Raman

Os espectros de espalhamento Raman na região de $1000 - 200 \text{ cm}^{-1}$, da amostra sintetizada $\alpha\text{-ZnMoO}_4$, são exibidos na Figura 14. Geralmente, nos espectros Raman os modos de alongamento simétrico e assimétrico de unidades tetraédricas de MoO_4 são ativos, com picos na região de $895 - 950 \text{ cm}^{-1}$ e $810 - 880 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente (REDDY; VICKRAMAN; JUSTIN, 2019). Portanto, as bandas em $830, 850$ e 871 cm^{-1} observadas no espectro da Figura 14 pertencem aos modos de vibração assimétrica de unidades tetraédricas do molibdato de zinco. Os modos vibracionais de flexão simétricos e assimétricos geralmente situam-se na região de $300 - 520 \text{ cm}^{-1}$ (AHSAINI *et al.*, 2016). Dessa forma, as bandas em 328 e 357 cm^{-1} , observadas no espectro Raman da Figura 14, podem ser atribuídas à vibração de flexão simétrica ou vibração de flexão assimétrica do MoO_4 e do ZnO_6 (SILVA *et al.*, 2020).

Figura 14 - Espectro Raman da amostra de ZnMoO_4 sintetizado



Fonte: Autoria própria, 2021.

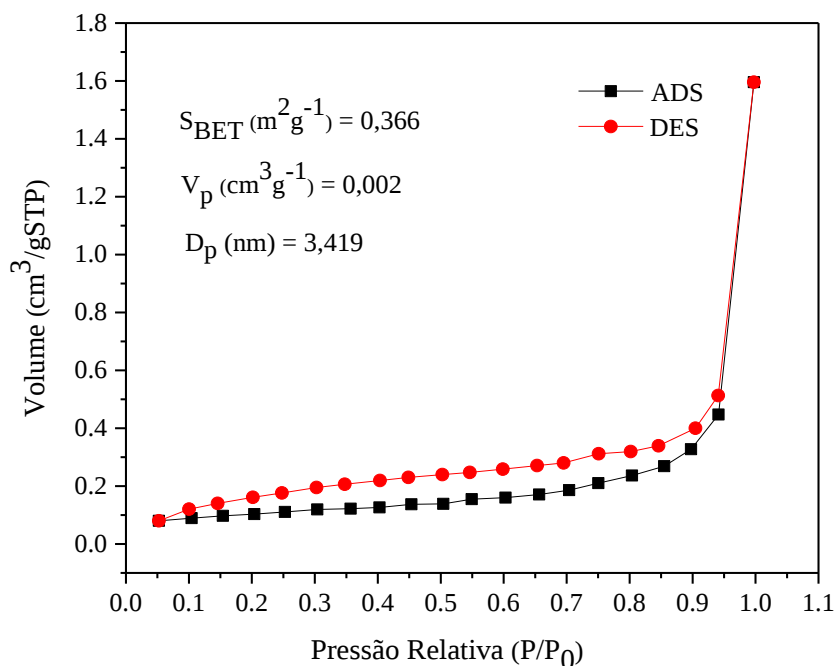
Silva *et al.* (2020) realizaram estudo espectroscópico vibracionais no Raman e infravermelho sobre a fase triclinica do molibdato de zinco, utilizando os cálculos de primeiros princípios por meio da teoria de perturbações do funcional da densidade (DFPT), que permitem atribuições dos modos e das vibrações particulares dos tetraedros e dos octaedros presentes na estrutura cristalina. Silva *et al.* (2020) observaram que os modos Raman localizados em cerca de $981,05, 962,21, 956,27, 939,69, 902,80$ e $893,77$

cm^{-1} , apresentam uma projeção dos movimentos ao longo da ligação O - Zn do octaedro, bem como a ligação O - Mo do tetraedro. Com isso, as bandas em 920, 935, 945 e 957 cm^{-1} observadas no presente estudo são também atribuídas a movimentos da ligação O - Zn do octaedro, bem como da ligação O - Mo do tetraedro. Consequentemente, os dados espectrais de IV e Raman confirmam a formação bem sucedida do $\alpha\text{-ZnMoO}_4$ monofásico, sem quaisquer presença de impurezas, como também foi observado no difratograma Figura 12.

4.1.4 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio e Densidade Experimental

O estudo do fenômeno de adsorção foi feito com o objetivo de se obter informações sobre a área superficial e a estrutura porosa do sólido, visto a construção da isoterma de adsorção ser de fundamental importância, pois sua forma revela detalhes sobre a característica morfológica do material (DANTAS, 2016). Na Figura 15 encontra-se ilustrada a isoterma de adsorção/dessorção de N_2 , como também as características de volume e diâmetro médio de poro e a área superficial do catalisador.

Figura 15 - Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 da amostra do catalisador de ZnMoO_4



Fonte: Autoria própria, 2021.

De acordo com a IUPAC, a classificação de materiais sólidos porosos pode ser classificada como: materiais microporosos, tendo diâmetro de poro $\leq 2,0$ nm; poros de tamanhos intermediários entre 2,0 e 50,0 nm, como materiais mesoporosos; e materiais macroporosos, com poros de tamanho superior a 50,0 nm (ZHAO; LU; MILLAR, 1996). Observa-se que o resultado de diâmetro de poro da amostra de ZnMoO_4 (Figura 15) apresenta característica de um material mesoporoso, isto é, com diâmetro de poro variando entre 2,0 e 50,0 nm. A Figura 15 exibe o perfil da curva de isoterma adsorção/dessorção que se enquadra no tipo V que indica estrutura mesoporosa, reafirmando a característica de acordo com o tamanho dos poros. Observa-se que a amostra é representada por loop de histerese do tipo H4, esse tipo de histerese é normalmente encontrado em sólidos consistindo em agregados ou aglomerados de partículas, formadoras de poros uniformes de tamanho e/ou formato em forma de fendas estreitas (LEOFANTI, 1998; SHIELDS *et al.*, 2004). Uma vez que são poros formados por aglomeradas ou agregadas entre partículas e cabe ressaltar que há possibilidade desses poros não possuírem reprodutibilidade e nem serem uniformes.

A partir da análise de densidade experimental por picnometria à Hélio (DE) foi possível identificar que a densidade da amostra é equivalente a $4,18 \text{ g/cm}^3$. Esse dado quando aplicado na equação 1, possibilitou obter o diâmetro médio da partícula (D_{BET}), equivalente a $3,92 \text{ }\mu\text{m}$. A relação diâmetro médio de partícula (D_{BET}) / diâmetro médio de cristalito (T_c), foi obtida (47,81), valor esse superior a uma unidade, confirmando a obtenção do molibdato de zinco com característica policristalina, com sinterização entre partículas. De acordo com o valor do diâmetro médio da partícula (D_{BET}) é possível justificar a área superficial baixa da amostra ($S_{\text{BET}} = 0,366 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), pois quanto maior o tamanho médio da partícula menor será sua área superficial.

A área superficial do molibdato de zinco sintetizado é muito inferior quando comparada com as áreas superficiais de outros tipos de catalisadores utilizados na produção de biodiesel, tais como catalisadores a base de óxidos dos metais precursores do ZnMoO_4 : o ZnO e ZnO-SiO_2 que apresentaram área superficial de $49,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $39,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente (JUSTINE *et al.*, 2020) e catalisadores de $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ contendo diferentes teores de MoO_3 e diferentes temperaturas de calcinação, que apresentaram área superficial variando entre $25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a $189 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (SANKARANARAYANAN *et al.*, 2011).

Estudos que reportam a síntese do molibdato de zinco por outros métodos obtiveram valores de área superficial muito variados. Desse modo, Hassani *et al.* (2018)

sintetizaram o α -ZnMoO₄ pelo método de decomposição térmica a 500 °C por 2 h, e obtiveram uma área superficial de 18,9 m² g⁻¹. Em outro estudo, Zhang *et al.* (2017) sintetizaram o β -ZnMoO₄ pelo método hidrotérmico e obtiveram em condições de 180 °C por 12 h uma área superficial de 0,883 m²/g e em 280 °C por 24 h obtiveram área superficial de 0,491 m²/g, valores esses semelhantes ao obtido para o α -ZnMoO₄ sintetizado no presente estudo.

Essa discrepância entre os valores de área superficial obtida no presente estudo comparada ao resultado de Hassani *et al* (2018), pode ser justificada pelo método de síntese empregado para obtenção do material, como também os parâmetros experimentais, como por exemplo a matéria-prima utilizada, a temperatura e tempo de síntese e de calcinação, que podem interferir nas características morfológicas do material. Enquanto Hassani *et al.* (2018) sintetizaram o α -ZnMoO₄ pelo método de decomposição térmica a 500 °C, no presente estudo o mesmo material foi sintetizado pelo método Pechini a 700 °C, ambos tratados termicamente por 2 h. Além disso, deve ser considerada a grande quantidade de matéria orgânica utilizada na síntese pelo método Pechini, que favorece a reação de combustão durante calcinação, que é exotérmica e promove a sinterização entre partículas.

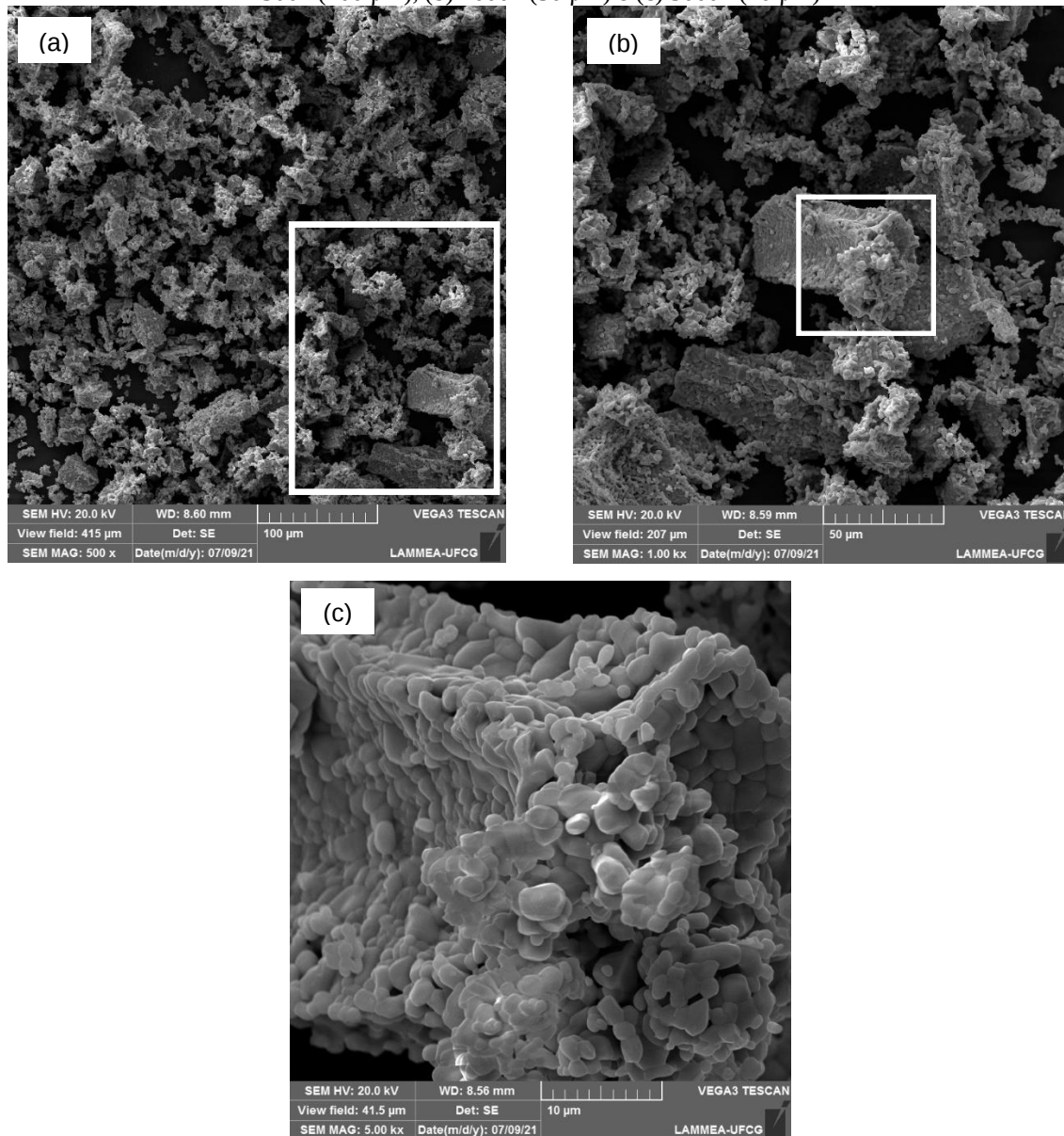
De forma geral, a área superficial é um fator importante quando se trata da correlação com a eficácia catalítica de materiais (KAMALAM *et al.*, 2018; KARTHIGA *et al.*, 2018; SALARI *et al.*, 2020). No entanto, propriedades adicionais, por exemplo, morfologia, o gap de energia, o grau de cristalinidade, como também, a natureza dos sítios ácidos e básicos do catalisador contribuem para um bom desempenho na atividade catalítica (PEREIRA *et al.*, 2017; PEREIRA, 2005).

