



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



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**α -MoO₃ obtido pelo método Pechini modificado
para aplicação como catalisador nas reações
de transesterificação e esterificação**

AMANDA SOARES DE SOUSA

JOÃO PESSOA – PB

FEVEREIRO/2023



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



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**α -MoO₃ obtido pelo método Pechini modificado para aplicação
como catalisador nas reações de transesterificação e esterificação**

AMANDA SOARES DE SOUSA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento as exigências para obtenção do Título de Mestre em Química. Área de Concentração: Química Inorgânica.

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

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

* Bolsista CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior)



JOÃO PESSOA – PB

FEVEREIRO/2023

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S725a Sousa, Amanda Soares de.

A-MoO₃ obtido pelo método Pechini modificado para aplicação como catalisador nas reações de transesterificação e esterificação / Amanda Soares de Sousa. - João Pessoa, 2023.

93 f. : il.

Orientação: Ieda Maria Garcia dos Santos,
Orientação: Ana Flávia Félix Farias.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN.

1. Química inorgânica. 2. Método Pechini modificado.
3. Transesterificação metílica. 4. Biodiesel. I.
Santos, Ieda Maria Garcia dos. II. Farias, Ana Flávia
Félix. III. Título.

UFPB/BC

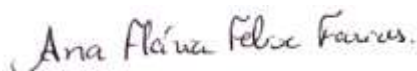
CDU 546(043)

α -MoO₃ obtido pelo método Pechini modificado para aplicação como catalisador nas reações de transesterificação e esterificação.

Dissertação de Mestrado apresentada pela aluna Amanda Soares Sousa e aprovada pela banca examinadora em 24 de fevereiro de 2023.



Profa. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos
DQ/CCEN/UFPB
Orientadora/Presidente



Dra. Ana Flávia Félix Farias
PNPD-FAPESQ/PPGQ/UFPB
2^a Orientadora

Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez
UnB/Brasília-DF
Examinador externo



Prof. Dr. Ary da Silva Maia
DQ/CCEN/UFPB
Examinador interno

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, por ter me dado força para enfrentar todas as dificuldades no decorrer desse trabalho, pois nada do que Ele me dá é oferecido sem o propósito do bem.

Agradeço aos meus pais, Flávia e Germanio, que me incentivaram nos momentos difíceis e compreenderam a minha ausência enquanto eu me dedicava à realização deste trabalho, sem eles nada seria possível. À minha irmã Sabrina, pelo carinho, risadas e por sempre acreditar em mim.

Aos meus avós, pelo amor, incentivo e orações. Vocês são grandes responsáveis pela concretização deste trabalho.

A minha orientadora, professora Dr^a Iêda Maria Garcia dos Santos pela orientação, apoio e confiança. Seus conhecimentos fizeram grande diferença no resultado deste trabalho.

A minha coorientadora, Dr^a Ana Flávia Félix Farias, por todo suporte para o desenvolvimento desse trabalho, pelos incentivos e ensinamentos.

Ao meu namorado, Caio, pela cumplicidade, amor e apoio.

Aos meus amigos, em especial a Caio, Mel Gibson, Marcos Junior, Agnez, Marjorie e Silvia. Apesar da distância, vocês sempre estarão presentes na minha vida.

Agradeço aos amigos que encontrei no Lacom, pelo incentivo e conversas que colaboraram de alguma forma para a execução desse trabalho: Adervando, Samuel, Nayara, Cleiton, Lais, Adriana, André, Deoclécio, Gilmário, Suelen, Alex, Ana Rita, Arnayra, Débora, Jaqueline, Lays, Wanderson, Léo, Bruno e Marcos Pequeno.

Aos amigos verdadeiros do curso de Química Industrial e da UFPB: Pedro, Thaís, Fernanda, Túlio, Carla, Dayvysson, Alexandra e Akasya.

Ao Núcleo de Pesquisa e Extensão - Laboratório de Combustíveis e Materiais (NPE-LACOM) por servir de espaço físico para meus experimentos, ao Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) e o Laboratório Multiusuário de Caracterização e Análise (LMCA) pela realização de algumas caracterizações. E aos técnicos Saulo e Ginetton por sempre estarem dispostos a ajudar.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pela bolsa concedida, fundamental para a maior dedicação no desenvolvimento desse trabalho.

Ao corpo docente e aos profissionais administrativos do Programa de Pós-Graduação em Química/UFPB.

E a todos que, durante estes anos, contribuíram para a realização deste sonho, **MUITO OBRIGADA!**

RESUMO

Título: α -MoO₃ obtido pelo método Pechini modificado para aplicação como catalisador nas reações de transesterificação e esterificação

Autora: Amanda Soares de Sousa

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

Dr^a. Ana Flávia Felix Farias

O Trióxido de Molibdênio é um óxido de metal de transição, e tem sido bastante estudado em função de suas variadas aplicações, em especial na área da catálise heterogênea, devido à diversidade de sítios ácidos e básicos que pode ser atribuída às funcionalidades presentes em sua estrutura. Neste trabalho, esse óxido foi sintetizado pelo método Pechini modificado e empregado como catalisador heterogêneo em reações de transesterificação metílica do óleo de soja, reações de esterificação metílica do ácido oleico, como também em ambas as reações simultâneas para produção de biodiesel. Esse óxido foi obtido a 500 °C e caracterizado por Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV), Espectroscopia Raman, Espectroscopia na região do UV-visível (UV-VIS), Medida de Área Superficial (S_{BET}), Ponto de carga zero e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os difratogramas confirmaram a obtenção da fase ortorrômbica, conforme indica a carta ICDD 005-0508. Os espectros de IV e Raman confirmaram a presença das diferentes ligações Mo-O presentes no material. As micrografias exibiram morfologias em forma de placas lamelares, corroborando com a organização estrutural e a área superficial obtida para esse catalisador foi de 0,501 m²g⁻¹. Os testes catalíticos foram realizados em um reator do tipo autoclave e parâmetros como proporção molar de metanol:materia graxa (12:1), 3% m/m do catalisador, variação de temperatura e tempo foram utilizadas para as reações de transesterificação e esterificação. A redução da viscosidade cinemática e do índice de acidez do óleo de soja e do ácido oleico para todos os testes utilizando o α -MoO₃ como catalisador, indicaram que ocorreu o processo de transesterificação e esterificação, respectivamente. Além disto, pelas técnicas de cromatografia gasosa (CG) e RMN ¹H, em ambas as reações a maior conversão em ésteres metílicos ocorreu utilizando a temperatura de 150 °C e tempo de 120 min de reação, obtendo para reação de transesterificação (99,3%) e para esterificação (97,2%). Com esses mesmos parâmetros foi realizado a reação de transesterificação e esterificação simultâneas (TES) utilizando um óleo acidificado, a conversão máxima em ésteres metílicos observada foi de 85,2%, confirmando o potencial catalítico e a versatilidade desse óxido na produção de biodiesel.

Palavras-chaves: α -MoO₃, Método Pechini modificado, Transesterificação metílica, Esterificação metílica, Biodiesel, Reações simultâneas (TES).

ABSTRAT

Title: α -MoO₃ obtained by the modified Pechini method for application as a catalyst in transesterification and esterification reactions

Author: Amanda Soares de Sousa

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

Dr^a. Ana Flávia Félix Farias

Molybdenum trioxide is a transition metal oxide, which has been extensively studied due to its various applications, especially in the area of heterogeneous catalysis, due to the diversity of acidic and basic sites that can be attributed to the functionalities present in its structure. In this work, this oxide was synthesized by the modified Pechini method and used as a heterogeneous catalyst in soybean oil methyl transesterification reactions, oleic acid methyl esterification reactions, as well as in both simultaneous reactions for biodiesel production. This oxide was obtained at 500 °C and characterized by X-ray Diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy (IR), Raman Spectroscopy, UV-Visible Spectroscopy (UV-VIS), Surface Area Measurement (S_{BET}), Zero Charge Point and Scanning Electron Microscopy (SEM). The diffractograms confirmed the obtaining of the orthorhombic phase, as indicated in the ICDD 005-0508 chart. The IR and Raman spectra confirmed the presence of the different Mo-O bonds present in the material. The micrographs showed morphologies in the form of lamellar plates, corroborating the structural organization and the surface area obtained for this catalyst was 0.501 m²g⁻¹. The catalytic tests were performed in an autoclave reactor and parameters such as methanol:fatty matter molar ratio (12:1), 3% m/m of the catalyst, temperature and time variation were used for the transesterification and esterification reactions. The reduction of kinematic viscosity and acidity index of soybean oil and oleic acid for all tests using α -MoO₃ as catalyst, indicated that transesterification and esterification processes occurred, respectively. In addition, by gas chromatography (GC) and ¹H NMR techniques, in both reactions the highest conversion to methyl esters occurred using a temperature of 150 °C and a reaction time of 120 minutes, obtaining for the transesterification reaction (99.3 %) and for esterification (97.2%). With these same parameters, the transesterification and simultaneous esterification reaction (TES) was carried out using an acidified oil, the maximum conversion to methyl esters observed was 85.2%, confirming the catalytic potential and versatility of this oxide in the production of biodiesel.

Keywords: α -MoO₃, Modified Pechini Method, Methyl Transesterification, Methyl Esterification, Biodiesel, Simultaneous Reactions (TES).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Processo de desidratação do trióxido de molibdênio. Os círculos verdes representam moléculas de água coordenadas e os círculos azuis representam moléculas de água cristalina. Fonte: (DE CASTRO <i>et al.</i> , 2017).	18
Figura 2. (a) Estrutura do α -MoO ₃ , com foco na característica lamelar (b) Íons de oxigênio com simetria distinta no octaedro MoO ₆ são rotulados O1, O2 e O3 (c) Célula unitária do α -MoO ₃ . Fonte: (DING <i>et al.</i> , 2012).	19
Figura 3. Esquema da síntese do método de Pechini. Fonte: Adaptado de (JANA <i>et al.</i> , 2010).	23
Figura 4. a) Evolução da Produção de biodiesel (B100) 2012-2021 (m ³) e b) Percentual de matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (B100) em 2021. Fonte: Adaptado de (ANP, 2022).	26
Figura 5. Reação de esterificação, na qual R ₁ representa o grupamento alquila do ácido graxo livre e R ₂ representa o grupamento alquila do álcool. Fonte: Adaptado de (KHAN <i>et al.</i> , 2021).	28
Figura 6. Reação de transesterificação e as etapas de obtenção do biodiesel (R ₁ , R ₂ e R ₃ são os grupamentos alquila dos acilgliceróis, enquanto R ₄ representa o grupamento alquila do álcool). Fonte: Adaptado de (FARIAS, 2016; LOTERO <i>et al.</i> , 2005; MOZHIARASI; SIVAKUMAR, 2022).	30
Figura 7. Reações secundárias que podem ocorrer durante a transesterificação de óleos vegetais: (1) saponificação; (2) neutralização de ácidos graxos livres e (3) hidrólise. Fonte: Adaptado de (GARCIA, 2006).	32
Figura 8. Etapas individuais de uma reação catalítica heterogênea. Fonte: Adaptado de (FERREIRA <i>et al.</i> , 2022; HAGEN, 2006).	34
Figura 9. Mecanismos de interação em catalisadores de <i>Brønsted-Lowry</i> : (a) interação do álcool com a superfície de catalisador básico; (b) protonação do grupo carbonila. Fonte: Adaptado de (CORDEIRO <i>et al.</i> , 2011).	35
Figura 10. Mecanismo de transesterificação em meio heterogêneo básico, onde “B” representa o sítio básico de Lewis (“R ₁ ” e “R ₂ ” são grupos dos ácidos graxos). Fonte: Adaptado de (CORDEIRO <i>et al.</i> , 2011).	36
Figura 11. Esquema do mecanismo da reação simultânea de esterificação/ transesterificação em meio heterogêneo ácido, onde “L” representa o sítio ácido de <i>Lewis</i> . Fonte: (SANI; DAUD; AZIZ, 2014).	37
Figura 12. Fluxograma do procedimento de obtenção do α -MoO ₃ . Fonte: Autoria própria, 2022.	43
Figura 13. Fluxograma do procedimento dos testes catalíticos. Fonte: Autoria própria, 2022.	49
Figura 14. Difratoograma de raios-X da amostra α -MoO ₃ obtida a 500 °C. Fonte: Autoria própria, 2022.	54
Figura 15. Espectro IV da amostra α -MoO ₃ obtida a 500 °C. Fonte: Autoria própria, 2022.	56
Figura 16. (a) Espectro Raman do α -MoO ₃ obtido a 500 °C (b) Avaliação das bandas em 283 e 290 cm ⁻¹ do sistema ortorrômbico. Fonte: Autoria própria, 2022.	58

Figura 17. Espectro de absorção UV-vis do α -MoO ₃ obtido a 500 °C. Fonte: Autoria própria, 2022.	60
Figura 18. Microscopia eletrônica de varredura do catalisador α -MoO ₃ , obtidas em escalas de: (a) 20 μ m, (b) 5 μ m e (c) 0,5 μ m. Fonte: Autoria própria, 2022.	63
Figura 19. Potencial de carga zero do α -MoO ₃ obtido a 500 °C. Fonte: Autoria própria, 2022.	64
Figura 20. Relação entre o Índice de acidez e a redução da viscosidade dos produtos obtidos das reações de transesterificação metílica. Fonte: Autoria própria, 2022.	66
Figura 21. a) Espectros de RMN ¹ H do óleo de partida e dos produtos obtidos após as reações de transesterificação realizadas a 150 °C b) Amplificação dos espectros entre 3,5 e 4,4 ppm. Fonte: Autoria própria, 2022.	68
Figura 22. a) Espectros de RMN ¹ H do óleo de partida e dos produtos obtidos após as reações de transesterificação realizadas a 120 °C b) Amplificação dos espectros entre 3,5 e 4,4 ppm. Fonte: Autoria própria, 2022.	68
Figura 23. a) Espectros de RMN ¹ H do óleo de partida e dos produtos obtidos após as reações de transesterificação realizadas a 100 °C b) Amplificação dos espectros entre 3,5 e 4,4 ppm. Fonte: Autoria própria, 2022.	69
Figura 24. Espectros RMN ¹³ C (a) do óleo de soja e (b) a ampliação entre 50 e 70 ppm dos testes obtidos das reações de transesterificação. Fonte: Autoria própria, 2022.	70
Figura 25. Percentual de conversão em ésteres metílicos dos produtos obtidos por Cromatografia Gasosa. Fonte: Autoria própria, 2022.	71
Figura 26. Valores de índice de acidez e a conversão em ésteres metílicos dos produtos obtidos das reações de esterificação. Fonte: Autoria própria, 2022.	74
Figura 27. Amplificação dos espectros de RMN ¹ H (entre 3,8 – 2,2 ppm) do ácido oleico e dos produtos obtidos na reação de esterificação realizados a a) 150 °C b) 120 °C e c) 100 °C. Fonte: Autoria própria, 2022.	75
Figura 28. Espectro de RMN ¹³ C (a) do ácido oleico (b) e as ampliações dos espectros de RMN ¹³ C (entre 52 - 51 ppm) dos produtos obtidos na reação de esterificação realizados a 150 °C c) 120 °C e d) 100 °C. Fonte: Autoria própria, 2022.	76
Figura 29. Percentual de conversão em éster metílico das amostras E150_60, E150_120 e E150_240, dos testes catalíticos e seus respectivos teste em branco.	78
Figura 30. Ampliações dos espectros RMN de a) ¹ H (entre 4,4 – 3,5 ppm) e b) ¹³ C (entre 70 – 50 ppm) das amostras obtidas na reação de transesterificação e esterificação simultânea.	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Métodos de obtenção de pós de α - MoO_3	21
Tabela 2. Produção de biodiesel utilizando o MoO_3 como catalisador	41
Tabela 3. Reagentes utilizados no processo de síntese do catalisador.....	42
Tabela 4. Condições de tempo e temperatura variáveis nas reações de testes catalíticos	48
Tabela 5. Parâmetros estruturais do α - MoO_3 obtido a 500 °C.....	55
Tabela 6. Identificação dos picos Raman do α - MoO_3 obtido a 500 °C.....	59
Tabela 7. Dados de análise textural do α - MoO_3 obtido a 500 °C.....	62
Tabela 8	64
Tabela 9. Valores de viscosidade após as reações de transesterificação metílica...65	
Tabela 10. Valores de viscosidade após as reações de esterificação metílica.....73	
Tabela 11. Resultados de viscosidade cinemática, índice de acidez e percentual de conversão em ésteres metílicos por cromatografia gasosa do óleo acidificado das amostras TES150_60, TES150_120 e TES150_240.	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGLs	Ácidos graxos livres
AOCS	Do inglês <i>American Oil Chemists' Society</i>
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis
ASTM	Do inglês <i>Standard Test Method for Kinematic Viscosity</i>
BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
BJH	<i>Barret-Joyner-Halanda</i>
C_{EM}	Conversão em ésteres metílicos
CG	Cromatografia Gasosa
DAG, D	Diacilglicerídeos
D_{BET}	Tamanho de partícula
DRX	Difração de Raios-X
EM	Ésteres metílicos
eV	Elétron-volt
FWHM	Largura a meia altura
IA	Índice de acidez
ICDD	do inglês <i>International Centre Diffraction Data</i>
LMCT	do inglês <i>ligand metal charge transfer</i>
MAG, M	Monoacilglicerídeos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Norma Brasileira
pH	Potencial hidrogeniônico
RANP	Resolução ANP
RMN ¹³C	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13
RMN ¹H	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
S_{BET}	Área superficial específica
TAG, T	Triacilglicerídeo
TES	Reação de transesterificação e esterificação simultânea
T_c	Tamanho médio de cristalito
UV-Vis	Espectroscopia de Absorção na região do UV-Visível
V_p	Volume de poro
V_o	Vacâncias de oxigênio
δ	Deslocamento químico

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	16
2.1 GERAL	16
2.2 ESPECÍFICOS	16
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1 ESTRUTURA CRISTALINA DO MoO ₃	17
3.1.1 Fase ortorrômbica (α-MoO ₃)	18
3.2 MÉTODOS DE SÍNTESE	20
3.3 MÉTODO PECHINI MODIFICADO	22
3.4 BIODIESEL	24
3.5 CATÁLISE NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	27
3.5.1 Reação de Esterificação	28
3.5.2 Reação de Transesterificação	29
3.5.3 α-MoO ₃ como catalisador na síntese do biodiesel	38
4. METODOLOGIA	42
4.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	42
4.1.1 Síntese da fase ortorrômbica do trióxido de molibdênio	42
4.1.2 Tratamento Térmico	42
4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	43
4.2.1 Difração de Raios-X (DRX)	44
4.2.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)	45
4.2.3 Espectroscopia de Absorção no UV-Visível (UV-Vis)	45
4.2.4 Espectroscopia Raman	46
4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	46
4.2.6 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET)	46
4.2.7 Ponto de carga zero - pH _{Pcz}	47
4.3 TESTES CATALÍTICOS	47
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL	50
4.4.1 Viscosidade cinemática	50
4.4.2 Índice de acidez	50
4.4.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN ¹ H e ¹³ C)	51
4.4.4 Cromatografia gasosa	53
5. RESULTADOS	54
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO α-MoO ₃	54

5.1.1 Difração de Raios-X (DRX)	54
5.1.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)	55
5.1.3 Espectroscopia Raman	57
5.1.4 Espectroscopia de Absorção no UV-Visível (UV-Vis).....	59
5.1.5 Medida de área superficial	60
5.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	62
5.1.7 Ponto de carga zero - pH_{PCZ}	63
5.2 TESTES CATALITICOS	65
5.2.1 Reação de Transesterificação.....	65
5.2.2 Reação de Esterificação	73
5.2.3 Reação de Transesterificação e Esterificação Simultânea (TES)	78
6. CONCLUSÃO	83
7. REFERÊNCIAS.....	84

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos dois anos, as economias globais foram fortemente atingidas devido aos efeitos da pandemia da COVID-19 e o desequilíbrio entre oferta e demanda nos mercados de alimentos e energia, ocasionado pela recente invasão da Rússia à Ucrânia, o que causou um impacto imediato na matriz energética mundial, refletindo em preços cada vez mais altos do petróleo (ESFANDABADI; RANJBARI; SCAGNELLI, 2022). Não é de hoje que se sabe que a economia mundial é largamente dependente do transporte de bens e serviços, enquanto, por outro lado, o transporte depende principalmente da energia proveniente do petróleo, totalizando 62,3% do consumo mundial (RODRIGUES; FÉRES, 2022). Todavia, os combustíveis de origem fóssil representam uma fonte finita de energia e seu uso ao longo de muitos anos tem acarretado graves impactos ambientais como o aumento do aquecimento global, destruição da camada de ozônio e a emissão de gases de efeito estufa (GEE) como CO, CO₂ e SO₂ (DOMINGOS, 2010). Logo, pesquisas abrangendo o desenvolvimento de tecnologias limpas, que sejam competitivas economicamente e apresentem eficiência energética equiparável vêm ganhando proporções maiores nos últimos anos. (GONÇALVES et al., 2021; RIZWANUL FATTAH et al., 2020).

Nesse cenário, pelas suas propriedades físico-químicas e por ser produzido a partir de fontes renováveis, tais como, óleos vegetais e gorduras de origem animal, o biodiesel tem sido usado em adição ou substituição ao diesel de petróleo nos setores de transportes e geração de energia, contribuindo na diminuição da dependência da importação de diesel consumido no Brasil (ALHASSAN; RASHID; TAUFIQ-YAP, 2015). Esse biocombustível é livre de enxofre e aromáticos e por conter cerca de 11% de oxigênio em peso a mais que o diesel, proporciona uma queima mais completa do combustível, reduzindo conseqüentemente a emissão de poluentes como hidrocarbonetos (HC), monóxido de carbono (CO) e material particulado (GOMES et al., 2013). Seu valor agregado reflete em uma série de propriedades aprimoradas, incluindo maior lubricidade e biodegradabilidade, bem como facilidade de manuseio, transporte e armazenamento (SU; GUO, 2014).

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) definiu o biodiesel como um combustível constituído por alquil ésteres de ácidos carboxílicos

de cadeia longa (ANP, 2020), o qual pode ser obtido a partir da reação de transesterificação de triacilglicerídeos (TAGs) e/ou pela reação de esterificação de ácidos graxos livres (AGLs) na presença de um catalisador que pode ser homogêneo, heterogêneo ou enzimático (CORDEIRO et al., 2011).

Industrialmente, a grande parte da produção de biodiesel é por catálise homogênea, utilizando alcóxidos de metais alcalinos (PINTO et al., 2019). E apesar de apresentar maiores velocidades de reação, temperaturas mais amenas e alto rendimento, a catálise homogênea apresenta desvantagens no processo quando se trata da separação e reutilização do catalisador, resultando em um maior consumo de água e geração de efluentes, que encarecem o processo, uma vez que necessitam ser tratados (MEDEIROS, 2021). Além disso, se faz necessário a utilização de matérias-primas refinadas com baixos teores de ácidos graxos livres (AGLs) (<1% em peso) e água (<0,5% em peso), levando também ao aumento do custo de produção do biodiesel, uma vez que a utilização de óleos com altos teores de AGLs (como os óleos residuais), faz-se necessário a pré-esterificação e inúmeras etapas de separação, o que causa redução do rendimento e dificuldades de purificação da glicerina e dos monoésteres (NGAOSUWAN *et al.*, 2010; TAVARES, 2013).

Logo, a catalise heterogênea se torna atrativa, pela possibilidade de utilizar catalisadores sólidos que suprem esses problemas (LIMA et al., 2019; XIE; ZHAO, 2014). Esses catalisadores são de fácil separação e reutilização, tornando a purificação do produto mais simples, dispensando múltiplas etapas de lavagem, o que representa uma maior sustentabilidade ao processo (SANKARANARAYANAN et al., 2011). Além disso, muitos catalisadores heterogêneos apresentam versatilidade, sendo favorável o uso de matérias-primas com alto teor de AGLs, permitindo a realização de processos simultâneos de transesterificação e esterificação, sem qualquer formação de sabão. Entre estes catalisadores pode-se destacar: óxidos inorgânicos; resinas de troca iônica, zeólitas, sílicas mesoporosas e líquidos iônicos, entre outros (ALKAHLAWAY *et al.*, 2021; ESCORSIM, 2018; SARKAR; GHOSH; PRAMANIK, 2010).

Dentro dessas classes, por apresentarem propriedades superficiais interessantes, os óxidos de metais de transição, há anos, têm sido utilizados nos processos industriais, como no refino do petróleo, devido à presença de defeitos na superfície onde ocorre a adsorção química em determinados sítios, denominados

sítios ativos (ETHIRAJ; WAGH; MANYAR, 2022; VÉDRINE, 2017; WACHS; ROUTHAY, 2012). Esses óxidos possuem elevada atividade catalítica e seletividade (YIGEZU; MUTHUKUMAR, 2014). Em especial, o trióxido de molibdênio (α -MoO₃) é considerado um catalisador com grande potencial na síntese do biodiesel, por apresentar alta acidez superficial e vários estados de oxidação que possibilita a sua atuação como um ácido de Lewis ou precursor de sítios ácidos de Bronsted-Lowry (ANDRADE, 2017; SANKARANARAYANAN et al., 2013; YIGEZU; MUTHUKUMAR, 2014). Porém, seu uso neste tipo de aplicação tem sido observado em sua maioria na composição de suportes e heterojunções (BAIL et al., 2013; GONÇALVES et al., 2021; LIMA et al., 2019; MOHEBBI; ROSTAMIZADEH; KAHFOROUSHAN, 2020; PINTO et al., 2019; XIE; ZHAO, 2014), o que dificulta a avaliação de suas propriedades na conversão de ésteres.

Poucos trabalhos avaliaram esse catalisador na sua forma pura (MEDEIROS, 2021) utilizando matérias-primas com elevados teores de AGLs em processos simultâneos de transesterificação e esterificação (LIMA, A. L. et al., 2022). Desse modo, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar o α -MoO₃ pelo método Pechini modificado e investigar suas propriedades catalíticas frente às reações de transesterificação do óleo de soja e esterificação do ácido oleico para a produção de biodiesel, separadamente e simultaneamente (TES).

2. OBJETIVOS

2.1 GERAL

Avaliar o uso do trióxido de molibdênio ($\alpha\text{-MoO}_3$), obtido pelo Método Pechini Modificado como catalisador heterogêneo em reações de transesterificação do óleo de soja e esterificação do ácido oleico, utilizando álcool metílico para produção de biodiesel, e buscar compreender os fatores que influenciam no seu desempenho.

2.2 ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar o catalisador $\alpha\text{-MoO}_3$ pelo método Pechini modificado.
- Avaliar a atividade catalítica dos materiais para produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação do óleo de soja e esterificação do ácido oleico, utilizando sistema pressurizado em reator Parr.
- Realizar reações simultâneas de transesterificação e esterificação a partir da avaliação das reações isoladas.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 ESTRUTURA CRISTALINA DO MoO₃

O trióxido de molibdênio (MoO₃) é um óxido de metal de transição, de fórmula geral AX₃ bastante utilizado no campo da ciência dos materiais, devido a sua alta estabilidade térmica, química e seus diversos estados de oxidação. Esse óxido pode ser reduzido com bastante facilidade (SCANLON *et al.*, 2010) e vários autores afirmam que, de acordo com o grau de redução (Mo⁺⁶, Mo⁺⁵ e Mo⁺⁴) presente na superfície do sólido, este contribui de forma diferenciada nos processos catalíticos, influenciando na reatividade e seletividade do óxido (DE CASTRO *et al.*, 2017; SILVA, A. M., 2019).

Nos últimos anos, suas propriedades elétricas, ópticas e estruturais têm sido abordadas em diferentes aplicações, tais como sensores de gás (BAIL *et al.*, 2013; WANG, J. *et al.*, 2020), catalisadores (ALEMÁN-VÁZQUEZ *et al.*, 2014; DE ALMEIDA *et al.*, 2014; MA *et al.*, 2005), bateria de lítio (ZHOU *et al.*, 2010), material fotocromico (SONG *et al.*, 2017) e eletrocromico (BEYDAGHYAN; BOUDREAU; ASHRIT, 2011), na fotocatalise (HU *et al.*, 2015; KAWASE *et al.*, 2020; PEÑA-BAHAMONDE *et al.*, 2020), eletroquímica (WANG, Y. *et al.*, 2013) e em reações de transesterificação e esterificação (BAIL *et al.*, 2013; MOHEBBI; ROSTAMIZADEH; KAHFOROUSHAN, 2020; NAVAJAS *et al.*, 2020; SANKARANARAYANAN *et al.*, 2013).

As aplicações desse material são influenciadas diretamente pela estrutura cristalina, defeitos e morfologia do MoO₃ (VARLEC *et al.*, 2016). Esse óxido apresenta cinco classes de polimorfos: a fase ortorrômbica (α -MoO₃) termodinamicamente estável e quatro fases metaestáveis: a monoclinica (β -MoO₃); monoclinica de alta pressão (MoO₃-II); nova monoclinica de alta pressão (MoO₃-III) e a hexagonal (h-MoO₃) (POPOV *et al.*, 2021). É importante salientar que a obtenção dessas diferentes fases são altamente dependentes do procedimento sintético e da temperatura (BAI *et al.*, 2012; RAZA *et al.*, 2020). Todas as estruturas possuem o [MoO₆] octaedro como unidade básica, onde cada átomo de molibdênio é cercado por seis átomos de oxigênio e a estabilidade das fases depende do arranjo dos cristais na estrutura (SHARMA *et al.*, 2020).

Além disso, os polimorfos também são observados sob a forma de hidratos cristalinos, que seguem a fórmula geral MoO₃·yH₂O e exibem propriedades estruturais

distintas induzidas pela presença de octaedros $\text{MoO}_5(\text{H}_2\text{O})$ (DE CASTRO *et al.*, 2017). Esses hidratos cristalinos se apresentam em diferentes fases, o trióxido di-hidratado ($\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) por exemplo é monoclinico ($P2_1/n$); enquanto o monohidratado ($\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) pode ser triclinico ($P-1$) ou monoclinico ($P2_1/c$); e por fim o semi-hidratado ($\text{MoO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) que pode ser tanto monoclinico ($P2_1/m$) como ortorrômbico (C^*/C) (MEDEIROS, 2021).

