



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



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**TRIÓXIDO DE TUNGSTÊNIO OBTIDO PELO MÉTODO PECHINI MODIFICADO
APLICADO COMO CATALISADOR NAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO
E ESTERIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS.**

MARIA EDUARDA DE LIMA SOUSA MARQUES



João Pessoa – PB

Outubro de 2024



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



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**TRIÓXIDO DE TUNGSTÊNIO OBTIDO PELO MÉTODO PECHINI MODIFICADO
APLICADO COMO CATALISADOR NAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO
E ESTERIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS.**

MARIA EDUARDA DE LIMA SOUSA MARQUES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Centro de ciências exatas e da natureza, da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Química. Área de Concentração: Química Inorgânica.

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

*Bolsista: CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico)

João Pessoa - PB

Outubro de 2024

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

M357t Marques, Maria Eduarda de Lima Sousa.

Trióxido de tungstênio obtido pelo método Pechini modificado, aplicado como catalisador nas reações de transesterificação e esterificação simultâneas / Maria Eduarda de Lima Sousa Marques. - João Pessoa, 2024.
114 f. : il.

Orientação: Iêda Maria Garcia dos Santos.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN.

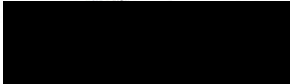
1. WO3 - Trióxido de tungstênio. 2. Método Pechini modificado. 3. Catálise heterogênea. 4. Biodiesel. I. Santos, Iêda Maria Garcia dos. II. Título.


UFPB/BC

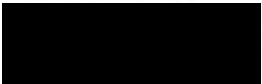
CDU 546.78(043)

“Trióxido de tungstênio obtido pelo método Pechini modificado, aplicado como catalisador nas reações de transesterificação e esterificação simultâneas”.

Dissertação de Mestrado apresentada pela discente **Maria Eduarda de Lima Sousa Marques** e aprovada pela banca examinadora em 31 de outubro de 2024.


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


Prof. Dr. Donato Alexandre Gomes Aranda
UFRJ/Rio de Janeiro-RJ
Examinador externo


Profª. Dra. Nataly Albuquerque dos Santos
DQ/UFPB
Examinadora interna

AGRADECIMENTOS

Em prioridade, quero expressar a minha profunda gratidão a Deus, cuja orientação e bênçãos tornaram possível a conclusão deste trabalho. Agradeço aos meus familiares por todo apoio em especial aos meus avós, Francisca e Eduardo, a minha tia Fátima e aos meus pais Sônia e Eduardo, por todo amor e orações. Ao meu amado esposo Rhennan, cujo amor e apoio incondicional foram a base de toda esta jornada.

Agradeço a minha orientadora Prof.^a Dr.^a Iêda Maria Garcia dos Santos por sua paciência, orientação, conselhos valiosos e apoio inestimáveis. Gostaria de expressar minha profunda gratidão aos meus colegas pelas contribuições e discussões em prol do desenvolvimento desta dissertação, sobretudo a: Amanda, Olívia, Lays, Jordan, Jéssica, Kiko, André, Juliana, Samuel, Susielly, Glauco e Eduardo.

Agradeço todo apoio da minha amiga Rayanne que passou longos 5 anos de graduação ao meu lado e estando presente em todas as fases da minha vida, torcendo por mim e da Prof.^a Dr.^a Cláudia de Oliveira Cunha por me proporcionar experiências únicas dentro da universidade. Aos amigos da Igreja por serem um canal de apoio: Mary, João, Ana, Will, Maria Thaysa, Leandro, Míria, Jordão, Aylla e José Lucas.

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

Agradeço ao Núcleo de Pesquisa e Extensão - Laboratório de Combustíveis e Materiais (NPE-LACOM), ao Laboratório Multiusuário de Caracterização e Análise (LMCA), ao Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da UFCG, ao Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM), ao Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV), ao Laboratório de Materiais e Estruturas Ativas (LaMMEA) da UFCG e ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste – CETENE. E aos técnicos Saulo e Ginetton por todo empenho e disposição ao longo desses anos.

Agradeço ao órgão de fomento CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pela bolsa concedida.

RESUMO

O presente trabalho propôs sintetizar, pelo método Pechini modificado, o trióxido de tungstênio (WO_3) para utilizar na catálise do biodiesel, pelos processos reacionais de transesterificação, esterificação e ambas simultaneamente (TES). Esse óxido foi obtido a 800°C e caracterizado por difração de raios-X (DRX) e DRX com aquecimento *in situ*, espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), espectroscopia IV utilizando molécula sonda, espectroscopia na região do UV-visível, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura, medida de potencial zeta e medida de área superficial (S_{BET}). Os difratogramas confirmaram a obtenção da fase monoclinica, e os espectros de IV e Raman confirmaram a presença das diferentes ligações W-O no material. As micrografias exibiram morfologias sextavadas e partículas aglomeradas, corroborando a área superficial de $0,99 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. O WO_3 foi utilizado nas reações com o óleo de palma refinado e bruto, óleo de soja e ácido oleico, utilizando proporção molar de metanol:matéria graxa (12:1), concentração do catalisador de 3% m/m, variando temperatura e tempo de reação. Os produtos reacionais foram caracterizados por viscosidade cinemática, índice de acidez, cromatografia gasosa, e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN ^1H e ^{13}C). A redução da viscosidade cinemática e do índice de acidez em todos os testes catalíticos indicaram que tanto a transesterificação quanto a esterificação ocorreram, porém com atividades bastante distintas. A maior conversão a ésteres metílicos (EM) foi alcançada utilizando uma temperatura de 200°C por 120 min, obtendo 14,5% para a reação de transesterificação do OPR conforme análise por CG; e 88,8% para esterificação do ácido oleico pela caracterização de RMN ^1H . Para o óleo de soja, a maior conversão por transesterificação metílica (30,4%) foi obtida a 200°C por 240 min. As reações (TES) utilizando o óleo de palma refinado (OPR), com adição do ácido oleico (AO) a 10%, mostrou uma conversão máxima em EM observada por CG de 70% após 2 horas de reação, indicando uma sinergia com a acidificação do meio reacional. Os testes com 4 horas de reação envolvendo óleo de soja com 20% de AO, resultaram em uma conversão de 76,1%, e para o óleo de palma bruto (OPB), 85,3% segundo a CG. Estes resultados confirmam o potencial catalítico desse óxido na produção de biodiesel.

Palavras-chaves: WO_3 ; Método Pechini modificado; Catálise heterogênea; Biodiesel.