4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 16 ilustra os resultados de microscopia eletrônica de varredura da amostra α -ZnMoO₄. De acordo com as imagens, a amostra apresenta perfil de partículas bastante agregadas e morfologia irregular com aspecto frágil (Figura 16a). Porém é possível perceber também a formação de blocos com aspecto de superfície rugosa (Figura 16b) com tamanhos superiores a 50 μ m e inferiores a 100 μ m, que indica a agregação

física e/ou a coalescência de partículas menores de superfície lisa (Figura 16c) e tamanhos inferiores a 10 μm .

Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura do catalisador $\alpha\text{-ZnMoO}_4$, obtidas em escalas de: (a) 500x (100 μm), (b) 1000x (50 μm) e (c) 5000x (10 μm)



Fonte: Autoria própria, 2021.

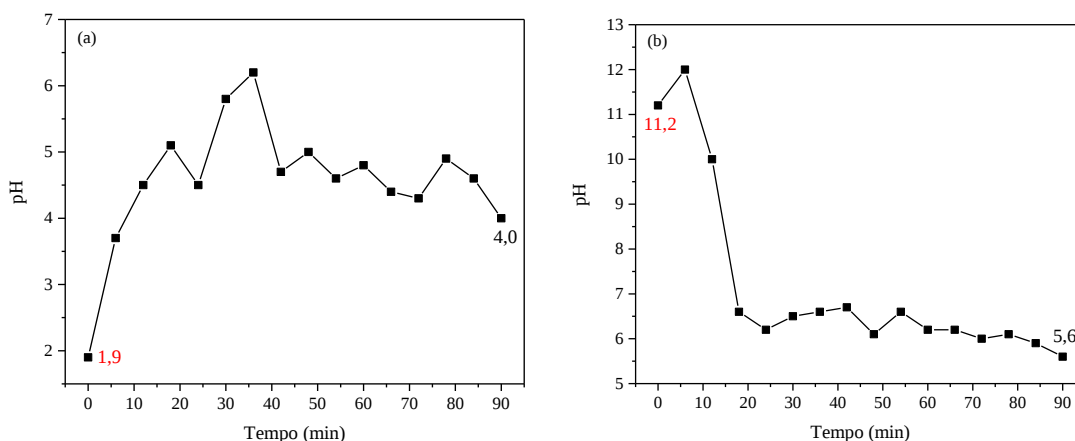
Rajakumaran *et al.* (2020) sintetizaram o $\alpha\text{-ZnMoO}_4$ pelo método hidrotérmico assistido por ultrassom e obtiveram uma morfologia semelhante ao presente estudo e ele justifica que possivelmente a agregação das partículas seja devido à força de atração entre as partículas $\alpha\text{-ZnMoO}_4$. No presente caso, com a ampliação da microscopia em 5000x (Figura 16c), é possível perceber uma larga faixa de tamanhos de agregados de partículas,

com formação de pescoço entre elas indicando sinterização. Também é possível observar diferentes diâmetros de poros entre as partículas em formato de fendas, reafirmando os resultados obtidos por adsorção de nitrogênio. Observa-se, ainda, uma larga variação nos diâmetros de partícula, de menos de 1 μm até 3,5 μm , também em consonância com os resultados de BET.

4.1.6 Caráter ácido-básico do catalisador

Os resultados do caráter ácido-básico do catalisador podem ser analisados a partir da Figura 17 (a e b). Na Figura 17a é possível observar o comportamento básico do catalisador molibdato de zinco em meio ácido (HCl). O pH da solução ácida no tempo 0 é de 1,9 e após 12 minutos de contato do catalisador com a solução, é verificado que ocorre a estabilização da amostra, havendo assim um aumento do pH, variando em torno de 4,0 a 5,0, o que se mantém após 90 minutos de contato. Esse comportamento indica a redução na concentração de espécies H^+ em solução por adsorção na superfície do catalisador, de modo que os resultados indicam que há um comportamento básico para o catalisador molibdato de zinco.

Figura 17 - Caráter do catalisador molibdato de zinco em HCl (a) e em NaOH (b)



Fonte: Autoria própria, 2021.

Por sua vez, quando o catalisador foi colocado em meio básico (Figura 17b) para avaliar o comportamento ácido, observa-se que no tempo 0 o pH da solução era 11,3 e após 6 minutos da adição do catalisador houve um pequeno aumento da basicidade da

solução, alcançando um pH de 12,0, mas logo em seguida é possível observar um decaimento acentuado do pH até o tempo de 18 minutos, havendo assim uma queda expressiva do pH que indica a redução na concentração de espécies OH^- em solução por adsorção na superfície do catalisador. A estabilidade do pH é alcançada após o tempo de 18 minutos, com variação de pH entre 5,6 a 6,7, atingindo após 90 minutos de contato do catalisador com a solução básica um pH de 5,6.

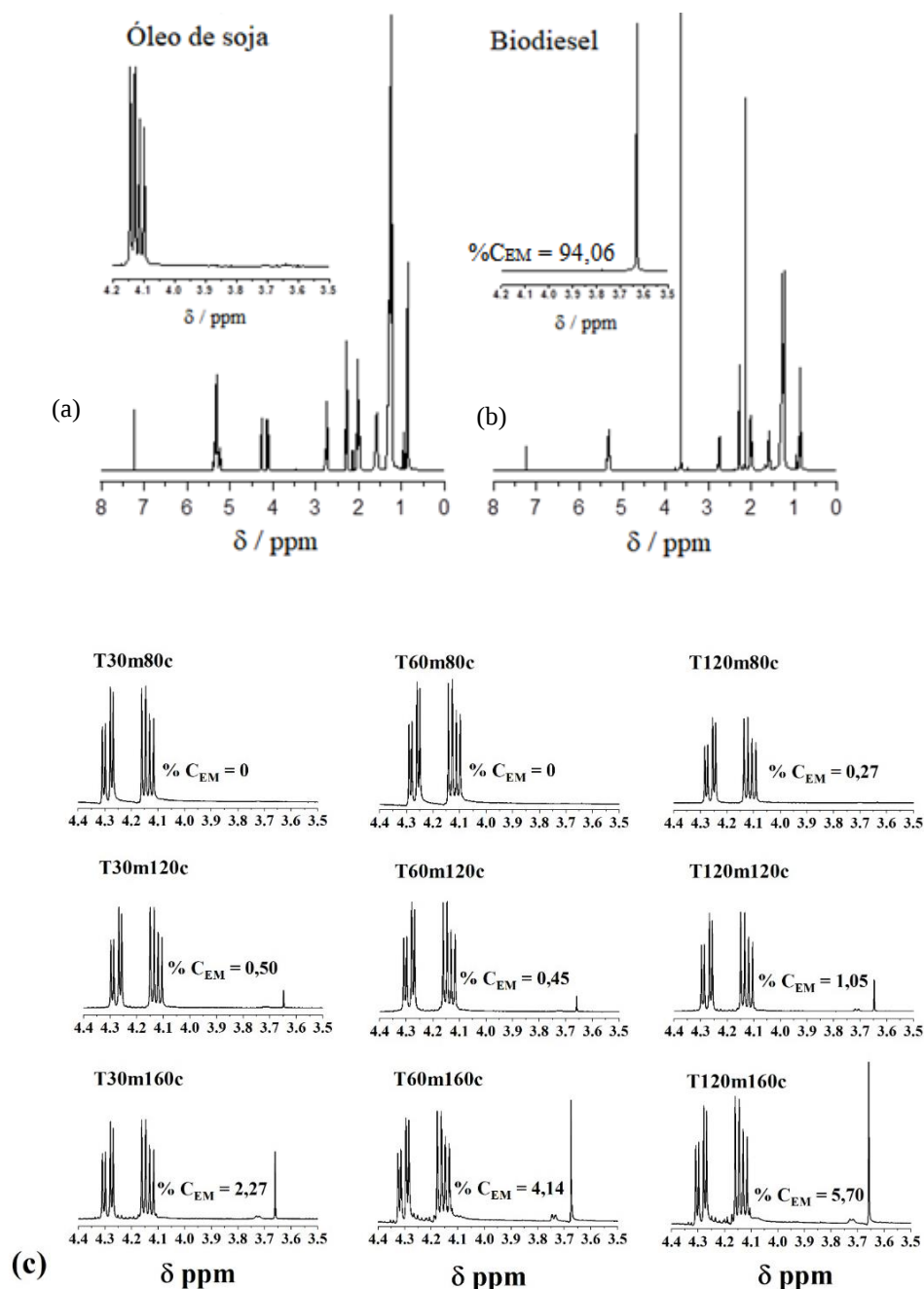
Este comportamento configura que o catalisador de molibdato de zinco possivelmente apresente tanto sítios ácidos como sítios básicos, porém apresentando uma predominância de sítios ácidos, corroborando com o que já vem sendo reportado em outros trabalhos, como catalisador heterogêneo de molibdato de sódio (NAKAGAKI *et al.*, 2008) e materiais a base de MoO_3 , como MoO_3 suportado na alumina, catalisador de sílica contendo molibdênio e catalisador de MoO_3 (SANKARANARAYANAN *et al.*, 2011; BAIL *et al.*, 2013; PINTO *et al.*, 2019).

4.2 Avaliação catalítica

4.2.1 Transesterificação metílica

O óleo de soja utilizado como matéria-prima, os produtos dos testes catalíticos das reações de transesterificação e o biodiesel (padrão de avaliação, obtido por catálise homogênea) foram inicialmente avaliados por RMN ^1H e ^{13}C com o intuito de identificar presença de grupos químicos característicos de ésteres metílicos e/ou dos intermediários da reação, tais como diacilglicerídeos ou ainda monoacilglicerídeos identificando assim, alterações nos ambientes químicos após reação de transesterificação (FARIAS, 2016). Na Figura 18 (a) e (b) são apresentados os espectros de RMN ^1H padrões para o óleo de soja e para o biodiesel (B100).

Figura 18 - Espectros RMN ^1H (a) do óleo de soja, (b) do biodiesel (B100) e (c) dos produtos obtidos das reações de transesterificação



Fonte: Autoria própria, 2021.