Esses hidratos cristalinos ao serem calcinados em temperaturas de 350-400 °C se transformam na fase ortorrômbica, devido ao processo de desidratação, observado na **Figura 1**. Inicialmente ocorre a saída da água intercalada, que promove a condensação das folhas vizinhas formando folhas duplas, encontradas na fase ortorrômbica (DE MEDEIROS; FARIAS; DOS SANTOS, 2021; KUZMIN; PURANS, 2000).

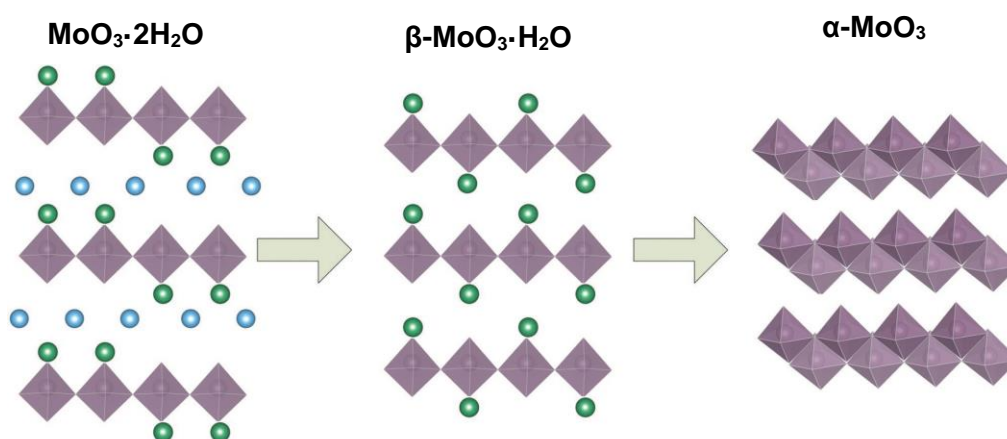


Figura 1. Processo de desidratação do trióxido de molibdênio. Os círculos verdes representam moléculas de água coordenadas e os círculos azuis representam moléculas de água cristalina. Fonte: (DE CASTRO *et al.*, 2017).

3.1.1 Fase ortorrômbica ($\alpha\text{-MoO}_3$)

A fase ortorrômbica ($\alpha\text{-MoO}_3$) teve sua estrutura cristalina determinada pela primeira vez por Brakken e Wooster, em 1931 (BRÄKKEN, 1931; WOOSTER, 1931). Do ponto de vista cristalográfico, a estrutura ortorrômbica apresenta elementos de simetria do grupo espacial $Fd3m$. O interesse nessa estrutura é principalmente devido a sua natureza monocristalina e sua estrutura em camadas (PEELAERS; CHABINYC; VAN DE WALLE, 2017).

Esse óxido é classificado como um semicondutor do tipo-n e exibe um *band gap* indireto em torno de 2,6 - 3,2 eV (GUAN *et al.*, 2020). Sua estrutura apresenta bicamadas de octaedros distorcidos $[\text{MoO}_6]$ que são conectados pelos vértices e arestas, e mantidos juntos por forças covalentes, formando fileiras em “zigue zague” (DUWAL *et al.*, 2018). Porém essas unidades octaédricas não estão conectadas umas às outras ao longo da direção cristalográfica *b*, o que ocorre é uma interação com uma bicamada adjacente, por uma interação fraca de *Van der Waals*, observado na **figura 2a** (CHITHAMBARARAJ; RAJESWARI YOGAMALAR; BOSE, 2016; DING *et al.*, 2012).

A distância de ligação Mo-O variam entre 1,6 e 2,3 Å (SCANLON *et al.*, 2010). Esses valores indicam que os octaedros $[\text{MoO}_6]$ estão distorcidos e três tipos diferentes de oxigênios vizinhos estão presentes na esfera de coordenação do Mo. Na **Figura 2b** é possível observar um oxigênio terminal O(1) duplamente ligado a apenas um átomo de molibdênio exibindo um comprimento de ligação de 1,67 Å. O oxigênio O(2) é situado assimetricamente entre dois centros de molibdênio com comprimentos de ligação de 1,73 e 2,25 Å e por fim, o oxigênio O(3) é ligado simetricamente a três átomos de molibdênio, com duas ligações horizontais com uma distância de 1,95 Å e uma ligação vertical com um comprimento maior de 2,33 Å (DING *et al.*, 2012; RAMANA; MAUGER; JULIEN, 2021).

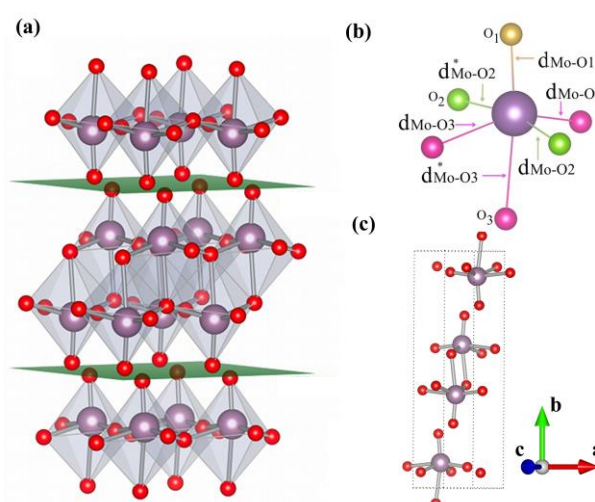


Figura 2. (a) Estrutura do α - MoO_3 , com foco na característica lamelar (b) Íons de oxigênio com simetria distinta no octaedro MoO_6 são rotulados O1, O2 e O3 (c) Célula unitária do α - MoO_3 . Fonte: (DING *et al.*, 2012).

Foi observada uma forte natureza covalente para as ligações mais curtas no octaedro [MoO₆], enquanto a ligação iônica predomina para as ligações mais longas. Esse comportamento se deve ao forte grau de hibridização entre os orbitais do Mo 4*d* e O 2*p* (DE CASTRO *et al.*, 2017; GU; LI, 2021; SANI; DAUD; AZIZ, 2014).

A estrutura eletrônica do trióxido de molibdênio ortorrômbico α-MoO₃ é altamente sensível a mudanças na estequiometria do oxigênio, logo o surgimento de vacâncias de oxigênio (V_o) causam a formação de cátions Mo⁵⁺ e resultam na banda Mo 4*d* parcialmente ocupada dentro do *band gap* (INZANI *et al.*, 2016), conferindo diferentes propriedades ao material. Na literatura, esse óxido não-estequiométrico é designado pela fórmula MoO_{3-x}, onde 0 < x ≤ 2 (LAMBERT; LENNON; BURR, 2018).

Apesar de ser frequentemente utilizado em um estado deficiente de oxigênio, por causar efeitos positivos em muitos tipos de reações fotocatalíticas (LI, Yehuan *et al.*, 2019) e melhorar a condutividade elétrica do α-MoO₃ (YANG *et al.*, 2019), ter esses defeitos em sua superfície pode gerar uma diminuição no processo de transferência eletrônica, influenciando diretamente na atividade catalítica em reações de transesterificação de óleos vegetais. Segundo Medeiros (2021), uma menor concentração de espécies Mo⁵⁺ na superfície do α-MoO₃, leva a uma maior atividade catalítica na obtenção do biodiesel (MEDEIROS, 2021).

Esses defeitos podem ser ocasionados pelo método de síntese empregado, conferindo a coloração azul ao pó (BRITO, 2019; INZANI *et al.*, 2016). Desse modo, a escolha do método de síntese é de grande importância para alcançar um melhor desempenho dos catalisadores.

3.2 MÉTODOS DE SÍNTESE

Algumas características dos óxidos de metais de transição podem ser controladas conforme a metodologia de síntese empregada, já que cada material apresenta propriedades diferentes de acordo com sua natureza química, energia de gap (*E_g*), área superficial, morfologia e cristalinidade. A literatura apresenta vários trabalhos acerca da síntese do α-MoO₃ por diferentes métodos, conforme descrito na **Tabela 1**.

Tabela 1. Métodos de obtenção de pós de α -MoO₃

Métodos	Precursor	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Referência
Solvotermal	Acetilacetonato de molibdênio	180	1440	(SUI, L. et al., 2015)
Hidrotermal	Molibdato de amônio	150	720	(PINTO, B. F. et al., 2019)
Hidrotermal	Heptamolibdato de amônio tetrahidratado	180	720	(DEWANGAN et al., 2022)
Hidrotermal assistido por micro-ondas	Solução de ácido peroxidomolibdico	140, 180 e 220	20	(FATTAKHOVA; VOVKOTRUB; ZAKHAROVA, 2021)
Sais fundidos	Heptamolibdato de amônio tetrahidratado	300, 550 e 750	120	(ALIZADEH, S.; HASSANZADEH-TABRIZI, S. A., 2015)
Combustão	Heptamolibdato de amônio tetrahidratado	629	53	(LIMA, A. L. et al., 2022)
Método Pechini Modificado	Heptamolibdato de amônio tetrahidratado	550	120	(SALES et al., 2020)
Método Pechini Modificado	Heptamolibdato de amônio tetrahidratado	500	240	(DE MEDEIROS; FARIAS; DOS SANTOS, 2021)
Sol-gel	Molibdato de amônio	600	300	(ALOTAIBI et al., 2021)
Rota ultrassônica	Heptamolibdato de amônio tetrahidratado	75	60	(BAI, S. et al., 2012)

Em geral, o método mais reportado na literatura para a síntese do α -MoO₃ é o hidrotermal convencional. Trata-se de um método viável na preparação de vários óxidos, com alta pureza, baixo custo, baixas temperaturas de síntese e rápido aquecimento (SILVA, C. A. A.; SILVA; MATOS, 2018). Porém, esse método, assim como o solvotermal, possui cinética de reação lenta, exigindo longos tempos de reação e etapas de secagem do precipitado obtido. (DEWANGAN et al., 2022; PINTO,

B. F. *et al.*, 2019). Em estudo recente, Al-Alotaibi et al. (2021) sintetizaram o α -MoO₃ pelo método sol-gel e hidrotermal, utilizando ácido nítrico e um tempo de até 12 h de reação com temperatura de 210 °C, o que levou à obtenção do α -MoO₃ orientado (ALOTAIBI *et al.*, 2021).

Além disso, muitos pesquisadores descrevem a relação da influência estrutural e morfológica do α -MoO₃ frente às variações de pH, uso de aditivos como o NaNO₃ (LI, Z. *et al.*, 2017), álcool n-butílico (SUI *et al.*, 2015) e/ou direcionadores como o CTAB (LI, Yanqiong *et al.*, 2015). Tem sido bastante promovido também, o uso da pressão nas rotas de síntese (FATTAKHOVA; VOVKOTRUB; ZAKHAROVA, 2021), bem como o emprego de atmosferas oxidantes e redutoras (MEDEIROS, 2021; SANTOS *et al.*, 2010), a fim de obter melhorias nas propriedades elétricas e ópticas destes materiais (DE MEDEIROS; FARIAS; DOS SANTOS, 2021).

É importante ressaltar que nosso grupo de pesquisa obteve com sucesso pós das fases hexagonal (h-MoO₃) e ortorrômbica (α -MoO₃) pelo método Pechini modificado em uma temperatura inferior a 600°C, sendo que foi reportada pela primeira vez a obtenção do h-MoO₃ pelo método Pechini modificado a 300 °C usando uma solução acidificada de ácido nítrico (HNO₃) como aditivo para formação e estabilização da fase (DE MEDEIROS; FARIAS; DOS SANTOS, 2021). Esse método além de levar a óxidos com elevada homogeneidade química e controle da estequiometria, apresenta baixo custo, uma vez que os reagentes usados em grandes quantidades são relativamente baratos, e o método apresenta uma boa reprodutibilidade, quando comparado a outros métodos de síntese química (COSTA, 2019). Por esse motivo, uma das propostas deste trabalho é obter o α -MoO₃ pelo método Pechini modificado, que já vem sendo utilizado com sucesso na literatura e por nosso grupo de pesquisa (EL-MAGHRABI; ALI; YOUNIS, 2017; MEDEIROS, 2021; PEREIRA, L. G. *et al.*, 2008; SALES *et al.*, 2020).

3.3 MÉTODO PECHINI MODIFICADO

O método Pechini ou método dos precursores poliméricos, foi desenvolvido por Magio Paul Pechini em 1967, para a obtenção de niobatos e titanatos para a indústria de capacitores (PECHINI, 1967). Desde a publicação da patente original, o método foi intensamente estudado, e por muitas vezes modificado para atender às necessidades

sintéticas particulares ou para superar os obstáculos que podem surgir durante a síntese. Nos últimos anos tornou-se mais comum referir-se ao método como “método Pechini modificado” (SAKKA; KOZUKA, 2005). Essas modificações incluem a obtenção de diversos outros óxidos, utilizando outros precursores, como nitratos e acetatos. Além disso, outras etapas de síntese vêm sendo utilizadas, como ajuste de pH, moagem do precursor polimérico e calcinação em atmosfera oxidante para eliminação do excesso de carbono e diminuição na formação de aglomerados (COSTA, 2019; LUCENA *et al.*, 2013; MEDEIROS, 2021; NERIS, 2019).

O método consiste na formação de um complexo estável entre um ácido hidroxicarboxílico (como por exemplo, o ácido cítrico - AC) e cátions em uma solução aquosa obtidos a partir dos reagentes precursores. Estes por sua vez, são aquecidos (70-100 °C) na presença de um álcool polihidroxílico (como o etilenoglicol - EG) promovendo a reação de poliesterificação, resultando na formação de um uma rede rígida de polímero orgânico, como pode ser observado na **Figura 3** (COSTA, 2019). Posteriormente, esse poliéster é submetido à calcinação a aproximadamente 300°C provocando a ruptura do polímero (combustão de parte da matéria orgânica), formando uma resina expandida, semicarbonizada e frágil. Por fim, um tratamento térmico adequado é realizado para a eliminação do material orgânico remanescente e a cristalização da fase desejada (JANA *et al.*, 2010).

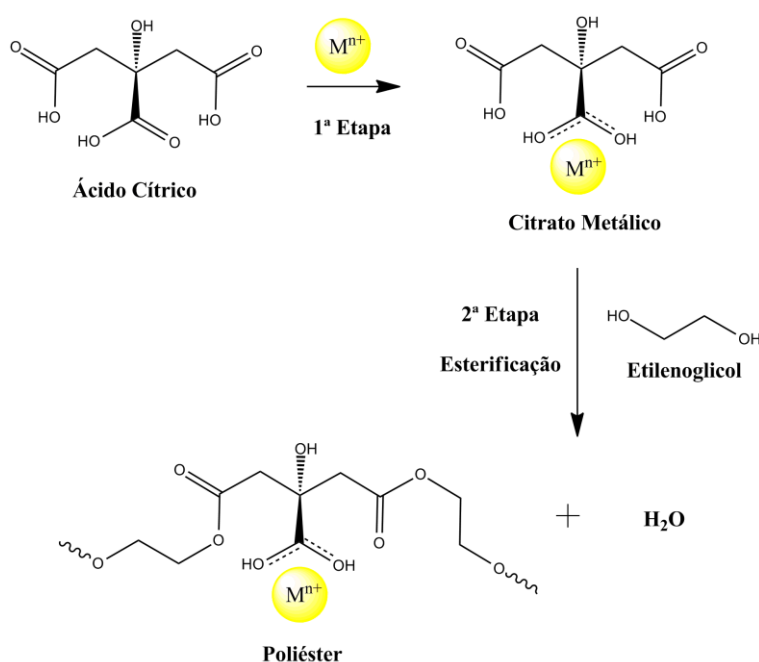


Figura 3. Esquema da síntese do método de Pechini. Fonte: Adaptado de (JANA *et al.*, 2010).

Normalmente, o ácido cítrico e o etilenoglicol são os mais utilizados no método Pechini devido a sua miscibilidade e interação química à temperatura ambiente, sem qualquer tratamento da solução, fornecendo uma ampla gama de razões AC:EG e permitindo ajustar as condições de síntese para cada sistema específico (SAKKA; KOZUKA, 2005). Porém, vários autores vêm utilizando o ácido etilendiamino tetraacético (EDTA) para substituir o ácido cítrico devido ao seu maior poder quelante (HONORIO, 2018; SAKKA; KOZUKA, 2005). Além disso, (PRYSTON, 2020) demonstrou que o etilenoglicol pode ser substituído pelo glicerol, que é co-produto da reação de transesterificação de óleos vegetais, sem afetar a eficiência da síntese.

Como já mencionado, esse método apresenta vantagens como: homogeneidade química dos multicomponentes em escala atômica, temperaturas de calcinação relativamente baixas, controle direto e preciso da estequiometria, simplicidade de processamento, maior reprodutibilidade e flexibilidade. Já as desvantagens observadas são: a grande quantidade de matéria orgânica, formação de agregados durante a calcinação, possibilidade de formação de fases intermediárias e secundárias (COSTA, 2019).

3.4 BIODIESEL

A possibilidade da utilização de matérias graxas e gorduras de origem vegetal ou animal como combustível é reconhecida desde a criação do motor de combustão baseado na ignição por compressão, por Rudolph Diesel (PINTO, A. C. *et al.*, 2005). Apesar de ser uma alternativa renovável e sustentável em comparação ao diesel do petróleo, diversas desvantagens do uso direto desses materiais foram observadas, como por exemplo, a alta viscosidade cinemática (faixa de 27-35 mm² s⁻¹) que interfere no processo de injeção e leva a uma atomização deficiente, além da diminuição da eficiência de lubrificação, obstrução dos filtros de óleo e formação de depósitos de carbono nos sistemas de injeção (HOSSAIN; DAVIES, 2010; LEUNG; KOO; GUO, 2006; RAMOS *et al.*, 2011). Portanto, algumas metodologias foram desenvolvidas para transformar essas matérias graxas em uma forma mais adequada de combustível, como por exemplo, a pirólise, microemulsão e a transesterificação (LEUNG; KOO; GUO, 2006; RAVI; GURUNATHAN; RAJENDIRAN, 2020). Atualmente o processo mais utilizado pelas indústrias é a transesterificação de óleos vegetais,

pois produz um biodiesel de alta qualidade, com melhores propriedades de ignição e menor viscosidade (BRAHMA *et al.*, 2022; ISSARIYAKUL; DALAI, 2014).

Desde sua descoberta, o biodiesel tem sido o foco de pesquisas e investimentos pelas universidades, governos e indústrias, a fim de aprimorar sua produção (CORONADO *et al.*, 2009; GAN *et al.*, 2010). No Brasil três eventos foram decisivos para a implantação do biodiesel na matriz energética brasileira: (1) a crise do petróleo na década de 1970, (2) a “revolução verde” que estimulou o agronegócio brasileiro, produzindo excedente de óleo vegetal, e (3) a Conferência ECO-92 do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (REZENDE *et al.*, 2021). Porém, só em 2008 foi publicado o artigo 2º na Lei nº 11.097 conferindo a obrigatoriedade de 2% em volume de biodiesel no diesel fóssel em todo o território brasileiro. De lá até os dias atuais, a quantidade de biodiesel adicionada ao diesel foi aumentando gradativamente, e a ANP teve como atribuição definir os limites aceitáveis de variações percentuais de biodiesel na mistura binária, que é designada pela abreviação BX, onde X é a porcentagem de biodiesel na mistura (ANP, 2022) (REZENDE *et al.*, 2021).

Em 2020, a porcentagem de biodiesel que era de 12% passou para 13% (B13) em volume, porém como consequência do ano atípico em decorrência da pandemia do Sars-Cov-2, esse percentual foi reduzido para 10% temporariamente em 2021, persistindo até o restante do ano de 2022, segundo a Resolução CNPE N° 25 de 2021 (CNPE, 2022). A meta é chegar na marca de 15% em volume no ano de 2023.

Mesmo com a diminuição de percentual, a quantidade de biodiesel em m³ produzido no Brasil manteve-se crescente, e pode-se observar na **Figura 4a**, que houve um crescimento de 6,44 milhões de m³ em 2020 para 6,76 milhões de m³ em 2021 (ANP, 2022). Comparativamente, o Brasil continua entre os três maiores produtores e consumidores de biodiesel no ranking internacional, atrás apenas da Indonésia e Estados Unidos. O setor nacional de biodiesel registrou um total de 53 usinas produtoras em dezembro de 2021, concentradas nas regiões Centro-Oeste e Sul do país (EPE, 2021).

A produção de biodiesel pode ser realizada a partir de diferentes tipos de matérias-primas, como os óleos vegetais, gorduras animais, óleos de cozinha residuais e algas (RAMOS *et al.*, 2011). Logo, dependendo da matéria-prima

escolhida, esta influência na pureza do biodiesel, custo, composição e rendimento (PINTO, A. C. *et al.*, 2005; SU; GUO, 2014). Assim, a utilização de matérias-primas comestíveis (como o óleo de soja, canola e girassol) tem como vantagem a facilidade a existência de um processo produtivo já estabelecido. Entretanto, apresenta desvantagens em relação ao custo, uma vez que compete com o alimento, além da necessidade de adaptação da oleaginosa às condições climáticas, localização geográfica, condições locais do solo e das práticas agrícolas do país (SINGH *et al.*, 2020). A fim de suprir essas desvantagens, as matérias-primas não comestíveis (como o óleo de joboba, óleo de pinhão manso, óleo de cozinha residual, entre outros) surgem, e seu principal benefício é a não concorrência com a indústria alimentícia. As desvantagens se referem ao menor rendimento do biodiesel produzido, além das dificuldades em relação às impurezas presentes, elevados índices de AGLs e a necessidade de uma maior quantidade de álcool no processo (KNOTHE *et al.*, 2010; SINGH *et al.*, 2020).

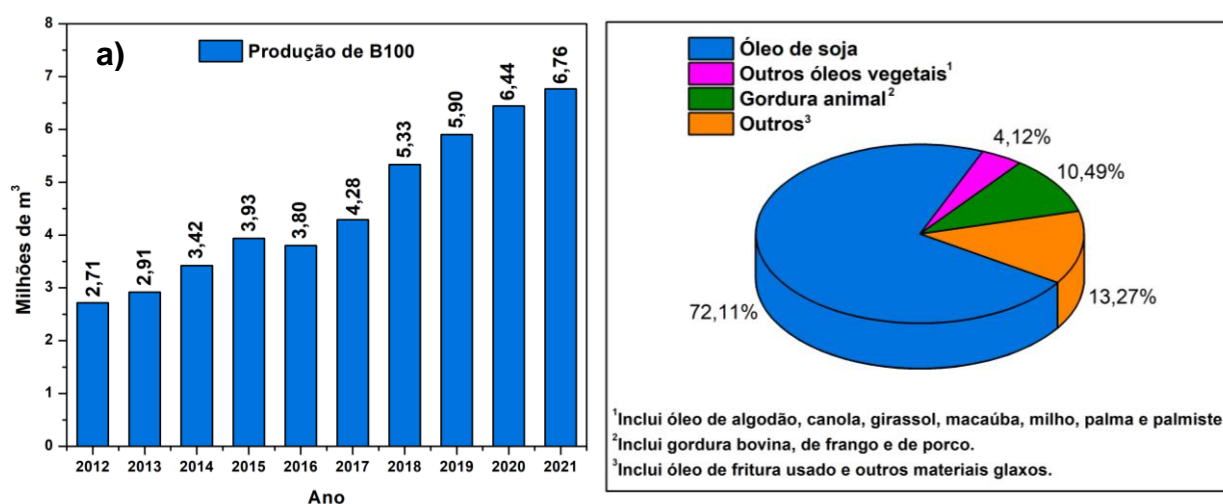


Figura 4. a) Evolução da Produção de biodiesel (B100) 2012-2021 (m³) e b) Percentual de matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (B100) em 2021. Fonte: Adaptado de (ANP, 2022).

Apesar de o Brasil possuir uma grande diversidade de matérias-primas que podem ser utilizadas para produção de biodiesel, atualmente, o óleo de soja ganha destaque, como é possível observar na **Figura 4b**, totalizando no ano de 2021 o percentual de 72,11% de toda sua produção, segundo dados publicados pela ANP (ANP, 2022). Essa alta utilização de uma única cultura para a produção de biodiesel decorre de seu alto nível tecnológico e do fato de ser produzido em grande parte do território brasileiro, como Centro-Oeste e Sul, estendendo-se também para o Nordeste (CÉSAR *et al.*, 2019).

3.5 CATÁLISE NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

O biodiesel pode ser produzido quimicamente pela reação de transesterificação de óleos vegetais ou pela reação de esterificação de ácidos graxos livres, utilizando álcoois de cadeia curta, como o metanol ou etanol (CORDEIRO *et al.*, 2011). Essas duas reações podem ser realizadas com ou sem a presença de catalisadores (BANKOVIĆ-ILIĆ *et al.*, 2014). Entretanto, a ausência de catalisadores exige alta temperatura, pressões e tempo de reação significativo, além de etapas de pré e pós-tratamento, o que aumenta o custo total de produção (MAHESHWARI *et al.*, 2022). Por esse motivo houve um direcionamento no foco das pesquisas de produção do biodiesel, para avaliar o desempenho de diferentes catalisadores e seu impacto no processo, já que a utilização dos mesmos pode acelerar significativamente a taxa de reação, alcançando altas conversões de ésteres (GUPTA; RATHOD, 2021).

De acordo com o tipo de catalisador empregado, as reações podem ser classificadas em homogênea ou heterogênea. Como por exemplo, as reações de transesterificação de óleos vegetais são as mais utilizadas na produção de biodiesel no Brasil, como já mencionado anteriormente, e são realizadas convencionalmente usando catalisadores homogêneos básicos, enquanto que para as reações de esterificação é preferível o emprego de catalisadores homogêneos ácidos, quando são utilizadas matérias-primas de alta acidez (MENEGHETTI; MENEGHETTI; BRITO, 2013). Além disso, a combinação das reações de esterificação e transesterificação também pode ser utilizada, sendo esse processo chamado de transesterificação e esterificação simultânea (TES). Sua ocorrência está diretamente relacionada com a matéria-prima utilizada e a presença de catalisadores heterogêneos bifuncionais (PONTES; LEAL; COSTA, 2020). Esses catalisadores são atrativos pois sua superfície contem sítios ativos onde ocorre a reação, através da adsorção/dessorção dos reagentes, e podem conferir características ácidas e básicas, que permitem que os catalisadores conduzam a reação de transesterificação e esterificação simultaneamente (RATTANAPHRA *et al.*, 2012).

Diversos são os parâmetros que influenciam no rendimento dessas reações, entre elas temos: a razão molar (óleo: álcool), a presença de ácidos graxos livres, o tipo do álcool, tipo e quantidade do catalisador, intensidade de mistura, presença de água no meio reacional, temperatura e tempo de reação (MEDEIROS, 2021;

RIZWANUL FATTAH *et al.*, 2020; SINGH *et al.*, 2020). A seguir serão descritas as reações citadas e suas vantagens e desvantagens no processo de obtenção de biodiesel.

3.5.1 Reação de Esterificação

A esterificação é uma reação química reversível na qual um ácido carboxílico, encontrado livre ou combinado nos óleos vegetais, reage com um álcool preferencialmente de cadeia curta produzindo éster e água, conforme observado na **Figura 5** (KHAN *et al.*, 2021). Essa reação pode ocorrer sem a adição de um catalisador, porém, devido à fraca acidez do ácido carboxílico, a reação é extremamente lenta (LIU, Y.; LOTERO; GOODWIN, 2006). Logo, catalisadores ácidos homogêneos como ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido clorídrico (HCl) e ácido fosfórico (H₃PO₄) são utilizados devido a sua capacidade de catalisar efetivamente a reação, além de serem menos sensíveis aos AGLs (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014).

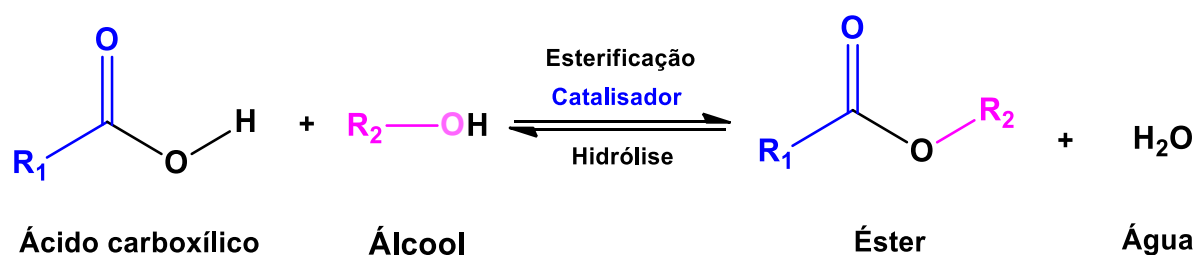


Figura 5. Reação de esterificação, na qual R₁ representa o grupamento alquila do ácido graxo livre e R₂ representa o grupamento alquila do álcool. Fonte: Adaptado de (KHAN *et al.*, 2021).

As vantagens da reação de esterificação são: (1) a possibilidade do uso de matérias-primas de alta acidez e baixo valor comercial, como óleos virgens não-refinados, óleos e gorduras residuais e sebo animal; (2) a não formação de sabão no processo (3) e a taxa de reação mais rápida se comparado com a transesterificação de triacilglicerídeos, devido à maior solubilidade dos ácidos graxos em álcool e por ocorrer em uma única etapa de reação (ARANDA *et al.*, 2008). Entretanto, esta reação possui elevada razão molar (álcool:óleo) e necessita de temperaturas mais altas, por isso, não possui tanta atenção da indústria quanto a transesterificação de triacilglicerídeos (GAN *et al.*, 2010; TRIANTAFYLLIDIS; LAPPAS; STÖCKER, 2013).