ABSTRACT

Tungsten (WO_3) for use in biodiesel catalysis, by the reaction processes of transesterification, esterification and these two simultaneous reactions (TES). This oxide was obtained at 800°C and characterized by X-ray diffraction (XRD) and XRD with in situ heating, infrared spectroscopy (IR), IR spectroscopy using probe molecule, UV-visible (UV-VIS) spectroscopy, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), zeta potential measurement and surface area measurement (S_{BET}). The diffractograms confirmed the monoclinic phase, and the IR and Raman spectra confirmed the presence of different W-O bonds in the material. The micrographs exhibited hexagonal morphologies and agglomerated particles, corroborating the surface area of $0.99 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. WO_3 was used in the reactions with refined and crude palm oil, soybean oil and oleic acid, using a molar ratio of methanol:fatty matter (12:1), catalyst concentration of 3% w/w, varying temperature and reaction time. The reaction products were characterized by kinematic viscosity, acid number (AI), gas chromatography (GC), and nuclear magnetic resonance spectroscopy (^1H and ^{13}C NMR). The reduction in kinematic viscosity and acid number in all catalytic tests indicated that both transesterification and esterification occurred, but with very different activities. The highest conversion to methyl esters was achieved using a temperature of $200^\circ\text{C}/120 \text{ min}$, obtaining 14.5% for the transesterification reaction of OPR according to GC; and 88.8% for esterification of oleic acid by ^1H NMR characterization. For soybean oil, the highest conversion by methyl transesterification (30.4%) was obtained at 200°C for 240 min. The reactions (TES) using refined palm oil (RPO), with the addition of 10% oleic acid (OA), showed a maximum conversion in EM observed by GC of 70% after 2 hours of reaction, indicating a synergy with the acidification of the reaction medium. The tests with 4 hours of reaction involving soybean oil with 20% OA, resulted in a conversion of 76.1%, and for crude palm oil (CPO), 85.3% according to CG. These results confirm the catalytic potential of this oxide in biodiesel production.

Keywords: WO_3 ; Modified Pechini method; Heterogeneous catalysis; Biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diferentes configurações estruturais para o WO_3 . (a) monoclinico (b) cúbico (c) tetragonal (d) monoclinico (e) triclinico (f) Ortorrômico. As esferas verdes e vermelhas representam átomos de W e O, respectivamente.	19
Figura 2 - Esquema de síntese do método dos precursores poliméricos.	24
Figura 3 - Oleaginosas mais abundantes no Brasil com potencial para a produção de biodiesel.	26
Figura 4 - Fruto da <i>Elaeis guineensis</i> (dendzeiro) seccionado, exibindo as camadas internas: o mesocarpo e o endocarpo.	28
Figura 5 - Esquema representativo da reação geral de transesterificação produzindo biodiesel e glicerol como subproduto.	30
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).	31
Figura 7 - Mecanismos de interações catalíticas em sistemas ácidos de Brønsted-Lowry: (a) do álcool com a superfície de catalisador básico; (b) protonação do grupo carbonila.	33
Figura 8 - Reação simplificada de esterificação para produção de biodiesel, na qual R_1 representa o grupamento alquila do ácido graxo livre e R_2 representa o grupamento alquila do álcool.	36
Figura 9 - Diagrama esquemático do procedimento de síntese do catalisador WO_3	41
Figura 10 - Esquema para obtenção do biodiesel.	49
Figura 11 - Difrátogramas de Raios-X do WO_3 sob altas temperaturas na faixa de 600°C a 1100°C , evidenciando a evolução das fases cristalinas Erro! Indicador não definido. 55	55
Figura 12 - Difrátograma de raios-X do WO_3 sintetizado pelo método Pechini modificado calcinado a 800°C	56
Figura 13 - Espectro IV da amostra WO_3 obtida a 800°C	58
Figura 14 - Tipos de sítios ativos na superfície do WO_3 monoclinico: cluster catalítico, espécies de oxigênio quimicamente adsorvidas ($\text{O}_{2(\text{ads})}$, O_2^- , O_2^- , O^-), vacâncias de oxigênio carregadas (Vo^-), cátions coordenadamente insaturados (W^{6+}), espécies hidroxila (OH). As esferas amarela, azul e vermelha representam átomos de W, O e H, respectivamente.	59
Figura 15 - Espectros FT-IR de piridina adsorvida na amostra WO_3	60
Figura 16 - Espectro de absorção no UV-vis do WO_3 calcinado a 800°C	62
Figura 17 - Espectro Raman do WO_3 obtido a 800°C	64
Figura 18 - Microscopia eletrônica de varredura do catalisador WO_3 , obtidas em escalas de (a) $20\ \mu\text{m}$ (b) $10\ \mu\text{m}$ (c) $2\ \mu\text{m}$ e (d) $5\ \mu\text{m}$	65
Figura 19 - Potencial de carga zero do WO_3 obtido a 800°C	67
Figura 20 - Relação entre o índice de acidez e a redução de viscosidade dos produtos obtidos.	70