A espectroscopia de RMN de ^1H para o óleo de soja e do biodiesel (B100) (Figuras 18 a e b) foram usadas para uma melhor avaliação dos espectros obtidos das reações de transesterificação (Figura 18c). A região do espectro compreendida entre 0 e 3,0 ppm é característica de picos atribuídos aos hidrogênios presentes nos ácidos graxos que

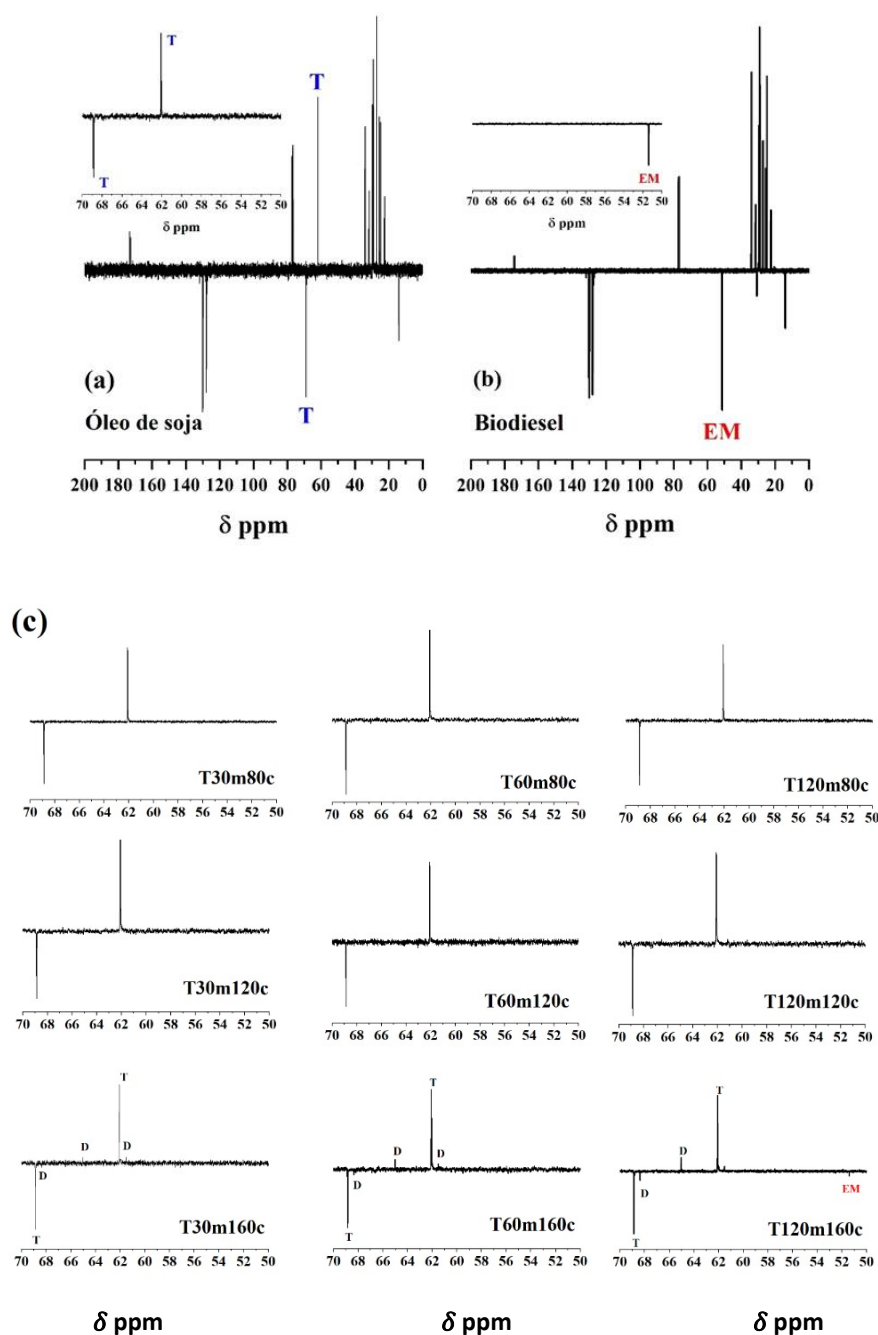
constituem os triacilglicerídeos, que não se alteram após transesterificação (COMPTON *et al.*, 2014; LÓPEZ *et al.*, 2011). A avaliação da reação de transesterificação pode ser realizada observando os sinais entre 4,0 e 4,4 ppm, que são associados aos hidrogênios metilênicos da porção glicerídica ($-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$) dos triacilglicerídeos e para a conversão em ésteres metílicos (CEM) é considerado o sinal em 3,6 ppm atribuído aos átomos de hidrogênio do grupo éster metílico ($-\text{COOCH}_3$) e 2,3 ppm atribuído ao grupo metileno (que compõe os radicais das cadeias de ácidos graxos) adjacente à carbonila α - CH_2 (RUSCHEL *et al.*, 2016). De acordo com o mecanismo de reação, os mono- e diacilglicerídeos são intermediários da reação de transesterificação e se estes picos desaparecem a conversão é completa (FARIAS, 2016). Esse comportamento é apresentado em destaque (ampliação interna do espectro na Figura 18a) no espectro RMN ^1H do óleo de soja, em que observa-se, entre 4,1 e 4,3 ppm, a ocorrência dos hidrogênios metilênicos da sequência glicerídica, os quais são modificados (desaparecimento) após a reação (ampliação interna do espectro na Figura 18b), em que há a conversão completa em biodiesel (B100), havendo também o aparecimento do sinal na região de $\delta = 3,67$ ppm, o que confirma a ocorrência da conversão em ésteres metílicos (C_{EM}).

Os espectros de RMN de ^1H dos produtos dos testes catalíticos estão apresentados na Figura 18c. Todas as amostras apresentaram os sinais na região entre 4,0 e 4,4 ppm, que indicam a presença residual de triacilglicerídeos e dos possíveis intermediários da reação. Os perfis dos espectros de RMN ^1H das amostras T30m80c, T60m80c e T120m80c (Figura 18c), são muito semelhantes ao do óleo de soja (Figura 18a), não sendo observado o aparecimento do pico atribuído à conversão em ésteres metílicos na região de $\delta = 3,67$ ppm, indicando não haver formação de ésteres metílicos nas condições reacionais avaliadas. Para as demais amostras, embora o sinal atribuído aos átomos de hidrogênio do grupo éster metílico em $\delta = 3,67$ ppm seja observado, indicando a ocorrência da conversão (C_{EM}), apenas as amostras T30m160c, T60m160c e T120m160c apresentaram conversões de acordo com a Equação (4), porém, ainda muito baixas, havendo uma maior conversão em ésteres metílicos para a amostra T120m160c ($\% \text{C}_{\text{EM}} = 5,7$), obtida nas condições de tempo de reação de 120 minutos e temperatura de 160°C . Vale destacar que essas amostras foram obtidas com temperatura reacional de 160°C , sendo portanto, o fator mais significativo comparado ao tempo de reação para conversão em ésteres metílicos.

Estão ilustrados na Figura 19 os espectros de RMN ^{13}C do óleo de soja, do biodiesel (B100) e dos produtos dos testes catalíticos do molibdato de zinco na reação de

transesterificação. Na Figura 19 (a e b) são exibidos os espectros de RMN ^{13}C do óleo de soja e do biodiesel (B100). Na Figura 19a com ampliação em destaque observa-se dois sinais na região em torno de 69 e 62 ppm referente aos átomos de carbono do triacilglicerídeos (T), enquanto na ampliação da Figura 19b, há o desaparecimento desses sinais e em contrapartida exibe o sinal em 51,39 ppm atribuído aos grupos ésteres metílicos (EM) que foram convertidos.

Figura 19 - Espectros RMN ^{13}C (a) do óleo de soja, (b) do biodiesel (B100) e (c) dos produtos obtidos das reações de transesterificação



Fonte: Autoria própria, 2021.

Os espectros de todas as amostras (Figura 19c) após a reação são muito semelhantes ao do óleo de soja (Figura 19a), com o surgimento sutil do sinal atribuído ao grupo éster metílico em $\delta = 51,39$ ppm, apenas para a amostra T120m160c, como observado na (Figura 19c), indicando que uma baixa conversão em ésteres metílicos ocorreu, estando de acordo com o observado para os espectros de RMN ^1H .

Com a finalidade de avaliar a presença de AGLs nos produtos obtidos, foram realizadas medidas de índice de acidez (I.A.), uma vez 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 (MEDEIROS, 2021; SANTOS *et al.*, 2017).

De acordo com a conversão em ésteres metílicos obtido com o catalisador nas condições da amostra T120m160 que apresentou melhor resultado por RMN ^1H e ^{13}C , foi então realizada a análise de I.A. e cromatografia gasosa (DG), realizando também essas análises para o óleo de soja e o biodiesel (B100). Esses resultados estão apresentados na tabela 5.

Tabela 5 - Valores de índice de acidez e conversão em ésteres metílicos (cromatografia gasosa) do produto obtido da amostra T120m160c, do óleo de soja e do biodiesel

Amostras	I.A. (mg.KOH/g ⁻¹)	% CEM - CG
Óleo de soja	0,33	0
T120m160c	0,27	16,18
Biodiesel (B100)	0,28	99,3

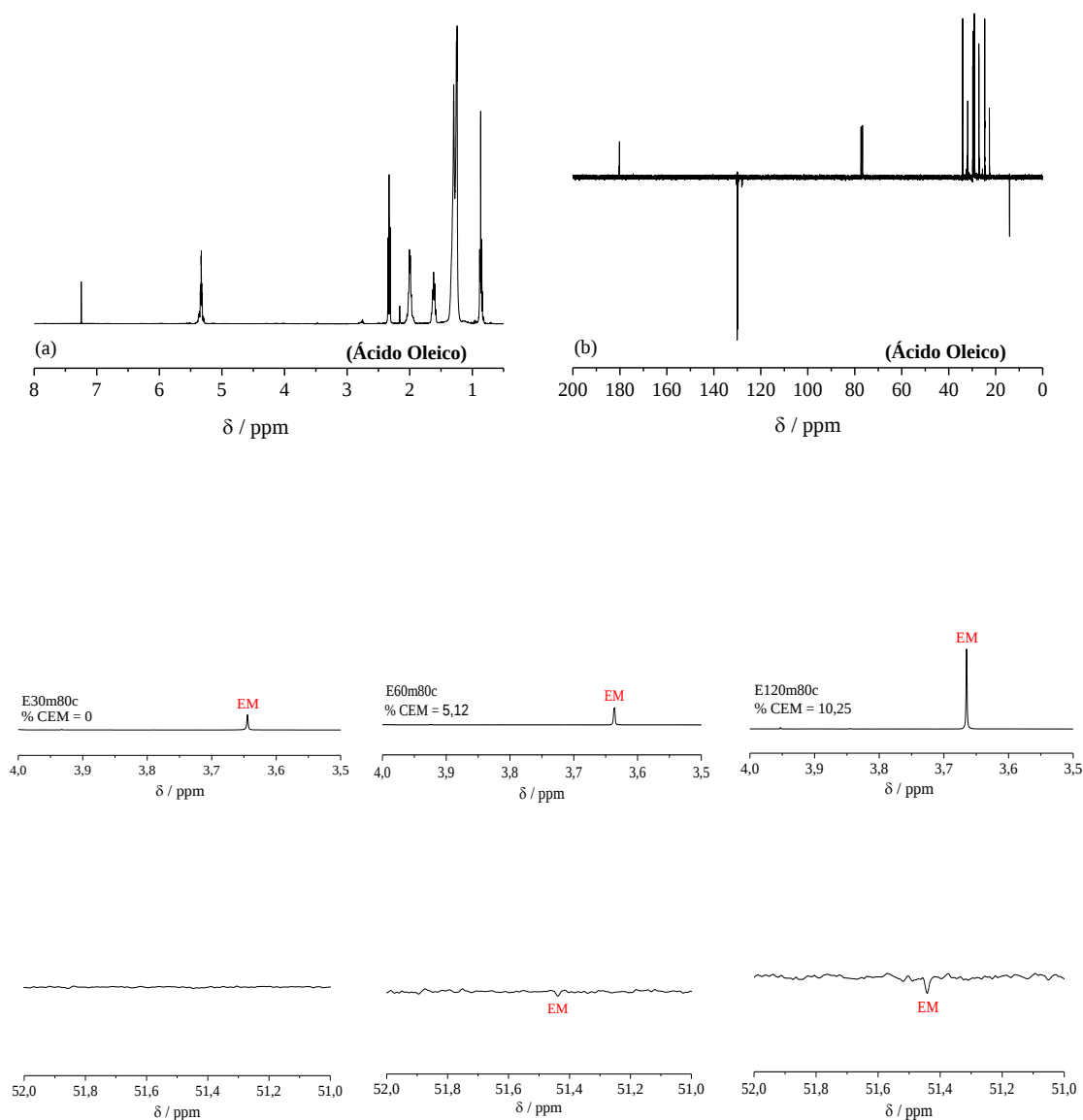
Fonte: Autoria própria, 2021.