Ademais, esses catalisadores homogêneos, encontram-se na mesma fase dos reagentes, o que dificulta a etapa de purificação do produto e eleva os custos de produção. O H_2SO_4 , por exemplo, é o catalisador mais utilizado na reação de esterificação, porém, a corrosão substancial do reator e a grande geração de resíduos, incluindo sais formados pela neutralização do ácido mineral, são aspectos negativos de seu uso (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014; KHAN *et al.*, 2021; KNOTHE *et al.*, 2006). Por consequência, muitas pesquisas têm obtido bons resultados em conversão de ésteres utilizando catalisadores heterogêneos (GUPTA; RATHOD, 2021; MBARAKA; SHANKS, 2006; NAVAJAS *et al.*, 2020; TRIANTAFYLLIDIS; LAPPAS; STÖCKER, 2013), que são menos corrosivos e podem ser reciclados, levando à produção de biodiesel a custos mais competitivos (PEREIRA, C. O. *et al.*, 2014).

Outro ponto importante a ser discutido é que a água formada no processo prejudica a velocidade da reação de esterificação, devido a desativação do catalisador ácido, pois o íon H^+ na presença de água sofre solvatação, levando a uma diminuição na concentração do ácido carboxílico protonado, inibindo assim a formação de ésteres. Por isso, para deslocar o equilíbrio em favor dos produtos, pode-se utilizar dois métodos: a remoção da água e a utilização de excesso de um dos reagentes (LIU, Y.; LOTERO; GOODWIN, 2006).

3.5.2 Reação de Transesterificação

A transesterificação também é uma reação química reversível e ocorre quando um triacilglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalisador, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol (FARIAS, 2016; KNOTHE *et al.*, 2010; MEDEIROS, 2021). O mecanismo da reação ocorre em três etapas consecutivas, nas quais são formados os ésteres desejados (biodiesel), diacilglicerídeos (DAG) e monoacilglicerídeos (MAG) como intermediários (**Figura 6**) (NAKAGAKI *et al.*, 2008).

Apesar da estequiometria geral da equação requerer três mols do álcool para cada mol de triacilglicerídeo, a reversibilidade das reações envolvidas faz com que seja necessário o emprego de excesso do agente transesterificante (álcool), contribuindo assim, para aumentar o rendimento dos ésteres alquílicos (RAVI; GURUNATHAN; RAJENDIRAN, 2020; SUAREZ *et al.*, 2007). Entre os álcoois, os mais utilizados são o metanol e o etanol. Normalmente o metanol é preferido em razão

de suas propriedades, pois apresenta maior polaridade e permite a separação espontânea do glicerol. Em contrapartida, o metanol apresenta elevada toxicidade (GARCIA, 2006).

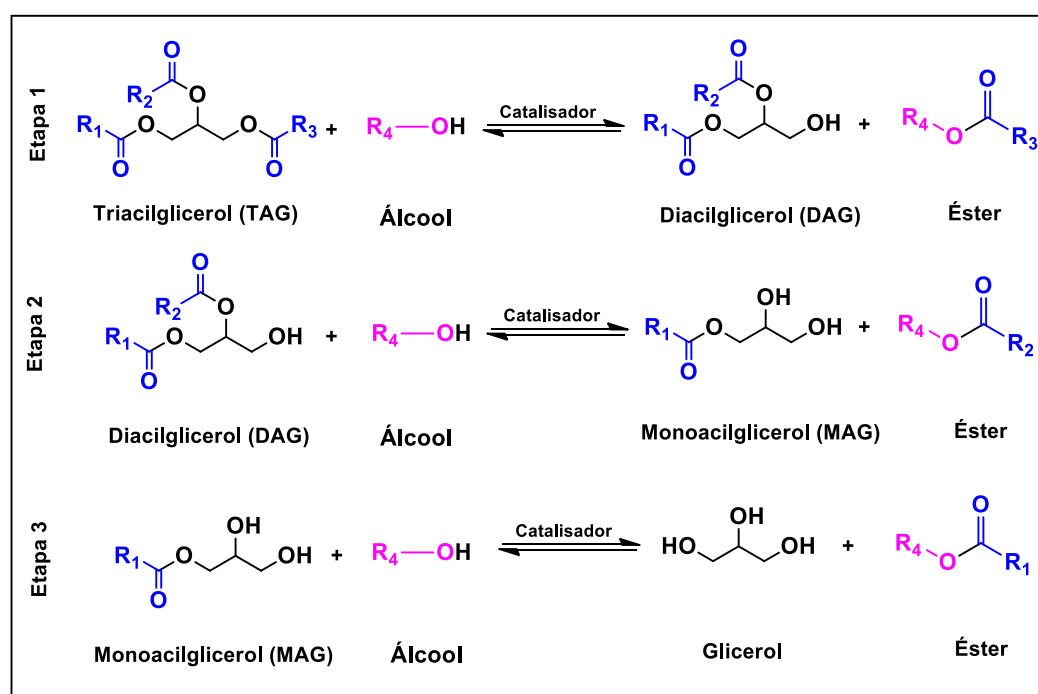
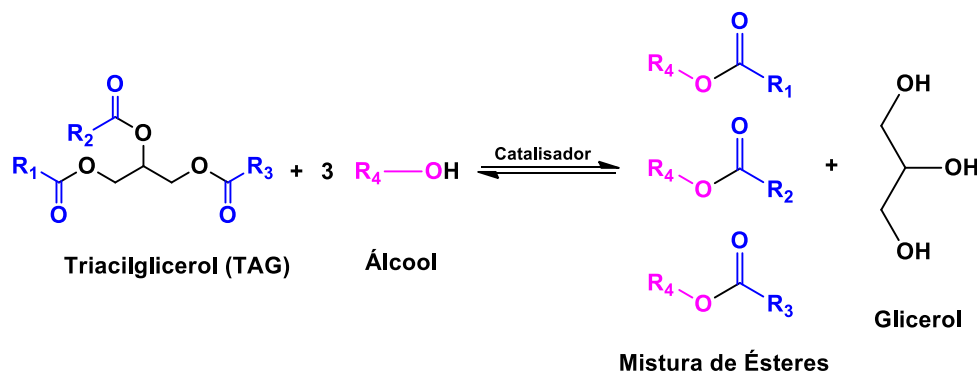


Figura 6. Reação de transesterificação e as etapas de obtenção do biodiesel (R₁, R₂ e R₃ são os grupamentos alquila dos acilgliceróis, enquanto R₄ representa o grupamento alquila do álcool). Fonte: Adaptado de (FARIAS, 2016; LOTERO *et al.*, 2005; MOZHIARASI; SIVAKUMAR, 2022).

- **Catálise homogênea**

O emprego da catálise homogênea na produção de biodiesel apresenta bons rendimentos de produção em condições brandas de reação, como baixas temperaturas e tempos de reação curtos (BRAHMA *et al.*, 2022). Os processos industriais geralmente empregam catalisadores básicos, como alcóxidos de metais alcalinos (CH₃ONa, CH₃OK), hidróxidos (NaOH, KOH), bem como carbonatos

(Na_2CO_3 e K_2CO_3). Destes, o CH_3ONa é o composto mais ativo e amplamente utilizado em escala industrial, pois além de tempos de reação reduzidos, podem ser utilizados em baixas concentrações (<0,5%), fornecendo altos rendimentos reacionais (DABDOUB; BRONZEL, 2009). Porém do ponto de vista industrial, embora sejam menos ativos, os hidróxidos de metais alcalinos (KOH e NaOH) são mais baratos que os alcóxidos, tornando-se uma boa alternativa porque podem levar aos mesmos altos rendimentos de ésteres alquílicos de ácidos graxos, desde que a molaridade do catalisador seja aumentada para 1 ou 2% em mol (MATHEW *et al.*, 2021; SCHUCHARDT; SERCHELI; MATHEUS, 1998).

Contudo, existem desvantagens inerentes ao uso desta rota como, por exemplo, o grande gasto energético, dificuldades em separar o glicerol e dificuldades em remover o catalisador após o processo catalítico. Ou seja, na catálise homogênea só se chega a um biodiesel e glicerol puro, que podem ser usados dentro de padrões estabelecidos, depois de muitos estágios operacionais (MENDONÇA, 2013). Além disso, quando existe presença de água e AGLs na matéria prima utilizada, estes podem levar à produção de sabões, tanto pela neutralização de ácidos graxos livres quanto pela saponificação dos triacilglicerídeos (**Figura 7, equações 1 e 2**). A formação de sabões leva à formação de emulsões estáveis, as quais dificultam as etapas de separação, lavagem e purificação do biodiesel, aumentando ainda mais os custos do processo (CHOZHAVENDHAN *et al.*, 2020).

Sendo assim, a transesterificação alcalina em meio homogêneo requer o uso de reagentes anidros e fontes lipídicas de baixo índice de acidez, geralmente menor que $1,0 \text{ mg de KOH g}^{-1}$ de óleo (NAKAGAKI *et al.*, 2008), para que haja viabilidade técnica para produção de biodiesel através desta rota reacional. Outro parâmetro relevante na transesterificação por via catálise homogênea é a temperatura. Em tese, seu aumento deveria favorecer a cinética de reação, entretanto, de acordo com alguns autores, o processo leva a maiores rendimentos em temperaturas brandas, como 30 ou 40 °C. Uma possível explicação para isto é que o aumento da temperatura não só favorece a cinética da reação desejada como também a de reações concorrentes, como a hidrólise (RAMOS *et al.*, 2011).

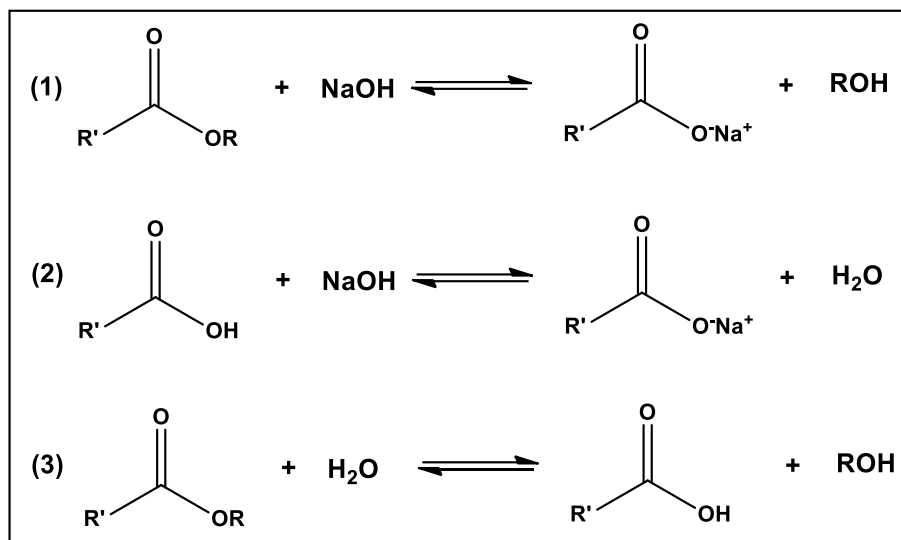


Figura 7. Reações secundárias que podem ocorrer durante a transesterificação de óleos vegetais: (1) saponificação; (2) neutralização de ácidos graxos livres e (3) hidrólise. Fonte: Adaptado de (GARCIA, 2006).

Em virtude das limitações encontradas nos catalisadores básicos, principalmente pela baixa tolerância aos AGLs, a transesterificação por catálise homogênea ácida pode ser uma alternativa. Essa reação utiliza catalisadores ácidos de *Brønsted*, assim como na esterificação (como o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e clorídrico (HCl) anidros). Porém, catalisadores ácidos homogêneos apresentam várias desvantagens, principalmente devido às fortes propriedades ácidas que causam corrosão na parede do reator, tubulações e válvulas; necessidade de temperaturas mais elevadas e alta proporção molar (álcool: óleo). Além disso, se houver água no meio reacional uma possível reação secundária pode ocorrer que é a hidrólise dos triacilglicerídeos, ou do éster formado que, conseqüentemente, leva à formação de ácidos carboxílicos (**Figura 7, reação 3**) (RAVI; GURUNATHAN; RAJENDIRAN, 2020).

Essas reações secundárias (**Figura 7**) são indesejáveis, pois consomem parte do catalisador, diminuindo o rendimento da transesterificação e dificultando o processo de separação do glicerol e a purificação do biodiesel (GARCIA, 2006). Além disso, a impossibilidade de se recuperar o catalisador após a reação, incentivaram a busca por outros processos, como por exemplo o processo catalítico heterogêneo.

- **Catálise heterogênea**

É possível também produzir biodiesel a partir da catálise heterogênea ácida ou básica. Esses catalisadores conseguem reagir em uma fase diferente dos reagentes (MATHEW *et al.*, 2021; SUAREZ *et al.*, 2007), facilitando sua separação do meio reacional, o que possibilita sua regeneração e reutilização. As vantagens desse tipo de catálise refletem na menor contaminação dos produtos e a diminuição de problemas relacionados à corrosão dos equipamentos (CHOZHAVENDHAN *et al.*, 2020). Além disso, sua utilização pode viabilizar um processo contínuo de produção, minimizando os custos de separação e purificação, já que o biodiesel produzido com catalisadores heterogêneos não necessita de uma etapa de neutralização como ocorre na catálise homogênea, diminuindo assim o número de operações unitárias (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014). Entretanto, o desempenho dos catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel é ainda desfavorável quando comparado aos catalisadores homogêneos, pois as taxas de reação são mais lentas, sendo necessárias temperaturas de reações mais altas, além de uma razão estequiométrica molar maior e uma agitação bastante enérgica da mistura, já que os componentes do sistema reacional formam um sistema trifásico (óleo/álcool/catalisador) (CHOZHAVENDHAN *et al.*, 2020; MENDONÇA, 2013).

Várias classes de compostos químicos têm sido propostos como catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel, seja por processos de esterificação, transesterificação ou, ainda, ambos simultaneamente (CORDEIRO *et al.*, 2011). Entre estes estão as zeólitas, óxidos e sais inorgânicos, líquidos iônicos, compostos de coordenação, resinas de troca iônica, materiais lamelares, dentre outros (FARIAS *et al.*, 2015; SALVADOR *et al.*, 2016; TRIANTAFYLLIDIS; LAPPAS; STÖCKER, 2013). De maneira geral, esses catalisadores heterogêneos são materiais sólidos, cuja reação ocorre em sua superfície. Entretanto, a superfície não é uniforme e a reação se dá em sítios ou centros ativos. Portanto, a catálise heterogênea está intimamente condicionada aos fenômenos de transporte e de superfície, em especial, a difusão, a adsorção e a dessorção das moléculas nesses sítios ativos (FERREIRA *et al.*, 2022). A reação catalítica heterogênea se dá através de sete etapas fundamentais (**Figura 8**):

- 1) Difusão externa das moléculas dos reagentes do meio do fluido até a superfície externa do catalisador;

- 2) Difusão interna das moléculas dos reagentes da superfície externa da partícula para a superfície interna dos poros;
- 3) Adsorção das moléculas dos reagentes nos sítios ativos localizados na superfície interna do catalisador;
- 4) Reação química que ocorre nos sítios ativos da superfície do catalisador, convertendo as moléculas adsorvidas dos reagentes em intermediários e produtos adsorvidos;
- 5) Dessorção dos produtos dos sítios ativos da superfície do catalisador;
- 6) Difusão interna das moléculas dos produtos através dos poros do catalisador até a superfície externa do catalisador;
- 7) Difusão externa das moléculas do produto da superfície do catalisador para o seio do fluido.

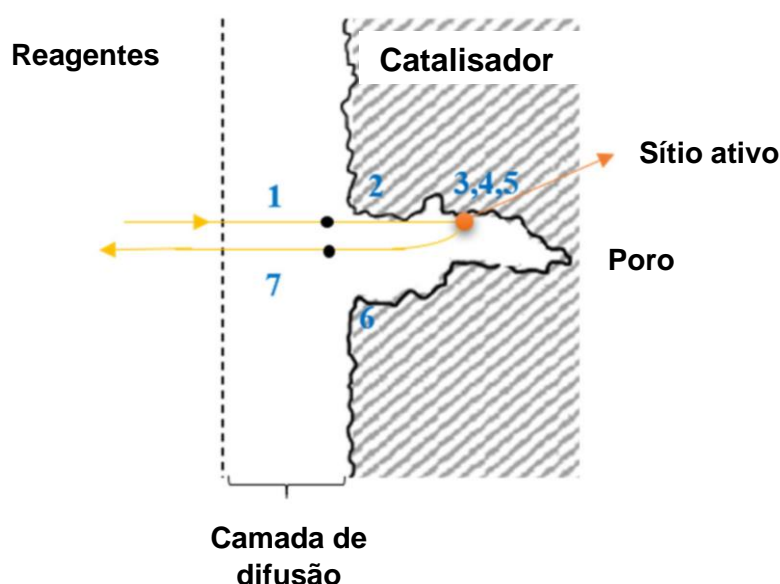


Figura 8. Etapas individuais de uma reação catalítica heterogênea. Fonte: Adaptado de (FERREIRA *et al.*, 2022; HAGEN, 2006).

As etapas de transferência de massa interna e externa são processos de natureza física, enquanto as etapas de adsorção/dessorção e reação na superfície dependem da interação química entre reagentes e sítios ativos na superfície (FERREIRA *et al.*, 2022). Logo, o desempenho desses materiais é diretamente ligado à natureza dos sítios básicos e/ou ácidos encontrados em sua superfície, como também está relacionado com sua área superficial (CHENG; AQSHA; AYOUB, 2020). Os principais fatores que influenciam o catalisador heterogêneo são o tratamento térmico, temperatura de calcinação, hidrofobicidade/hidrofilicidade, área superficial,

porosidade e processo de lixiviação. A necessidade de monitorar esses parâmetros tem impacto direto no rendimento do biodiesel (RAVI; GURUNATHAN; RAJENDIRAN, 2020).

A determinação do caráter ácido ou básico dos sítios ativos de catalisadores sólidos é de grande interesse para o controle e predição do comportamento catalítico, já que influencia a conversão e a seletividade de uma reação química, não somente pela natureza dos sítios ativos, mas também pela sua densidade (quantidade de sítios ativos por área) e força (SHINE, 2022; TRIANTAFYLLIDIS; LAPPAS; STÖCKER, 2013). Na literatura, existem duas principais definições de ácidos e bases: a de *Brønsted-Lowry* e a de *Lewis*.

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 9a**. 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 9b** (CORDEIRO *et al.*, 2011; FARIAS *et al.*, 2015; MEDEIROS, 2021; RAMOS *et al.*, 2011).

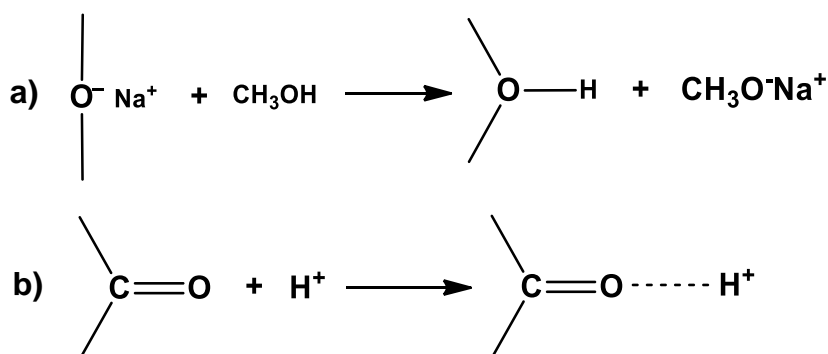


Figura 9. Mecanismos de interação em catalisadores de *Brønsted-Lowry*: (a) interação do álcool com a superfície de catalisador básico; (b) protonação do grupo carbonila. Fonte: Adaptado de (CORDEIRO *et al.*, 2011).

Na **Figura 10**, é apresentado o mecanismo geralmente associado à ação de bases de *Lewis* em reações de transesterificação (CORDEIRO *et al.*, 2011). Inicialmente, ocorre a interação entre o sítio básico de Lewis do catalisador com uma molécula de álcool. Esta interação ácido-base favorece o ataque nucleofílico do par

de elétrons do oxigênio presentes no grupo hidroxila do álcool, ao carbono da carbonila do éster presente na reação, com a consequente formação de um intermediário tetraédrico. Este intermediário originará uma outra molécula de éster e um íon alcóoxido. A regeneração do sítio básico do catalisador se dá pela remoção do seu próton superficial, sendo o alcóoxido a espécie responsável por esta remoção, com a formação de outra molécula de álcool. Desta forma, o sítio básico ficará novamente disponível para participar de um novo ciclo catalítico (CORDEIRO *et al.*, 2011; FARIAS *et al.*, 2015; MEDEIROS, 2021).

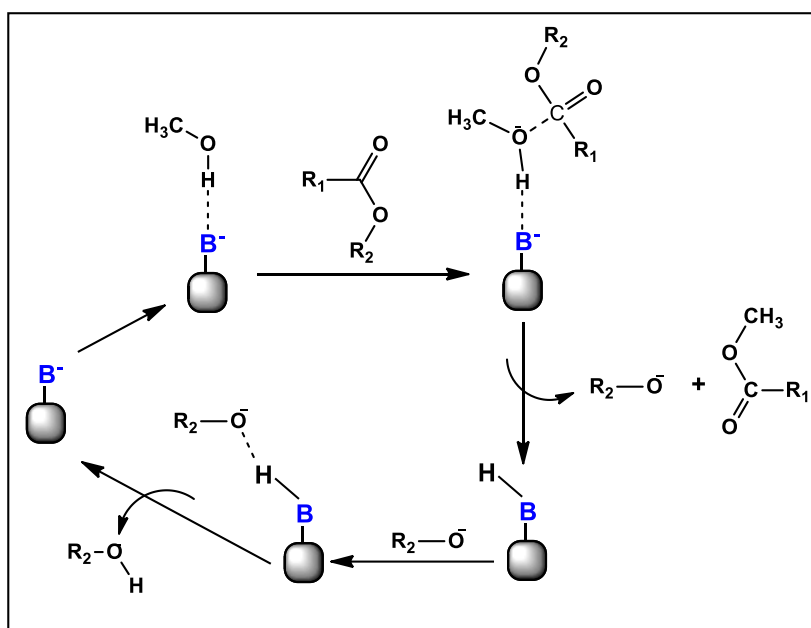


Figura 10. Mecanismo de transesterificação em meio heterogêneo básico, onde “B” representa o sítio básico de Lewis (“R₁” e “R₂” são grupos dos ácidos graxos). Fonte: Adaptado de (CORDEIRO *et al.*, 2011).

Já na catálise heterogênea ácida, é possível realizar simultaneamente a reação de esterificação e transesterificação. A **Figura 11** mostra essa reação simplificada utilizando o metanol como álcool. Na reação de esterificação, o AGL é adsorvido no sítio do catalisador ácido formando um carbocátion, o agente transesterificante ataca o carbocátion e produz um intermediário tetraédrico, ocorre a eliminação de uma molécula de água e assim a formação de um éster metílico (BARBOSA, 2020). Enquanto na transesterificação, ocorre a interação ácido-base entre o par de elétrons do oxigênio carbonílico do TG 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 (CORDEIRO *et al.*, 2011; FARIAS, 2016; MEDEIROS, 2021).

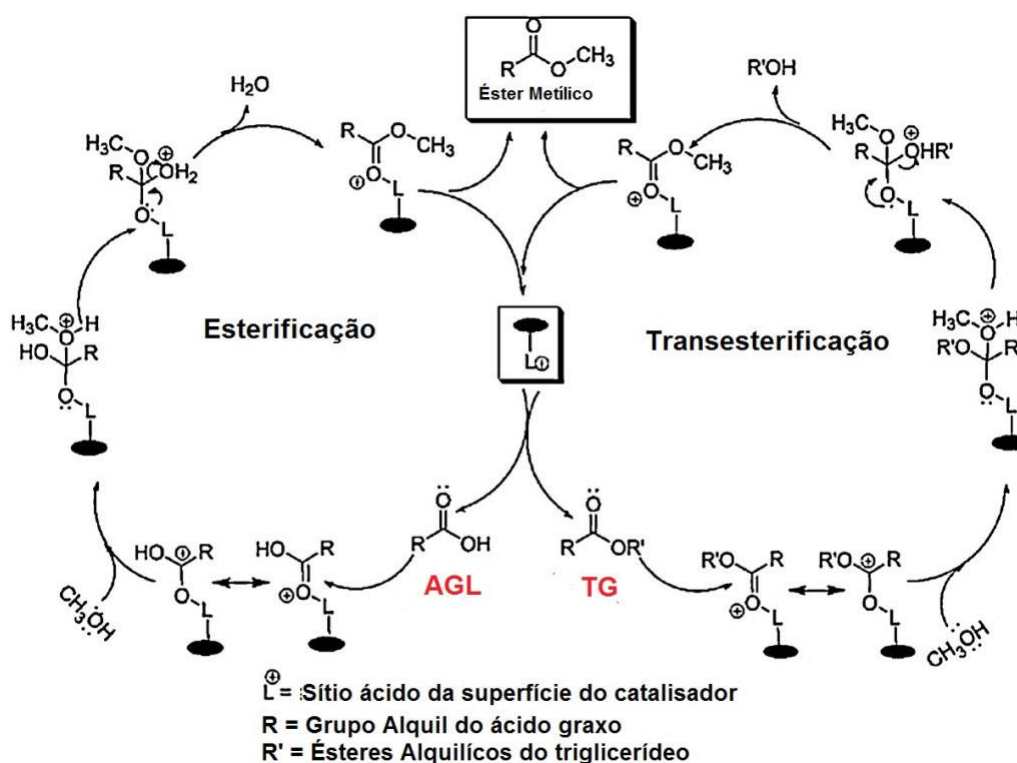


Figura 11. Esquema do mecanismo da reação simultânea de esterificação/transesterificação em meio heterogêneo ácido, onde “L” representa o sítio ácido de Lewis. Fonte: (SANI; DAUD; AZIZ, 2014).

A acidez de Lewis comumente está associada aos sistemas não próticos resultantes da interação com metais, principalmente os metais de transição através de seus orbitais *d* incompletos, capazes de receber elétrons (SANI; DAUD; AZIZ, 2014). Por esse motivo, os óxidos de metais de transição são conhecidos como um dos mais promissores sólidos inorgânicos explorados na área da catálise heterogênea, especialmente nas reações de ácido-base e redox (VÉDRINE, 2017). Os avanços recentes destes materiais são devido às suas peculiaridades como custo-benefício, estabilidade térmica e fácil regeneração (MORENO; RAJAGOPAL, 2009). Contudo, um catalisador sólido ideal para a produção de biodiesel seria bifuncional, contendo sítios de Brønsted e Lewis com um ambiente hidrofóbico (DALL’OGLIO *et al.*, 2021), pois ambos os sítios podem promover as reações de esterificação e

transesterificação, facilitando o emprego de matérias-primas como o óleo de fritura usados ou um óleo modelo (mistura de óleo refinado e ácido oleico) (MENEGETTI; MENEGETTI; BRITO, 2013).

3.5.3 α -MoO₃ como catalisador na síntese do biodiesel

O trióxido de molibdênio (MoO₃) é um dos óxidos de metais de transição que têm atraído a atenção para a produção de biodiesel devido às suas propriedades ácidas, sendo a fase ortorrômbica (α -MoO₃) a mais utilizada. Diversos trabalhos têm usado esse catalisador, principalmente na composição de suportes e heterojunções. Na **Tabela 2** pode-se observar a utilização desse óxido em diferentes reações de obtenção de biodiesel com diferentes matéria-prima e parâmetros como, tipo de álcool, razão molar, temperatura, tempo de reação e percentual de conversão de ésteres.

Sankaranarayanan *et al.* (2011) sintetizaram catalisadores heterogêneos do tipo MoO₃/ γ -Al₂O₃, com diferentes percentuais de MoO₃ (8, 12 e 16% em peso). Eles foram preparados pelo método de impregnação via úmida e calcinados em diferentes temperaturas (526,85, 676,85 e 826,85 °C) para avaliar a atividade deste catalisador em óleos não refinados (com elevado teor de AGLs), através da reação simultânea de transesterificação e esterificação de um óleo modelo (mistura de 10% de ácido oleico em óleo de girassol). Foi constatada a conversão de 96% em ésteres quando uma maior porcentagem em massa de molibdênio foi utilizada. Quanto à reutilização do catalisador os autores observaram um pequeno decréscimo na conversão após a quarta reutilização. Por esse motivo, o catalisador foi calcinado e a atividade recuperada, mostrando que o catalisador possui considerável capacidade de reutilização (SANKARANARAYANAN *et al.*, 2011).

Gonçalves *et al.* (2021) sintetizaram um catalisador ácido magnético heterogêneo, composto de 35% em peso de MoO₃ suportado em ferrita de estrôncio SrFe₂O₄ pelo método de impregnação via úmida, para produção de biodiesel. Este catalisador foi avaliado para reação TES do óleo de cozinha residual, utilizando o metanol como álcool. O rendimento máximo (95,4%) de biodiesel foi obtido a 164 °C, razão molar óleo/álcool de 1/40, 10% em peso de catalisador e 4 h de reação. Um

ponto importante avaliado pelos autores foi a reutilização do catalizador por 8 ciclos catalíticos, quando notou-se que o percentual de conversão de éster diminuiu para 59,9%. Os autores associaram essa diminuição à lixiviação ocorrida na superfície do catalisador, uma vez que o MoO_3 pode ser pouco solúvel em componentes polares, como metanol e glicerol, o que pode causar a redução da fase ativa e consequentemente a redução da atividade catalítica. Porém, deve-se destacar que, mesmo com a ocorrência da diminuição do valor do teor de éster no biodiesel ao longo dos ciclos de reação, os valores obtidos foram sempre significativamente superior ao valor do teor de éster para as reações efetuadas utilizando apenas a ferrita de estrôncio (19,6%) ou sem a presença de catalisador (18,8%) (GONÇALVES *et al.*, 2021).

Silva (2011) verificou a atividade do trióxido de molibdênio suportado em MCM-41 para a reação TES de um óleo modelo (óleo de algodão refinado:ácido oleico). Para isso usou um sistema reacional estático e verificou que 5% de $\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$ apresentou melhor atividade na esterificação metílica (78,7%) do que na transesterificação (48,1%). Este melhor resultado foi atribuído à presença dos sítios ácidos de *Lewis*, favorecendo um melhor desempenho na reação de esterificação, além da elevada área superficial e diâmetro do poro do catalisador, bem como a grande capacidade de dispersão do trióxido de molibdênio sobre a superfície do suporte (SILVA, A. S., 2011).