Figura 21 - Espectros de RMN ^1H do óleo de partida em CDCl_3 (a) e dos produtos após as reações de transesterificação com ampliação dos espectros entre 3,5 e 4,4 ppm, realizadas a (b) 120 °C (c) 160°C e (d) 200°C.....	72
Figura 22 - Espectros de RMN ^{13}C (APT) do óleo de partida em CDCl_3 (a) e dos produtos após as reações de transesterificação com ampliação dos espectros entre 50 a 70 ppm, realizadas a (b) 120 °C (c) 160°C e (d) 200°C.....	73
Figura 23 - Percentual de conversão em ésteres metílicos dos produtos obtidos por Cromatografia gasosa	74
Figura 24 - Relação entre o índice de acidez e a redução de viscosidade dos produtos obtidos, utilizando o óleo de soja como matéria-prima.....	76
Figura 25 - Espectros de RMN em CDCl_3 do óleo de soja e dos produtos obtidos após as reações de transesterificação realizadas à 200 °C nos tempos de 60, 120 e 240 minutos (a) RMN ^1H (b) RMN ^{13}C (APT)	77
Figura 26 - Valores obtidos dos produtos das reações de esterificação metílica. ...	80
Figura 27 - Ampliação entre 3,8 – 2,2 ppm dos espectros de RMN ^1H (CDCl_3) do ácido oleico e dos produtos obtidos na reação de esterificação realizados a) 120 °C b) 160 °C e c) 200 °C.....	81
Figura 28 - Espectro de RMN ^{13}C (APT) (a) do ácido oleico. (b) espectros de RMN ^{13}C ampliados entre 50 - 54 ppm dos produtos obtidos na reação de esterificação realizados a 120 °C c) 160 °C e d) 200 °C.	82
Figura 29 - Comparativo entre os testes catalíticos das amostras a 160 °C nos tempos 30, 60 e 120 minutos e testes em branco com os mesmos parâmetros.....	83
Figura 30 - Espectros de RMN em CDCl_3 de a) ^1H ampliado na faixa de 4,4 – 3,5 ppm e b) ^{13}C (APT) entre 70 – 50 ppm das amostras obtidas nas reações simultâneas nas reações com OPR.	86
Figura 31 - Espectros de RMN em CDCl_3 de a) ^1H ampliado na faixa de 4,4 – 3,5 ppm e b) ^{13}C (APT) entre 70 – 50 ppm das amostras obtidas nas reações simultâneas nas reações com óleo de soja.....	87
Figura 32 - Relação entre o óleo de palma bruto e teste catalítico caracterizado por RMN em CDCl_3 sendo (a) RMN ^1H e (b) RMN ^{13}C (APT).	89
Figura 33 - Cromatogramas do (a) óleo de palma refinado, (b) Óleo de palma bruto após reação simultânea, (c) melhor teste de reação simultânea do óleo de soja a 20%.....	115
Figura 34 - Espectros de Ressonância Magnética Nuclear ^1H dos melhores testes de transesterificação metílica sendo, (a) OPR a 200°C em 120m, (b) óleo de soja a 200°C em 240m.....	116
Figura 35 - Espectro de Ressonância Magnética Nuclear ^1H do melhor teste de esterificação metílica do ácido oleico a 200°C em 120m.....	116
Figura 36 - Figura 36 – Espectros de Ressonância Magnética Nuclear ^1H dos melhores testes de transesterificação e esterificação simultâneas sendo, (a) OPR com adição de 10% de ácido oleico (b) óleo de soja com adição de 20% de ácido oleico e (c) OPB a 200°C em 240m.....	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estruturas cristalinas do WO_3 e faixas de temperatura de estabilidade...	18
Tabela 2 – Métodos de síntese para obtenção de pós de WO_3 .	21
Tabela 3 - Catalisadores a base de WO_3 utilizado na síntese de biodiesel.	38
Tabela 4 - Reagentes utilizados na síntese do catalisador WO_3 .	40
Tabela 5 - Parâmetros empregados nas reações de transesterificação e esterificação catalítica.	48
Tabela 6 - Parâmetros estruturais do WO_3 obtido a 800 °C.	57
Tabela 7 - Quantidade de piridina adsorvida nos sítios ácidos de Lewis no WO_3 .	61
Tabela 8 - Dados de análise textural do WO_3 obtido a 800 °C.	68
Tabela 9 - Valores de viscosidade cinemática dos testes catalíticos após reação de transesterificação metílica do óleo de palma refinado.	69
Tabela 10 - Valores de viscosidade e redução após as reações de transesterificação metílica do óleo de soja.	75
Tabela 11 - Resultados de viscosidade cinemática e porcentagem de redução obtidos após os testes catalíticos nas reações de esterificação metílica.	78
Tabela 12 - Resultados de índice de acidez, viscosidade cinemática e percentual de conversão em ésteres metílicos por cromatografia gasosa da mistura de óleo de palma refinado e ácido oleico.	85
Tabela 13 - Resultados de índice de acidez, viscosidade cinemática e percentual de conversão em ésteres metílicos por cromatografia gasosa da mistura de óleo de soja e ácido oleico.	86
Tabela 14 - Resultados dos índices de acidez, viscosidade cinemática e percentual de conversão em ésteres metílicos do óleo de palma bruto, determinados por cromatografia gasosa.	88

LISTA DE SIGLAS ABREVIATURAS

AGL_s	Ácidos graxos livres
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis
AOCS	Do inglês <i>American Oil Chemists' Society</i>
ASTM	Do inglês <i>Standard Test Method for Kinematic Viscosity</i>
BC	Banda de condução
BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
BJH	<i>Barret-Joyner-Halanda</i>
BV	Banda de valência
C_{EM}	Conversão em ésteres metílicos
CG	Cromatografia Gasosa
DAG, D	Diacilglicerídeos
D_{BET}	Tamanho de partícula, obtido por BET
DRX	Difração de Raios-X
EM	Ésteres metílicos
FWHM	Largura a meia altura
GEE	Gás do efeito estufa
HC	Hidrocarbonetos
HVO	Do inglês <i>Hydrotreated Vegetable Oil</i>
IA	Índice de acidez
ICDD	do inglês <i>International Centre Diffraction Data</i>
MAG, M	Monoacilglicerídeos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Norma Brasileira
OPB	Óleo de palma bruto
OPR	Óleo de palma refinado
OS	Óleo de soja
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
T_c	Tamanho médio de cristalito
TES	Reação de transesterificação e esterificação simultânea
UV-Vis	Espectroscopia de Absorção na região do UV-Visível
δ	Deslocamento químico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	OBJETIVOS	16
2.1	OBJETIVO GERAL.....	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
3.1	TRIÓXIDO DE TUNGSTÊNIO (WO_3).....	17
3.2	MÉTODOS DE SÍNTESE	20
3.3	MÉTODO PECHINI MODIFICADO	23
3.4	BIODIESEL	25
3.5	OBTENÇÃO DO BIODIESEL	27
3.5.1	Transesterificação Metílica	30
3.5.2	Esterificação metílica	34
3.5.3	WO_3 Aplicado como catalisador para obtenção de biodiesel.....	36
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
4.1	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	40
4.1.1	Síntese do catalisador trióxido de tungstênio (WO_3).....	40
4.1.2	Tratamento térmico	41
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO WO_3	42
4.2.1	Difração de Raios-X (DRX)	42
4.2.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV).....	44
4.2.3	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho utilizando molécula sonda.....	44
4.2.4	Espectroscopia de Absorção no UV-Visível (UV-Vis).....	45
4.2.5	Espectroscopia Raman	46
4.2.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	46
4.2.7	Ponto de carga zero - pH_{PCZ}	46
4.2.8	Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET)	47
4.3	TESTES CATALÍTICOS	47
4.4	CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL	50
4.4.1	Viscosidade cinemática	50
4.4.2	Índice de acidez	51
4.4.3	Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^1H e ^{13}C).....	52

4.4.4	Cromatografia Gasosa	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO WO ₃	54
5.1.1	Difração de raio-X (DRX)	54
5.1.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)	57
5.1.3	Acidez superficial	58
5.1.4	Espectroscopia de Absorção no UV-Visível (UV-Vis)	62
5.1.4	Espectroscopia Raman	63
5.1.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	64
5.1.6	Ponto de carga zero - pH _{PCZ}	66
5.1.7	Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET)	67
5.2	TESTES CATALÍTICOS	68
5.2.1	Reações de transesterificação metílica	68
5.2.2	Reações de esterificação metílica	78
5.2.3	Reação de transesterificação e Esterificação Simultânea (TES)	84
6	CONCLUSÃO	91
	REFERÊNCIAS	92
	APÊNDICE A - Cromatografia gasosa	113
	APÊNDICE B – Ressonância Magnética Nuclear (RMN ¹ H)	114

1 INTRODUÇÃO

O sistema energético global consome uma quantidade significativa de recursos naturais, dos quais parte provém de combustíveis fósseis, que são não renováveis e finitos. Embora tenham sido fundamentais para impulsionar o crescimento econômico, os combustíveis fósseis tiveram um efeito prejudicial sobre o meio ambiente (ARAVINDAN *et al.*, 2023). Devido à crise energética da década de 70, que culminou no aumento do preço do petróleo e na certeza do esgotamento dessa fonte de energia, foi essencial potencializar a exploração de fontes alternativas de energia, com base em combustíveis alternativos renováveis (RIBEIRO; CALERA; FLUMIGNAN, 2016). Nesse contexto, os biocombustíveis por serem combustíveis alternativos derivados de biomassa renovável, ganharam destaque como uma alternativa de substituição do uso do diesel mineral, que é derivado de fontes fósseis convencionais (BORA; GUPTA; DURBHA, 2020).