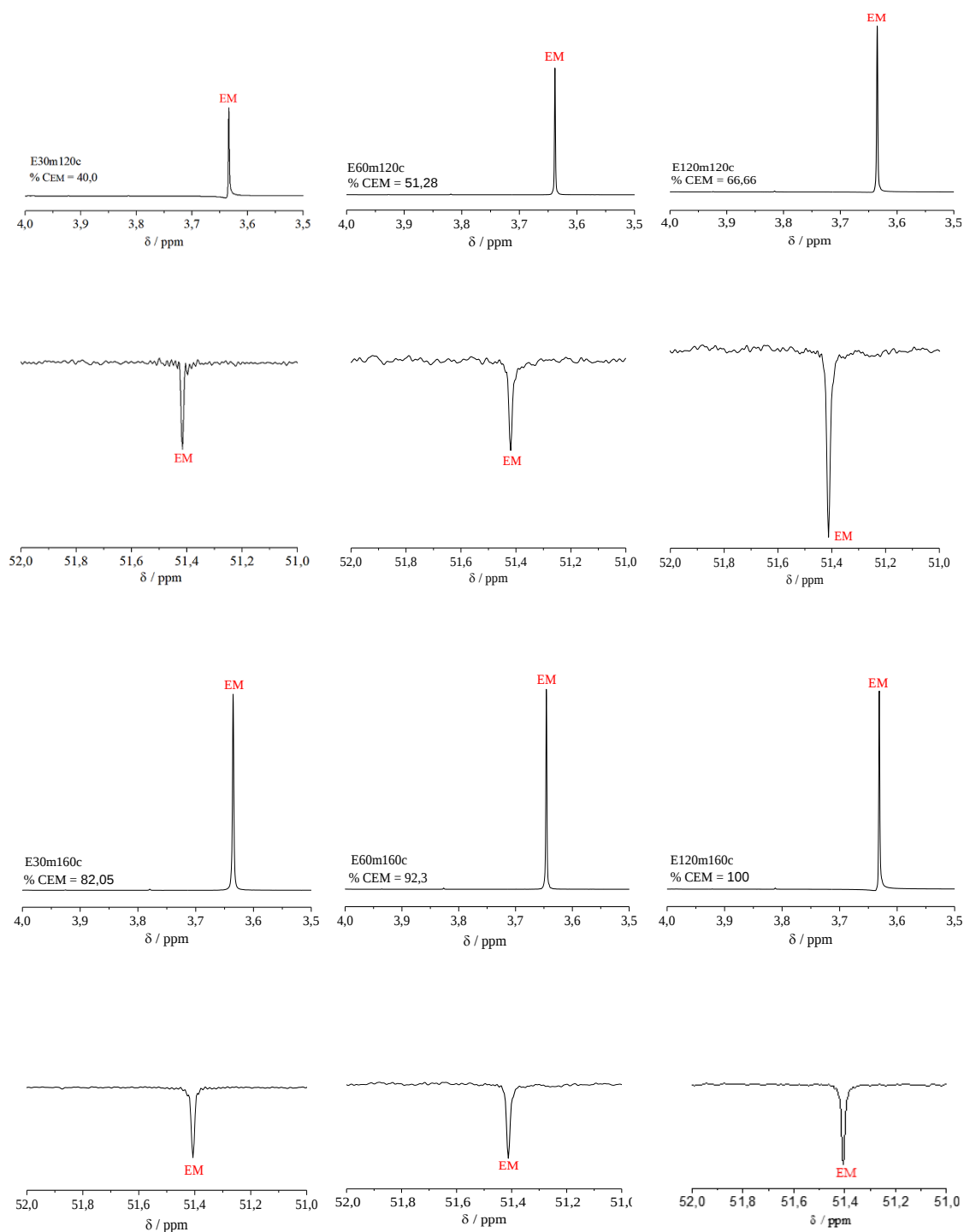
Os valores de índice de acidez das amostras estão condizentes a Resolução ANP nº 45/2014 NBR 14448 (ANP, 2020), que o valor máximo permitido no biodiesel é de 0,5 mg.KOH/g⁻¹. Observa-se que na Tabela 5, o valor de índice de acidez da amostra T120m160c e do biodiesel estão semelhantes e se mantém abaixo do valor estabelecido pela norma. Em relação a análise de cromatografia gasosa, a amostra de biodiesel e a amostra T120m160c, então de acordo com os resultados obtido pela análise de RMN ^{13}C e ^1H , porém com maiores valores de conversão em ésteres metílicos, indicando um direcionamento da catálise na transesterificação quando utilizada as condições de síntese com tempo reacional de 120 minutos a 160 °C com o uso do catalisador molibdato de zinco.

4.2.2 Esterificação metílica

Os produtos das reações de esterificação do ácido oleico via rota metílica, foram executados de acordo com as condições de tempo e temperatura de reação exibidos na Tabela 4, e avaliados por meio da técnica de RMN ^{13}C e ^1H , juntamente com o ácido oleico, os quais estão ilustrados na Figura 20.

Figura 20 - Espectros RMN ^1H (a) e ^{13}C (b) do ácido oleico e as ampliações respectivas dos espectros de RMN ^1H e ^{13}C (entre 4,0 - 3,5 ppm e entre 52 - 51 ppm) dos produtos dos testes catalíticos obtidos na reação de esterificação





Fonte: Autoria própria, 2021.

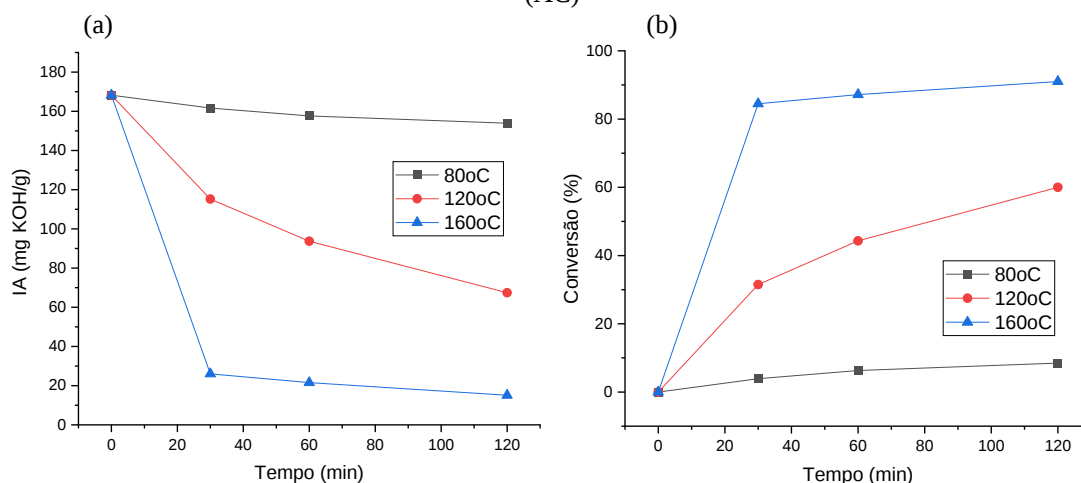
Como foi discutido nos espectros de RMN de ^1H nas reações de transesterificação, os sinais entre 3,0 e 0 ppm e o sinal na região de $\delta = 5,3$ ppm são atribuídos aos hidrogênios presentes nos ácidos graxos, e aos hidrocarbonetos insaturados, respectivamente, que não se alteram após a reação catalítica. Assim como também no RMN de ^{13}C (b) o sinal em $\delta = 180$ ppm correspondente ao carbono carboxílico de ácidos

graxos, o sinal na região de $\delta = 130$ ppm correspondente ao carbono insaturado e os sinais da região ente 45 - 0 ppm também não sofrem alteração após a reação de esterificação, pois correspondem aos carbonos que constituem a cadeia do ácido oleico (COMPTON *et al.*, 2014; LÓPEZ *et al.*, 2011; DU *et al.*, 2004; AERTS; JACOBS, 2004).

A esterificação do ácido oleico em ésteres metílicos é confirmada pelo aparecimento do sinal em $\delta = 3,66$ ppm, sendo atribuídos aos átomos de hidrogênio do grupo éster metílico ($-\text{COOCH}_3$). Para todas os produtos obtidos foi observado esse sinal, confirmando a conversão em ésteres metílicos. As amostras que apresentaram maiores conversões foram a E30m160c (82,05 %), E60m160c (92,3 %) e E120m160c (100 %), atingindo um valor máximo para a amostra E120m160c com tempo de reação de 120 minutos a 160 °C. 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, com exceção da amostra E30m80c, que apesar do aparecimento do sinal no RMN ^1H , a conversão em ésteres metílicos foi 0 de acordo com a Equação 4.

Os índices de acidez de cada produto obtido nas reações de esterificação também foram avaliados para determinar as conversões em ésteres metílicos através da Equação 3, conforme ilustrados na Figura 21.

Figura 21 - Valores de índice de acidez (a) e de conversão em éster metílico (b) obtidos com o uso dos catalisadores E1, E2, E3, E4, E5, E6, E7, E8 e E9 nas reações de esterificação utilizando o ácido oleico (AC)



Amostras: E1: E60m160c; E2: E120m120c E3: E30m80c; E4: E30m120c; E5: E120m160c E6: E60m80c; E7: E120m80c; E8: E30m160c; E9: E60m120c.

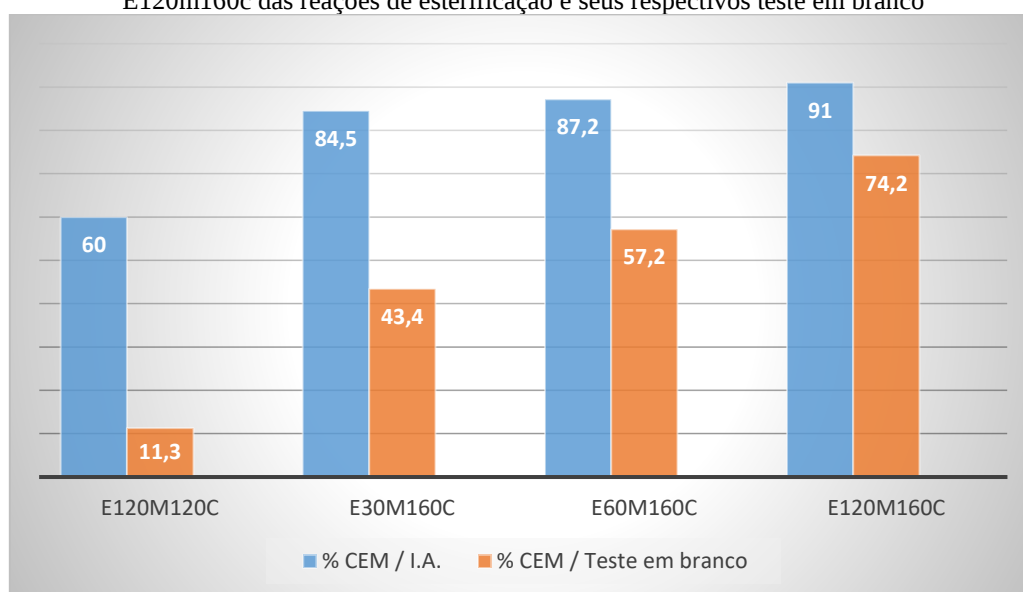
Fonte: Autoria própria, 2021.

É possível observar que as amostras E30m80c, E60m80c e E120m80c apresentaram índice de acidez próximo ao do ácido oleico puro (AC) (168,22 mg KOH g⁻¹), acarretando os menores valores de conversão de ésteres metílicos, correspondendo a 0 %, 5,12 %, 10,25 %, respectivamente, o que indica uma maior quantidade de AGLs não convertidos nas amostras para uma temperatura de 80 °C em 30, 60 e 120 minutos.

As maiores conversões em ésteres metílicos obtidas através da Equação 3, foram para as amostras E120m120c, E120m160c, E30m160c e E60m160c, com valores de conversão (C_{EM}) superiores a 60 % e atingindo uma conversão máxima de 91% para a amostra E120m160c, com tempo reacional de 120 minutos e temperatura de 160 °C e que consequentemente possui o menor valor de índice de acidez, equivalente a 15,11 mg.KOH/g⁻¹, indicando ainda a presença de AGLs no meio. Portanto, é possível concluir que o índice de acidez do produto obtido está diretamente relacionado com a conversão em ésteres, pois quanto menor o I.A, menor será a quantidade de AGLs no meio e maior será a conversão em ésteres e vice versa, como visto na Figura 21.