A fim de avaliar a forma pura do $\alpha\text{-MoO}_3$, alguns autores como Pinto *et al.* (2019) estudaram a influência das temperaturas de calcinação (200, 300, 400, 500, 600 e 700 °C) nas propriedades físico-químicas e no desempenho catalítico desse catalisador, sintetizados por meio de uma abordagem hidrotérmica. Os autores citam que o catalisador $\alpha\text{-MoO}_3$ calcinado a 600 °C apresentou o melhor desempenho, sendo capaz de converter óleos de buriti, babaçu, soja, pequi, macaúba e resíduos de cozinha em biodiesel com rendimentos superiores a 90% em condições otimizadas. Além disso, o catalisador foi usado em 8 ciclos sem perda significativa de desempenho e sem a necessidade de lavagem entre uma corrida e outra. Um ponto importante citado pelos autores é que uma concentração de catalisador muito pequena (0,5%) era suficiente para melhores resultados (PINTO, B. F. *et al.*, 2019).

Recentemente, Silva *et al.* (2022) sintetizaram o $\alpha\text{-MoO}_3$ em escala piloto por reação de combustão e avaliaram seu desempenho catalítico para obtenção de

biodiesel a partir de óleo residual de cozinha por meio de reações simultâneas de transesterificação e esterificação (TES), utilizando o álcool etílico. Os resultados foram promissores, e associados à alta concentração de sítios ácidos de *Lewis* e *Brønsted-Lowry* presentes no material, obtendo conversões em ésteres etílicos de 99%. Porém, os autores observaram que após cinco ciclos consecutivos de reutilização, há um decréscimo no percentual de conversão (87,3%) (DA SILVA, A. L. *et al.*, 2022).

Nosso grupo de pesquisa também tem obtido bons resultados utilizando esse óxido como catalisador na reação de transesterificação com metanol/etanol para produção de biodiesel (FARIAS *et al.*, 2022; MEDEIROS, 2021; PEQUENO, 2020).

Tabela 2. Produção de biodiesel utilizando o MoO₃ como catalisador

Catalisador	Matéria-prima	Tipo de álcool	Razão álcool:óleo	Tipo de reação	T (°C)	t (h)	% de Conversão	Referência
MoO ₃ /B-ZSM-5	Ácido oleico	Metanol	20:1	Esterificação	160	6	98,0	(MOHEBBI; ROSTAMIZADEH; KAHFOROUSHAN, 2020)
MoO ₃ /HGC	Óleo de soja	Metanol	12:1	Transesterificação	200	1	62,1	(SILVA, F. M. do N. <i>et al.</i> , 2019)
MoO ₃ /SnO ₂	Ácido oleico	Metanol	400:100	Esterificação	160	6	90,0	(ALMEIDA <i>et al.</i> , 2014)
MoO ₃ -Al ₂ O ₃	Óleo de girassol acidificado	Metanol	12:1	TES	100	4	85,0	(NAVAJAS <i>et al.</i> , 2020)
CaO-MoO ₃ -SBA-15	Óleo de soja	Metanol	50:1	Transesterificação	100	50	83,2	(XIE; ZHAO, 2014)
MoO ₃ /VD	Óleo de soja	Metanol	12:1	Transesterificação	200	6	68,2	(LIMA, E. G. <i>et al.</i> , 2019)
MoO ₃ /Al-SBA-15	Óleo de soja	Metanol	20:1	Transesterificação	150	3	96	(FIGUEIREDO <i>et al.</i> , 2022)
α-MoO ₃	Óleo de soja acidificado	Metanol	45:1	TES	150	4	93,2	(PINTO, B. F. <i>et al.</i> , 2019)
α-MoO ₃	Óleo de soja residual	Etanol	15:1	TES	200	1	99,0	(DA SILVA, A. L. <i>et al.</i> , 2022)
α-MoO ₃	Óleo de soja	Etanol	12:1	Transesterificação	150	2	84,5	(MEDEIROS, 2021)
MoO ₃ /bentonita	Óleo de soja	Etanol	12:1	Transesterificação	200	4	89,0	(FARIAS <i>et al.</i> , 2022)
MoO ₃ /SrFe ₂ O ₄	Óleo de soja residual	Metanol	40:1	TES	160	4	95,4	(GONÇALVES <i>et al.</i> , 2021)
MoO ₃ /ZrO ₂ /KIT-6	Óleo de soja acidificado	Metanol	20:1	TES	130	12	92,7	(WANG, Q.; XIE; GUO, 2022)
SO ₄ ²⁻ -MoO ₃ -ZrO ₂ -Nd ₂ O ₃ /SiO	Ácido láurico	Metanol	9:1	Esterificação	65	10	93,7	(LI, X.; TONG; HU, 2015)
MoO ₃ /MOR	Óleo de soja	Etanol	12:1	Transesterificação	200	2	75,4	(SILVA, F. M. N. <i>et al.</i> , 2019)

4. METODOLOGIA

4.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foi realizada a síntese do α -MoO₃ pelo método Pechini modificado. O processo de síntese ocorreu em duas etapas: a preparação da resina e o tratamento térmico. Para a primeira etapa, os reagentes utilizados estão listados na **Tabela 3**.

Tabela 3. Reagentes utilizados no processo de síntese do catalisador

Reagentes	Fórmula Química	Pureza (%)	Fornecedor
Heptamolibdato de amônio tetrahidratado	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	P.A.	Synth
Ácido cítrico	C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O	99,5	Cargill
Etilenoglicol	C ₂ H ₆ O ₂	99,5	Moderna

4.1.1 Síntese da fase ortorrômbica do trióxido de molibdênio

A fase ortorrômbica (α -MoO₃) foi obtida conforme metodologia descrita por Medeiros (DE MEDEIROS; FARIAS; DOS SANTOS, 2021). Inicialmente, dissolveu-se sob agitação constante, o ácido cítrico (2,0021 g) em um béquer contendo 100 mL de água destilada. Após total dissolução do ácido foi adicionado o precursor heptamolibdato de amônio tetrahidratado (0,6132 g) na proporção molar (3:1) em mol de ácido cítrico/metal. A temperatura da solução foi ajustada para 50 °C, formando assim o quelato. Posteriormente, foi acrescentado o etilenoglicol (1,2 mL) e a temperatura foi elevada para aproximadamente 70 °C. Após completa reação de polimerização entre o quelato formado e o agente polimerizante e a redução do volume de água do meio, a resina foi submetida ao tratamento térmico.

4.1.2 Tratamento Térmico

A resina foi calcinada a 300 °C por 2 horas em forno tipo mufla, para obtenção de um pó precursor, que em seguida foi desaglomerado e macerado em um almofariz a fim de obter granulometria de 100 mesh. A partir deste ponto, uma segunda calcinação foi realizada em atmosfera oxidante a 300 °C por 7 horas a 1 °C min⁻¹, com

a finalidade de eliminar a matéria orgânica remanescente. Só após o tratamento em O_2 o material foi calcinado a $500^\circ C$ por 4 horas para obtenção do $\alpha\text{-MoO}_3$ na forma de um pó cinza azulado. Por fim, a amostra foi caracterizada por Difração de raios-X (DRX), Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV), Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Absorção na Região do UV-visível (UV-Vis), análise textural por Adsorção de Nitrogênio (BET) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV). O fluxograma ilustrativo desse procedimento está representado na **Figura 12**.

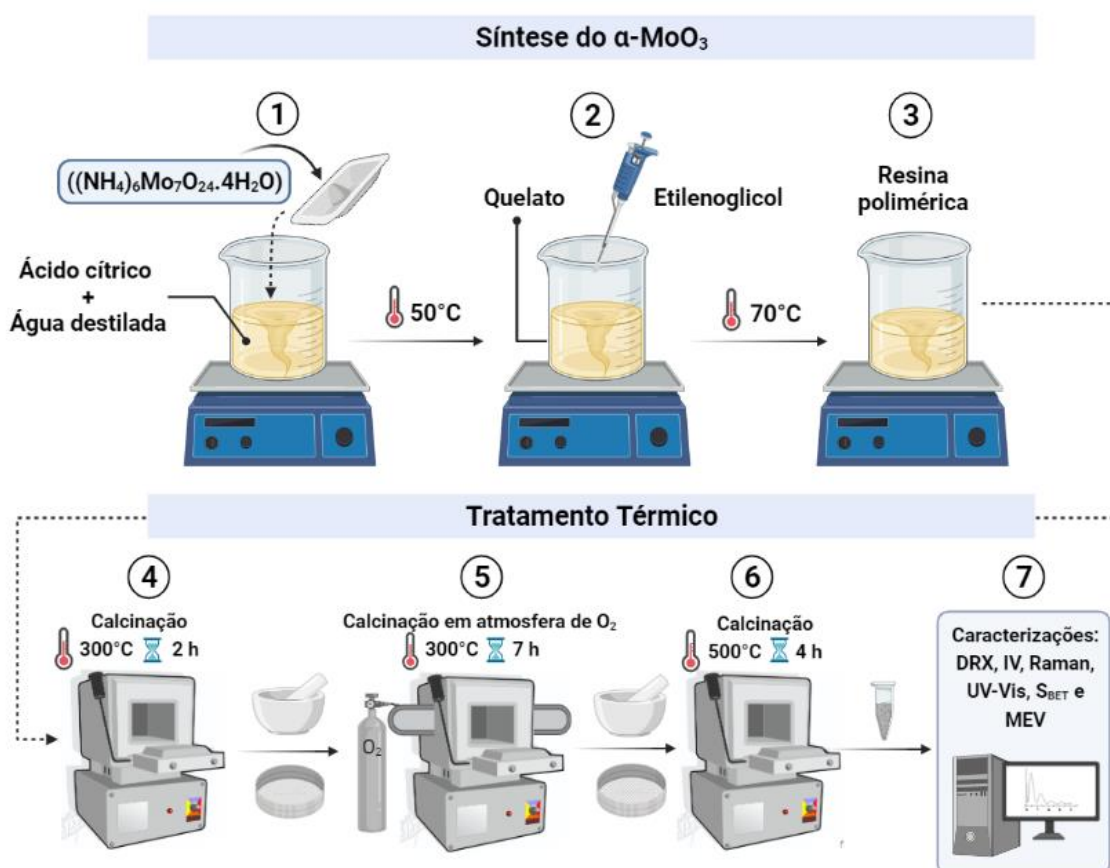


Figura 12. Fluxograma do procedimento de obtenção do $\alpha\text{-MoO}_3$. Fonte: Autoria própria, 2022.

4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As técnicas de caracterização tiveram como objetivo verificar a formação da fase ortorrômbica do trióxido de molibdênio e suas possíveis modificações a curto, médio e longo alcance. As análises de difração de raios-X, espectroscopia vibracional da região do infravermelho, espectroscopia Raman e espectroscopia de absorção na região do UV-Vis foram realizadas no Núcleo de Pesquisa e Extensão - Laboratório de Combustíveis e Materiais (NPE-LACOM) da UFPB. A análise Textural por

Adsorção de Nitrogênio (BET) foi realizado no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da UFCG e a Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizado no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) da UFPB. As condições de cada análise estão descritas a seguir.

4.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

A amostra foi analisada em um difratômetro modelo Lab X/XRD-6000, da marca SHIMADZU, com radiação $K\alpha$ do Cobre com fonte monocromática, potência de 2 KVA, voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. Foram realizadas varreduras no intervalo 2θ entre 10 e 80°, com um passo de 0,02° e velocidade de 2° min⁻¹.

Os cálculos dos parâmetros de rede foram obtidos utilizando o *software UnitCell*, utilizando os planos (0 2 0), (1 1 0), (0 4 0), (0 2 1) e (1 1 1) da fase ortorrômbica do trióxido de molibdênio. A indexação dos planos foi realizada com base na ficha cristalográfica ICDD 00-005-0508. O tamanho médio dos cristalitos foi calculado empregando a equação de Scherrer (**Equação 1**):

$$T_c = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Onde:

T_c = tamanho médio do cristalito;

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética, $K\alpha(\text{Cu})$;

θ = ângulo de difração;

β = largura da meia altura do pico de difração.

A largura a meia altura (FWHM, do inglês *Full Width at Half Maximum*) foi calculada através do *software Peak Fit*, a partir da gaussiana do pico referente ao plano (0 2 1), que é o de maior intensidade na estrutura do óxido (**Equação 2**).

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \quad (2)$$

Onde:

β = valor da FWHM do pico de difração;

B = FWHM relacionada ao pico (0 2 1);

b = FWHM do padrão do silício.

O volume da célula unitária (**Equação 3**) foi calculado utilizando os dados obtidos dos parâmetros de rede, onde $a \neq b \neq c$, sendo $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$:

$$V = a \cdot b \cdot c \quad (3)$$

4.2.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro da marca SHIMADZU, modelo IR Prestige-21, pelo método transmitância usando pastilha KBr. A varredura foi realizada no intervalo entre 2000-400 cm^{-1} . Aproximadamente 1,0 mg de cada material foram misturados a 100 mg do brometo de potássio previamente seco em estufa e homogeneizado em almofariz de ágata. Essa mistura foi prensada em prensa hidráulica (80 kgf) a fim de formar a pastilha com 0,20 mm de espessura.

4.2.3 Espectroscopia de Absorção no UV-Visível (UV-Vis)

Para a análise de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível foi utilizado um espectrofotômetro UV-2550 da SHIMADZU, no modo reflectância. As amostras foram analisadas variando o comprimento de onda de 190 a 900 nm. Os valores do *gap* de energia foram obtidos a partir dos espectros de absorbância, de acordo com o método de *Wood* e *Tauc* (WOOD; TAUC, 1972). Nesse método a energia de *gap* está relacionada com a absorbância e a energia dos fótons incidentes. A equação de Tauc é expressa como:

$$E\alpha = (E - E_g)^{1/n} \quad (4)$$

Onde:

E = energia;

α = absorbância;

E_g = “*gap*” óptico (eV);

$n = 2$ (admitindo um *gap* indireto).

Para a determinação de E_g deve-se partir da equação anterior, o que leva a **equação 5**. Os valores de *gap* são obtidos através do desenvolvimento do gráfico de $(E\alpha)^n$ em função da energia do fóton incidente. O gráfico exibe uma região linear, onde é possível traçar uma reta tangente à região ascendente da curva de absorção. Portanto, se obtém a energia de *gap* no ponto de intersecção da linha tangente com o eixo das abscissas.

$$(E\alpha)^n = (E - E_g) \quad (5)$$

4.2.4 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman foi empregada para determinar modos vibracionais de ligação metal-ligante e avaliar a organização do material a curto alcance. Os espectros Raman foram obtidos a temperatura ambiente utilizando um espectrômetro, marca RENISHAW, modelo InVia, com um laser de Ar , potência de 200 mW e comprimento de onda de 514 nm. Foi utilizada a lente objetiva de 50x. A varredura foi feita no intervalo de 100-1000 cm^{-1} .

4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o objetivo de avaliar a morfologia do material, foram feitas caracterizações por MEV. Para a análise foi preparada uma suspensão da amostra em álcool isopropílico, que foi dispersada em ultrassom por 5 min, posteriormente foi depositada uma pequena alíquota dessa suspensão sobre o substrato de silício. Após secagem foi realizada a deposição de Au sobre a amostra para posterior análise. As micrografias foram adquiridas através de um microscópio da marca TESCAN.

4.2.6 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET)

Para a análise textural foi utilizado o equipamento de medida de área superficial por adsorção de nitrogênio/hélio, modelo Autosorb da marca Quantachrome Instruments. A determinação da área superficial específica da amostra foi realizada pelo método de adsorção de nitrogênio desenvolvido por *Brunauer, Emmett e Teller* (BET), com o intuito de avaliar a superfície da amostra. O volume de poro e o diâmetro

de poro foram calculados pela teoria desenvolvida por *Brunauer, Joyner e Helenda* (BJH). Também foi possível utilizar os dados de área superficial específica para determinar o tamanho médio de partículas (diâmetro esférico equivalente) por meio da **Equação 6**.

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

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.

4.2.7 Ponto de carga zero - pH_{PCZ}

A análise do ponto de carga zero (PCZ) foi realizada com a finalidade de verificar a densidade de carga elétrica existente na superfície do α - MoO_3 . Inicialmente foi preparada uma suspensão composta pela solução de $NaNO_3$ ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) e o material (α - MoO_3) analisado em concentração de $0,1 \text{ g L}^{-1}$. Após 5 min em ultrassom, alíquotas de 10 mL dessa suspensão foram separadas em diferentes erlenmeyers, que foram colocados em uma mesa agitadora à temperatura ambiente por um tempo de 24 h. Posteriormente as suspensões foram ajustadas em diferentes valores de pH (1, 3, 5, 7, 9, 11 e 13), a partir das soluções de HNO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e $NaOH$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Esse experimento foi realizado em duplicata e o potencial zeta de cada alíquota (com pH aferido) foi medido no equipamento Malvern/Zetasizer Nano Series a temperatura ambiente.

4.3 TESTES CATALÍTICOS

O desempenho do catalisador α - MoO_3 foi avaliado na produção de biodiesel via reações de transesterificação, esterificação e TES. Os testes catalíticos foram realizados em um reator do tipo autoclave da marca Parr Instrument Company,

modelo 4561, com capacidade volumétrica de 300 mL e sistema de agitação mecânica, indicador de pressão e controlador de tempo e temperatura.

O processo ocorreu em batelada, utilizando álcool metílico na proporção 12:1 (álcool/óleo) e 25 g de óleo de soja (quando a reação foi de transesterificação) ou 25 g de ácido oleico (quando a reação foi de esterificação). As condições experimentais utilizadas foram tempos de 30, 60, 120 e 240 min, temperaturas de 100, 120 e 150 °C, 3% m/m do catalisador α -MoO₃ (em relação à massa de óleo/ácido oleico) e 500 rpm de agitação. A nomenclatura e os parâmetros utilizados para os produtos de reações de transesterificação (T) e esterificação (E), estão apresentados **Tabela 4**.

Tabela 4. Condições de tempo e temperatura variáveis nas reações de testes catalíticos

Nomenclatura	Temperatura de reação (°C)	Tempo de reação (min)
T100_30/ E100_30	100	30
T100_60/ E100_60		60
T100_120/ E100_120		120
T100_240/ E100_240		240
T120_30/ E120_30	120	30
T120_60/ E120_60		60
T120_120/ E120_120		120
T120_240/ E120_240		240
T150_30/ E150_30	150	30
T150_60/ E150_60		60
T150_120/ E150_120		120
T150_240/ E150_240		240

(T) de Transesterificação e (E) de Esterificação

O catalisador, antes dos testes catalíticos foi aquecido em estufa a 100 °C durante 1 h para retirada de umidade. Em seguida, foi colocado em um dessecador até permanecer em temperatura ambiente. Logo após, o catalisador foi misturado ao metanol e a matéria-prima, e essa mistura foi colocada no reator PARR, onde realizou-se testes catalíticos. Após o tempo de reação e resfriamento do reator, os produtos

obtidos foram submetidos ao processo de centrifugação para a separação do catalisador, da glicerina, do excesso de álcool ou água presente no meio. Este procedimento foi realizado a 7500 rpm por 10 min a 25 °C. Para garantir a remoção da glicerina e do excesso de álcool, foi realizada uma etapa de lavagem utilizando água destilada aquecida (55°C). Por fim, após a etapa de secagem em estufa a 100°C por 1 h e obtenção do produto final, este foi armazenado e encaminhado para realizar análises de viscosidade cinemática, índice de acidez, Cromatografia Gasosa e Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C . A **Figura 13** mostra a metodologia empregada nos testes catalíticos.

Após obtenção dos resultados de conversão em ésteres metílicos das reações de transesterificação e esterificação, foram escolhidas as melhores condições reacionais para realizar reações de Transesterificação e Esterificação Simultâneas (TES). Essas reações foram realizadas utilizando um óleo acidificado contendo 20% de ácido oleico e 80% de óleo de soja.

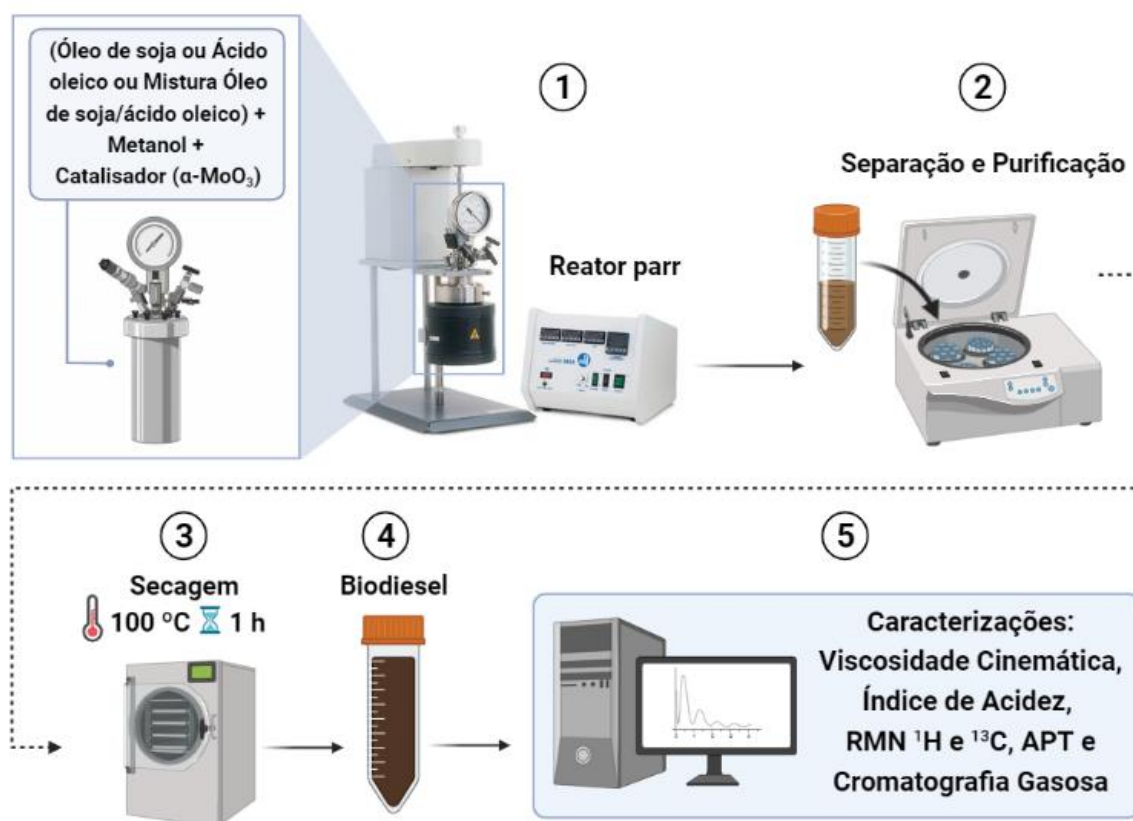


Figura 13. Fluxograma do procedimento dos testes catalíticos. Fonte: Autoria própria, 2022.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

Os testes catalíticos e as análises de Índice de Acidez e Viscosidade cinemática foram realizados no Núcleo de Pesquisa e Extensão - Laboratório de Combustíveis e Materiais (NPE-LACOM) da UFPB. Enquanto as análises de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^1H e ^{13}C) foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Caracterização e Análise (LMCA), que faz parte do Instituto de Pesquisa em fármacos e Medicamentos (IPEFARM) da UFPB. Posteriormente, os testes catalíticos das reações de transesterificação e reações TES foram encaminhadas para realização da análise de cromatografia gasosa (CG) no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da UFCG.

4.4.1 Viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática é a medida da resistência ao escoamento de um líquido e é calculado pelo produto da multiplicação do tempo (em segundos) do escoamento gravitacional interno a um capilar de vidro calibrado pela constante capilar do viscosímetro (fator do tubo), observado na **Equação 7**. A análise foi realizada utilizando um viscosímetro da marca Julabo modelo V18 e um viscosímetro capilar de vidro Cannon Fanske tamanho 150, a uma temperatura de 40°C. Segundo a RANP Nº 45/2014 (NBR 104441), valores de viscosidade cinemática a 40 °C para biodiesel devem encontrar-se na faixa entre 3,0-6,0 mm²/s (ANP, 2020)

$$v = C \times t \quad (7)$$

Onde,

v = viscosidade cinemática (mm² s⁻¹);

C = constante capilar do viscosímetro (mm² s⁻²);

t = tempo (s).

4.4.2 Índice de acidez

O índice de acidez (I.A) foi determinado através de um procedimento de titulação baseado no método oficial da *American Oil Chemists' Society* - AOCS (Cd 3d-63). Para o ensaio, realizado em duplicata, foram pesados aproximadamente 2 g

de amostra em um erlenmeyer de 125 mL e em seguida, adicionou-se 25 mL de uma solução de álcool etílico e tolueno, na proporção de 1:1 e 3 gotas de fenolftaleína. Esta mistura foi homogeneizada e titulada com uma solução de KOH (0,1 mol L⁻¹), previamente padronizada, até o ponto de viragem do indicador, com mudança da coloração de incolor para rosa-claro (AUD *et al.*, 2021). O volume gasto foi anotado e o I.A. calculado através da **Equação 8** (MEDEIROS, 2021). Para essa análise a RANP Nº 45/2014 (NBR 14448), normatiza que o índice de acidez deve apresentar valor máximo de 0,50 mg KOH g⁻¹ (ANP, 2020)

$$I.A. = \frac{(V - P_B) \times F \times M \times 56,1}{P} \quad (8)$$

Onde:

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

P = massa da amostra em gramas (g);

F = fator de correção da solução de KOH;

P_B = volume gasto na prova em branco;

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

O ácido oleico puro e o óleo de soja foram tomados como padrões nas reações de esterificação e transesterificação respectivamente e seu índice de acidez foi calculado através da titulação também em duplicata. A porcentagem de conversão (C_{IA}) em ésteres formados a partir das reações de esterificação foi calculado a partir do valor do índice de acidez (equação 6), conforme a metodologia utilizada por (AUD *et al.*, 2021). Sendo que o subscrito “ i ” se refere ao valor de índice de acidez inicial, e o subscrito “ f ” se refere ao índice de acidez do produto da reação de esterificação, conforme **Equação 9**.

$$C_{IA}(\%) = \frac{IA_i - IA_f}{IA_i} \times 100 \quad (9)$$

4.4.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN ¹H e ¹³C)

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) em um espectrômetro *Bruker* modelo AscendTM 400, operando em frequência de 400 MHz para ^1H e 100 MHz para ^{13}C . Para esta análise utilizou-se 30 mg da amostra dissolvidos em 0,6 mL de clorofórmio deuterado (CDCl_3). Para o tratamento do espectro utilizou-se o software *MestreNova* e os deslocamentos químicos foram expressos em partes por milhão (ppm). É importante citar que os espectros de RMN ^{13}C foram obtidos pela técnica APT (*Attached Proton Test*) de simplificação espectral. Essa técnica consiste em uma sequência de pulsos aplicados onde é possível separar os sinais dos carbonos de acordo com o número de hidrogênio ligados, de modo que os carbonos que possuem números ímpares de hidrogênio (CH_3 e CH) são detectados em anti-fase (abaixo da linha de base) e os que possuem números pares de hidrogênio ou os carbonos não hidrogenados (CH_2 e carbonilas, por exemplo) são detectados em fase, ou seja, apresentam os sinais de ressonância acima da linha de base (NERIS, 2019).

A partir desta análise foi possível avaliar a conversão do óleo de soja ou do ácido oleico em ésteres metílicos considerando os picos integrados do espectro de RMN ^1H . Para o tratamento dos dados obtidos na análise foi utilizado o *software MestreNova* e o cálculo de conversão metílica (C_{RMN}) foi realizado 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 ($\alpha\text{-CH}_2$) à carbonila (**Equação 10**)

$$\%C_{\text{RMN}} = 100 \times \left(\frac{I_{\text{EM}}/3}{I_{\alpha\text{-CH}_2}/2} \right) \quad (10)$$

Onde:

$\%C_{\text{RMN}}$ = Conversão percentual em ésteres metílicos, obtida por RMN;

I_{EM} = Área integrada do sinal (3,6 ppm) referente aos hidrogênios do éster metílico -COOCH_3 ;

$I_{\alpha\text{-CH}_2}$ = Área integrada dos picos em 2,3 ppm atribuído ao grupo metileno adjacente a carbonila ($\alpha\text{-CH}_2$).

4.4.4 Cromatografia gasosa

Os produtos dos testes catalíticos obtidos da reação de transesterificação e das reações TES foram analisados seguindo as determinações de padronização e calibração para quantificar o teor de ésteres de acordo com a norma europeia EN14103, recomendada pela ANP para a análise de cromatografia gasosa. Foi utilizado um cromatógrafo a gás da marca VARIAN 450c com detector de ionização de chamas, coluna capilar de fase estacionária Varian Ultimetal “Select Biodiesel Glycerides + RG” (15m x 0,32mm x 0,45m).

5. RESULTADOS

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO α -MoO₃

5.1.1 Difração de Raios-X (DRX)

A amostra obtida teve sua estrutura cristalina determinada por difração de raios-X (**Figura 14**). Esta técnica permite a identificação das fases presentes nos materiais com o auxílio da indexação dos planos a partir das suas fichas cristalográficas (COSTA, 2019). As reflexões em $2\theta = 12.7^\circ$; 23.3° ; 25.6° ; 27.3° ; 33.6° e 38.8° , referentes respectivamente aos planos de reflexão (0 2 0); (1 1 0); (0 4 0); (0 2 1); (1 1 1) e (0 6 0), apresentam concordância com os observados na carta *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) nº 00-05-0508, o que confirma a obtenção do α -MoO₃, não havendo indícios de formação de fases secundárias ou da presença do precursor. Além disso, a ocorrência de picos intensos e bem definidos sugere que o material sintetizado apresenta um bom grau de ordem estrutural a longo alcance.