Iniciando na década de 1970, países latino-americanos buscaram reduzir a dependência externa do petróleo como forma de diversificar a matriz energética. Nesses países, a crise energética gerou as condições necessárias para o desenvolvimento e implementação de políticas públicas focadas na produção de biocombustíveis (MARDEGAN, 2016). Nessa época, no Brasil, o foco foi o etanol, inserido na matriz energética brasileira a partir do Programa Nacional do Álcool (Proálcool). Mais recentemente, a política nacional de biocombustíveis (RenovaBio), instituída pela Lei nº 13.576 de 2017, buscou incentivar a adequada expansão dos combustíveis alternativos na matriz energética, bem como garantir a previsibilidade para o mercado, promovendo ganhos em eficiência energética e redução de emissões de gases do efeito estufa na produção, comercialização e uso desses combustíveis. (BRASIL, 2017). O notável crescimento no consumo de biocombustíveis tem levado o Brasil a ocupar uma posição de destaque, sendo responsável por cerca de 24% do consumo global, ficando atrás apenas dos Estados Unidos, que lidera esse mercado com aproximadamente 38%. Atualmente representam 4% do consumo mundial de energia, com o biodiesel responsável por 1,26%, o bioetanol por 2,44%, e o óleo vegetal hidrotratado (HVO) por 0,20% (IEA, 2023; PRAUCHNER *et al.*, 2022). Esse cenário evidencia a crescente importância na matriz energética global, destacando o

Brasil com um papel fundamental nesse contexto. De acordo com a Resolução ANP nº 920 (2023):

Considerando a resolução ANP nº 920, de 4 de abril de 2023, o biodiesel é definido como “combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação ou esterificação de matérias graxas, de origem vegetal ou animal e que atenda à especificação contida nesta Resolução.” (BRASIL, 2023).

Por ser um país tropical com dimensões continentais, o Brasil se destaca mundialmente por possuir uma vasta diversidade de matérias-primas e um condicionamento territorial capaz de gerir uma grande produção de culturas tradicionais, com amplo potencial energético na variedade de sementes e frutos oleaginosos (RODRIGUES *et al.*, 2016; ANP, 2006). O biodiesel é um biocombustível versátil, pois pode ser obtido a partir de óleos extraídos de matérias-primas como soja, amendoim, algodão, girassol, babaçu, mamona, dendê, canola, pinhão, como também óleos de fritura, resíduos da indústria, incluindo sebo ou gordura animal (CÉSAR, *et al.*, 2019; ZHONG *et al.*, 2016).

A obtenção do biodiesel ocorre através da reação de transesterificação e esterificação, na qual se mistura um óleo vegetal ou gordura de origem animal a um álcool de cadeia curta, e um catalisador adequado. Além disso, é possível mesclar os dois processos simultaneamente, na busca por maiores rendimentos e utilizando matérias-primas ricas em ácidos graxos livres. Esse biocombustível, que não contém enxofre nem aromáticos, possui aproximadamente 11% de oxigênio em massa, resultando em uma queima mais completa do combustível, reduzindo consequentemente a emissão de poluentes como hidrocarbonetos (HC), monóxido de carbono (CO) e material particulado (GOMES *et al.*, 2013).

Um dos importantes componentes da matriz de processos na indústria química são os catalisadores, os quais proporcionam uma rota reacional energeticamente mais favorável, implicando no aumento da velocidade da reação (BROWN, 2016). A catálise heterogênea, por ser mais econômica e limpa, facilita a separação do catalisador da mistura reacional, bem como a possibilidade de reciclagem e reutilização deste, tornando a purificação do produto mais fácil (VÉDRINE, 2019). Por outro lado, a catálise homogênea, que apresenta maiores rendimentos, velocidades de reação e temperaturas mais baixas, possui

desvantagens no que diz respeito à separação e reutilização do catalisador, gerando efluentes e tornando o processo menos sustentável (MEDEIROS, 2021). A mesma é aplicada na maior parte dos processos industriais, utilizando alcóxidos de metais alcalinos (PINTO *et al.*, 2019; CARDOSO *et al.*, 2020). Logo, o uso de catalisadores sólidos vem apresentando uma alternativa promissora em reações de transesterificação e esterificação simultâneas, devido a possibilidade de recuperação e reutilização desses materiais. Catalisadores eficientes devem ser avaliados quanto às suas características químicas e físicas, incluindo sítios ácidos e básicos de Lewis e Brönsted, além da área superficial propícia para a eficiência dessas reações (DANTAS *et al.*, 2016).

Baskar *et al.*, (2017) relata que nanocatalisadores à base de óxidos metálicos, tais como: óxidos de metais de transição, de metais alcalinos e alcalino-terrosos suportados, catalisadores heterogêneos dopados e óxidos metálicos mistos são utilizados na conversão de triglicerídeos em biodiesel. Por sua vez, óxidos de tungstênio apresentam propriedades catalíticas de grande interesse comercial como em reações de esterificação (PARK *et al.*, 2010), transesterificação (XIE; YANG, 2012), isomerização (SOULTANIDIS *et al.*, 2010), craqueamento (LI; WERNER; YOU, 2015), oxidação (CIFUENTES; MONGE; PÉREZ, 2012), entre outras.

Ainda que o trióxido de tungstênio (WO_3) seja um catalisador promissor na química de materiais e em várias reações industriais, sua aplicação para biodiesel na forma pura ainda é pouco explorada na literatura científica. A maioria dos estudos se concentra em compostos de WO_3 modificados ou em combinações com outros materiais para melhorar suas propriedades catalíticas, o que justifica a necessidade de estudos para explorar tais propriedades e possíveis aplicações neste campo emergente. Assim, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar o trióxido de tungstênio (WO_3), pelo método Pechini modificado e investigar sua viabilidade como catalisador heterogêneo para obtenção do biodiesel por reações transesterificação e/ou esterificação.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar o trióxido de tungstênio (WO_3) pelo método Pechini modificado, para utilizá-lo como catalisador na produção de biodiesel. As reações de interesse incluem a transesterificação metílica do óleo de palma refinado e do óleo soja; a esterificação do ácido oleico e reações de transesterificação e esterificação simultâneas (TES).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar o trióxido de tungstênio (WO_3) pelo método Pechini modificado;
- Caracterizar o WO_3 estruturalmente e morfologicamente;
- Avaliar a atividade catalítica do WO_3 em reações de transesterificação do óleo de palma refinado e do óleo de soja;
- Avaliar a atividade catalítica do WO_3 na esterificação do ácido oleico;
- Avaliar a atividade catalítica do WO_3 em misturas com óleo de palma refinado + ácido oleico; óleo de soja + ácido oleico; e óleo de palma bruto, em reações de transesterificação/esterificação simultâneas;
- Caracterizar os produtos das reações catalíticas por cromatografia gasosa, índice de acidez, viscosidade cinemática e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN ^1H e ^{13}C).