Com base nos resultados dos testes catalíticos nas reações de esterificação, as condições reacionais que promoveram maiores valores de conversão em ésteres metílicos observados através das duas análises (I.A e RMN ¹H), foram selecionadas para realizar os testes catalíticos em branco (sem presença de catalisador) e assim avaliar o real efeito do catalisador na atividade catalítica da reação. Os resultados dos testes em branco e das amostras escolhidas apresentados na Figura 22 foram obtidos com base na Equação 3.

Figura 22 - Valores de conversão em éster metílico das amostras E120m120c, E30m160c, E60m160c, E120m160c das reações de esterificação e seus respectivos teste em branco



Fonte: Autoria própria, 2021.

Os teores de conversões obtidos nos testes em branco (Figura 22), variaram em torno de 11 % a 74 % de ésteres metílicos, o que está relacionado à reação espontânea do ácido oleico com o álcool metílico durante a reação de esterificação, mesmo sem a presença de um catalisador (SILVA, 2017). As amostras E120m120c, E30m160c e E60m160c indicaram uma diferença de conversão em ésteres em torno de 30 % a 49 %, confirmando assim a eficiência do catalisador molibdato de zinco na atividade catalítica na reação de esterificação do ácido oleico. Embora a amostra E120m160c, tenha apresentado uma menor diferença de conversão em relação ao seu respectivo branco, o valor de conversão em ésteres metílicos obtido foi próximo ao valor de conversão estabelecido pela norma da ANP, Resolução N° 45/2014 (ANP, 2017).

Pela observação dos aspectos analisados, os resultados obtidos dos testes catalíticos nas reações de transesterificação do óleo de soja e na reação de esterificação do ácido oleico, em ambas por rota metílica, o catalisador molibdato de zinco apresentou uma maior eficiência nas reações de esterificação, havendo uma baixa atividade nas reações de transesterificação. Esse comportamento pode ser indicativo de uma maior influência do caráter ácido do catalisador, pois embora o catalisador molibdato de zinco ter apresentado características ácidas e básicas (Figura 18), exibiu predominância de sítios ácidos, não sendo suficiente para promover a transesterificação na temperatura de 160 °C.

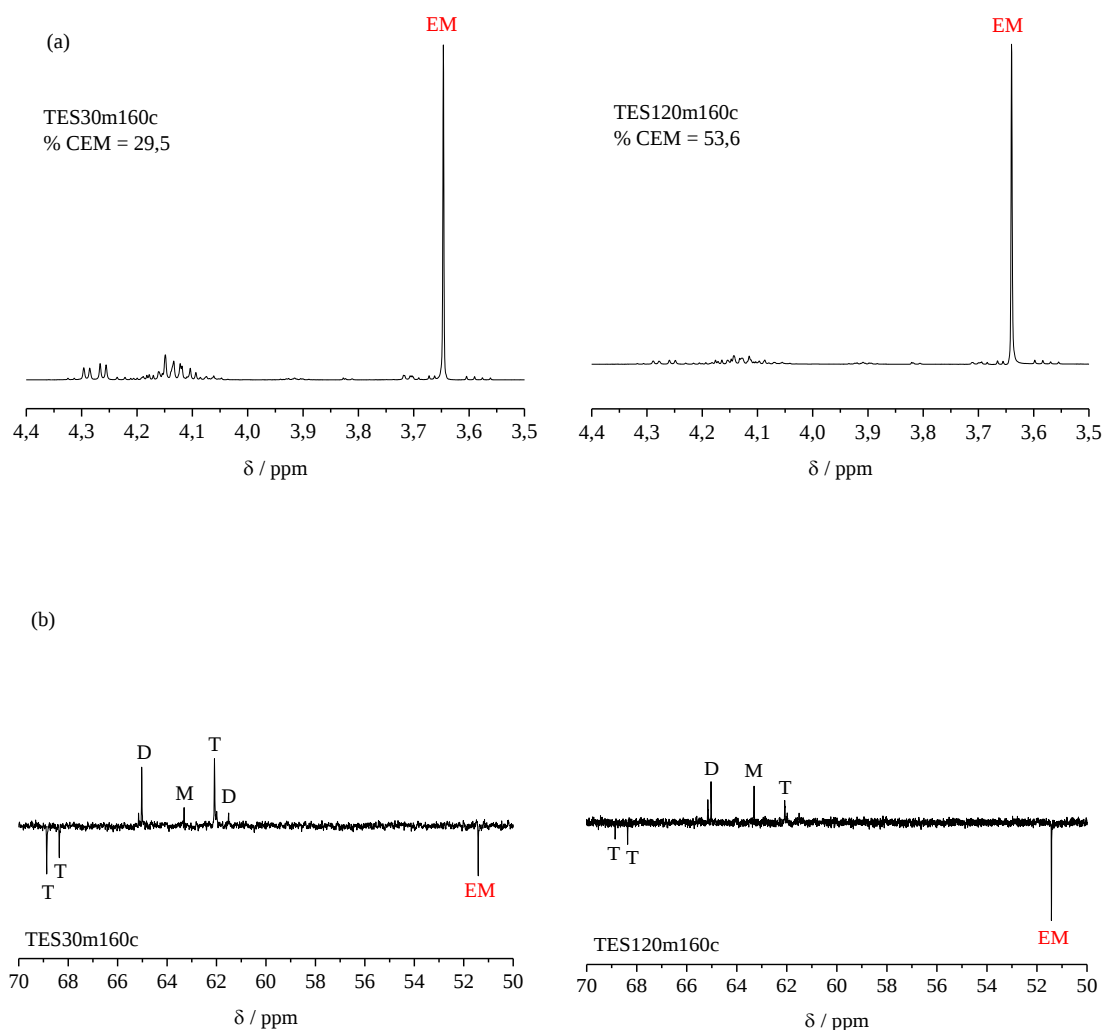
Como já descrito na literatura, a basicidade de um catalisador possui melhor atividade em reações de transesterificação enquanto a acidez possui melhor comportamento catalítico na reação de esterificação (AL-SAADI; MATHAN; HE, 2020). O mecanismo dos catalisadores ácidos promovem essencialmente a etapa de protonação do oxigênio carbonílico no grupo carboxílico, ativando assim o ataque nucleofílico por um álcool para formar um provável intermediário-chave da reação (LOTERO *et al.*, 2005). A desproporção deste intermediário em última instância produz o éster (LIU; LOTERO; GOODWIN, 2006).

4.2.3 Reação de transesterificação e esterificação simultânea (TES)

Os testes catalíticos nas reações TES, foram realizados nas condições reacionais que promoveram maiores conversões em ésteres metílicos nos testes realizados nas reações de transesterificação e de esterificação (tempo: 30 e 120 min, temperatura: 160

°C). Como discutido anteriormente, conversão em ésteres provocam alterações dos sinais do espectro RMN ^1H apenas nas regiões entre 4,4 e 3,5 ppm, pelo aparecimento do sinal em $\delta = 3,66$ ppm, sendo atribuídos aos átomos de hidrogênio do grupo éster metílico ($-\text{COOCH}_3$) que confirmam a presença de ésteres metílicos. Nos espectros de RMN de ^{13}C , que é possível observar alterações dos sinais atribuídos aos intermediários da reação de transesterificação entre $\delta = 70$ e 50 ppm, além do aparecimento do sinal em $\delta = 51,39$ ppm, que corresponde a conversão em ésteres metílicos. Estão exibidos na Figuras 23, as ampliações dos espectros de RMN ^1H e ^{13}C obtidos para as amostras TES30m160c e TES120m160c obtidas dos testes catalíticos nas reações TES.

Figura 23 - Ampliações dos espectros RMN de ^1H (a) e ^{13}C (b) das amostras TES30m160c e TES120m160c obtidas na reação de transesterificação e esterificação simultânea



Fonte: Autoria própria, 2021.

A conversão em ésteres metílicos nas reações TES é observada nas duas amostras Figuras 23a, obtendo uma conversão em ésteres de 29,5 % para a amostra TES30m160c e de 53,6 % para a amostra TES120m160c. Nos espectros de RMN de ^{13}C (Figuras 23b), é possível observar o sinal em $\delta = 51,39$ ppm, em ambas as amostras, que confirma os resultados obtidos nos espectros de RMN ^1H . Também pode ser observado os intermediários não convertidos das amostras, apresentando presença de tri-, di- e monoacilglicerídeos, indicando que a reação foi incompleta, justificando os valores obtidos de conversão em ésteres metílicos. Comparando as duas amostras é possível observar que a amostra TES120m160c (120 minutos a 160 °C) apresentou uma conversão quase que o dobro da conversão obtida na amostra TES30m160c (30 minutos a 160 °C), indicando a influência significativa do tempo de reação para a conversão em ésteres metílicos nas reações TES.

Na Tabela 6, podemos observar o índice de acidez da mistura contendo 80 % de óleo de soja e 20 % de ácido oleico e a respectiva porcentagem de redução da acidez, além da porcentagem de conversão em ésteres obtidas por cromatografia gasosa para as amostras obtidas da reação TES.

Tabela 6 - Conversão em ésteres metílicos por cromatografia gasosa e índice de acidez da mistura óleo de soja e ácido oleico e das amostras TES30m160c e TES120m160c

Amostra	Índice de acidez (mg.KOH/g⁻¹)	Redução da acidez (%)	%CEM- CG
Mistura do óleo de soja e ácido oleico	37,57 ± 0,23	-	-
TES30m160c	13,07 ± 0,10	65,2	49,54 ± 1,3
TES120m160c	9,25 ± 0,05	75,4	69,54 ± 2,1

Fonte: Autoria própria, 2021.

Observa-se que os índices de acidez de ambas as amostras foram bem menores que o valor da mistura com maior percentual de redução observado para a amostra TES120m160c, indicando uma menor presença de ácidos graxos livres nos produtos obtidos e estando de acordo com a análise de RMN ^1H e ^{13}C , em que a amostra TES120m160c também apresentou a menor presença de intermediários da reação de transesterificação e consequentemente obteve uma maior conversão em ésteres metílicos. Esses resultados reafirmam que a reação de transesterificação e esterificação simultânea está ocorrendo.

Em relação a análise de cromatografia gasosa, as amostras TES30m160c e TES120m160c então de acordo com os resultados obtido pela análise de RMN ^{13}C e ^1H , porém com maiores valores de conversão em ésteres metílicos, reafirmando que as condições de síntese com tempo reacional de 120 min e 160 °C são favoráveis para a catálise nas reações TES.

Com base nos resultados obtidos nos testes catalíticos e as variáveis de condições reacionais utilizadas (tempo e temperatura) e por ser um trabalho com tema inovador para o uso do catalisador de molibdato de zinco para produção de biodiesel, se faz necessário a continuidade do estudo avaliando outras condições reacionais para o processo e/ou aumentando o tempo e a temperatura reacional para identificar as condições ótimas de reação, visto que foi possível observar que o catalisador molibdato de zinco é um material promissor para produção de biodiesel nas reações de esterificação e nas reações TES.

Essa capacidade catalítica com matéria prima com alto índice de acidez (esterificação e TES) indicaram a possibilidade do uso de óleo de fritura para a produção de biodiesel, pois de acordo com as caracterizações, o catalisador tem características predominantemente ácidas. Todos os resultados obtidos dos testes catalíticos destacam o potencial da técnica de RMN ^1H e ^{13}C , além da análise de índice de acidez como ferramenta analítica para análise quantitativa da conversão em ésteres (TREVISAN, 2008), que corroboraram com os resultados de cromatografia gasosa, técnica oficial utilizada pela ANP para a determinação de ésteres, de acordo com a Resolução N° 725, de 5.4.2018.