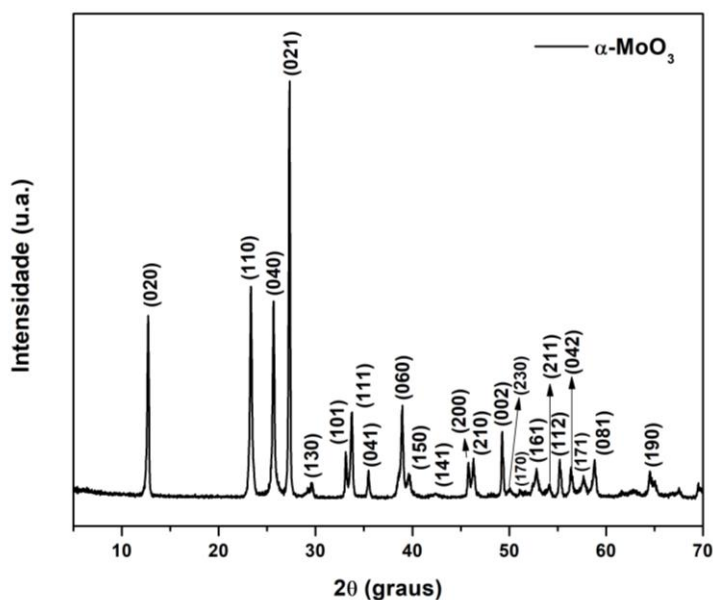


Figura 14. Difratograma de raios-X da amostra α -MoO₃ obtida a 500 °C. Fonte: Autoria própria, 2022.

Os planos (0 2 0), (1 1 0), (0 4 0), (0 2 1), (1 1 1) e (0 6 0) foram escolhidos para o cálculo dos parâmetros de rede, após os valores encontrados foi calculado o volume da célula unitária. Os valores obtidos de $a = 3,963 \text{ \AA}$, $b = 13,867 \text{ \AA}$, $c = 3,695 \text{ \AA}$ e $V = 203,058 \text{ \AA}^3$ exibem conformidade com os parâmetros teóricos e de outros autores,

como Pereira (2008), que após sintetizar pós de α -MoO₃ calcinados a 500 °C pelo método dos precursores poliméricos, encontrou o valor de volume de célula unitária de 202,93 Å³ para o α -MoO₃. O valor encontrado pelo autor aproxima-se do encontrado neste trabalho para a amostra obtida pelo método Pechini modificado (PEREIRA, L. G. *et al.*, 2008). Já a largura a meia altura (FWHM) foi calculada utilizando o pico de maior intensidade no espectro, correspondente ao plano (0 2 1), e partir desse dado foi possível calcular o tamanho de cristalito da amostra. Esses valores são encontrados na **Tabela 5**.

Tabela 5. Parâmetros estruturais do α -MoO₃ obtido a 500 °C

α -MoO ₃	Parâmetro de rede (Å)			Volume da célula unitária (Å ³)	Tamanho de cristalito (nm)	FWHM (graus)
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>			
*Teórico	3,963	13,855	3,696	202,937	-	-
Experimental	3,963	13,867	3,695	203,058	42,64	0,1917

*Referência baseada na ficha cristalográfica ICSD nº 00-05-0508

A metodologia utilizada no trabalho mostrou vantagens em relação às temperaturas e ao tempo de reação utilizadas comparando com outros trabalhos apresentados na literatura (ALOTAIBI *et al.*, 2021; PINTO, B. F. *et al.*, 2019; SUI *et al.*, 2015). A otimização da atmosfera de calcinação e as variações de temperatura e tempo nas amostras realizadas por Medeiros foi fundamental para obtenção do α -MoO₃ ortorrômbico nesse trabalho, já que o aumento da temperatura de calcinação, leva a uma orientação preferencial dos planos (0 *k* 0) e essa anisotropia foi observada pela autora a partir da temperatura de 600 °C. Por essa razão, foi escolhido a temperatura de 500°C para obtenção do material, já que o α -MoO₃ orientado não seria interessante para a aplicação desse trabalho, pois acredita-se que os sítios localizados no plano (0 *k* 0) sejam pouco ativos, ou ainda, que a orientação preferencial desfavoreça a conversão catalítica (MEDEIROS, 2021).

5.1.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

A técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi utilizada na caracterização estrutural do α -MoO₃ para identificar frequências vibracionais dos

octaedros de coordenação através da ligação metal-oxigênio. A célula unitária ortorrômbica do α -MoO₃ se estende por duas camadas e contém quatro unidades de fórmula (SEGUIN, L. et al., 1995). De acordo com a teoria de grupos, 45 modos ópticos juntamente com 3 modos acústicos no centro da zona de *Brillouin* são esperados para o grupo espacial D_{2h}^{16} , ao qual pertence o α -MoO₃, já que existem 16 átomos na célula primitiva (VIDYA, S.; SOLOMON, Sam; THOMAS, J. K., 2015). A decomposição dos modos vibracionais nas representações irreduzíveis do grupo D_{2h} é dada por:

$$\Gamma = 8A_g + 8B_{1g} + 4B_{2g} + 4B_{3g} + 4A_u + 3B_{1u} + 7B_{2u} + 7B_{3u}$$

Onde: 17 modos ($3B_{1u}, 7B_{2u}, 7B_{3u}$) são ativos no Infravermelho e 24 modos ($8A_g, 8B_{1g}, 4B_{2g}, 4B_{3g}$) são ativos no Raman, enquanto os demais modos são inativos ($4A_u$).

A **Figura 15** mostra o espectro IV na faixa de 2000 a 400 cm^{-1} . As vibrações dos átomos de oxigênio ligados ao metal nos octaedros distorcidos são observadas separadamente. Assim, têm-se bandas referentes aos oxigênios que se ligam a um único átomo de molibdênio (Mo=O), os que se ligam a dois átomos de molibdênio (Mo-O-Mo) e os que se ligam a três átomos de molibdênio (Mo(3)-O) (SILVA, C. A. A.; SILVA; MATOS, 2018).

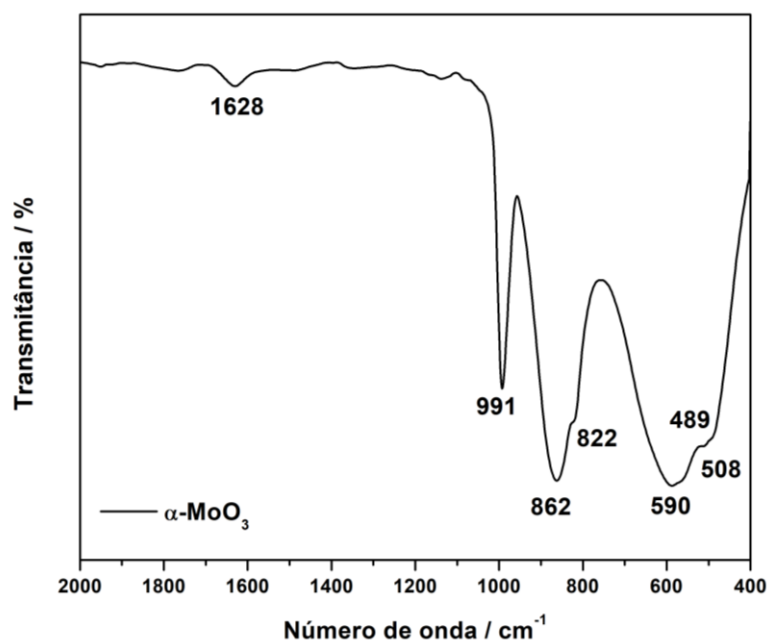


Figura 15. Espectro IV da amostra α -MoO₃ obtida a 500 °C. Fonte: Autoria própria, 2022.

Na região entre 1000 e 400 cm^{-1} , foi possível distinguir três principais padrões de absorção característicos do α -MoO₃ definidos em 991, 861 e 590 cm^{-1} . A banda de

absorção estreita em 991 cm^{-1} é atribuída à vibração de estiramento da dupla ligação terminal $\nu(\text{Mo}=\text{O})$, o qual segundo Jain et al. (2021) está relacionado à natureza ortorrômbica em camadas do $\alpha\text{-MoO}_3$ (JAIN et al., 2021).

É observada também uma banda em 861 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento simétrico de dois átomos de molibdênio conectados através de um único átomo de oxigênio para formar cadeias $\nu_s(\text{Mo-O-Mo})$. Acredita-se que o ombro em 825 cm^{-1} corresponde a vibrações de deformação angular do oxigênio duplamente coordenado $\delta(\text{Mo-O-Mo})$. O pico em 590 e 489 cm^{-1} foi atribuído ao modo de alongamento e flexão do grupo $(\text{Mo}(3)\text{-O})$ ao qual o oxigênio está triplamente coordenado, compartilhado no vértice em comum de três octaedros $[\text{MoO}_6]$ (CHIANG; YEH, 2013; HU et al., 2015). Ainda pode-se observar uma banda em 1628 cm^{-1} atribuída ao modo de deformação do grupo hidroxila $\delta(\text{O-H})$ indicando a presença de água adsorvida na superfície do pó.

5.1.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman também foi utilizada para identificar as vibrações e deformações das ligações presentes nos octaedros distorcidos do $\alpha\text{-MoO}_3$. De acordo com o espectro (**Figura 16a**), a amostra exhibe modos referentes à fase ortorrômbica do MoO_3 , confirmando a fase indexada nos difratogramas. Existem três regiões principais que indicam os modos estruturais significativos de vibração, os modos translacional de rede (abaixo de 200 cm^{-1}), modos de deformação ($200 - 400\text{ cm}^{-1}$) e modos de estiramento ($600 - 1000\text{ cm}^{-1}$). No modo de estiramento observa-se três picos: 995 cm^{-1} , 818 cm^{-1} e 666 cm^{-1} . O pico em 666 cm^{-1} está relacionado ao estiramento assimétrico (B_{2g} e B_{3g}) das ligações envolvendo o oxigênio triplamente coordenado $(\text{Mo}(3)\text{-O})$. O sinal de maior intensidade em 818 cm^{-1} pode ser atribuído aos modos de estiramento (A_{1g}) do oxigênio duplamente coordenado das ligações (Mo-O-Mo) . Já o sinal em 995 cm^{-1} está associado ao estiramento (A_{1g}) da ligação dupla terminal $(\text{Mo}=\text{O})$ originada pelas vibrações internas dos octaedros. O restante dos picos e classificações estão listados na **Tabela 6**, o qual está coerente com diversos trabalhos já reportados (JAIN et al., 2021; KLINBUMRUNG; THONGTEM; THONGTEM, 2012; SILVEIRA, 2010; ZHENG et al., 2018).

De acordo com a literatura (DIETERLE; WEINBERG; MESTL, 2002; SILVA, I. de C. *et al.*, 2020), o espectro Raman do α - MoO_3 é sensível ao tamanho de partícula e à geração de vacâncias de oxigênio. Muito se relata que a diminuição da intensidade da banda de estiramento (A_{1g}) em 818 cm^{-1} está relacionada à presença de vacâncias de oxigênio e a razão das intensidades das bandas situadas em 283 cm^{-1} (B_{2g}) e 290 cm^{-1} (B_{3g}) pode ser usada para estimar a razão oxigênio/molibdênio (SILVA, I. de C. *et al.*, 2020). Por esse motivo o perfil dessas bandas foi avaliado (**Figura 16b**), embora a diferença de intensidade não seja tão significativa, é possível observar que a intensidade da banda em 290 cm^{-1} é um pouco maior do que a banda em 283 cm^{-1} , o que é característico de amostras não estequiométricas, conforme relatado por Dieterle *et al.* (2002). Esse comportamento também foi observado por (BRAUN *et al.*, 2000; CHAN *et al.*, 2019; MEDEIROS, 2021).

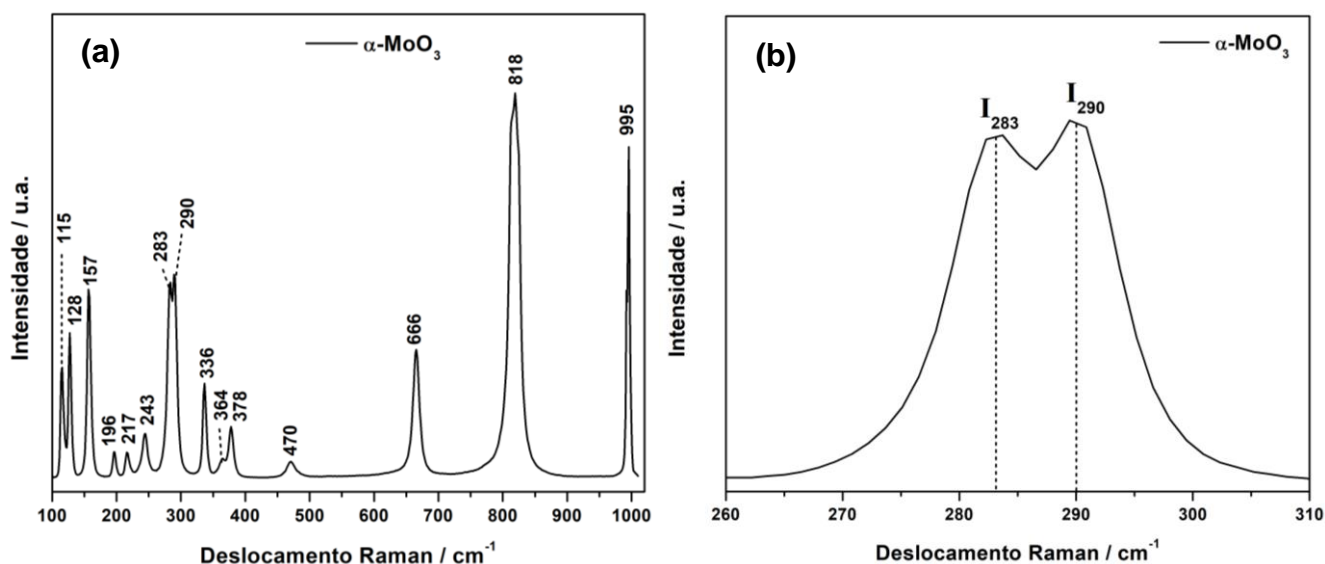


Figura 16. (a) Espectro Raman do α - MoO_3 obtido a $500\text{ }^\circ\text{C}$ (b) Avaliação das bandas em 283 e 290 cm^{-1} do sistema ortorrômbico. Fonte: Autoria própria, 2022.

Etman e colaboradores observaram que embora a razão de intensidades dos picos em 283 e 290 cm^{-1} (I_{283}/I_{290}) possa ser usada para estimar a quantidade de vacâncias de oxigênio, o autor observou que os picos Raman associados ao α - MoO_3 em 283 , 290 , 336 , 666 , 820 e 994 cm^{-1} tornaram-se menos intensos e picos extras com deslocamentos Raman em 244 , 370 , 480 , 865 e 962 cm^{-1} surgiram referente ao MoO_{3-x} , sugerindo a criação de vacâncias de oxigênio (ETMAN *et al.*, 2018), sendo que alguns desses picos foram observados no presente espectro. Por outro lado, a

razão de intensidade das bandas Raman translacionais em 115 e 128 cm^{-1} mostrou ter relação com o tamanho do cristalito. Chan *et al.* (2019) afirma que um alto valor de I_{128}/I_{115} tende a revelar um grande tamanho de cristalito.

Tabela 6. Identificação dos picos Raman do $\alpha\text{-MoO}_3$ obtido a 500 °C

Pico Raman (cm^{-1})	Simetria de modos	Classificação
115	B_{2g}	Modo translacional da rede
128	B_{3g}	Modo translacional da rede
157	A_g, B_{1g}	Modo translacional da rede
196	B_{2g}	$\tau(\text{Mo} = \text{O} = \text{Mo})$
217	A_g	$\delta(\text{Mo}(2) - \text{O})$
243	B_{3g}	$\tau(\text{Mo} = \text{O} = \text{Mo})$
283	B_{2g}	$\delta(\text{Mo} = \text{O} = \text{Mo})$
290	B_{3g}	$\delta(\text{Mo} = \text{O} = \text{Mo})$
336	A_g, B_{1g}	$\delta(\text{Mo} - \text{O} - \text{Mo})$
364	A_g	$\delta(\text{Mo} - \text{O} - \text{Mo})$
378	B_{1g}	$\delta(\text{Mo} - \text{O} - \text{Mo})$
470	A_g, B_{1g}	$\nu_{as}(\text{Mo}(3) - \text{O})$
666	B_{2g}, B_{3g}	$\nu_{as}(\text{Mo} - \text{O})$
818	A_g	$\nu_s(\text{Mo} - \text{O} - \text{Mo})$
995	A_g	$\nu(\text{Mo} = \text{O})$

5.1.4 Espectroscopia de Absorção no UV-Visível (UV-Vis)

A espectroscopia nas regiões do ultravioleta e visível identifica as bandas eletrônicas do material, possibilitando efetuar o cálculo do *bandgap*. Na **Figura 17**, é possível observar uma banda de absorção na faixa de 300 a 330 nm, segundo a literatura (SANKARANARAYANAN *et al.*, 2011), essa banda de absorção é atribuída às transições de transferência de carga ligante-metal (LMCT, do inglês *ligand-metal charge transfer*) ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$) contidos em um ambiente octaédrico. A posição desta transição eletrônica depende da simetria do campo ligante em torno do centro de Mo. O valor de *band gap* encontrado foi de aproximadamente 3,2 eV. Este valor de *gap* corrobora com os reportados pela literatura, na faixa entre 2,6 - 3,2 eV (GUAN *et al.*, 2020). Também é possível identificar transições em valores de energia mais baixos,

que segundo alguns autores são associados à redução do Mo^{6+} a Mo^{5+} . Transições $d-d$ do Mo^{5+} em um campo octaédrico distorcido são observadas em 1,6 eV (Mo^{5+}O_6) e em 2,25 eV (Mo^{5+}O_5), sendo esse último associado a vacâncias de oxigênio presentes no material (DIETERLE et al., 2002; MESTL, G.; VERBRUGGEN, N. F. D.; KNÖZINGER, H., 1995).

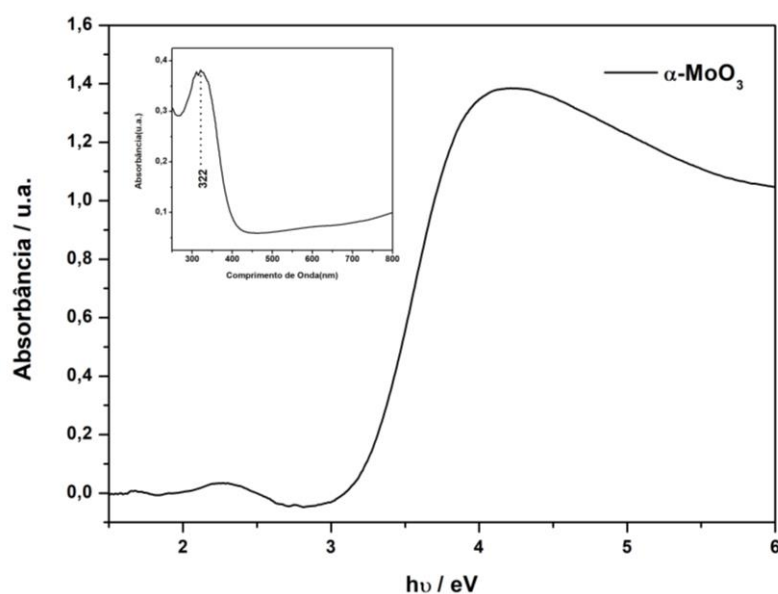


Figura 17. Espectro de absorção UV-vis do $\alpha\text{-MoO}_3$ obtido a 500 °C. Fonte: Autoria própria, 2022.

Essas transições também foram observadas por Medeiros (2021), a autora notou que mesmo com a diminuição da quantidade de espécies reduzidas com o aumento da temperatura de calcinação dos óxidos $\alpha\text{-MoO}_3$ obtidos pelo método Pechini modificado, ainda existe presença de Mo^{5+} na estrutura (MEDEIROS, 2021). Isso acontece devido ao ambiente redutor durante a calcinação do óxido, o que leva a obtenção de um material reduzido.

5.1.5 Medida de área superficial

Os resultados de área superficial específica (S_{BET}), volume de poro (V_p), diâmetro médio da partícula (D_{BET}) e D_{BET}/T_c do catalisador $\alpha\text{-MoO}_3$ estão apresentados na **Tabela 7**. De forma geral, a área superficial é um fator importante quando se trata da correlação com a eficácia catalítica dos catalisadores, pois uma maior área superficial pode aumentar a disponibilidade dos sítios ativos (ALHASSAN;

RASHID; TAUFIQ-YAP, 2015; MOHEBBI; ROSTAMIZADEH; KAHFOROUSHAN, 2020). O catalisador α -MoO₃ calcinado a 500 °C obteve área superficial de 0,501 m² g⁻¹, um valor relativamente baixo, se comparado com outros autores (MEDEIROS, 2021; PINTO, B. F. *et al.*, 2019). Esse resultado pode estar relacionado com o método de síntese utilizado, já que o método Pechini modificado favorece a reação de combustão durante calcinação, o que promove a sinterização entre partículas. Similarmente, (DA SILVA, A. L. *et al.*, 2022), obteve um valor baixo de área superficial (1,5 m² g⁻¹) justificado pelo método de combustão utilizado pelo autor na síntese do α -MoO₃, indicando que o efeito da combustão no processo de sinterização pode promover a coalescência das partículas, que conseqüentemente leva a redução da área superficial. Além disso, a temperatura de calcinação do material, também pode resultar na sinterização das partículas, e conseqüentemente ocasionar a redução da área superficial do material (RAMMAL; OMANOVIC, 2020).

De acordo com o valor do diâmetro médio da partícula (D_{BET}) é possível justificar a área superficial baixa da amostra, pois quanto maior o tamanho médio da partícula menor será sua área superficial. A relação diâmetro médio de partícula (D_{BET}) / diâmetro médio de cristalito (T_c) também foi obtida, resultando em 59,8 cristalitos por partícula, confirmando a obtenção do α -MoO₃ com característica policristalina. Os resultados observados estão em concordância com as micrografias realizadas (Figura 18), em que pode-se observar processos de sinterização.

Alguns autores avaliaram a área superficial do α -MoO₃ sintetizados por diferentes rotas. Pinto *et al.* (2019) prepararam o α -MoO₃ por meio de uma abordagem hidrotérmica a 400 °C e obteve um material com área superficial de 4,52 m² g⁻¹, que foi aplicado como catalisador capaz de converter óleos de buriti, babaçu, soja, pequi, macaúba e resíduos de cozinha em biodiesel com rendimentos superiores a 90% (PINTO, B. F. *et al.*, 2019). Rammal e Omanovic (2020) prepararam o MoO₃ de fase ortorrômbica pelo método de combustão com área superficial de 1,5 m² g⁻¹ e aplicaram em reações de eletrocatalise (RAMMAL; OMANOVIC, 2020).

Apesar de a área superficial contribuir para atividade catalítica, pesquisadores têm observado que a acidez e a natureza dos sítios do catalisador parecem ser os principais parâmetros para melhoria da atividade catalítica (ARANDA *et al.*, 2008; GONZÁLEZ *et al.*, 2018; SANKARANARAYANAN *et al.*, 2013).

Tabela 7. Dados de análise textural do α -MoO₃ obtido a 500 °C

Amostra	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _p (cm ³ g ⁻¹)	D _{BET} (nm)	D _{BET} /T _c
α -MoO ₃	0,501	0,0007	2553	59,8

5.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na **Figura 18** são apresentadas as micrografias do óxido α -MoO₃ sintetizado a 500 °C. A amostra apresenta um aspecto morfológico lamelar característicos da fase ortorrômbica com distribuição heterogênea de tamanho de partículas, além da coalescência das placas formadas, o que pode ser característico do método de síntese e da temperatura utilizada, resultado esse em consonância com a análise de BET. A **Figura 18b** exibi uma melhor visualização das pequenas placas de superfície lisa, em que observa-se tanto a superposição das placas quanto a coalescência entre elas.

É importante destacar que a organização morfológica de um material depende da temperatura e tempo de reação utilizados, por exemplo Medeiros, (2021) sintetizou o α -MoO₃ pelo método Pechini modificado e obteve uma morfologia semelhante ao presente estudo. Porém observou que o aumento da temperatura (700 °C) promoveu a formação de microfita com orientação preferencial dos planos (0 k 0) (MEDEIROS, 2021).

Na **Figura 18c**, é possível observar uma placa retangular que é constituída de uma pilha de nanocamadas, em que fica evidente o crescimento da estrutura em camadas do α -MoO₃. Esse resultado é semelhante ao relatado por (CHIBANE *et al.*, 2017).

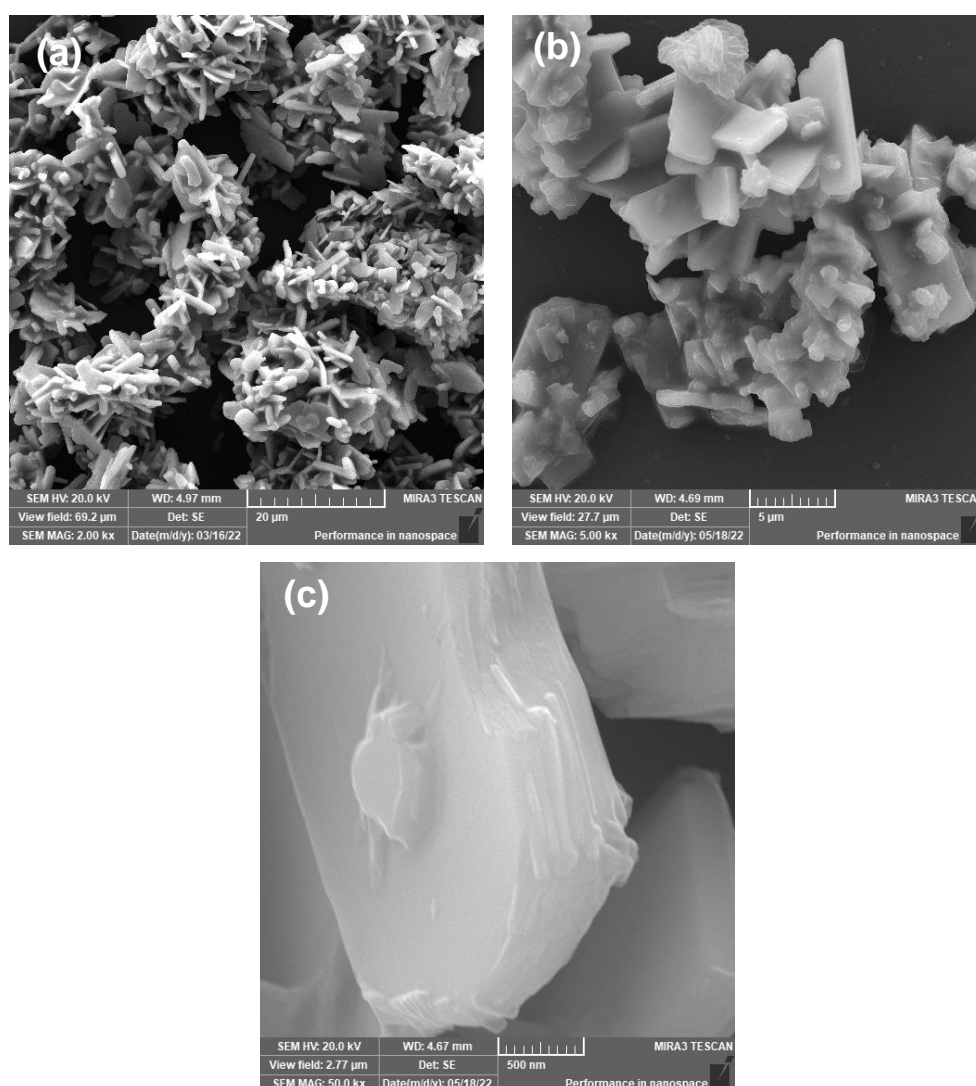


Figura 18. Microscopia eletrônica de varredura do catalisador α - MoO_3 , obtidas em escalas de: (a) 20 μm , (b) 5 μm e (c) 0,5 μm . Fonte: Autoria própria, 2022.

5.1.7 Ponto de carga zero - pH_{PCZ}

A análise do ponto de carga zero (PCZ) obtido para a amostra de α - MoO_3 calcinada a 500°C é apresentado na **Figura 19**. É possível observar que em toda a faixa de pH analisada foram obtidos valores negativos de potencial Zeta, atingindo um valor máximo de -26,4 mV em $\text{pH} = 11$. Esse óxido apresenta ponto de carga zero menor que $\text{pH} 1$ e esse resultado corrobora com trabalhos já reportados na literatura (MATHUR; MOUDGIL, 1997; RAMMAL; OMANOVIC, 2020; REN *et al.*, 2022). Além disso, Parks desenvolveu um modelo eletrostático envolvendo o número de coordenação com o campo cristalino de diferentes óxidos, a partir do qual foi possível

explicar a relação entre o pH_{PCZ} e o raio/carga do cátion. Usando este modelo, o pH_{PCZ} de um óxido simples pode ser previsto na ampla faixa provável de valores de pH, mostrados na **Tabela 8** (PARKS, 1964).

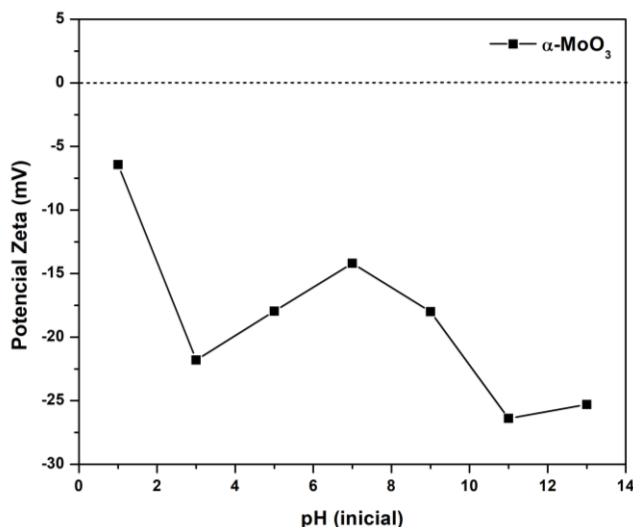


Tabela 8

Óxido	pH_{PCZ}
M_2O	> 11,5
MO	8,5 – 12,5
M_2O_3	6,5 – 10,4
MO_2	0 – 7,5
$\text{MO}_3, \text{M}_2\text{O}_5$	< 0,5

Onde, M= cátion

Figura 19. Potencial de carga zero do $\alpha\text{-MoO}_3$ obtido a 500 °C. Fonte: Autoria própria, 2022.