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 TRIÓXIDO DE TUNGSTÊNIO (WO_3)

Entre 1779 e 1781, Carl Wilhelm Scheele e Peter Woufe descobriram um composto ácido, que na atualidade é conhecido como ácido túngstico, cuja obtenção poderia ocorrer a partir do mineral scheelita (CaWO_4). Juan José e Fausto de Elhuyar, em 1783, obtiveram o mesmo ácido a partir de outro mineral, a volframita $[(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4]$. Na mesma época, eles isolaram o elemento pela redução do ácido túngstico com carvão vegetal. Sendo o 18º elemento mais abundante da crosta terrestre ($1,25 \text{ mg kg}^{-1}$), o tungstênio ocorre principalmente na forma de tungstatos: volframita, scheelita, ferberita (FeWO_4) e hubnerita (MnWO_4). A scheelita e a volframita representam hoje a principal fonte do tungstênio no mundo, com teores de WO_3 na ordem de 75-80% em massa (PAULINO; AFONSO, 2013). De acordo com o Instituto do Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos - IBRAM (2010), o Rio Grande do Norte possui uma importante Mina, com exploração de scheelita, a Mina de Brejuí, considerada a principal mina de scheelita da América do Sul.

O tungstênio possui estados de oxidação variando de +2 a +6, sendo o mais comum e o mais estável o +6. Os óxidos de tungstênio (WO_x , $x \leq 3$), se apresentam em dois óxidos estequiométricos (WO_3 e WO_2); são semicondutores do tipo n, com *band gap* indireto na faixa entre 2,5 a 2,9. O *band gap* caracteriza a diferença de energia entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). A BV é composta por orbitais O 2p preenchidos e a BC é composta principalmente por orbitais W 5d vazios (CHEN, 2022; CONG; GENG; ZHAO, 2016). Para alguns metais, a presença de defeitos na rede pode gerar diferentes variedades de óxidos, especificamente o trióxido de tungstênio que apresenta fórmula geral WO_{3-x} e pode existir como: WO_3 , $\text{W}_4\text{O}_{11-x}$, WO_2 , $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$, dentre outros (BANDI; SRIVASTAV, 2021). O alto estado de oxidação (+6) contribui para uma elevada relação entre carga e raio, fazendo os compostos de tungstênio apresentem uma elevada acidez de Lewis (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997; LEE, 2003).

O composto WO_3 apresenta polimorfismo estrutural, logo, um dos parâmetros mais importantes na estrutura dos óxidos de tungstênio é a temperatura que o material

é calcinado, pois indicará a fase cristalina majoritária. Entre as fases mais comuns estão a monoclinica, hexagonal, triclínica, ortorrômbica, tetragonal e cúbica. A Tabela 1 mostra as fases cristalinas dos óxidos de tungstênio e as faixas de temperatura em que são estáveis (ZHENG *et al.*, 2011). A fase monoclinica com grupo espacial $P2_1/n$ é comumente obtida devido à sua estabilidade termodinâmica em temperatura ambiente variando de 17 °C a 300°C (VALENTIN; WANG; PACCHIONI, 2013).

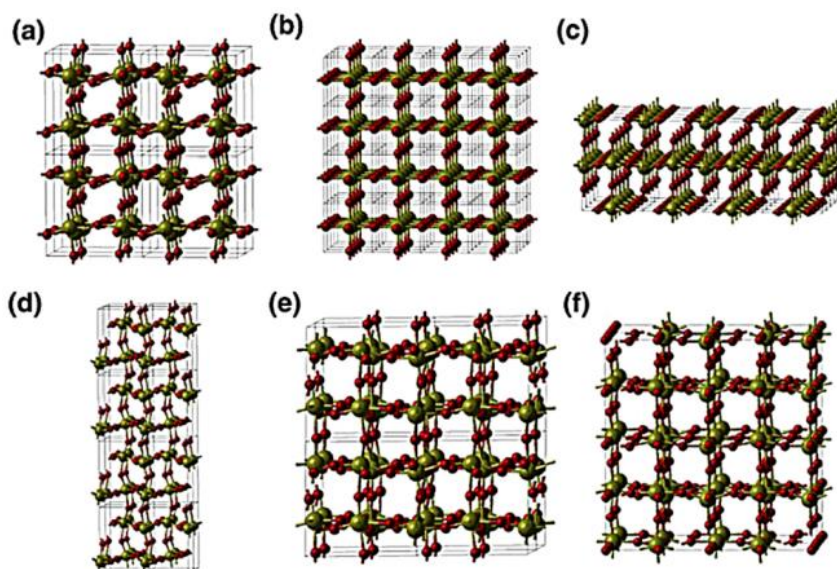
Tabela 1- Estruturas cristalinas do WO_3 e faixas de temperatura de estabilidade.

Fase	Estrutura cristalina	Faixa de temperatura (°C)
ϵ - WO_3	Monoclinica II	<-43
δ - WO_3	Triclínica	-43 a 17
γ - WO_3	Monoclinica I	17 a 330
β - WO_3	Ortorrômbica	330 a 740
α - WO_3	Tetragonal	>740

Fonte: Adaptado de Zheng *et al.*, (2011).

A estrutura cristalina do WO_3 é caracterizada pelas distorções que ocorrem no octaedro WO_6 e da cadeia tridimensional. O WO_3 possui arranjo octaédrico, onde o tungstênio localizado no centro está ligado a seis átomos de oxigênio e cada um desses octaedros se liga uns aos outros através dos oxigênios, formando estruturas tridimensionais como mostra a Figura 1. Essa estrutura é conhecida como estrutura perovskita, do tipo ABO_3 onde o sítio A na estrutura está vazio. Isso significa que na fórmula estrutural do WO_3 , o tungstênio (W) ocupa o sítio B, formando unidades octaédricas de WO_6 . As variadas propriedades desse catalisador têm estreita relação com sua estrutura cristalina. Sabe-se que o grau de distorção na maioria das estruturas de perovskita do tipo ABO_3 é pequeno, uma vez que é limitado pelo grande raio iônico do cátion do sítio A. Devido à ausência de um cátion no sítio A, a estrutura de WO_3 sofre distorções, o que resulta nas diferentes formas cristalinas que podem ser adotadas, como as estruturas monoclinica, tetragonal, ortorrômbica, entre outras (WANG; JANOTTI; VAN DE WALLE, 2016; YANG *et al.*; 2017).

Figura 1 - Diferentes configurações estruturais para o WO_3 . (a) monoclínico (b) cúbico (c) tetragonal (d) monoclínico (e) triclínico (f) Ortorrômico. As esferas verdes e vermelhas representam átomos de W e O, respectivamente.