5 CONCLUSÕES

- O método dos precursores poliméricos (Pechini) mostrou-se eficaz, visto que foi possível obter o catalisador Molibdato de Zinco com estrutura triclinica, monofásica, sem quaisquer presenças de impurezas, sendo uma síntese reprodutível, de fácil execução e com baixa temperatura de reação, quando comparado ao método de reação no estado sólido. O material obtido apresentou área superficial do catalisador de $0,366 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, com diâmetro médio de partícula em torno de $3,92 \text{ }\mu\text{m}$ e a formação de agregados de partículas.
- A partir dos testes catalíticos das reações de transesterificação, foram observados que dentre as condições reacionais avaliadas que o catalisador molibdato de zinco apresentou melhor conversão no tempo reacional de 120 minutos a $160 \text{ }^\circ\text{C}$, atingindo uma conversão máxima de ésteres metílico por cromatografia gasosa de 16,18 %.
- As mesmas condições reacionais (120 minutos e $160 \text{ }^\circ\text{C}$) promoveram melhor resultado na reação de esterificação com uma conversão em torno de 91 %, considerando o índice de acidez e 100 %, considerando a conversão por RMN ^1H , indicando que a temperatura de reação foi a variável mais significativa para obter conversões ótimas.
- Nas reações de esterificação, os resultados das técnicas de conversão em ésteres metílicos a partir dos espectros de RMN ^1H e ^{13}C e do cálculo de I.A. foram semelhantes e equivalentes, com um comportamento do catalisador bastante satisfatória, obtendo resultados significativos de conversão entre 60 % a 91 % e esse comportamento foi justificado pelo caráter ácido do catalisador.
- A máxima conversão em ésteres metílicos para as reações de transesterificação e esterificação simultânea, utilizando a mistura 80 % de óleo de soja e 20 % de ácido oleico na presença do catalisador molibdato de zinco, foi de 69,54 %, com tempo reacional de 120 minutos a $160 \text{ }^\circ\text{C}$, de acordo com a técnica de cromatografia.
- O catalisador molibdato de zinco possui características promissoras com potencial catalítico ácido para catalisar matérias-primas de alto teor de AGLs, como óleos residuais.

REFERÊNCIAS

- ABRAHAMSON, S. C. Crystal Structure of the Transition-Metal Molybdates and Tungstates. III. Diamagnetic α -ZnMoO₄. **The Journal of Chemical Physics**. 46, 2052-2063, 1967.
- ABRAHAMSON, S. C.; BERNSTEIN, J. L.; JAMIESON, P. B. Crystal Structure of the Transition-Metal Molybdates and Tungstates. IV. Paramagnetic CuMoO₄. **The Journal of Chemical Physics**. 48, 2619-2629, 1968.
- ABRAHAMSON, S. C.; REDDY, J. M. Crystal Structure of the Transition-Metal Molybdates. I. Paramagnetic Alpha-MnMoO₄. **The Journal of Chemical Physics**. 43, 2533-2543, 1965.
- ADAMSON, A. W. **Physical Chemistry of Surfaces**. 5a Edição **Wiley Inter science publication**, New York, 1997.
- AERTS, H. A. J.; JACOBS, P. A. **J. Am. Oil Chem. Soc.** 81, 841, 2004.
- AGARWAL, A. K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. **Progress in Energy and Combustion Science**; 33, 233–71, 2007.
- AHSAINE, H. A. *et al.* Rietveld refinements, impedance spectroscopy and phase transition of the polycrystalline ZnMoO₄ ceramics. **Ceramics International**. 15193-15201, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.094>.
- AHSAINE, H. A. *et al.* Structural and Temperature-dependent vibrational analyses of the noncentrosymmetric ZnMoO₄ molybdate. **J. Mater. Environ. Sci.** 7 (9) 3076-3083. ISSN : 2028-2508, 2016.
- AKIA, M., *et al.* A review on conversion of biomass to biofuel by nanocatalysts. **Biofuel Res J.** 1, 16–25, 2014.
- ALISMAEEL, Z. T.; ABBAS, A. S., ALBAYATI, T. M.; DOYLE, A. M. Biodiesel from batch and continuous oleic acid esterification using zeolite catalysts. **Fuel**, 234, 170–176, 2018.
- AL-SAADI, A. *et al.* Biodiesel production via simultaneous transesterification and esterification reactions over SrO–ZnO/Al₂O₃ as a bifunctional catalyst using high acidic waste cooking oil. **Chemical Engineering Research and Design** 162, 238–248, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.08.018>
- AL-SAADI, A; MATHAN, B; HE, Y. Esterification and transesterification over SrO–ZnO/Al₂O₃ as a novel bifunctional catalyst for biodiesel production. **Renewable Energy** 158, 388 e 399, 2020.
- ALVES, M. C. F. *et al.* Influence of the network modifier on the characteristics of MSnO₃(M=Sr and Ca) thin films synthesized by chemical solution deposition. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 199, p. 34–41, 2013.

AMBATA, I.; SRIVASTAVAA, V.; SILLANPÄÄ, M. Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 90, 356–369, 2020.

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Biodiesel**. Disponível: <<http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/biodiesel/simp-biodisel>>. Acesso em: 22 de Novembro de 2018.

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Biodiesel**. Disponível: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em: 01 de Maio de 2020.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 2017. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br>>.

ANP. Informações de mercado. Agosto, 2020. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/biodiesel/informacoes-de-mercado>>. Acesso em: 02 de Setembro de 2020.

ANP. Produção e fornecimento de biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis>>. Acesso em: 03 de Setembro de 2020.

ANR, R. *et al.* Biodiesel production from crude jatropha oil using a highly active heterogeneous nanocatalyst by optimizing transesterification reaction parameters. **Energy Fuels**; 30:334–43, 2016. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01899>.

ARANDA, D. A. G.; SANTOS, R. T. P.; TAPANES, N. C. O.; RAMOS, A. L. D.; ANTUNES, O. C. Acid-catalyzed homogeneous esterification reaction for biodiesel production from palm fatty acids. **Catalysis Letters**, v. 122, n. 1-2, p. 20–25, 2008.

ARANSIOLA, E. F., *et al.* A review of current technology for biodiesel production: state of the art. **Biomass Bioenergy**; 61:276–97, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.11.014>.

ATADASHI, I. M., *et al.* The effects of catalysts in biodiesel production: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 1, p. 14-26, 2013.

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.

BASKAR, G.; AISWARYA, R. Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks. **Renew Sustain Energy Rev**; 57:496–504, 2016.

BASKAR, G.; SOUMIYA, S.; AISWARYA, R. Biodiesel production from Pongamia oil using magnetic composite of zinc oxide nanocatalyst. **Int J Mod Sci Technol**; 1:129–37, 2016.

- BET-MOUSHOUL, E., *et al.* Application of CaO-based/Au nanoparticles as heterogeneous nanocatalysts in biodiesel production. **Fuel**; 164:119–27, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.09.067>.
- BREYSSE, M. *et al.* Recent studies on the preparation, activation and design of active phases and supports of hydrotreating catalysts. **Catalysis Today** 130; 3 - 13, 2008.
- BISPO-JR, A. G. *et al.* Red phosphor based on Eu^{3+} -doped $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ incorporated with Au NPs synthesized via Pechini's method. **Optical Materials** 84; 137–145, 2018.
- BORGES, K. A. *et al.* Homogeneous catalysis of soybean oil transesterification via methylic and ethylic routes: Multivariate comparison. **Energy**. v. 67, p. 569-574, 2014.
- BOTELHO, G. L G.T. Efeitos de diferentes solventes nas propriedades fotoluminescentes do CaMoO_4 . Dissertação (Mestrado em Química). Pós-Graduação em Química -UFScar. São Carlos, 2006.
- BRITO, Y. C. *et al.* Fatty acid methyl esters preparation in the presence of maltolate and nbutoxide Ti (IV) and Zr (IV) complexes. **Appl Catal A: Gen**, v. 351, p. 8–24, 2008.
- CAIXETA, G. Estudo de cenário de produção de biodiesel. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2009.
- CALERO, J. *et al.* Development of a new biodiesel that integrates glycerol, by using CaO as heterogeneous catalysts, in the partial methanolysis of sunflower oil, **Fuel**, v. 122, p. 94–102, 2014.
- CALLISTER, W. D. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC c. Xviii, 589p, 2002.
- CAVALCANTE, L. S. *et al.* A combined theoretical and experimental study of electronic structure and optical properties of $\beta\text{-ZnMoO}_4$ microcrystals. **Polyhedron**, v. 54, p.13-25, 4/30, 2013. INSS 0277-5387.
- CAVALCANTE, L. S. *et al.* beta- ZnMoO_4 microcrystals synthesized by the surfactant-assisted hydrothermal method: Growth process and photoluminescence properties. *Colloids and Surfaces A-physicochemical and Engineering Aspects*. Amsterdam: **Elsevier B.V.**, v. 396, p. 346-351, 2012. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/39449>>.
- CHEN, M. *et al.* A practical grinding-assisted dry synthesis of nanocrystalline NiMoO_4 polymorphs for oxidative dehydrogenation of propan. **Journal of Solid State Chemistry**. 184, 3357-3363, 2011.
- CHEN, Q. *et al.* Upconversion luminescence of $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2\text{:Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ powder prepared by Pechini method. **Journal of Rare Earths**, Vol. 29, No. 9, P. 843, Sep. 2011. DOI: 10.1016/S1002-0721(10)60553-4.

CHEN, S. Y. Co-Processing of Jatropha-Derived Bio-Oil with Petroleum Distillates over Mesoporous CoMo and NiMo Sulfide Catalysts. **Catalysts**. 8, 59, 2018. doi:10.3390/catal8020059.

CHOI, G. K. *et al.* Microwave dielectric properties of scheelite (A = Ca, Sr, Ba) and wolframite (A = Mg, Zn, Mn) AMoO₄ compounds. **Journal of the European Ceramic Society** 27; 3063–3067, 2007.

CIDREIRA, J. O; MACÊDO, R. R.; RANGEL, F. C.; CRUZ, R, S. Catalisadores ácidos baseados na simples modificação da quitosana para a esterificação do ácido oleico. **Matéria (Rio J.)** 23 (4), 2018. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620180004.0597>.

COMPTON, D. L.; LASZLO, J. A.; APPELL, M.; VERMILLION, K. E.; EVANS, K. O. Synthesis, Purification, and Acyl Migration Kinetics of 2-Monoricinoleoylglycerol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 91, 271–279, 2014.

CORDEIRO, C. S; SILVA, F. R; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Quím. Nova**; vol.34 no.3. São Paulo, 2011.

CORRO, G.; PAL, U.; TELLEZ, N. Biodiesel production from Jatropha curcas crude oil using ZnO/SiO₂ photocatalyst for free fatty acids esterification. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 129, p. 39– 47, 2013.

DANTAS, J. *et al.* Síntese, caracterização e performance catalítica de nanoferritas mistas submetidas a reação de transesterificação e esterificação via rota metílica e etílica para biodiesel. **Matéria (Rio J.)**; vol.21 no.4. Rio de Janeiro Oct./Dec, 2016.

DEMIRBAS A. Biofuels securing the planet's future energy needs. **Energy Convers. Manag**; 50:2239 – 49, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2009.05.010>.

DEMIRBAS, A. Production of biodiesel fuels from linseed oil using methanol and ethanol in non-catalytic SCF conditions. **Biomass- Bioenergy**; 33:113–8, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2008.04.018>.

DI SERIO, M.; TESSER, R.; PENGMEI, L.; SANTACESARIA, E. Heterogeneous catalysts for biodiesel production. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 207-217, 2008.

DIAS, J. M., *et al.* Selection of heterogeneous catalysts for biodiesel production from animal fat. **Fuel**. Volume 94, Pages 418-425, April 2012.

DIAS, J. M; ALVIM-FERRAZ M. C. M; ALMEIDA, M. F. Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality. **Fuel**; 87:3572–8, 2008.

DIAS, J. M; ALVIM-FERRAZ, M. C.; ALMEIDA, M. F. Mixtures of vegetable oils and animal fat for biodiesel production: influence on product composition and quality. **Energy Fuel**; 22:3889–93, 2008.

DU, G.; TEKIN, A.; HAMMOND, E. G.; WOO, L. K. **J. Am. Oil Chem. Soc.** 81, 477, 2004.

ECHAVARRÍA, V. J. C; PALACIO, L. A. Deshidrogenación oxidativa de propano utilizando molibdato de manganeso oxidative. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, v. 33, p. 52 – 57, 2005.

ENDALEW, A. K. *et al.* Heterogeneous catalysis for biodiesel production from *Jatropha curcas* oil (JCO). **Energy** 36 (5), 2693-2700, 2011.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2011.02.010>

EVANGELISTA, J. P. C. Obtenção de biodiesel através da transesterificação do óleo de farelo de arroz utilizando KI/Al₂O₃. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós Graduação em Química, 2011.

FARIAS, A. F. F. Bentonitas modificadas com óxidos metálicos de Zn, Ce ou Cu aplicadas para produção de biodiesel. Tese (Doutorado em Química). Programa de Pós-graduação em Química (PPGQUFPB). Campina Grande – PB. Fevereiro, 2016.