Este comportamento configura que em pH acima do PCZ, os materiais apresentam caráter básico, adsorvendo e reduzindo a concentração de íons H^+ em solução. Já em $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$ a superfície assume comportamento de ácido de Lewis, adsorvendo e reduzindo a concentração de íons OH^- em solução. Porém, esse resultado também pode estar associado à presença de vacâncias de oxigênio (V_o) no $\alpha\text{-MoO}_3$, o que causa um excesso de elétrons na superfície, eventualmente levando ao potencial Zeta negativo (REN *et al.*, 2022). Esses defeitos (V_o) causam o surgimento de espécies de Mo^{5+} ou Mo^{4+} (LIU, T. *et al.*, 2018; REN *et al.*, 2022).

(WU *et al.*, 2017) investigaram as cargas superficiais do $\alpha\text{-MoO}_3$ obtido pelo método hidrotermal para remoção de Pb^{2+} de uma solução aquosa. Os resultados mostraram densidade de carga superficial negativa na faixa de pH de 2 a 8, o qual refletiu em uma alta capacidade de remoção de Pb^{2+} em uma ampla faixa de pH, em virtude das interações eletrostáticas que ocorreram entre o $\alpha\text{-MoO}_3$ e $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}(\text{OH})^+$

5.2 TESTES CATALITICOS

5.2.1 Reação de Transesterificação

As reações de transesterificação foram realizadas variando tempo e temperatura de reação, com a finalidade de encontrar as melhores condições de síntese e rendimentos na formação dos produtos. Existem parâmetros e valores permitidos pela legislação brasileira para garantir a qualidade do biodiesel, por esse motivo foi realizado análises de viscosidade cinemática, índice de acidez, RMN ^1H e ^{13}C e cromatografia gasosa dos produtos dos testes catalíticos.

A análise de desempenho do catalisador $\alpha\text{-MoO}_3$ a partir dos valores de viscosidade cinemática (**Tabela 9**) possibilitou perceber que houve redução de viscosidade em todos os produtos dos testes realizados, em particular, quando utilizada a temperatura de 150°C e tempos de reação de 60 e 120 min (T150_60 e T150_120). Esses dois testes apresentaram reduções significativas, obtendo valores de viscosidade cinemática dentro dos parâmetros (3,0-6,0 mm^2/s) da ANP, de acordo com a Resolução nº 45/2014 NBR 10441 (ANP, 2020).

Tabela 9. Valores de viscosidade após as reações de transesterificação metílica

Testes catalíticos	Viscosidade (m^2s^{-1})	Redução da viscosidade (%)
Óleo de soja	34,0	0
T100_30	31,7	6,8
T100_60	28,3	16,7
T100_120	21,8	35,9
T100_240	21,2	37,7
T120_30	28,7	15,7
T120_60	12,1	64,3
T120_120	8,9	73,6
T120_240	11,8	65,3
T150_30	9,7	71,4
T150_60	4,8	85,9
T150_120	4,5	86,6
T150_240	9,9	70,9

Já para os testes que utilizaram a menor temperatura de reação estudada (100°C), a redução máxima obtida foi de 37,7% em 240 min de reação. Esse resultado demonstra que maiores temperaturas são necessárias para reduzir a viscosidade do óleo de soja, o que também foi observado por outros autores (DA SILVA, A. L. *et al.*, 2022; MEDEIROS, 2021; PINTO, B. F. *et al.*, 2019).

Essa redução na viscosidade em relação ao óleo de partida indica alterações na estrutura dos triacilglicerídeos, que ocorre mesmo quando a reação não é completa e apresenta ainda os diacilglicerídeos, monoacilglicerídeos ou até mesmo a presença de AGLs no produto da reação. Por esse motivo, foram realizadas medidas de índice de acidez com a finalidade de avaliar a presença de AGLs nos produtos obtidos e obter informações quanto ao grau de conservação/deterioração do óleo, ou seja, se ocorreram possíveis quebras de ligações na cadeia para a liberação de AGLs. Os resultados são apresentados na **Figura 20**.

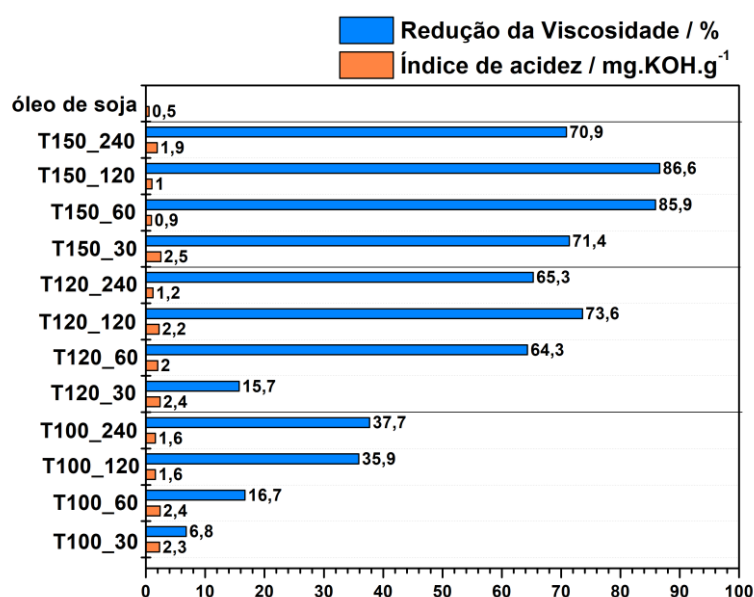


Figura 20. Relação entre o Índice de acidez e a redução da viscosidade dos produtos obtidos das reações de transesterificação metílica. Fonte: Autoria própria, 2022.

A partir dos resultados de índice de acidez dos produtos dos testes catalíticos, pode-se concluir que ocorreu um aumento de AGLs em todas as amostras, com variações entre 0,9 e 2,4 mg KOH g⁻¹. Os produtos de maior redução de viscosidade obtidos nos testes T150_60 e T150_120, apresentaram menores valores de índice de acidez, 0,9 e 1,0, respectivamente, indicando a menor presença de AGLs em sua composição. No entanto, estes valores ainda não se adequam à RANP nº 45/2014 NBR 14448 (ANP, 2020), havendo necessidade de um pós-tratamento para retirar os

AGLs do biodiesel. Outro ponto observado, é que as reações realizadas com o tempo de 30 min apresentaram os maiores valores de índice de acidez, independente da temperatura utilizada.

A ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (RMN ^1H e ^{13}C) também foi utilizada na caracterização dos produtos dos testes catalíticos, com a finalidade de identificar as alterações nos ambientes químicos após as reações de transesterificação. De acordo com a literatura, a região do espectro de RMN ^1H compreendida entre 0 e 3,0 ppm não se altera após a transesterificação, pois é característica de picos atribuídos aos hidrogênios presentes nos ácidos graxos que constituem os triacilglicerídeos (LÓPEZ *et al.*, 2011; SATYARTHI; SRINIVAS; RATNASAMY, 2009). Dessa forma, o estudo da transesterificação foi realizado monitorando as alterações dos dois dubletos duplos entre 4,0 e 4,4 ppm e o surgimento de um novo sinal em 3,6 ppm, que corresponde aos átomos de hidrogênio do grupo éster metílico (-COOCH₃) (NERIS, 2019). O sinal em 2,3 ppm também é considerado no cálculo de conversão, já que é atribuído ao grupo metileno (que compõe os radicais das cadeias de ácidos graxos) adjacente à carbonila $\alpha\text{-CH}_2$ (RUSCHEL *et al.*, 2016).

A comparação dos espectros de RMN ^1H do óleo de soja e dos produtos de reação é apresentada nas **Figuras 21, 22 e 23**. É possível observar a formação de ésteres metílicos, por meio da alteração na faixa espectral entre 3,5 e 4,4 ppm (**Figuras 21b, 22b e 23b**), com a diminuição (o que indica a presença residual de triacilglicerídeos e dos possíveis intermediários da reação) ou desaparecimento (indica conversão majoritária ou total dos triacilglicerídeos em ésteres) dos dois duplos dubletos entre 4,3 e 4,1 ppm atribuídos aos hidrogênios glicerilmetilênicos do triacilglicerídeo (CORAL *et al.*, 2013).

De acordo com os cálculos para a determinação da conversão em ésteres metílicos (**Equação 8**) utilizando os dados extraídos dos espectros de RMN ^1H , foi alcançado um rendimento acima de 90% de conversão em biodiesel utilizando os parâmetros de 150 °C e 120 min de reação (T150_120). Em especial observa-se, o aumento do sinal em 3,6 ppm mais evidenciado para os produtos dos testes T150_60 e T150_120 (**Figura 21a**), sendo importante ressaltar que essas amostras também apresentaram maiores reduções nos valores de viscosidade e índice de acidez.

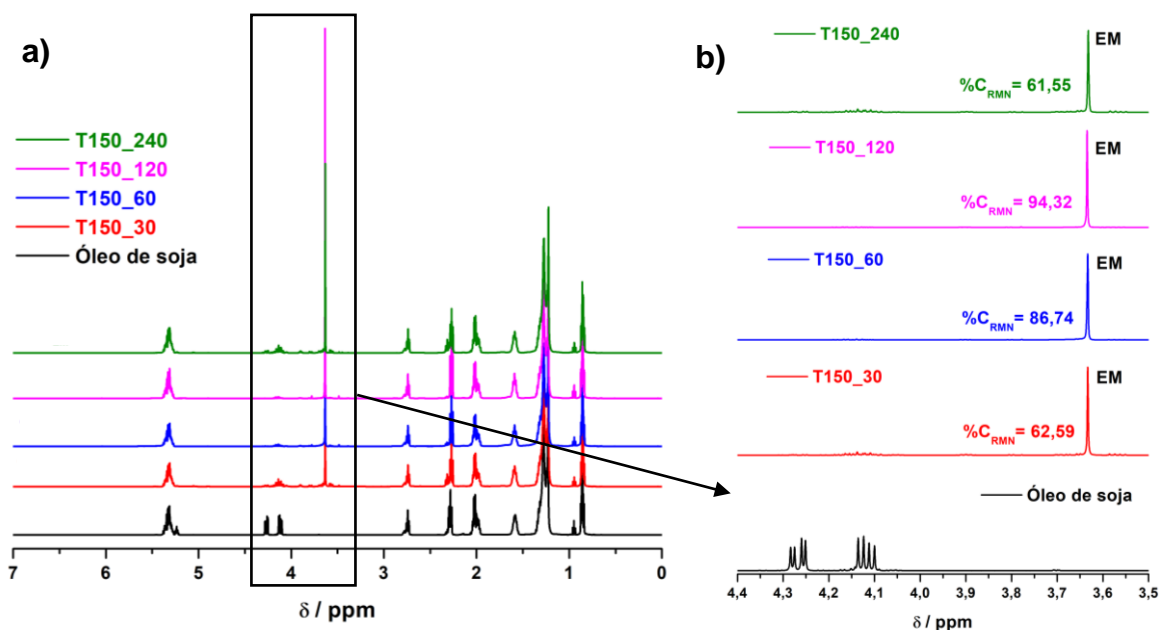


Figura 21. a) Espectros de RMN ^1H do óleo de partida e dos produtos obtidos após as reações de transesterificação realizadas a 150 °C b) Amplificação dos espectros entre 3,5 e 4,4 ppm. Fonte: Autoria própria, 2022.

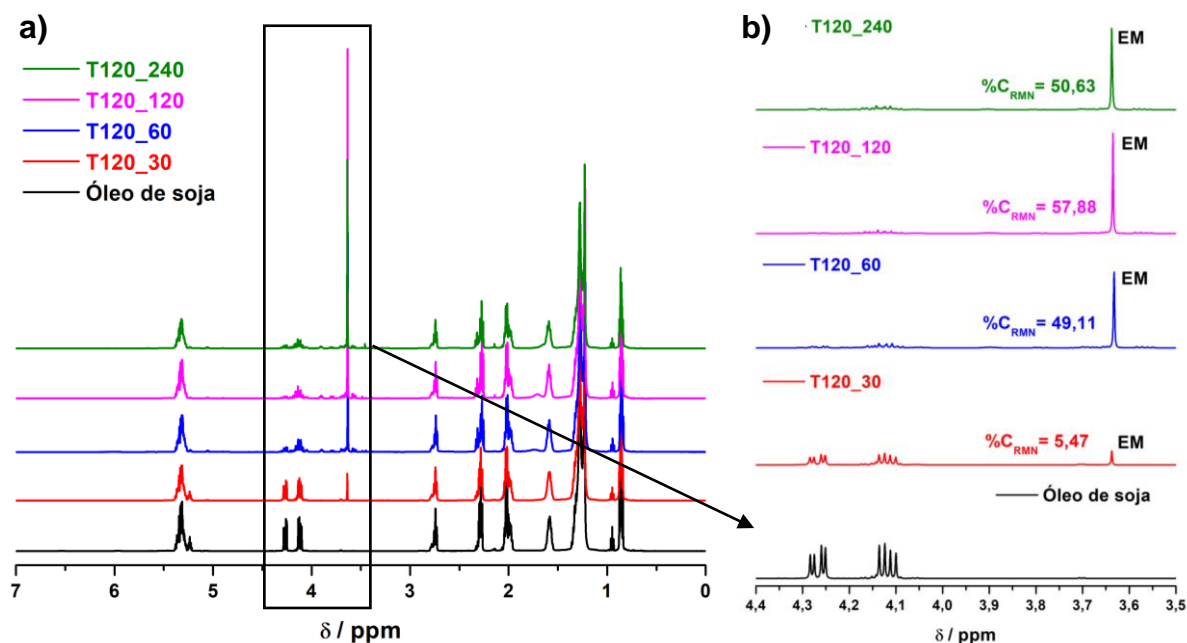


Figura 22. a) Espectros de RMN ^1H do óleo de partida e dos produtos obtidos após as reações de transesterificação realizadas a 120 °C b) Amplificação dos espectros entre 3,5 e 4,4 ppm. Fonte: Autoria própria, 2022.

É observada uma sobreposição de sinais dos hidrogênios do glicerol do óleo de soja e dos intermediários na região entre 4,0 e 4,4 ppm, o que torna complexa as atribuições, além de indicar que ainda há presença de TAG, DAG e MAG, mostrando que a conversão dos triacilglicerídeos em ésteres metílicos foi incompleta. Esse

comportamento é observado em todos os testes realizados em temperatura de 100 e 120 °C (**Figura 22b e 23b**), tendo como diferença apenas as intensidades dos sinais, assim como observado por outros autores (GARCIA, 2006; MEDEIROS, 2021). Para os testes T120_30, T100_30, T100_60, T100_120 e T100_240 (**Figuras 22b e 23b**), os perfis dos sinais do espectro de RMN ^1H se assemelham aos perfis dos sinais do óleo de soja, em que se observa a presença de duplos dupletos característicos de triacilglicerídeos. Porém, existe o surgimento do pico atribuído à conversão em ésteres metílicos na região de $\delta = 3,67$ ppm, indicando a formação de ésteres metílicos nas condições reacionais avaliadas, embora esse percentual seja menor que 18,9 %.

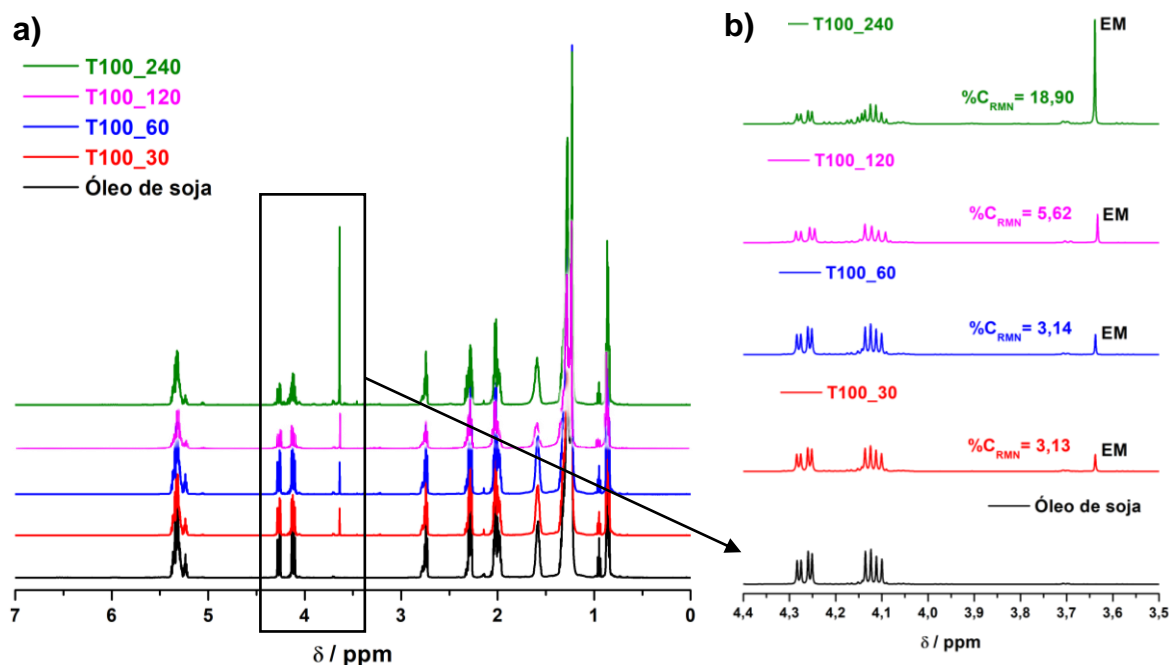


Figura 23. a) Espectros de RMN ^1H do óleo de partida e dos produtos obtidos após as reações de transesterificação realizadas a 100 °C b) Amplificação dos espectros entre 3,5 e 4,4 ppm. Fonte: Autoria própria, 2022.

A partir dos espectros de RMN ^{13}C foi avaliada a presença das espécies triacilglicerídeos (T), diacilglicerídeos (D), monoacilglicerídeos (M) e ésteres metílicos (EM), por meio dos deslocamentos químicos localizados na faixa espectral entre 50-70 ppm (**Figura 24**).

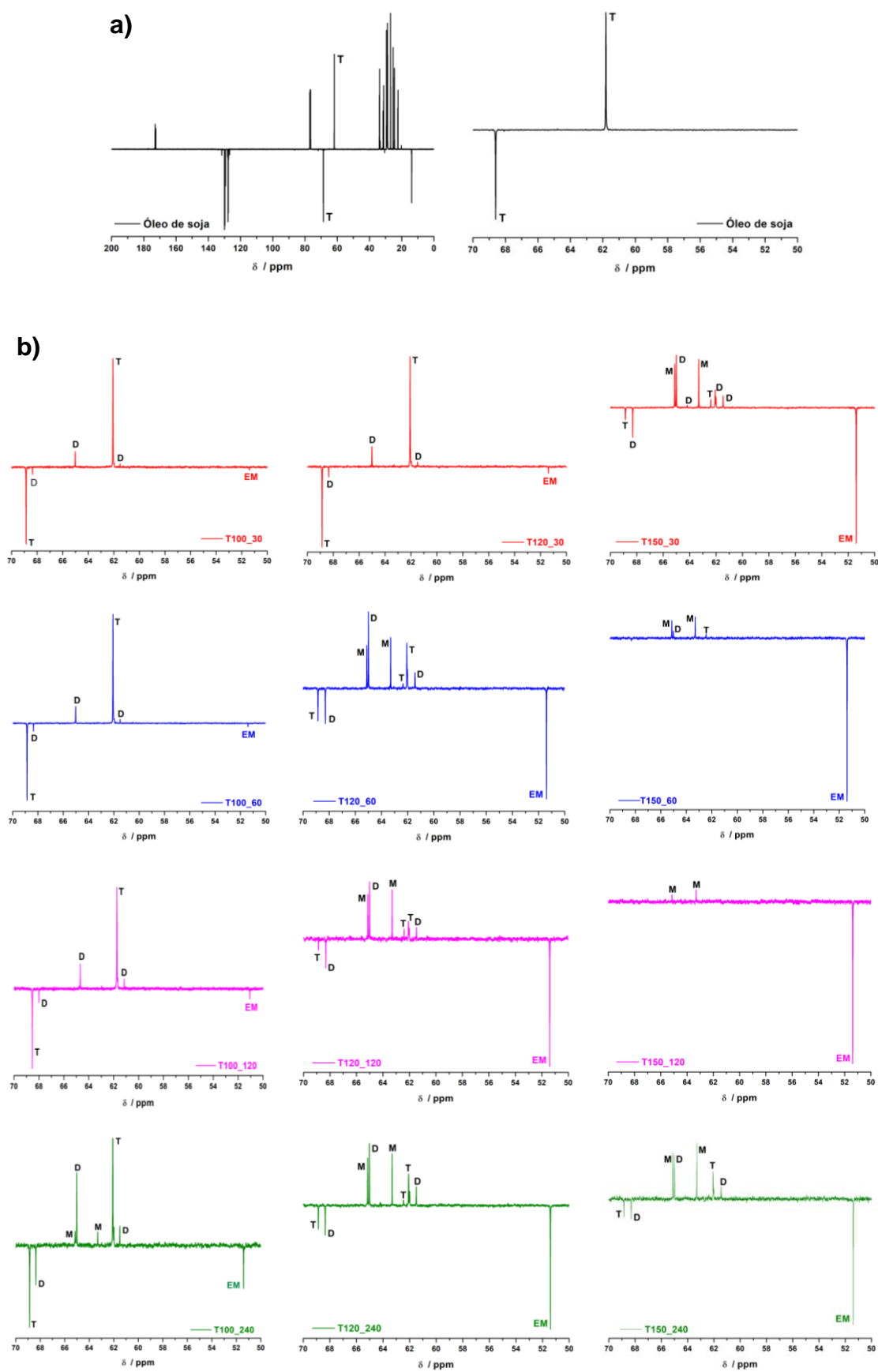


Figura 24. Espectros RMN ^{13}C (a) do óleo de soja e (b) a ampliação entre 50 e 70 ppm dos testes obtidos das reações de transesterificação. Fonte: Autoria própria, 2022.

A ocorrência da reação de transesterificação no espectro de RMN ^{13}C é caracterizada por meio do desaparecimento de sinais nos deslocamentos químicos (δ_{C}) entre 60-70 ppm e o surgimento do sinal referente ao grupo éster metílico em $\delta = 51,4$ ppm (região destacada na **Figura 24b**). Embora as condições de síntese tenham contribuído para a formação dos ésteres metílicos, ainda há presença de sinais intensos característicos de D ($\delta_{\text{C}} = 68,4; 65,6$ e $61,5$ ppm), M ($\delta_{\text{C}} = 63,3$ e $65,1$ ppm) e T ($\delta_{\text{C}} = 68,9; 62,1$ e $61,9$ ppm), principalmente para os testes T100_30, T100_60, T100_120 e T120_30, indicando uma baixa conversão, assim como observado no cálculo de conversão realizado a partir do RMN ^1H .

Os parâmetros de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 120 min (T150_120) foram os que melhor favoreceram a redução de sinais característicos de triacilglicerídeos e dos intermediários da reação, ficando apenas vestígios de monoacilglicerídeos. Assim, com a finalidade de corroborar com os resultados obtidos por RMN ^1H e ^{13}C e oferecer uma maior exatidão do teor de ésteres encontrado nos produtos, as conversões em ésteres obtidas através da análise de cromatografia gasosa estão reportadas na **Figura 25**.

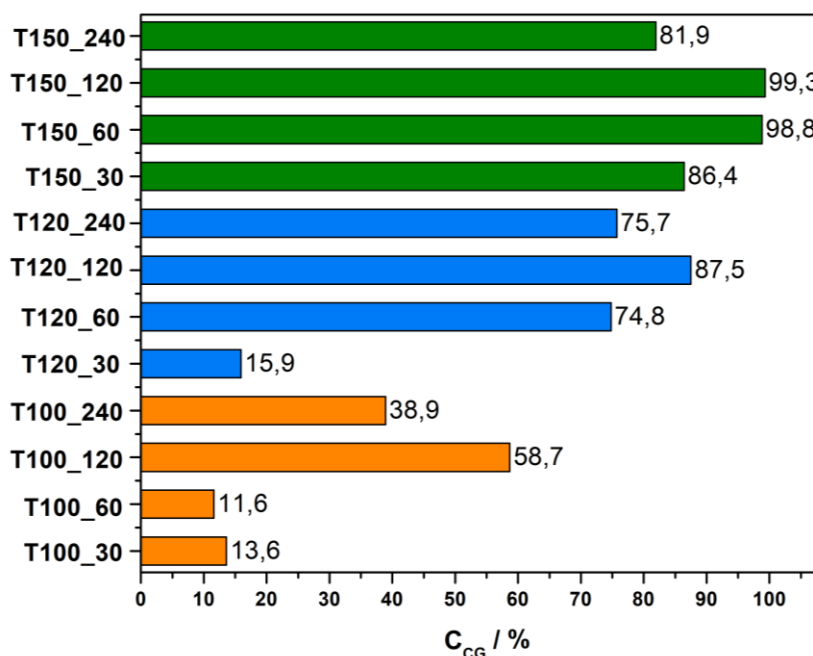


Figura 25. Percentual de conversão em ésteres metílicos dos produtos obtidos por Cromatografia Gasosa. Fonte: Autoria própria, 2022.

É possível observar diferenças nos percentuais de conversão de ésteres metílicos obtidos na cromatografia gasosa em relação ao percentual obtido pelo RMN ^1H . Segundo Medeiros, (2021) esse fato pode estar relacionado aos compostos

intermediários que geram muita sobreposição no RMN ^1H , reduzindo a confiabilidade dos valores de conversão, e como a técnica de CG possui regiões de tempos de retenção de ésteres bem definidos, há uma maior confiabilidade para avaliar a conversão dos produtos das reações de transesterificação (MEDEIROS, 2021).

Levando em consideração as condições reacionais adotadas, pode-se afirmar que, os produtos dos testes T150_60 e T150_120 foram os únicos que obtiveram teores de éster dentro dos padrões estabelecidos pela legislação brasileira (96,5% de éster em massa) (RANP N^o 45/2014 NBR 15764). Além disso, é notório para todos os testes que após 120 min de reação há um decréscimo no percentual de conversão independente da temperatura, o que pode estar relacionado com a reversibilidade da reação, já que é possível notar o surgimento de sinais de diacilglicerídeos e triacilglicerídeos no RMN de ^{13}C . Esse resultado também foi observado por (PINTO, B. F. *et al.*, 2019). Outra possibilidade é a formação de uma reação secundária, já que para o teste T150_240 ocorreu um aumento no índice de acidez. Por fim, reações oxidativas também podem acontecer, já que segundo Knothe, fatores como a presença de luz, temperatura elevada, metal e outros materiais estranhos podem levar a oxidação do biodiesel, comprometendo assim sua qualidade, o que leva a formação de uma variedade de espécies, incluindo ácidos graxos de cadeia curta (KNOTHE, Gerhard, 2006).

Esses resultados indicam que embora o catalisador $\alpha\text{-MoO}_3$ apresente baixa área superficial, este não foi um fator determinante para a obtenção de uma alta conversão de ésteres metílicos para as reações de transesterificação, o que leva a acreditar que a quantidade de sítios ativos disponíveis seja o fator principal para esse resultado. Além disso, a utilização do metanol como álcool favoreceu maiores conversões, resultado esse observado por Medeiros (2021), que utilizou o $\alpha\text{-MoO}_3$ como catalisador para a reação de transesterificação do óleo de soja e observou que quando utilizado o etanol como álcool a conversão máxima de ésteres foi de 88 % nos parâmetros de 150 °C e 120 min, em contrapartida quando utilizado o metanol nos mesmos parâmetros reacionais esse percentual chegou a 98,48 % de conversão (MEDEIROS, 2021).

5.2.2 Reação de Esterificação

Como já reportado na literatura, o α -MoO₃ exibe uma acidez que contribui diretamente para as altas taxas de conversão catalítica na produção de biodiesel (DA SILVA, A. L. *et al.*, 2022; KOTBAGI *et al.*, 2012; PINTO, B. F. *et al.*, 2019). Logo, a utilização desse catalisador em reações de esterificação foi realizada conforme os parâmetros descritos na **Tabela 4**. Após os testes catalíticos, inicialmente foi realizada análise de viscosidade cinemática. Esses resultados estão apresentados na **Tabela 10**.

Tabela 10. Valores de viscosidade após as reações de esterificação metílica.

Testes catalíticos	Viscosidade (m ² s ⁻¹)	Redução da viscosidade (%)
Ácido oleico	18,5	0
E100_30	14,5	21,5
E100_60	12,9	30,1
E100_120	12,2	33,8
E100_240	8,6	53,6
E120_30	10,6	42,9
E120_60	10,1	45,4
E120_120	8,5	54,1
E120_240	5,6	69,5
E150_30	6,0	67,5
E150_60	4,5	75,5
E150_120	4,0	78,3
E150_240	4,6	75,1

De acordo com os dados obtidos, houve diminuição da viscosidade cinemática para todos os produtos dos testes realizados. Entretanto, apenas os produtos dos testes E120_240, E150_30, E150_60, E150_120 e E150_240 apresentam valores de viscosidade cinemática que se adequam aos parâmetros da ANP. As variações nos resultados levam a acreditar que a temperatura e o tempo de reação afetam diretamente a atividade catalítica, pois a redução da viscosidade é considerada um

sinal de possível formação do biodiesel (MEDEIROS, 2021). A Partir desse resultado constata-se que assim como nas reações de transesterificação, utilizar a temperatura de 150 °C e tempos de 120 e 240 min levam a maiores valores de percentuais de redução de viscosidade cinemática. Esse resultado está de acordo com a literatura, pois em reações de esterificação via catálise heterogênea, maiores temperaturas de reação são exigidas, para um maior rendimento em ésteres (ARANDA *et al.*, 2008; RAMESH; PRAKASH; BHAT, 2010).