Fonte: Di Valentin; Wang; Pacchioni (2013); Krüger; Koutiri; Bourgeois (2012).

Os óxidos de tungstênio, a exemplo do WO_3 , quando suportados em outros materiais como zeólitas e alumina, podem criar uma acidez adicional a partir da formação de sítios ácidos de Brønsted (MATCH *et al.*, 2004; KIM *et al.*, 2004; SANTOS *et al.*, 2011). O óxido de tungstênio também pode ser dopado com diferentes elementos, apresentando propriedades variadas. Um exemplo seria a dopagem com sódio, que forma um supercondutor de alta temperatura; quando dopado com cobalto há formação de nanocompósitos que são utilizados como super capacitores; dopado com bário apresenta propriedades dielétricas; com cálcio na estrutura apresenta potencial de aplicação em lasers e dispositivos médicos; e com chumbo resulta em um material com propriedades super hidrofóbicas (PIMENTA, 2015).

Os óxidos de tungstênio têm sido amplamente estudados, pois, ao longo da última década, a importância dada aos óxidos de metais de transição tem crescido devido às aplicações em dispositivos fotocromicos e eletrocromicos (PARK, *et al.*, 2019), catalisadores e fotocatalisadores (KIM, LEE E CHOI, 2015; CENTI, PERATHONER, 2008), sensores de gás (ZHANG, 2012) e para uma grande variedade de reações químicas. Em particular, o óxido de tungstênio (WO_3) tem atraído grande interesse, pois tem alta estabilidade em soluções aquosas, sendo resistente em

condições ácidas e não sofre processos de fotocorrosão (XU, *et al.*, 2012), podendo atuar em diferentes aplicações.

3.2 MÉTODOS DE SÍNTESE

O WO_3 pode ser obtido por variados métodos de síntese, resultando assim nas mais diferentes estruturas cristalinas, como o método sol-gel (CREMONESI, *et al.*, 2004), método hidrotermal (ANTONY *et al.*, 2021), método de eletrodeposição (MANDLEKAR, *et al.*, 2023), solvothermal (ZHANG, *et al.*, 2016) e método de evaporação de feixe de elétrons (CHEN, *et al.*, 2023). Dependendo da metodologia utilizada, é possível controlar certas características do material, como energia de *band gap* (E_g), morfologia, cristalinidade e área superficial.

Pode-se observar a existência de uma diversidade de métodos de síntese e aplicações para o trióxido de tungstênio, como mostra a Tabela 2, destacando o método hidrotermal, e aplicação em fotocatalise. O método hidrotermal é um processo viável para uma boa preparação de vários óxidos metálicos, também exhibe vantagens em relação a outras técnicas, como por exemplo: baixa temperatura de síntese, menor custo, tamanho e morfologia controlados, que é uma importante característica nas propriedades dos nanomateriais (KHAN *et al.*, 2020). Entretanto, esse método de síntese possui cinética de cristalização lenta, requerendo períodos prolongados de reação e etapas de secagem do precipitado obtido (DEWANGAN *et al.*, 2022; PINTO *et al.*, 2019). Logo, para aumentar a cinética é possível combinar a energia de micro-ondas, gerando-se o processo hidrotermal assistido por micro-ondas.

Tabela 2 – Métodos de síntese para obtenção de pós de WO₃.

Precursor	Método de síntese	Fase cristalina	Temperatura (°C)	Aplicação	Referências
Ácido túngstico	Hidrotermal assistido por micro-ondas e Pechini modificado.	Monoclínica	160, 500, 600, 700, e 800.	Sensor resistivo de gás	BORGES, 2021
Ácido túngstico	Poliol	Diferentes fases	150, 350, 500 e 800.	Fotocatálise	NETO, 2018
Tungstato de sódio	Hidrotermal	Monoclínica	700	estudo teórico/experimental	GOMES <i>et al.</i> , 2024
Tungstato de sódio di-hidratado	Sol-gel	Transições de fases.	500	Fotocatálise	ABBASPOOR, 2021
Tungstato de sódio di-hidratado	Co-precipitação	Monoclínica	450	Fotocatálise	SUBRAMANI <i>et al.</i> , 2022
Tungstato de amônio	Método Pechini modificado.	Monoclínica	300, 450, 500, 550 e 700	Deteção de gases	MUMÑOZ-BOLAÑOS; RODRÍGUEZ-PÁEZ, 2021
Tungstato de sódio di-hidratado	Hidrotermal	Diferentes fases	-	Tratamento de águas residuais.	ANTONY <i>et al.</i> , 2021
Ácido tungstico	Eletrodeposição	Amorfa	Temperatura ambiente	Dispositivos eletrocromicos	MANDLEKAR <i>et al.</i> , 2023

Hexaóxido de tungstênio anidro	Sol-gel	Hexagonal	100 e 500	Dispositivos eletrocromicos	CREMONESI <i>et al.</i> , 2004
Óxido de tungstênio (VI)	Poliol	-	20, 60, 100, 160, 200	Propriedades fotocromicas	BELHOMME <i>et al.</i> , 2024
Tungstato de sódio di-hidratado	Hidrotermal	Monoclínica e ortorrômbica	180	Controle de fases e morfologia	BARHOI <i>et al.</i> , 2024
Óxido de tungstênio	Hidrotermal	Monoclínica	245	Fotocatálise	SANTHOSH; DEVAKY; JAYARAJ, 2019
Ácido fosfotúngstico	Ultrassom	Monoclínica	600	Fotocatálise	FATIMAH <i>et al.</i> , 2023

Atualmente, a utilização do método Pechini dentro da pesquisa em materiais está cada vez mais difundida, pois apresenta boas vantagens como controle estequiométrico, baixa contaminação e possibilidade de obtenção de pós nanométricos. Embora o método Pechini modificado seja normalmente usado para fabricar óxidos múltiplos, ele também mantém reprodutibilidade, resultados homogêneos e eficientes para óxidos únicos devido aos poucos reagentes químicos e ao método padronizado de síntese. O processo também é econômico e facilita a manipulação do precursor químico, o que leva à obtenção de nanopartículas. Um dos desafios na síntese do WO_3 é que geralmente podem ser apresentados vários óxidos não estequiométricos (WO_{3-x}) com diferentes estruturas cristalinas (ALVES, 2013; RAMZAN; BRYDSON, 2005).