FARIAS, A. F. F. *et al.* Biodiesel obtained by ethylic transesterification using CuO, ZnO and CeO₂ supported on bentonite. Volume 160, 15, Pages 357-365, November 2015.

FEITOSA, A. C. Síntese por reação de combustão de catalisadores à base de óxidos ferrosos dopados com alumínio para a produção de biodiesel. Dissertação de Mestrado. Campina Grande - PB. 2017.

FEYZI, M.; HOSSEINI, N.; YAGHOBI, N.; EZZATI, R. Preparation, characterization, kinetic and thermodynamic studies of MgO-La₂O₃ nanocatalysts for biodiesel production from sunflower oil. **Chem Phys Lett**; 677:19–29, 2017.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2017.03.014>

GAO, Y. P. *et al.* High-performance symmetric supercapacitor based on flower-like zinc molybdate. **Journal of Alloys and Compounds** 731; 1151 e 1158, 2018.

GARDY, J.; HASSANPOUR, A.; LAI, X.; AHMED, M. H. Synthesis of Ti(SO₄)O solid acid nanocatalyst and its application for biodiesel production from used cooking oil. **Appl Catal A Gen**; 527:81–95, 2016.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2016.08.031>

GASHAW, A.; LAKACHEW, A. Production of biodiesel from non edible oil and its properties. **Int J Sci Environ Technol**; 3:1544–62, 2014.

GERIS, R.; SANTOS, N.; AMARAL, B.; MAIA, I.; CASTRO, V. Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica. Instituto de Química. Universidade Federal da Bahia – UFBA. Campus de Ondina, **Revista Química Nova**; v. 30, n. 05. p. 1369-1373, 2007.

GIRARD, V. *et al.* In situ QXAS study of sulfidation/oxidative regeneration reactions of zinc molybdate (ZnMoO₄) and ZnO–MoO₃ materials. **Chem. Phys**; 21, 8569-8579, 2019.

GÜNAY, M. E.; TÜRKER, L.; N. TAPAN, A. Significant parameters and technological advancements in biodiesel production systems. **Elsevier, Fuel**. v. 250, p. 27 - 41, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.147>.

HABER, J. Molybdenum compounds in heterogeneous catalysis. **Studies in Inorganic Chemistry**. Chem Inform, Wiley Online Library. v. 19, p. 477 - 617, 1995. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-88198-4.50015-2>

HASHMI, S. *et al.* Biodiesel production by using CaO-Al₂O₃ nano catalyst. **Int J Eng Res Sci**; 2:2395 - 6992, 2016.

HASSANI, H. O. *et al.* Preparation and characterization of alfa- zinc molybdate catalyst: efficient sorbent for methylene blue and reduction of 3-nitrophenol. **Molecules**, MDPI, 2018. DOI: 10.3390/molecules23061462

HIZHNYI, YU. *et al.* Origin of luminescence in ZnMoO₄ crystals: Insights from spectroscopic studies and electronic structure calculations. **Journal of Luminescence**; v. 211, p. 127 - 137, J 2019. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.101>

HU, S. *et al.* Nano-magnetic catalyst KF/CaO-Fe₃O₄ for biodiesel production. **Appl Energy**; 88:2685 - 90, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.02.012>.

ISLAM, A. *et al.* Advances in solid-catalytic and non-catalytic technologies for biodiesel production. **Energy Convers Manage**; 88:1200 - 18, 2014.

ISLAM, A. *et al.* Studies on design of heterogeneous catalysts for biodiesel production. **Process Saf. Environ. Prot.**, v. 91, p. 131 - 144, 2013.

ISON, A. P. *et al.* Mass transfer effects in solvent free transesterification reactions – influences on catalyst design. **Biotechnol. Bioenergy**, v. 43, p. 30 - 122, 1994. <https://doi.org/10.1002/bit.260430204>

JAIN, N.; SINGH, B. P.; SINGH, R. K.; SINGH, J.; SINGH, R.A. Enhanced photo-luminescence behaviour of Eu³⁺ activated ZnMoO₄ nanophosphors via Tb³⁺ co-doping for light emitting diode. **J. Lumin.** 188, 504 - 513, 2017.

JEONG, D-W. *et al.* The effect of preparation method on the catalytic performance over superior MgO promoted Ni–Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalyst for CO₂ reforming of CH₄. **Int J Hydrog Energy**; 38:13649 – 54, 2013.

JUSTINE, M. *et al.* Synthesis and characterizations studies of ZnO and ZnO-SiO₂ nanocomposite for biodiesel applications. **Materials Today: Proceedings**. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.034>

KAMALAM *et al.* Enhanced photo catalytic activity of graphene oxide /MoO₃ nanocomposites in the degradation of Victoria Blue Dye under visible light irradiation. **Applied Surface Science**; v. 449, p. 685 - 696, 2018.

KANDA, L. R. S. Estudo da esterificação catalisada por montmorilonita k10 e da transesterificação catalisada por glicerolato de zinco para a obtenção de biodiesel a partir de óleos ácidos. Tese De Doutorado. Universidade Federal Do Paraná, 2018.

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.

KARTHIKEYAN, M.; RENGANATHAN, S.; BASKAR, G. Production of biodiesel from waste cooking oil using MgMoO₄-supported TiO₂ as a heterogeneous catalyst. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**; 39:21, 2053 - 2059, 2017. DOI: 10.1080/15567036.2017.1371815.

KAUR, N.; ALI, A. Lithium ions-supported magnesium oxide as nano-sized solid catalyst for biodiesel preparation from mutton fat. **Energy Sources, Part A Recover Util Environ Eff** ; 35:184 - 92, 2013. <http://dx.doi.org/10.1080/15567036.2011.592912>

KEEREETA, Y. et al. Effect of medium solvent ratios on morphologies and optical properties of α -ZnMoO₄, β -ZnMoO₄ and ZnMoO₄·0.8H₂O crystals synthesized by microwave-hydrothermal/solvothermal method. **Superlattices and Microstructures**; v. 69, p. 253 - 264, 5, 2014.

KIAKALAEH, A. T. *et al.* A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Energy**, v. 104, p. 683 - 710, 2013.

KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K. Waste cooking oil - An economical source for biodiesel: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**; v. 45, p. 2901-2913, 2006.

LEE, A. F.; BENNETT, J. A.; MANAYIL, J. C.; WILSON, K. Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification. Review article. **Chemical Society Reviews**; 43, 7887 - 7916, 2014.

LEE, J. D. Química Inorgânica Não Tão Concisa. 4ª Ed. São Paulo, Editora Edgar Blücher Ltda; p 569, 1996.

LEOFANTI, G. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v. 1, p. 207-219, 1998.

LI, S.; GE, X.; YUAN, H.; CHEN, D.; GUO, J.; SHEN, R.; CHAO, M.; LIANG, E. Near-zero thermal expansion and phase transitions in HfMg_{1-x}Zn_xMo₃O₁₂. **Frontiers Chem**; 6 115, 2018.

LIM, C. S. Microwave-assisted synthesis and photoluminescence of MMoO₄ (M= Ca, Ba) particles via a metathetic reaction. **Journal of Luminescence**; v. 132, Issue 7, p. 1774 - 1780, 2012.

LIMA, A. L. *et al.* Heterogeneous basic catalysts for biodiesel production. **Catal. Sci. Technol**; v. 6, p. 2877, 2016.

LIU, Y. *et al.* General synthesis of $\text{LiLn}(\text{MoO}_4)_2\cdot\text{Eu}^{3+}$ ($\text{Ln} \frac{1}{4} \text{La, Eu, Gd, Y; M} \frac{1}{4} \text{W, Mo}$) nanophosphors for near UV-type LEDs. **RSC Adv**; 4, 4754 – 4762, 2014.

LIU, Y; LOTERO, E; GOODWIN J. G. JR. Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification. **Journal of Molecular Catalysis** 245; 132 – 140, 2006.

LÓPEZ, J. M.; COTA, T. del N. J. G.; MONTERROSAS, E. E. G.; MARTÍNEZ, R. N.; GONZÁLEZ, V. M. de la C.; FLORES, J. L. A.; ORTEGA, Y. R. Kinetic study by ^1H nuclear magnetic resonance spectroscopy for biodiesel production from castor oil; **Chemical Engineering Journal**; 178, 391 - 397, 2011.

LOTERO, E. *et al.* Synthesis of biodiesel via acid catalysis. **Industrial and Engineering Chemistry Research** 44; 25353 – 25363, 2005.

LOVISA, L. X. Propriedades Fotoluminescentes do ZnMoO_4 codopado com íons de terras raras obtidos a partir do método sonoquímico. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

LU, Y. *et al.* Layer structured $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{MoO}_4)_2$ particles as a visible-light-driven photocatalyst for degradation of methylene blue. **Applied Surface Science** 331; 72 - 78, 2015.

LU, Y. *et al.* A Visible-Light-Driven Photocatalyst of NASICON $\text{Li}_2\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_3$ Nanoparticles. **Journal of the American Ceramic Society**; v. 98 [7] 2165 – 2169, 2015. DOI: 10.1111/jace.13612.

MAÇAIRA, J., *et al.* Biodiesel production using supercritical methanol/carbon dioxide mixtures in a continuous reactor. **Fuel**; 90:2280 - 8, 2011.

MADEIRA, L. M.; PORTELA, M. F.; MAZZOCHIA, C.; KADDOURI, A.; ANOUCHINSKY, R. **Catal. Today** 40; 229, 1998.

MADHUVILAKKU, R.; PIRAMAN, S. Biodiesel synthesis by TiO_2 -ZnO mixed oxide nanocatalyst catalyzed palm oil transesterification process. **Bioresour Technol**; 150:55 - 9, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.09.087>

MAPOSSA, A. B. Catalisadores heterogêneos à base de $\text{Ni}_1\text{-XZnXFe}_2\text{O}_4$ na reação de esterificação para produção de biodiesel. 2016. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2016.

MARTINS, G. M. Síntese e caracterização de molibdatos de metais de transição. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Ouro Preto. 2017.

MEDEIROS, S. A. S. L. Catalisadores heterogêneos à base de MoO_3 : Influência da anisotropia e defeitos eletrônicos em reações de transesterificação para produção de biodiesel. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2021.

- MENEGAZZO, F. *et al.* Optimization of bimetallic dry reforming catalysts by temperature programmed reaction. **Appl Catal A Gen**; 439 - 440:80 – 7, 2012.
- MIAO, Z. *et al.* An efficient ordered mesoporous molybdate-zirconium oxophosphate solid acid catalyst with homogeneously dispersed active sites: Synthesis, characterization and application. **Journal of Colloid and Interface Science** 526; 145 - 157, 2018.
- MITTELBACH, M.; REMSCHMIDT, C. Biodiesel the comprehensive handbook. 2 nd Edition. Vienna: Paperback, 2005.
- MIYASHIRO, C. S.; OLIVEIRA, C.; CAMPOS, E.; TELEKEN, J. G. Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos residuais. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**; v. 1, p. 63 - 76, 2013.
- MORGENSTERN, M., *et al.* Determination of the Kinetics of Biodiesel Production Using Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (^1H NMR). **Energy Fuels** 20; 1350 – 1353, 2006.
- NAKAGAKI, S. *et al.* Use of anhydrous sodium molybdate as an efficient heterogeneous catalyst for soybean oil methanolysis. **Applied Catalysis A: General** 351; 267 – 274, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.09.026>
- NAYLOR, R. L.; HIGGINS, M. M. The political economy of biodiesel in an era of low oil prices. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**; v. 77, p. 695 – 705, 2017.
- NGUYEN, T.; DO, L.; SABATINI, D. A. Biodiesel production via peanut oil extraction using diesel-based reverse-micellar microemulsions. **Fuel**; 89:2285 – 91, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2010.03.021>
- NIE, X. *et al.* Surface, optical characteristics and photocatalytic ability of Scheelite-type monoclinic $\text{Bi}_3\text{FeMo}_2\text{O}_{12}$ nanoparticles. **Applied Surface Science** 387; 351 – 357, 2016.
- OLIVEIRA, A. L. M. Síntese e caracterização de pós e filmes finos de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. Tese de doutorado. Departamento de Química. Universidade Federal da Paraíba, em Cotutela internacional com a Université de Rennes 1, 2013.
- PAN, Y. *et al.* Luminescent properties of novel Ho^{3+} and Tm^{3+} doped gadolinium molybdate nanocrystals synthesized by the Pechini method. **Solid State Communications** 142; 24 – 27, 2007.
- PAVANI, K.; RAMANAN, A. Influence of 2-Aminopyridine on the Formation of Molybdates under Hydrothermal conditions. **European Journal of Inorganic Chemistry**; v. 2005, n. 15, p. 3080 - 3087, 2005.
- PECHINI, M. P. U.S. Patent 3,330,697, July 11, 1967.