A fim de avaliar a ocorrência da reação de esterificação do ácido oleico, foram realizadas análises de índice de acidez e, a partir da quantificação do ácido oleico residual na solução final, calculou-se o percentual de conversão em ésteres metílicos (**Figura 26**) (AUD *et al.*, 2021). Os valores de conversão encontrados mostraram que, embora o produto do teste E150_240 tenha apresentado a maior conversão em ésteres (98,7%), esse percentual não se alterou significativamente em relação à conversão do produto do teste E150_120, indicando que o equilíbrio foi atingido, não justificando assim tempos maiores que 120 min para a reação. Entretanto, os valores de índice de acidez para esses dois testes (E150_120 e E150_240) ainda não se adequam à RANP nº 45/2014 NBR 14448 (ANP, 2020), o que indica que ainda se encontra AGLs no meio.

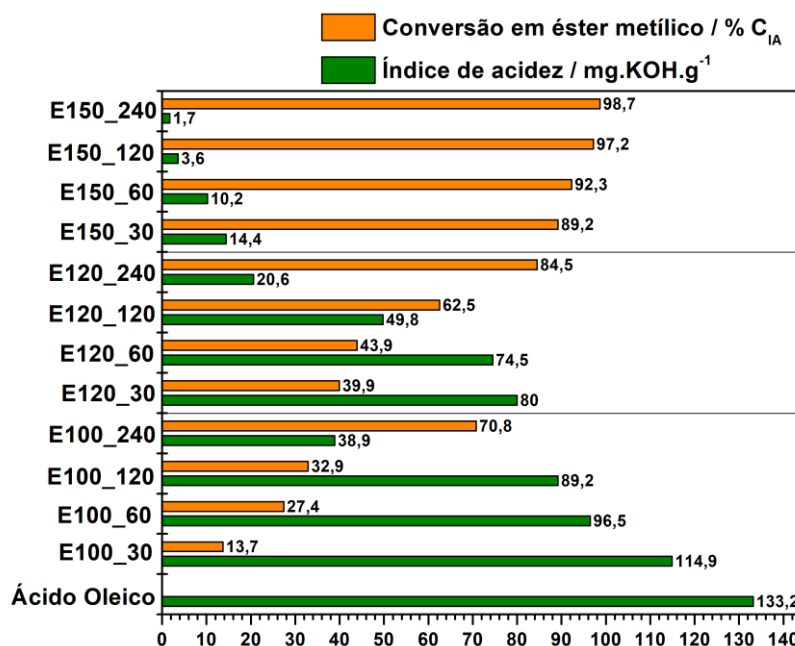


Figura 26. Valores de índice de acidez e a conversão em ésteres metílicos dos produtos obtidos das reações de esterificação. Fonte: Autoria própria, 2022.

Análises de RMN de ^1H e ^{13}C também foram realizadas para essas amostras. Na **Figura 27**, pode-se observar a ampliação dos espectros de RMN de ^1H do ácido oleico e dos produtos dos testes catalíticos, entre 3,8 e 2,2 ppm. A reação de esterificação do ácido oleico em ésteres metílicos é confirmada pelo aparecimento do sinal em $\delta = 3,6$ ppm, sendo atribuídos aos átomos de hidrogênio do grupo éster metílico ($-\text{COOCH}_3$). Além disso, os grupos R-CH_2 do ácido oleico e do oleato de metila (éster) mostram sinais (triplete) na faixa de deslocamento químico (δ) de 2,4 a 2,2 ppm. No entanto, o triplete no ácido oleico ocorre em um valor de δ ligeiramente superior ao do oleato de metila, devido à maior desblindagem do grupo carboxílico em relação ao grupo éster. Logo, quando o ácido e o éster estão presentes na amostra, há o surgimento de um padrão similar a multiplete devido à sobreposição dos sinais tripletos R-CH_2 do éster e do ácido (SATYARTHI; SRINIVAS; RATNASAMY, 2009), esse comportamento pode ser observado nas amostras que utilizaram as temperaturas de 120 e 100 °C.

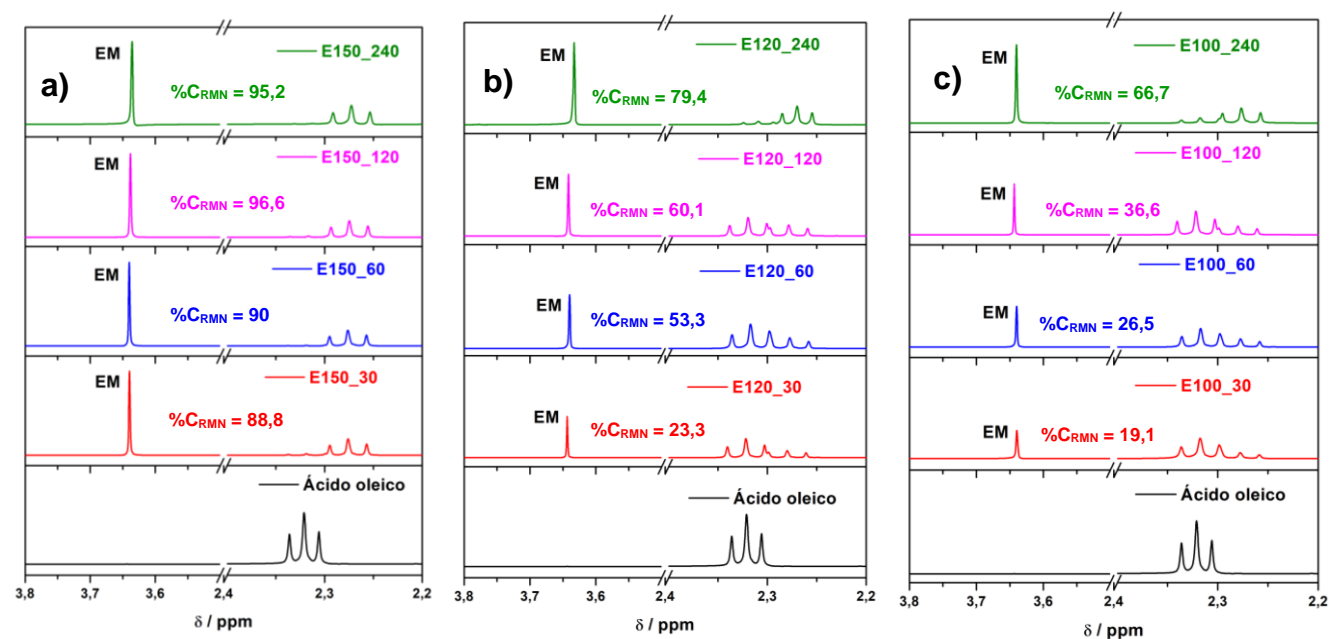


Figura 27. Amplificação dos espectros de RMN ^1H (entre 3,8 – 2,2 ppm) do ácido oleico e dos produtos obtidos na reação de esterificação realizados a a) 150 °C b) 120 °C e c) 100 °C. Fonte: Autoria própria, 2022.

O sinal em $\delta = 3,6$ ppm foi observado em todos os produtos dos testes catalíticos, confirmando a conversão em ésteres metílicos. Como observado no índice de acidez, a utilização da temperatura de 150 °C apresentou as maiores conversões E150_30 (88,8%), E150_60 (90%) e E150_120 (96,6%) e E150_240 (95,6%), atingindo um valor máximo para a amostra com tempo de reação de 120 min. A 100

°C, o percentual de EM foi muito baixo, apresentando melhora quando a temperatura foi elevada para 120 °C. Todavia, o aumento do percentual de EM foi bastante expressivo quando a temperatura de 150 °C é utilizada, pois com apenas 30 min de reação a conversão foi de 88,8%, resultado esse não obtido com o tempo máximo de 240 min utilizando a temperatura de 120 °C (79,4%), confirmando que a temperatura é um parâmetro decisivo nas reações de esterificação.

A análise de RMN de ^{13}C também foi realizada, a fim de confirmar a obtenção do éster. A **Figura 28a** mostra o espectro de RMN ^{13}C para o ácido oleico, enquanto as **Figuras 28b, 28c e 28d** apresentam a ampliação dos espectros de RMN ^{13}C das amostras obtidas após as reações de esterificação.

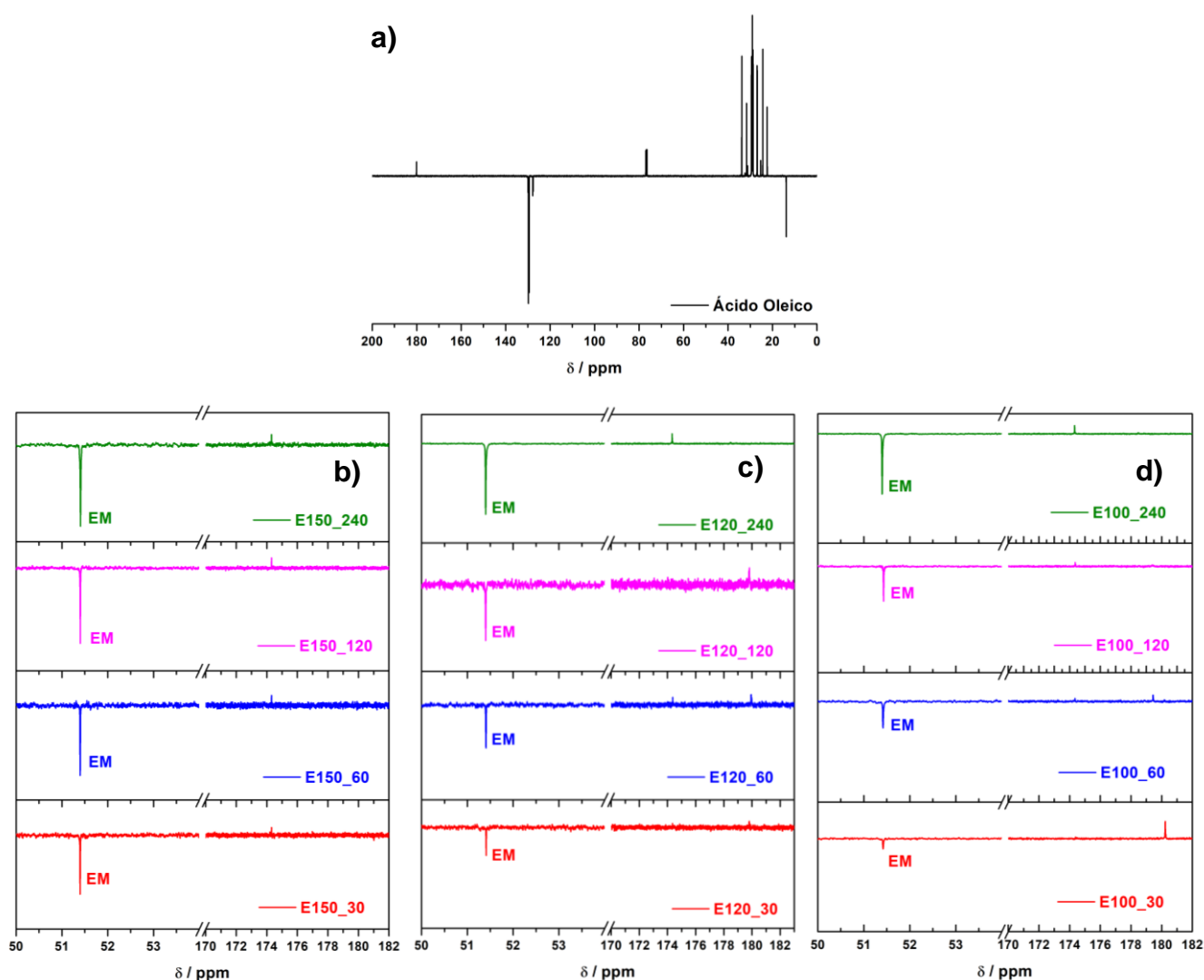


Figura 28. Espectro de RMN ^{13}C (a) do ácido oleico (b) e as ampliações dos espectros de RMN ^{13}C (entre 52 - 51 ppm) dos produtos obtidos na reação de esterificação realizados a 150 °C c) 120 °C e d) 100 °C. Fonte: Autoria própria, 2022.

No espectro, a esterificação do ácido oleico é evidenciada pelo aparecimento do sinal em $\delta = 51,4$ ppm, que corresponde ao carbono da metila da função éster, sendo este sinal observado em todas as amostras. Além disso, nas amostras dos testes E150_30, E150_60, E150_120, E150_240, E120_240, E100_120 e E100_240 foi observado o desaparecimento do sinal em $\delta = 180$ ppm (carbono carboxílico de ácidos) e o aparecimento do sinal em $\delta = 174$ ppm (carbono carboxílico de ésteres), o que também reforça que a reação de esterificação ocorreu (VARGAS, 2012). O restante dos sinais não sofre alterações após a reação de esterificação, já que a região entre 45 - 0 ppm apresenta sinais que correspondem aos carbonos que constituem a cadeia do ácido oleico e o sinal em $\delta = 130$ ppm é um típico deslocamento químico de carbonos insaturados.

Com o propósito de comparar as conversões das reações de esterificação, com as resultantes de um processo não catalisado (teste em branco) e catalisado pelo α -MoO₃, três novas reações foram realizadas sem a presença do catalisador. A temperatura de 150 °C e os tempos de 60, 120 e 240 min de reação foram escolhidos para essa análise comparativa, tendo em vista que os resultados de conversão mostraram que nessa temperatura e nesses tempos, a reação catalisada pelo α -MoO₃ atingiu altas taxas de conversão. Conforme observado na **Figura 29**, após a realização do índice de acidez, foi calculado o percentual de conversão em EM dos produtos dos testes em branco, esse percentual variou em torno de 49% a 79% de ésteres metílicos, o que indica que a reação ocorreu mesmo sem a presença do catalisador. Esse resultado é esperado já que a reação de esterificação é auto-catalítica, devido à presença do ácido carboxílico, que é um ácido de *Brønsted* (LOTERO *et al.*, 2005). Porém apenas os testes catalíticos obtiveram valores de conversão próximo (E150_60) ou dentro (E150_120 e E150_240) dos parâmetros da ANP (RANP N° 45/2014 NBR 15764), evidenciando o potencial catalítico do catalisador sintetizado.

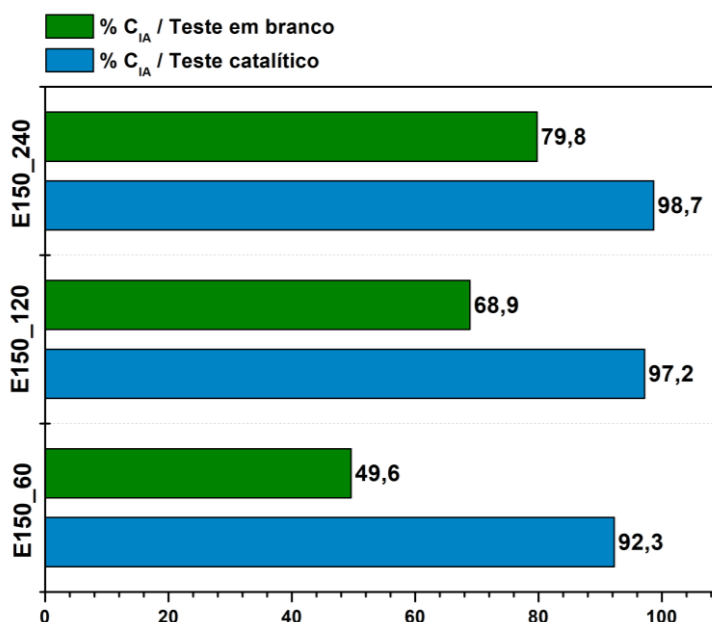


Figura 29. Percentual de conversão em éster metílico das amostras E150_60, E150_120 e E150_240, dos testes catalíticos e seus respectivos teste em branco.

É importante destacar que além da presença do catalisador, deve-se considerar que as diferenças de velocidade de reação e rendimento em ésteres apresentadas pelas reações de esterificação e transesterificação catalíticas estão relacionadas às características moleculares dos materiais graxos utilizados nos experimentos, pois, segundo (RATTANAPHRA *et al.*, 2012), a transferência de massa é mais rápida para o ácido graxo, que é uma molécula menor e com maior polaridade, ao qual, facilita o ataque nucleofílico do álcool, aumentando a velocidade de reação.

5.2.3 Reação de Transesterificação e Esterificação Simultânea (TES)

Após os resultados obtidos dos testes catalíticos da reação de transesterificação do óleo de soja e da reação de esterificação do ácido oleico, foi constatado que o α -MoO₃ apresentou versatilidade e eficiência na conversão em ésteres metílicos em ambas as reações, esse comportamento pode ser indicativo da presença de sítios ácidos e básicos presentes nesse material. Por esse motivo foram realizados três testes TES utilizando os melhores parâmetros reacionais anteriores, aos quais foram obtidos teores de éster dentro dos padrões estabelecidos pela ANP

(96,5% de éster em massa) (RANP Nº 45/2014 NBR 15764). A matéria-prima utilizada foi uma mistura de 80% de óleo de soja e 20% de ácido oleico, a fim de obter um óleo acidificado. Tanto na transesterificação quanto na esterificação a temperatura de 150 °C promoveu altas taxas de conversão nos tempos de 60, 120 e 240 min, logo esses parâmetros foram escolhidos.

Essas amostras foram analisadas por RMN de ^1H e ^{13}C e espectros estão ilustrados na **Figura 30a**, onde pode-se observar a ampliação da região entre 4,4 e 3,5 ppm dos espectros de RMN ^1H para as amostras obtidas após as reações TES. Todas as amostras apresentaram o aparecimento do sinal em $\delta = 3,6$ ppm, sendo atribuídos aos átomos de hidrogênio do grupo éster metílico ($-\text{COOCH}_3$), que confirma a presença de ésteres metílicos, em especial para o produto do teste TES150_120, obtendo uma conversão de 63,7%. É notório para as amostras dos testes TES150_60 e TES150_240 a presença de dois duplos dubletos entre 4,3 e 4,1 ppm, atribuídos aos hidrogênios glicerilmetilênicos do triacilglicerídeo, característico do óleo de soja. A presença desse sinal, indica baixa conversão em tempos reacionais de 60 e 240 min, que é confirmado com o cálculo do percentual realizado a partir da integração dos picos. Além disso, há um padrão de multiplete na região entre 2,2 – 2,4 ppm devido à sobreposição dos sinais tripletos R-CH_2 do éster formado e do ácido oleico para as amostras dos testes TES150_60 e TES150_240, o que indica que ainda há presença do ácido oleico na amostra.

Nos espectros de RMN de ^{13}C (**Figura 30b**), é possível observar o aparecimento do sinal em $\delta = 51,39$ ppm, que corresponde ao carbono da metila da função éster, evidenciando o progresso da reação TES e corroborando com os resultados de RMN de ^1H . Além disso, alterações dos sinais atribuídos aos intermediários não convertidos da reação de transesterificação foram observados entre 70 e 60 ppm. Como mencionado anteriormente, a presença de TAG, DAG e MAG indica que a reação foi incompleta, justificando os valores obtidos de conversão em ésteres metílicos.

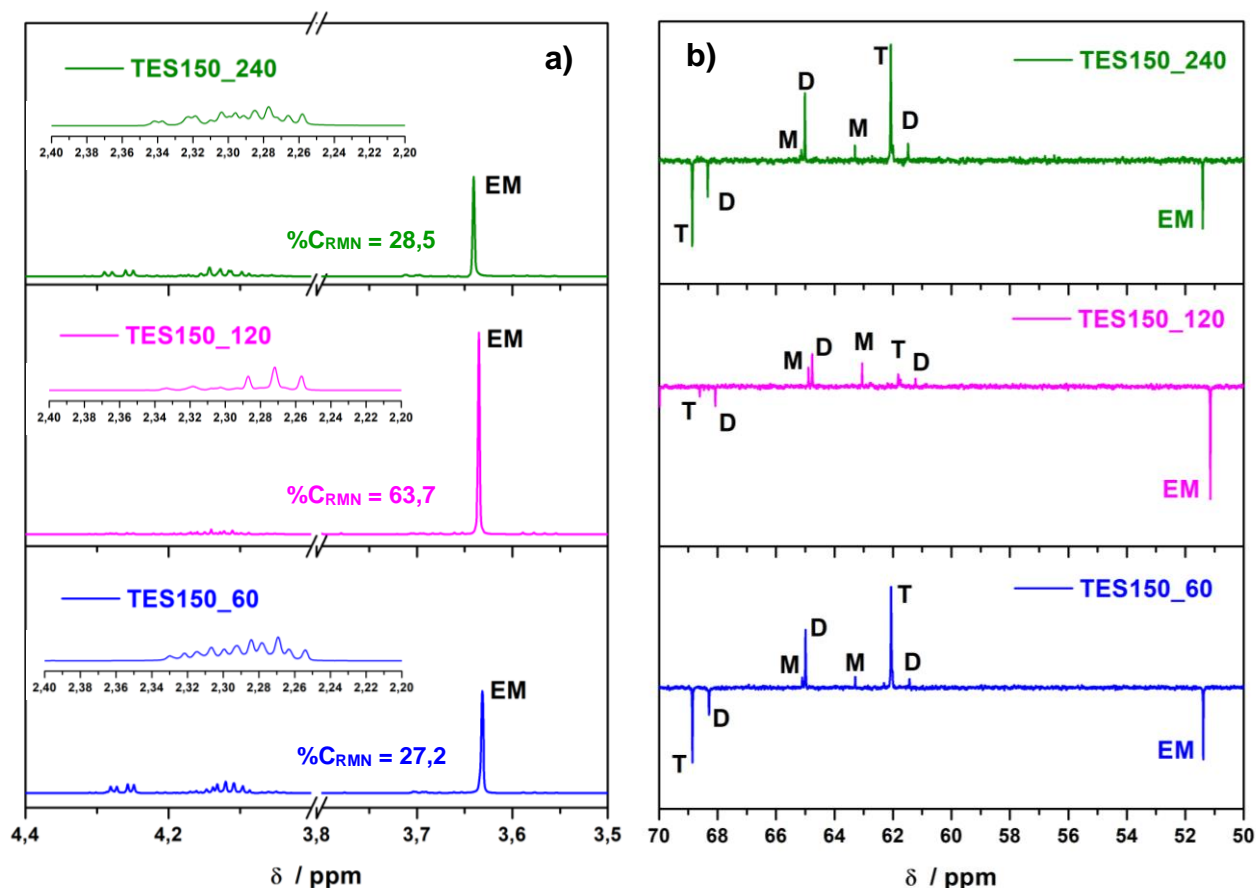


Figura 30. Ampliações dos espectros RMN de a) ^1H (entre 4,4 – 3,5 ppm) e b) ^{13}C (entre 70 – 50 ppm) das amostras obtidas na reação de transesterificação e esterificação simultânea.

Análises de viscosidade cinemática, índice de acidez e cromatografia gasosa também foram realizadas, os resultados estão apresentados na **Tabela 11**. Todas as amostras dos testes catalíticos apresentaram redução de viscosidade cinemática em relação ao óleo acidificado, entretanto os valores obtidos não estão dentro dos parâmetros da ANP, assim como o índice de acidez das amostras. Tanto o TES150_60 como o TES150_240 não apresentaram reduções de IA significativas, o que indica que ainda existe uma grande quantidade de AGLs no meio e que a conversão em EM foi baixa. Em relação a análise de cromatografia gasosa, o produto do TES150_120 apresentou o maior percentual de conversão em ésteres metílicos (85,25%), comprovando que assim como nas reações de transesterificação e esterificação isoladas, a temperatura de 150 °C e o tempo de 120 min, tiveram o melhor desempenho associado ao catalisador $\alpha\text{-MoO}_3$. Um ponto importante a ser discutido é que a conversão por índice de acidez está relacionada apenas a redução

de ácidos graxos, enquanto a cromatografia gasosa não considera a presença do ácido oleico entre os produtos, essa análise informa a quantidade de TAG, DAG, MAG e EM na amostra.

Tabela 11. Resultados de viscosidade cinemática, índice de acidez e percentual de conversão em ésteres metílicos por cromatografia gasosa do óleo acidificado das amostras TES150_60, TES150_120 e TES150_240.

Amostras	Viscosidade cinemática (m ² s ⁻¹)	Redução da viscosidade (%)	Índice de acidez (mg KOH/g)	% C _{IA}	% C _{CG}
Óleo acidificado	28,0	-	28,46 ± 0,61	-	-
TES150_60	18,41	34,25	21,21 ± 0,64	25,47	59,16
TES150_120	14,52	48,14	4,20 ± 0,38	85,24	85,25
TES150_240	19,13	31,67	21,65 ± 0,20	23,93	56,48

Todavia, pode-se concluir que houve um decréscimo na conversão após 120 min de reação, esse comportamento também foi observado nas reações isoladas de transesterificação, o que pode estar relacionado a reações secundárias, causando um aumento significativo no valor de índice de acidez. Em contrapartida, segundo Rattanaphra *et al.* (2012), as reações de transesterificação e esterificação simultâneas (TES) ocorrem primeiramente com a esterificação rápida dos ácidos graxos livres presentes na amostra, seguida pela transesterificação dos triacilglicerídeos, até atingirem o equilíbrio. Entretanto a formação de água, devido à esterificação dos ácidos graxos livres no início da reação, pode envenenar os sítios ácidos do catalisador heterogêneo, dificultando a posterior transesterificação dos triacilglicerídeos (RATTANAPHRA *et al.*, 2012).

Além disso, a presença de espécies reduzidas na superfície do MoO₃ também pode estar relacionada com à diminuição da eficiência catalítica, já que a espectroscopia UV-vis indica a presença de espécies Mo⁵⁺. É importante destacar que a atividade catalítica do MoO₃ é considerada principalmente pelo comportamento típico de ácido de Lewis, necessariamente promovido pela presença de espécies Mo⁶⁺ (DIETERLE; WEINBERG; MESTL, 2002). E segundo Medeiros (2021), o excesso de espécies reduzidas na superfície do material leva a desativação do catalisador.

Em termo comparativo, Pinto *et al.* (2019) utilizou o α -MoO₃ obtido pelo método hidrotermal, para reações TES utilizando também o óleo acidificado nas proporções 80% óleo de soja e 20% ácido oleico e obteve um percentual de 95% de conversão em EM utilizando a temperatura de 150 °C e 240 min de reação. Em contrapartida, este trabalho obteve um percentual menor (85%), porém é importante destacar que o autor utilizou uma maior razão molar álcool:óleo (45:1), e esse parâmetro pode influenciar em maiores conversões em EM. Além disso, o método de síntese utilizado para obtenção do óxido pode influenciar na área superficial do material e conseqüentemente na disponibilidade e quantidade de sítios ativos presentes no mesmo, ao qual o autor obteve uma área superficial de 1,66 m²/g, valor esse três vezes maior do que encontrado nesse trabalho.

Contudo, se faz necessário a continuidade do estudo avaliando outras condições reacionais para o processo, visto que o α -MoO₃ é um catalisador promissor para produção de biodiesel nas reações de esterificação e nas reações TES.

6. CONCLUSÃO

O método Pechini modificado mostrou-se eficiente na obtenção do α - MoO_3 . De acordo com o difratograma de raios-X, a utilização deste método de síntese contribuiu para a obtenção do material com boa cristalinidade, em temperatura relativamente baixa (500 °C), sem fases secundárias. Além disso, as técnicas espectroscópicas confirmaram a fase obtida, a partir da presença de bandas e modos vibracionais correspondente as ligações Mo-O. Através da técnica de MEV foi observado a formação de placas, que é característico da fase ortorrômbica e mesmo tendo apresentado baixa área superficial, o material exibiu excelente atividade catalítica, tanto para as reações de transesterificação quanto para as reações de esterificação, comprovando que outros fatores desempenham papel importante para obtenção de altas conversões catalíticas.

Para as reações de transesterificação metílica, observou-se que nas condições de reação avaliadas usando α - MoO_3 , a conversão ótima em ésteres metílicos ocorreu em um tempo de reação de 120 min e uma temperatura de 150 °C, atingindo uma conversão máxima de ésteres metílico por CG de 99,3%. As mesmas condições reacionais também promoveram o melhor resultado para as reações de esterificação, com uma conversão em torno de 96,6%, considerando a conversão por RMN ^1H . A partir desses resultados é notório que para ambas as reações, a temperatura de reação foi a variável mais significativa para obter altas conversões.

Com a otimização dos parâmetros das reações isoladas, foram realizados três testes catalíticos de transesterificação e esterificação simultânea, a fim de avaliar o potencial catalítico do α - MoO_3 , utilizando um óleo acidificado. O melhor resultado de acordo com a técnica de CG em conversão de ésteres metílicos (85,2%) foi para o produto do teste TES150_120, com tempo reacional de 120 min a 150 °C. Esse resultado ainda não se adequa aos parâmetros da ANP (RANP Nº 45/2014 NBR 15764), entretanto o catalisador α - MoO_3 desempenhou características promissoras, com potencial catalítico ácido para catalisar matérias-primas contendo AGLs.

7. REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução Nº 45, de 25 de agosto de 2014**. Disponível em: <https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-45-2014?origin=instituicao&q=45/2014>. Acesso em: 18 fev. 2022.

ALEMÁN-VÁZQUEZ, Laura O. *et al.* Binder effect on the catalytic activity of MoO₃ bulk catalyst reduced by H₂ for n-heptane hydroisomerization. **Fuel**, v. 117, p. 463–469, 2014.

ALKAHLAWAY, Amal A. *et al.* Delvin. synthesis of ferric molybdate (Fe₂(MoO₄)₃) nanoparticle and its efficiency for biodiesel synthesis via oleic acid esterification. **Environmental Technology & Innovation**, v. 22, p. 1-12, 2021.

ALMEIDA, Rusiene M. *et al.* Improvements in acidity for TiO₂ and SnO₂ via impregnation with MoO₃ for the esterification of fatty acids. **Catalysis Communications**, v. 46, p. 179–182, 2014.

ALOTAIBI, Amal L. Al. *et al.* Synthesis and Characterization of MoO₃ for Photocatalytic Applications. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 31, p. 2017–2029, 2021.