3.3 MÉTODO PECHINI MODIFICADO

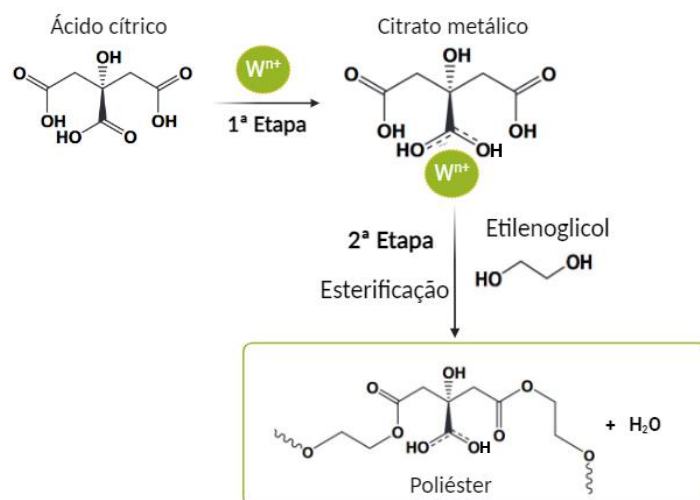
Desenvolvido e patenteado para a produção de titanatos e niobatos por Maggio Paul Pechini em 1967, o método Pechini, também conhecido como *In Situ Polymerizable Complex Method*, é amplamente reconhecido e utilizado em sínteses de materiais devido à sua simplicidade, eficácia e versatilidade na produção de pós nanométricos de óxidos com diferentes estequiometrias, com uma grande pureza e homogeneidade química, sendo obtidos em temperaturas de reação relativamente baixas (PECHINI, 1967; RAJU, PAVITRA e YU, 2014).

O método fundamenta-se na formação de quelatos entre os cátions metálicos, que estão dissolvidos na solução aquosa, com ácidos hidroxicarboxílicos, como por exemplo o ácido cítrico. Quando um álcool polihidroxilado (etilenoglicol) sob aquecimento e agitação constante é adicionado a este quelato ocorre uma reação de poliesterificação, ilustrado na Figura 2, resultando na formação de uma rede rígida de polímero orgânico (CARREÑO, *et al.*, 2002). Posteriormente, com o aquecimento e eliminação do excesso de solvente, uma resina altamente viscosa é formada. Essa resina é submetida à calcinação em aproximadamente 300 °C, provocando o rompimento das cadeias poliméricas, resultando na formação de uma resina expandida, com aspecto esponjoso, um material semicarbonizado e de coloração

escura (KAKIHANA; YOSHIMURA, 1999). Em seguida o material é desaglomerado e submetido a um tratamento térmico em diferentes temperaturas para a eliminação de matéria orgânica e a obtenção da fase desejada do material (TAI; LESSING, 1992).

O método dos precursores poliméricos também conhecido como Pechini, tem sido estudado no preparo de óxidos metálicos por causa de suas vantagens, destacando o controle da composição, ciclo curto de síntese, baixo custo, homogeneidade e obtenção de materiais com elevada área superficial específica (VIEIRA, 2007). Outras medidas incluem etapas adicionais de síntese, como a moagem do precursor polimérico, ajuste de pH e a calcinação em atmosfera oxidante que têm sido empregadas para otimizar o processo. Essas técnicas visam, principalmente, eliminar o excesso de carbono residual e diminuir a formação de aglomerados, promovendo a obtenção de materiais com melhor controle morfológico e maior pureza (LUCENA *et al.*, 2013; COSTA, 2019; NERIS, 2019; MEDEIROS, 2021).

Figura 2 - Esquema de síntese do método dos precursores poliméricos.



Fonte: Adaptado de Jana *et al.*, (2010).

Pechini, em sua patente, utiliza a proporção ácido cítrico para etilenoglicol equivalente a 20/80. Entretanto um estudo detalhado sobre a formação do precursor polimérico, realizado por Tai e Lessing (1992), determinou que considerando apenas a poliesterificação simplificada a proporção ideal teórica seria de 40/60, ainda com excesso de etilenoglicol. Isto porque além de agente polimerizante este também age como solvente, aumentando a solubilidade dos sais metálicos, propiciando maior

homogeneidade. Os principais precursores utilizados no método, o ácido cítrico como agente quelante e o etilenoglicol como polimerizante, vem desde a proposta original e são utilizados até os dias de hoje. Porém, algumas alterações são propostas, como exemplo a substituição de precursores, o que levou ao método denominado Pechini modificado (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016).

Alguns trabalhos que sintetizaram WO_3 utilizando o método de síntese Pechini modificado foram encontrados na literatura. Ghasemi e Jafari (2017) sintetizaram WO_3 aplicando o método Pechini modificado por sol-gel, com ênfase na caracterização detalhada das propriedades estruturais e morfológicas do material obtido. Borges (2020) também sintetizou WO_3 pelo método Pechini modificado, investigando sua aplicação como sensor resistivo de gás. Munoz-Bolaños e Rodríguez-Paez (2021) sintetizaram WO_3 utilizando o método Pechini modificado para aplicação em sensores de gases, especificamente para a detecção de acetona e oxigênio.

3.4 BIODIESEL

Historicamente ao final do século XIX, Rudolf Christian Karl Diesel, inventor do motor a combustão interna, explorou a utilização de óleos e gorduras e seus derivados em seus experimentos, incluindo o petróleo bruto e óleo de amendoim em seus primeiros testes, afim de explorar alternativas e potenciais óleos para o uso como combustíveis. Entretanto, devido à abundância do petróleo e seu baixo custo nessa época, o mesmo passou a ser largamente utilizado como combustível para motores a diesel (SHAY, 1993). Após o final da segunda Guerra Mundial, o mercado mundial de petróleo passou por uma estabilização, fazendo o biodiesel ser momentaneamente desconsiderado (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007).

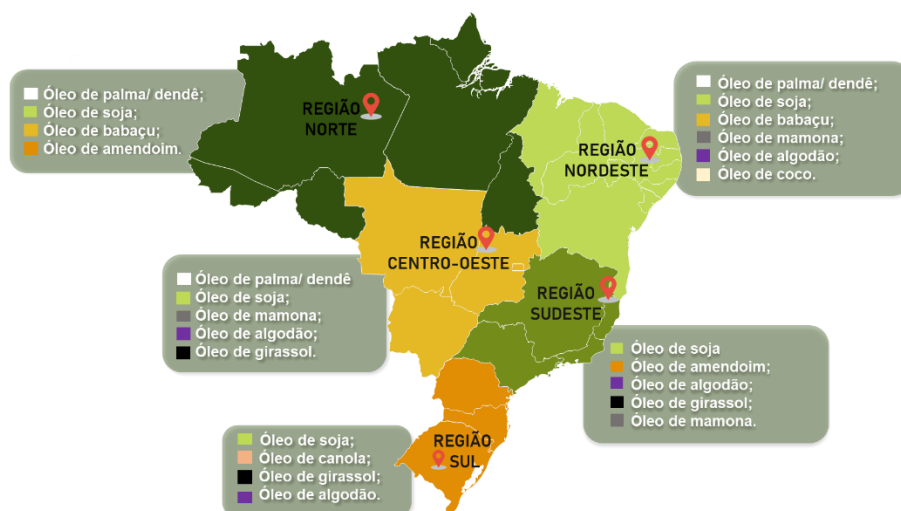
Em 1937, houve um dos primeiros relatos acerca do que hoje se denomina biodiesel, através de uma patente por título: "*Procedure for the transformation of vegetable oils for their uses as fuels*" concedida ao pesquisador George Chavanne da Universidade de Bruxelas, Bélgica, que descreve a alcoólise de óleos vegetais, como o óleo de palma, utilizando etanol (CHAVANNE, 1937; KNOTHE *et al.*, 2006). O biodiesel é um combustível de queima limpa, produzido com recursos renováveis, que

não contém petróleo, mas pode ser adicionado a ele, tornando a mistura mais biodegradável e menos poluente (RODRIGUES, 2021).