- PEREIRA, L. G. Catalisadores para HDS de combustíveis obtidos pelo método dos precursores poliméricos. Tese de Doutorado. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2005.
- PEREIRA, M. F. *et al.* Pure and Al-doped ZnO obtained by the modified Pechini method applied in ethanolic transesterification of cottonseed oil. **Cerâmica** 63; 82 – 89, 2017. <https://doi.org/10.1590/0366-69132017633652066>
- PEREIRA, M. F. Óxido de zinco dopado para produção de biodiesel. Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Química da UFPB (PPGQ-UFPB). 2016.
- PETERSON, C. L.; HUSTRULID, T.; **Biomass and Bioenergy**; 14, 91, 1998.
- PINTO, B. F. *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.
- QIN, L. *et al.* Efficient and thermally stable red luminescence from nano-sized phosphor of $\text{Gd}_6\text{MoO}_{12}:\text{Eu}^{3+}$. **J Nanopart Res**; 15:1940, 2013. DOI 10.1007/s11051-013-1940-7.
- RAHINI-NASRALADI, M.; POURMORTAZAVI, S.M.; KHALILIAN-SHALAMZARI, M. Facile chemical synthesis and structure characterization of copper molybdate nanoparticle. **Journal of Molecular Structure**; 1083, 229-235, 2015.
- RAIA, R. Z., DA SILVA, L. S., MARCUCCI, S. M. P., ARROYO, P. A. Biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil by simultaneous esterification and transesterification using sulphated zirconia. **Catalysis Today**, v. 289, p. 105-14, 2017.
- RAJAKUMARAN, R. *et al.* Ultrasonication and hydrothermal assisted synthesis of cloud-like zinc molybdate nanospheres for enhanced detection of flutamide. **Ultrasonics - Sonochemistry** 61; 104823, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104823>
- RAMEZANI, M. *et al.* Synthesis, characterization, and morphological control of ZnMoO_4 nanostructures through precipitation method and its photocatalyst application. **J Mater Sci: Mater Electron**; 26:7588 - 7594, 2015. DOI 10.1007/s10854-015-3395-3
- RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Biodiesel Production Technologies. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 385 - 405, 2011.
- REDDY, B. J; VICKRAMAN, P; JUSTIN, A. S. A facile synthesis of novel $\alpha\text{-ZnMoO}_4$ microspheres as electrode material for supercapacitor applications. **Bull. Mater. Sci.**; 42:52, 2019. <https://doi.org/10.1007/s12034-019-1749-9>
- REDDY, B. J. *et al.* Investigation of novel zinc molybdate–graphene nanocomposite for supercapacitor applications. **Applied Physics A**; 124:409, 2018. <https://doi.org/10.1007/s00339-018-1793-0>
- REICHELT W.; WEBER T.; SOEHNEL T.; DAEBRITZ S. Mixed Crystals in the System $\text{CuMoO}_4/\text{ZnMoO}_4$. **Z. Anorg. Allg. Chem**; 626, 2020 - 2027, 2000.

- RIETVELD, H. M. Line profile of neutron powder diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, v. 22, p.151 - 152, 1967.
- RINALDI, R. *et al.* Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. **Quim. Nova**; v. 30, No. 5, 1374 - 1380, 2007.
- ROBERTSON, L. C.; GAUDON, M.; JOBIC, S.; DENIARD, P.; DEMOURGUES, A. Investigation of the First-Order Phase Transition in the $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_4$ Solid Solution and Discussion of the Associated Thermochromic Behavior. **Inorg. Chem.** 50(7), 2878 - 2884, 2011.
- ROCHA, N de S. Síntese e caracterização do molibdato de cobalto dopado com zinco. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Piauí. 2015.
- ROSSET, I. G. Produção de biodiesel empregando biocatálise via reações de esterificação e transesterificação. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química de São Carlos. São Carlos, 2011.
- 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.
- SADIGHI, S.; TARGHI, S. K. M. Preparation of Biofuel from Palm Oil Catalyzed by Ammonium Molybdate in Homogeneous Phase. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*; 12 (1): 49 - 54, 2017. DOI:10.9767/bcrec.12.1.486.49-54
- SALARI, H. Efficient photocatalytic degradation of environmental pollutant with enhanced photocarrier separation in novel Z-scheme $\alpha\text{-MnO}_2$ nanorod/ $\alpha\text{-MoO}_3$ nanocomposites. **Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry**, v. 401, p. 112787, 2020.
- SANKARANARAYANAN *et al.* Transesterification of sunflower oil over MoO_3 supported on alumina. **Applied Catalysis A: General**; 409 - 410, 239 - 247, 2011. DOI:10.1016/j.apcata.2011.10.013
- SANKARANARAYANAN, T. M.; SHANTHIA, R.V.; THIRUNAVUKKARASU, K. Catalytic properties of spinel-type mixed oxides in transesterification of vegetable oils. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**; v. 379, p. 234 - 242, 2013.
- 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, M. X.; SILVA, J. G. F. da. Aproveitamento do óleo residual de fritura na produção de biodiesel. **Rev Eletrônica Mestr Educ Ambiental**; 33, 299 - 306, 2016.
- SANTOS, T. V, et al. Catalisadores heterogêneos a base de molibdênio e estanho em reações de esterificação e transesterificação: influência da natureza do substrato na lixiviação. Congresso Brasileiro de Catálise - SBCat. 2019.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; MATHEUS, R. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **Chem. Soc.**; 9; p. 199 - 210, 1998.

SEM, A.; PRAMANIK, P. Low-temperature synthesis of nano-sized metal molybdate powders. **Materials Letters** 50; 287–294, 2001.

SHARMA, Y.C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: a review. **Fuel**; 87:2355 - 73, 2008.

SHI, W. *et al.* Biodiesel production from waste chicken fat with low free fatty acids by an integrated catalytic process of composite membrane and sodium methoxide.

Bioresour Technol; 139:316 - 22, 2013.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.040>.

SHIELDS, J.E.; LOWELL, S.; THOMAS, M.A.; THOMMES, M. Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density. **Kluwer Academic Publisher**: Boston, MA, USA; pp. 43 - 45, 2004.

SILVA, A. L. Catalisador $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e seu desempenho na produção de biodiesel utilizando óleo de fritura. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande. 2018.

SILVA, A. S. Avaliação de catalisadores de NiO e MoO_3 , suportados em MCM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos), Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2011.

SILVA, F. N. Avaliação de catalisadores superácidos de $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ destinados a reação de esterificação do óleo de algodão para produção de biodiesel. Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais. Campina Grande - PB, 2017.

SILVA, J. G. F. *et al.* Vibrational spectroscopy study and *ab initio* calculation on ZnMoO_4 system. **Journal of Molecular Structure** 1206; 127776, 2020.

SINGH, S. P; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review. **Renew Sustain Energy Rev**; 14:200 - 16, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.017>

SIQUEIRA, K. P. F. Processamento e Estudo de Ortoniobatos de Terras Raras e Ortotungstos de Metais Alcalinos Terrosos. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2010.

SUWANNAKARN, K.; LOTERO, E.; NGAOSUWAN, K.; GOODWIN Jr., J. G. Simultaneous free fatty acid esterification and triglyceride transesterification using a solid acid catalyst with in-situ removal of water and unreacted methanol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**; 48, 2810-2818, 2009.

TAHVILDARI, K.; ANARAKI, Y. N.; FAZAELI, R.; MIRPANJI, S.; DELRISH, E. The study of CaO and MgO heterogenic nano-catalyst coupling on transesterification

reaction efficacy in the production of biodiesel from recycled cooking oil. Iran. **J Environ Heal Sci Eng**; 13:1 - 9, 2015. <http://dx.doi.org/10.1186/s40201-015-0226-7>

TANG, Y.; GU, X.; CHEN, G. 99% yield biodiesel production from rapeseed oil using benzyl bromide-CaO catalyst. **Environ Chem Lett**; 11:203 - 8, 2013. <http://dx.doi.org/10.1007/s10311-013-0403-9>.

TAPAN, A. N.; YILDIRIM, R.; ERDEM, G. M. Analysis of past experimental data in literature to determine conditions for high performance in biodiesel production. **Biofuels Bioprod Biorefin**, 10, 422–34, 2016.

TARIQ, M.; ALI, S.; KHALID, N. Activity of homogeneous and heterogeneous catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization of biodiesel: a review. **Renew Sustain Energy Rev**; 16:6303 - 16, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.07.005>.

TEO, S. H.; ISLAM, A.; NG, F.L.; TAUFIQ-YAP, Y. H. Biodiesel synthesis from photoautotrophic cultivated oleaginous microalgae using a sand dollar catalyst. **RSC Adv**; 5:47140 - 52, 2015. <http://dx.doi.org/10.1039/c5ra05801e>

TRANQUILIN, R.L. Estudo das propriedades estruturais, ópticas e fotocatalíticas do PbMoO₄ por intermédio do método hidrotermal. Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação e Tecnologia de Materiais - UNESP. Araraquara-SP, 2013.

TREVISAN, M. G.; GARCIA, C. M.; SCHUCHARDT, U.; POPPI, R. J. **Talanta** 74 971 - 976, 2008.

USMAN, M.; DAUD, W. M. A. W.; ABBAS, H. F. Dry reforming of methane: Influence of process parameters - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 45; 710 - 744, 2015.

WANG, Z.; FREER, R. Low firing temperature zinc molybdate ceramics for dielectric and insulation applications. **Journal of the European Ceramic Society** 35; 3033 - 3042, 2015.

WOODFORD, J. J. *et al.* Identifying the active phase in Cs-promoted MgO nanocatalysts for triglyceride transesterification. **J Chem Technol Biotechnol**; 89:73 - 80, 2014. <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.4098>.

XIE W.; LI, H. Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 255, p. 1 - 9, 2006.

XUE, B. *et al.* Biodiesel production from Soybean and Jatropha oils by magnetic CaFe₂O₄- Ca₂Fe₂O₅ based catalyst. **Energy**; v. 68, p. 584 - 591, 2014.

YAN, S.; DI MAGGIO, C.; MOHAN, S.; KIM, M.; SALLEY, S. O.; SIMON, N. G, K. Y. Advancements in Heterogeneous Catalysis for Biodiesel Synthesis. **Topics in Catalysis**; v. 53, n. 11 - 12, p. 721 - 736, 2010.

YAN, S.; SALLEY, S. I.; SIMON, K. Y. NG. Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum. **Applied Catalysis A**; 353, 163 - 170, 2009.

YAN, S.; SALLEY, S. O.; SIMON, K. Y. NG; Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: General** 353; 203 - 212, 2009.

ZHANG, J. *et al.* Photocatalytic degradation of sulfamethazine by graphitic carbon nitride-modified zinc molybdate: Effects of synthesis method on performance, degradation kinetics, and mechanism. **Chinese Journal of Catalysis** 38; 2009 - 2020, 2017.

ZHANG, J., *et al.* Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyst. **Fuel**; 89(10):2939 - 44, 2010.

ZHANG, S., *et al.* Rapid microwave-assisted transesterification of yellow horn oil to biodiesel using a heteropolyacid solid catalyst. **Bioresour Technol**; 101(3):931 - 6, 2010.

ZHANG, Y.; DUB, M. A; MCLEAN, D. D; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresour Technol**; 89:1 - 16, 2009.

ZHAO, X. S.; LU, G. Q.; MILLAR, G. J. Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41. **Ind. Eng. Chem. Res.**; 35, 2075 - 2090, 1996.

ZHONG, W. *et al.* Experimental study of combustion and emission characteristics of diesel engine with diesel/second-generation biodiesel blending fuels. **Energy Convers Manage**; 121:241 - 50, 2016.