ARANDA, Donato A.G. *et al.* Acid-catalyzed homogeneous esterification reaction for biodiesel production from palm fatty acids. **Catalysis Letters**, v. 122, p. 20–25, 2008.

AUD, Bárbara N. *et al.* Modificação química do polipropileno através da introdução de grupos sulfônicos para aplicação como catalisador em reações de esterificação. **Química Nova**, v. 44, p. 415–424, 2021.

BAI, Shouli *et al.* Ultrasonic synthesis of MoO₃ nanorods and their gas sensing properties. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 174, p. 51–58, 2012.

BAIL, Alesandro *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.

BANKOVIĆ-ILIĆ, Ivana B. *et al.* Waste animal fats as feedstocks for biodiesel production. Renewable and Sustainable. **Energy Reviews**, v. 32, p. 238–254, 2014.

BARBOSA, Carolina Marques. **Estudo da produção de biodiesel obtido a partir de óleos vegetais utilizando catálise heterogênea**. 68 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Federal de São Paulo, Diadema, 2021.

BEYDAGHYAN, G; BOUDREAU, M; ASHRIT, P V. Optical properties and electrochromic response of nanostructured molybdenum trioxide films. **Journal of Materials Research**, v. 26, p. 55–61, 2011.

BRAHMA, Sujata *et al.* Biodiesel production from mixed oils: A sustainable approach towards industrial biofuel production. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 10, p. 100284, 2022.

BRÄKKEN, Von Haakon. Die Kristallstrukturen der Trioxyde von Chrom, Molybdän und Wolfram. **Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials**, v. 78, p. 484–488, 1931.

BRAUN, Silvana *et al.* Thermal spreading of MoO₃ onto silica supports. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 6584-6590, 2000.

BRITO, Valéria Rejane Silva. **Síntese e caracterização de MoO_3 , H_xMoO_3 , ZIF-8 , $\text{H}_x\text{MoO}_3/\text{ZIF-8}$ e $\text{MoO}_3/\text{ZIF-8}$ aplicados em atividades bactericida e catalítica**. 121 f. Tese (Doutorado em Ciência de Materiais) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2019.

CNPE – Resolução nº 25 de 22 de novembro de 2021. **Fixação do teor de mistura obrigatória do biodiesel no óleo diesel fóssil em 10% (dez por cento), para o ano de 2022**. Diário Oficial da União, Brasília. Disponível em: https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/conselhos-e-comites/cnpe/resolucoes-do-cnpe/resolucoes-2021/copy2_of_ResolucoesCNPE252021.pdf. Acesso em: 20 jan. 2022.

CÉSAR, Aldara da Silva *et al.* Competitiveness analysis of “social soybeans” in biodiesel production in Brazil. **Renewable Energy**, v. 133, p. 1147-1157, 2019.

CHAN, Xiaojun *et al.* Fundamental study of furfuryl alcohol dehydration reaction over molybdenum oxide catalyst. **Molecular Catalysis**, v. 466, p. 19–25, 2019.

CHENG, Chi; AQSHA, Aqsha; AYOUB, Muhammad. A review over the role of catalysts for selective short-chain polyglycerol production from biodiesel derived waste glycerol. **Environmental Technology & Innovation**, v. 19, p. 100859, 2020.

CHIANG, Tzu Hsuan; YEH, Hung Che. The Synthesis of $\alpha\text{-MoO}_3$ by ethylene glycol. **Materials**. **Materials**, v. 6, p. 4609–4625, 2013.

CHIBANE, Loundja *et al.* A Simple Process for Synthesis of Transparent Thin Films of Molybdenum Trioxide in the Orthorhombic Phase ($\alpha\text{-MoO}_3$). **Journal of Electronic Materials**, v. 46, p. 29–34, 2017.

CHITHAMBARARAJ, A.; RAJESWARI YOGAMALAR, N.; BOSE, A. Hydrothermally Synthesized h-MoO_3 and $\alpha\text{-MoO}_3$ Nanocrystals: New Findings on Crystal-Structure-Dependent Charge Transport. **Crystal Growth and Design**, v. 16, p. 1984–1995, 2016.

CHOZHAVENDHAN, S *et al.* Current Research in Green and Sustainable Chemistry A review on influencing parameters of biodiesel production and purification processes. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 2, p. 1–6, 2020.

CORAL, Natasha *et al.* Soybean biodiesel methyl esters, free glycerin and acid number quantification by ^1H nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v.1, p. 69–71, 2013.

CORDEIRO, Claudiney Soares *et al.* Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, p. 477–486, 2011.

CORONADO, Christian Rodriguez *et al.* Determination of ecological efficiency in internal combustion engines: The use of biodiesel. **Applied Thermal Engineering**, v. 29, p. 1887–1892, 2009.

COSTA, Jacqueline Morais da. **Avaliação das propriedades fotocatalíticas e antimicrobianas da solução sólida $(\text{Mg,Zn})_2\text{SnO}_4$ obtida pelo método de Pechini modificado**. 125 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2019.

DA SILVA, Adriano Lima *et al.* Synthesis of MoO_3 by pilot-scale combustion reaction and evaluation in biodiesel production from residual oil. **International Journal of Energy Research**, v. 46, p. 1–13, 2022.

DABDOUB, Miguel J.; BRONZEL, João I. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, v. 32, p. 776–792, 2009.

DALL'OGGIO, Daiane F. *et al.* Reusable Heterogeneous SnO₂/ZnO Catalyst for Biodiesel Production from Acidified/Acid Oils. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 32, p. 182–193, 2021.

DE CASTRO, Isabela Alves *et al.* Molybdenum Oxides – From Fundamentals to Functionality. **Advanced Materials**, v. 29, p. 1–31, 2017.

DE MEDEIROS, Suelen Alves Silva Lucena; FARIAS, Ana Flávia Félix; DOS SANTOS, Ieda Maria Garcia. Synthesis of molybdenum trioxide with different structures and microstructures by the modified pechini method: A new methodological approach. **Revista Virtual de Química**, v. 13, p. 494–508, 2021.

DEWANGAN, Khemchand *et al.* Hydrothermally grown α -MoO₃ microfibers for photocatalytic degradation of methylene blue dye. **Journal of Molecular Liquids**, v. 349, p. 118202, 2022.

DIETERLE, M.; WEINBERG, G.; MESTL, G. Raman spectroscopy of molybdenum oxides - Part I. Structural characterization of oxygen defects in MoO_{3-x} by DR UV/VIS, Raman spectroscopy and X-ray diffraction. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, p. 812–821, 2002.

DING, Hong *et al.* Structural and vibrational properties of α -MoO₃ from van der Waals corrected density functional theory calculations. **Physical Review B**, v. 85, p. 1–5, 2012.

DO NASCIMENTO SILVA, Fabiana Medeiros *et al.* Evaluation of catalysts Mordenite and MoO₃/Mordenite in the production of biodiesel. In: **Materials Science Forum**. Trans Tech Publications Ltd, p. 11-16, 2019.

DO NASCIMENTO SILVA, Fabiana Medeiros *et al.* Characterization and application of catalysts hard green clay and MoO₃/Hard Green Clay in transesterification reaction of soybean oil. In: **Materials Science Forum**. Trans Tech Publications Ltd, p. 29-34, 2019

DOMINGOS, Anderson Kurunczi. **Produção de biodiesel via catálise heterogênea**. 194 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

DUWAL, Sakun *et al.* Phase Transitions and Resistivity Anomaly of Layered MoO₃ at High Pressure. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 39, p. 22632–22641, 2018.

EL-MAGHRABI, H. H.; ALI, H. R.; YOUNIS, S. A. Construction of a new ternary α -MoO₃-WO₃/CdS solar nanophotocatalyst towards clean water and hydrogen production from artificial wastewater using optimal design methodology. **Royal Society of Chemistry**, v. 7, p. 4409–4421, 2017.

ESCORSIM, Alexis Miguel. **Esterificação e transesterificação simultâneas de óleos ácidos catalisados por carboxilatos de zinco**. 195 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018.

ESFANDABADI, Zahra Shams; RANJBARI, Meisam; SCAGNELLI, Simone Domenico. The imbalance of food and biofuel markets amid Ukraine-Russia crisis: A systems thinking perspective. **Biofuel Research Journal**, v. 9, p. 1640–1647, 2022.

EPE - Empresa de Pesquisa Energética – Ministério de Minas e Energia. Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis – Ano 2021. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/>. Acesso em: 11 out. 2021.

ETMAN, Ahmed S. et al. Facile water-based strategy for synthesizing MoO_{3-x} nanosheets: efficient visible light photocatalysts for dye degradation. **ACS omega**, v. 3, p. 2193-2201, 2018.

FARIAS, Ana Flávia Felix. **Bentonitas modificadas com óxidos metálicos de Zn, Ce ou Cu aplicadas para a produção de biodiesel**. 185 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.

FARIAS, Ana Flávia Felix et al. Zinc oxide or molybdenum oxide deposited on bentonite by the microwave-assisted hydrothermal method: New catalysts for obtaining biodiesel. In: **Heterogeneous Catalysis**. Elsevier, 2022. p. 327-363.

CESARIO, Moisés Romolos; DE MACEDO, Daniel Araújo B T - Heterogeneous Catalysis (org.). Heterogeneous Catalysis. [S. l.]: Elsevier, 2022. p. 327–363. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85612-6.00011-5>

FATTAKHOVA, Z A; VOVKOTRUB, E G; ZAKHAROVA, G S. Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of α -MoO₃. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 66, p. 35–41, 2021.

FERREIRA, Luanne E M *et al.* Uma breve revisão sobre a catálise por átomos isolados: conceitos e aplicações. **Química Nova**, v. 45, p. 194–206, 2022.

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

FARIAS, Ana Flávia F. *et al.* Biodiesel obtained by ethylic transesterification using CuO, ZnO and CeO₂ supported on bentonite. **Fuel**, v. 160, p. 357-365, 2015.

GAN, Suyin *et al.* Ferric sulphate catalysed esterification of free fatty acids in waste cooking oil. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 7338–7343, 2010.

GARCIA, Camila Martins. **Transesterificação de óleos vegetais**. 120 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

GOMES, Simone *et al.* Análise da concentração mássica de materiais particulados provenientes da combustão de diesel e biodiesel Analysis of the mass concentration of particulate matter from the combustion of diesel and biodiesel. **Ambiência**, v. 9, p. 335-348, 2013.

GONÇALVES, Matheus Arrais *et al.* Statistical optimization of biodiesel production from waste cooking oil using magnetic acid heterogeneous catalyst MoO₃/SrFe₂O₄. **Fuel**, v. 304, p. 121463, 2021.

GU, Chenjie *et al.* Synthesis and defect engineering of molybdenum oxides and their SERS applications. **Nanoscale**, v. 13, p. 5620-5651, 2021.

GUAN, Xin et al. Charge separation and strong adsorption-enhanced MoO₃ visible light photocatalytic performance. **Journal of Materials Science**, v. 55, p. 5808–5822, 2020.

GUPTA, Anilkumar R.; RATHOD, Virendra K. Application of Catalysts in Biodiesel Production. **Biodiesel Technology and Applications**, v. 6, p. 85–136, 2021.

- HAGEN, Jens. **Industrial catalysis: a practical approach**. John Wiley & Sons, 2015.
- HONORIO, Luzia Maria Castro. **Propriedade fotocatalítica de SrSnO₃ e derivados: Eficiência na degradação de corantes, otimização nos parâmetros de reação e avaliação toxicológica**. 169 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2018
- HOSSAIN, A. K.; DAVIES, P. A. Plant oils as fuels for compression ignition engines: A technical review and life-cycle analysis. **Renewable Energy**, v. 35, p. 1–13, 2010.
- HU, Hanmei *et al.* Metastable h-MoO₃ and stable α -MoO₃ microstructures: controllable synthesis, growth mechanism and their enhanced photocatalytic activity. **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 10, p. 1336–1346, 2015.
- INZANI, Katherine *et al.* A van der Waals Density Functional Study of MoO₃ and Its Oxygen Vacancies. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, p. 8959–8968, 2016.
- ISSARIYAKUL, Titipong; DALAI, Ajay K. Biodiesel from vegetable oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 446–471, 2014.
- JAIN, V. M. *et al.* Surfactant free synthesis and characterization of α -MoO₃ nanoplates: A feasibility study to remove methylene blue from aqueous medium. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, 2021. p. 012052.
- JANA, Prabhas *et al.* Cobalt based catalysts prepared by Pechini method for CO₂-free hydrogen production by methane decomposition. **International journal of hydrogen energy**, v. 35, p. 10285-10294, 2010.
- KAWASE, Masaki *et al.* Elucidation of the enhanced photoactivity of melon calcined with MoO₃. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 273, p. 119068, 2020.
- KHAN, Zarmeena *et al.* Current developments in esterification reaction: A review on process and parameters. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 103, p. 80–101, 2021.
- KLINBUMRUNG, Arrak; THONGTEM, Titipun; THONGTEM, Somchai. Characterization of orthorhombic α -MoO₃ microplates produced by a microwave plasma process. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, 2012.
- KNOTHE, G. *et al.* Manual de Biodiesel, 1ª edição. **São Paulo: Edgard Blucher**, p. 133, 2006.
- KNOTHE, Gerhard. Analysis of oxidized biodiesel by 1H-NMR and effect of contact area with air. **European journal of lipid science and technology**, v. 108, n. 6, p. 493-500, 2006.
- KOTBAGI, Trupti *et al.* Transesterification of diethyl oxalate with phenol over sol-gel MoO₃/TiO₂ catalysts. **ChemSusChem**, v. 5, p. 1467–1473, 2012.
- KUZMIN, Alexei; PURANS, Juris. Dehydration of the molybdenum trioxide hydrates MoO₃·nH₂O: in situ x-ray absorption spectroscopy study at the Mo K edge. **Journal of Physics: Condensed Matter Dehydration**, v. 12, p. 1959–1970, 2000.
- LAMBERT, D. S.; LENNON, A.; BURR, P. A. Extrinsic Defects in Crystalline MoO₃: Solubility and Effect on the Electronic Structure. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, p. 27241–27249, 2018.
- LEUNG, D. Y.C.; KOO, B. C.P.; GUO, Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 250–256, 2006.

LI, Xiuqin; TONG, Dongmei; HU, Changwei. Efficient production of biodiesel from both esterification and transesterification over supported $\text{SO}_4^{2-}\text{-MoO}_3\text{-ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ catalysts. **Journal of Energy Chemistry**, v. 24, p. 463–471, 2015.

LI, Yanqiong *et al.* Hydrothermal fabrication of controlled morphologies of MoO_3 with CTAB: Structure and growth. **Materials Letters**, v. 140, p. 48–50, 2015.

LI, Yehuan *et al.* Oxygen vacancy-rich MoO_{3-x} nanobelts for photocatalytic N_2 reduction to NH_3 in pure water. **Catalysis Science and Technology**, v. 9, p. 803–810, 2019.

LI, Zhongcheng *et al.* Crystal phase- and morphology-controlled synthesis of MoO_3 materials. **CrystEngComm**, v. 19, p. 1479–1485, 2017.

SILVA, Adriano Lima *et al.* Optimization of biodiesel production via transesterification of soybean oil using $\alpha\text{-MoO}_3$ catalyst obtained by the combustion method. **Arabian Journal of Chemistry**, p. 104012, 2022.

LIMA, Erivaldo Genuino *et al.* Comparação de catalisadores (VD e MoO_3/VD) na transesterificação do óleo de soja para produção de biodiesel. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 5, p. 0158-0167, 2019.

LIU, Taifeng *et al.* Role of Oxygen Vacancies on Oxygen Evolution Reaction Activity : $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ a Case Study. **Chemistry of Materials**, v. 30, p. 7714–7726, 2018.

LIU, Yijun; LOTERO, Edgar; GOODWIN, James G. Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 245, p. 132–140, 2006.

LÓPEZ, J Mendieta *et al.* Kinetic study by ^1H nuclear magnetic resonance spectroscopy for biodiesel production from castor oil. **Chemical Engineering Journal**, v. 178, p. 391–397, 2011.

LOTERO, Edgar *et al.* Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 5353–5363, 2005.

LUCENA, G L *et al.* New methodology for a faster synthesis of SrSnO_3 by the modified Pechini method. **Cerâmica**, v. 59, p. 249–253, 2013.

MA, Xinbin *et al.* A comparative study of supported MoO_3 catalysts prepared by the new “slurry” impregnation method and by the conventional method: Their activity in transesterification of dimethyl oxalate and phenol. **Applied Catalysis A: General**, v. 280, p. 215–223, 2005.

MAHESHWARI, Pranjal *et al.* A review on latest trends in cleaner biodiesel production: Role of feedstock , production methods and catalysts. **Journal of Cleaner Production**, v. 355, p. 131588, 2022.

MATHEW, Gincy Marina *et al.* Environment Recent advances in biodiesel production: Challenges and solutions. **Science of the Total Environment**, v. 794, p. 148751, 2021.

MATHUR, Sharad; MOUDGIL, Brij Mohan. Adsorption mechanism (s) of poly (ethylene oxide) on oxide surfaces. **Journal of colloid and interface science**, v. 196, p. 92-98, 1997.

MBARAKA, Isa K; SHANKS, Brent H. Conversion of Oils and Fats Using Advanced Mesoporous Heterogeneous Catalysts. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, p. 79–91, 2006.

MEDEIROS, Suelen Alves Silva Lucena de. **Catalisadores heterogêneos à base de MoO_3 : influência da anisotropia e defeitos eletrônicos em reações de transesterificação para**

produção de biodiesel. 180 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2021.

MENDONÇA, Daniel Ribeiro de. **Emprego da argila montmorillonita como catalisador para a síntese de biodiesel de sebo bovino.** 208 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2013.

MENEGHETTI, Simoni P.; MENEGHETTI, Mario Roberto; BRITO, Yariadner C. A reação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 5, p. 63-73, 2013.

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

MORENO, Esteban Lopez; RAJAGOPAL, Krishnaswamy. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32, p. 538-542, 2009.

MOZHARASI, Velusamy; NATARAJAN, Thillai Sivakumar. Slaughterhouse and poultry wastes: management practices, feedstocks for renewable energy production, and recovery of value added products. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1-24, 2022.

NAKAGAKI, Shirley *et al.* Use of anhydrous sodium molybdate as an efficient heterogeneous catalyst for soybean oil methanolysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 351, p. 267-274, 2008.

NAVAJAS, Alberto *et al.* Catalytic Performance of Bulk and Al₂O₃-Supported Molybdenum Oxide for the Production of Biodiesel from Oil with High Free Fatty Acids Content. **Catalysts**, v. 10, p. 1–14, 2020.

NERIS, Alex De Meireles. **Materiais multifuncionais envolvendo ZrO₂ puro ou em sistemas core@shell para remediação ambiental e produção de biodiesel.** 183 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2019.

NGAOSUWAN, Kanokwan *et al.* Effect of solvent on hydrolysis and transesterification reactions on tungstated zirconia. **Applied Catalysis A: General**, v. 380, p. 81-86, 2010.

PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**, U. S. Patent N^o. 3.330.697, 1967.

PEELAERS, H.; CHABINYC, M. L.; VAN DE WALLE, C. G. Controlling n-Type Doping in MoO₃. **Chemistry of Materials**, v. 29, p. 2563–2567, 2017.

PEÑA-BAHAMONDE, Janire *et al.* Oxidation state of Mo affects dissolution and visible-light photocatalytic activity of MoO₃ nanostructures. **Journal of Catalysis**, v. 381, p. 508–519, 2020.

PEQUENO, Marcos Antonio Gomes. **MoO₃ mássico e suportado em argila sintetizado pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas aplicados como catalisadores para a obtenção de biodiesel.** 90 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2020.

PEREIRA, Camila O. *et al.* SnSO₄ as catalyst for simultaneous transesterification and esterification of acid soybean oil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, p. 2409–2416, 2014.

PEREIRA, L. G. *et al.* Influence of doping on the preferential growth of α - MoO_3 . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 459, p. 377–385, 2008.

PINTO, Angelo C. *et al.* Biodiesel: An overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, p. 1313–1330, 2005.

PINTO, Bernardo Ferreira *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.

PONTES, J. R. M.; LEAL, Elvia; COSTA, A. C. F. M. Estudo da atividade catalítica do composto cerâmico magnético $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ para produção de biodiesel. **Rev. Eletr. Mater. Process**, v. 15, p. 43-49, 2020.

POPOV, V V *et al.* The synthesis and studies of crystal/local structures and morphology of hydrated molybdenum oxides. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 301, p. 122356, 2021.

PRYSTON, Dhara Beatriz de Amorim. **Síntese do óxido de nióbio pelo método de pechini modificado: caracterizações e aplicações na conversão da frutose**. 60 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2020.

RAMANA, C V; MAUGER, A; JULIEN, C M. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials Growth, characterization and performance of bulk and nanoengineered molybdenum oxides for electrochemical energy storage and conversion. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 67, p. 100533, 2021.

RAMESH, S; PRAKASH, B S Jai; BHAT, Y S. Applied Clay Science Enhancing Brønsted acid site activity of ion exchanged montmorillonite by microwave irradiation for ester synthesis. **Applied Clay Science**, v. 48, p. 159–163, 2010.

RAMMAL, Mahmoud Bassam; OMANOVIC, Sasha. Synthesis and characterization of NiO, MoO_3 , and NiMoO_4 nanostructures through a green, facile method and their potential use as electrocatalysts for water splitting. **Materials Chemistry and Physics**, v. 255, p. 123570, 2020.

RAMOS, Luiz P. *et al.* Tecnologias de produção de biodiesel. **Revista virtual de química**, v. 3, p. 385-405, 2011.

RATTANAPHRA, Dussadee *et al.* Simultaneous transesterification and esterification for biodiesel production with and without a sulphated zirconia catalyst. **Fuel**, v. 97, p. 467–475, 2012.

RAVI, Aiswarya; GURUNATHAN, Baskar; RAJENDIRAN, Naveenkumar. Contemporary approaches towards augmentation of distinctive heterogeneous catalyst for sustainable biodiesel production. **Environmental Technology & Innovation**, v. 19, p. 100906, 2020.

RAZA, SYED HAMMAD *et al.* Structural and morphological properties of annealed MoO_3 films on different substrates. **Surface Review and Letters**, v. 27, p. 1–12, 2020.

REN, Pinyun *et al.* Excellent adsorption property and mechanism of oxygen vacancies-assisted hexagonal MoO_3 nanosheets for methylene blue and rhodamine b dyes. **Applied Surface Science**, v. 597, p. 153699, 2022.

REZENDE, Michelle JC *et al.* Biodiesel: an overview II. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 32, p. 1301-1344, 2021.

RIZWANUL FATTAH, I. M. *et al.* State of the art of catalysts for biodiesel production. **Frontiers in Energy Research**, p. 101, 2020.

RODRIGUES, Lora dos Anjos; FÉRES, José Gustavo. Inovação no setor de biodiesel dos principais países produtores: o papel da demanda induzida entre 2000 e 2011. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, v. 60, p. 1–24, 2022.

RUSCHEL, Carla FC *et al.* Otimização do processo de transesterificação em duas etapas para produção de biodiesel através do planejamento experimental Doehlert. **Química nova**, v. 39, p. 267-272, 2016.

SAKKA, Sumio; KOZUKA, Hiromitsu (Ed.). **Handbook of sol-gel science and technology. 1. Sol-gel processing**. Springer Science & Business Media, 2005.

SALES, Herbet B. *et al.* Development of sustainable heterogeneous catalysts for the photocatalytic treatment of effluents. **Sustainability**, v. 12, p. 1–19, 2020.

SALVADOR, Priscilla Moraes *et al.* Estudo de diferentes catalisadores para produção de biodiesel: Viabilidade dos catalisadores heterogêneos. **Bioenergia em Revista: Diálogos (ISSN: 2236-9171)**, v. 6, 2016.

SANI, Yahaya Muhammad; DAUD, Wan Mohd Ashri Wan; AZIZ, A.R. Abdul. Activity of solid acid catalysts for biodiesel production: A critical review. **Applied Catalysis A, General**, v. 470, p. 140–161, 2014.

SANKARANARAYANAN, T. M. *et al.* Activity of supported MoO₃ catalysts for the transesterification of sunflower oil. **International Journal of Advances in Engineering Sciences and Applied Mathematics**, v. 5, p. 197–209, 2013.

SANKARANARAYANAN, T. M. *et al.* Transesterification of sunflower oil over MoO₃ supported on alumina. **Applied Catalysis A: General**, v. 409–410, p. 239–247, 2011.

SANTOS, Elias De Barros *et al.* Morphology and phase modifications of MoO₃ obtained by metallo-organic decomposition processes. **Materials Research Bulletin**, v. 45, p. 1707–1712, 2010.

SARKAR, Arpita; GHOSH, Sudip K; PRAMANIK, Panchanan. Investigation of the catalytic efficiency of a new mesoporous catalyst SnO₂/WO₃ towards oleic acid esterification. **Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical**, v. 327, p. 73–79, 2010.

SATYARTHI, Jitendra K; SRINIVAS, D; RATNASAMY, Paul. Estimation of Free Fatty Acid Content in Oils, Fats, and Biodiesel by ¹H NMR Spectroscopy. **Energy & Fuels**, v. 44, p. 2273–2277, 2009.

SCANLON, David O *et al.* Theoretical and Experimental Study of the Electronic Structures of MoO₃ and MoO₂. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 4636–4645, 2010.

SCHUCHARDT, Ulf; SERCHELI, Ricardo; VARGAS, Rogério Matheus. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, p. 199-210, 1998.

SHINE, Luiza Sanae. **Revisão crítica de técnicas para estudo de propriedades ácido-base de catalisadores heterogêneos**. 81 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2022.

SEGUIN, L. *et al.* Infrared and Raman spectra of MoO₃ molybdenum trioxides and MoO₃·xH₂O molybdenum trioxide hydrates. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 51, n. 8, p. 1323-1344, 1995.

SILVA, André Miranda. **Avaliação do MoO₃ suportado em material micro-mesoporoso na reação de transesterificação do óleo de soja**. 137 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2019.

SILVA, Adriana Sant'Ana. **Avaliação de catalisadores de NiO e MoO₃, suportados em MCM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão**. 121 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2011.

SILVA, C. A. A.; SILVA, C. F.; MATOS, J. M. E. Síntese, caracterização e aplicação do trióxido de molibdênio na fotocatalise de efluente têxtil sintético. **Cerâmica**, v. 64, p. 454-465, 2018.

SILVA, Isaías de Castro et al. Raman spectroscopy-in situ characterization of reversibly intercalated oxygen vacancies in α -MoO₃. **RSC Advances**, v. 10, p. 18512–18518, 2020.

SILVEIRA, José Valdenir da. **Propriedades vibracionais de nanotubos e nanobastões de óxido de molibidênio**. 82 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

SINGH, Digambar *et al.* A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel. **Fuel**, v. 262, p. 116553, 2020.

SONG, Yuehong *et al.* Aqueous synthesis of molybdenum trioxide (h -MoO₃, α -MoO₃.H₂O and h/α -MoO₃ composites) and their photochromic properties study. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 693, p. 1290–1296, 2017.

SU, Fang; GUO, Yihang. Advancements in solid acid catalysts for biodiesel production. **Green Chemistry**, v. 16, p. 2934-2957, 2014.

SUAREZ, Paulo A. Z. *et al.* Transformação de triacilglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, p. 667-676, 2007.

SUI, Li-li *et al.* Chemical hierarchical structure for highly selective triethylamine sensor. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, v. 208, p. 406–414, 2015.

TAVARES, Fernanda et al. Estudo de Catalisadores Heterogêneos na Transesterificação do Óleo de Soja Visando Obtenção de Biodiesel. **RECEN-Revista Ciências Exatas e Naturais**, v. 15, p. 61-76, 2013.

TRANTAFYLLIDIS, Kostas; LAPPAS, Angelos; STÖCKER, Michael (Ed.). The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals. 2013.

VARGAS, Débora Zeni. **Avaliação de propriedades das formas CIS e TRANS do biodiesel**. 46 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

VARLEC, Ana *et al.* Oxygen deficiency in MoO₃ polycrystalline nanowires and nanotubes. **Materials Chemistry and Physics**, v. 170, p. 154–161, 2016.

VÉDRINE, Jacques C. Heterogeneous catalysis on metal oxides. **Catalysts**, v. 7, p. 341, 2017.

VIDYA, S.; SOLOMON, Sam; THOMAS, J. K. Synthesis and characterisation of MoO₃ and WO₃ nanorods for low temperature co-fired ceramic and optical applications. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, p. 3243-3255, 2015.

WANG, Jingxuan *et al.* Volatile Organic Compounds Gas Sensors Based on Molybdenum Oxides: A Mini Review. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, p. 1–7, 2020.

WANG, Quan; XIE, Wenlei; GUO, Lihong. Molybdenum and zirconium oxides supported on KIT-6 silica: A recyclable composite catalyst for one e pot biodiesel production from simulated low-quality oils. **Renewable Energy**, v. 187, p. 907–922, 2022.

WANG, Yan *et al.* Hydrothermal synthesis of α -MoO₃ and the influence of later heat treatment on its electrochemical properties. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, p. 9851–9857, 2013.

WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, p. 3144, 1972.

WOOSTER, Nora. The crystal structure of Molybdenum Trioxide, MoO₃. **Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials**, v. 80, p. 504–512, 1931.

WU, Yuning *et al.* High efficient and selective removal of Pb²⁺ through formation of lead molybdate on α -MoO₃ porous nanosheets array. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 491, p. 80–88, 2017.

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

YANG, Jiao *et al.* Creating oxygen-vacancies in MoO_{3-x} nanobelts toward high volumetric energy-density asymmetric supercapacitors with long lifespan. **Nano Energy**, v. 58, p. 455–465, 2019.

ZHENG, Binjie *et al.* Centimeter-sized 2D α -MoO₃ single crystal: growth, Raman anisotropy, and optoelectronic properties. **2D Materials**, v. 5, p. 045011, 2018.

ZHOU, Liang *et al.* α -MoO₃ Nanobelts: A High Performance Cathode Material for Lithium Ion Batteries. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 21868–21872, 2010.