No Brasil, em 2004 foram iniciados testes com a mistura do biodiesel ao diesel. Em 2005, artigo 2º da Lei nº 11.097/2005 estabeleceu a obrigatoriedade que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira. Com isso, entre 2005 e 2007 se tornou opcional seu uso, com teor de 2%; e em janeiro de 2008, entrou em vigor a mistura legalmente obrigatória de 2% (B2) ao diesel comercial, no território nacional. Logo, devido ao crescimento do mercado brasileiro, o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), vinculado ao Ministério de Minas e Energia (MME) ampliou tal percentual, chegando a 13% em março de 2021, conforme a Resolução CNPE nº 16 de 29 de outubro de 2018. A mistura de biodiesel no diesel foi reduzida para 12% em abril de 2023, segundo a resolução CNPE nº 3 de 17 de março de 2023, que também previu em abril de 2024 o aumento do percentual para 14%, e que deve chegar aos 15% em 2025 (ANP, 2024).

A obtenção de biodiesel ocorre a partir de diferentes tipos de biomassa, onde, a Figura 3 mostra as oleaginosas mais abundantes em cada região do território brasileiro, já que a grande diversidade de culturas agrícolas a serem empregadas é extensa e tem variação de acordo com as características de cada região ou Estado. Cada tipo de óleo oferece vantagens e desafios distintos, impactando seus padrões de adoção e uso em diferentes partes do mundo (GUERRA *et al.*, 2023).

Figura 3 - Oleaginosas mais abundantes no Brasil com potencial para a produção de biodiesel.



Fonte: Adaptado ANP (2023b).

Atualmente, o Brasil possui 68 usinas autorizadas a produzir biodiesel, sendo 32 localizadas na região centro-oeste (BIODIESELBR, 2024). A produção de biodiesel por matéria-prima no período de 2020 a agosto de 2024, destaca o óleo de soja como a principal fonte, representando seu uso em aproximadamente 70% no período de quatro anos (ANP, 2024). Segundo o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), de janeiro a agosto de 2024 a produção de biodiesel por m³ foi de 4.182.126 m³ utilizando do óleo de soja como matéria-prima, sendo as regiões Norte/Centro-Oeste que mais produziu biodiesel por m³.

Sendo um dos principais biocombustíveis produzidos no Brasil, é definitivo que o biodiesel contribui para a composição de uma matriz energética cada vez mais limpa e renovável, com a capacidade de reduzir em cerca de 80% as emissões de gases de efeito estufa quando comparado ao diesel fóssil, dependendo da matéria-prima e do processo produtivo, segundo cálculos da Empresa de Pesquisa Energética (EPE). Além disso, o mercado gerou renda no campo com a valorização da agricultura familiar através do Selo Biocombustível Social – programa do Ministério da Agricultura (MAPA). Logo, a produção de biodiesel possui potencial de contribuição para que o setor de biocombustíveis alcance os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) para a Agenda 2030 da ONU (EPE, 2023).

3.5 OBTENÇÃO DO BIODIESEL

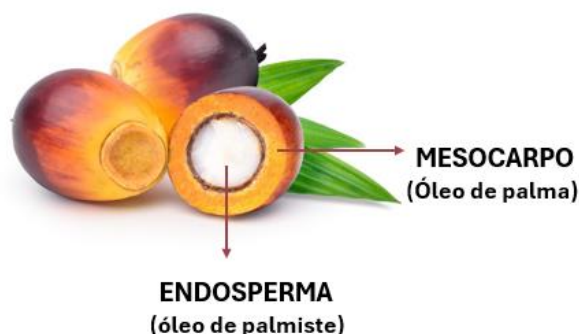
O biodiesel pode ser produzido a partir de diversas oleaginosas, como óleo de soja, óleo de pinhão-mansão, óleo de girassol, óleo de coco, óleo de palma, etc. Entre estes, o óleo de palma refinado tem o preço mais baixo, o maior rendimento por hectare na Tailândia e é amplamente utilizado como matéria-prima para a produção de biodiesel no Sudeste Asiático (DUJJANUTAT; KAEWKANNETRA, 2020). Uma das características de se utilizar o óleo de palma como matéria-prima para a produção de biodiesel, é pelo fato de ser constituído majoritariamente por ácidos graxos com menor número de insaturações, vantagem importante desta oleaginosa para o plantio em

regiões de climas quentes, pois reduz os processos oxidativos, em comparação com o biodiesel produzido a partir de óleo de soja (PEREIRA, 2015).

No Brasil, a produção de óleo se concentrou, por muito tempo, na cultura de soja. Porém, segundo o *Food and Agriculture Organization* (2019), o dendezeiro atualmente representa uma das principais culturas produtoras de óleo no mundo, sendo mundialmente reconhecido como a principal fonte de óleo vegetal. O fruto do dendezeiro, ilustrado na Figura 4, gera dois tipos distintos de óleos, cada um com uma composição específica de ácidos graxos: o primeiro, extraído do mesocarpo, é conhecido como óleo de dendê ou óleo de palma; o segundo, chamado óleo de palmiste (*palm kernel oil*), é obtido a partir da amêndoa (endosperma) do fruto. Embora ambos sejam provenientes do mesmo fruto, suas composições químicas são significativamente diferentes, conferindo-lhes propriedades e aplicações distintas (SURESH; BEHERA, 2020; MARTIN *et al.*, 2023). Enquanto os ácidos palmítico e oleico são os principais ácidos graxos (AGs) no óleo de palma, o ácido láurico é o mais abundante no óleo de palmiste (KOK *et al.*, 2021; ITHNIN *et al.*, 2023).

Alguns métodos físicos e químicos são necessários para purificar estes óleos por destilação fracionada, levando a diferentes formas de óleo, incluindo o óleo bruto de palma, óleo de palma semi-refinado e óleo de palma refinado (DUJJANUTAT; NERAMITTAGAPONG; KAEWKANNETRA, 2019).

Figura 4 - Fruto da *Elaeis guineensis* (dendezeiro) seccionado, exibindo as camadas internas: o mesocarpo e o endocarpo.



Fonte: Adaptado de Kushairi; Rajanaidu (2009).

O processo de catálise é fundamental na produção de biodiesel, pois, reações de transesterificação e esterificação são metodologias que requerem a presença de

um catalisador, com a intenção de obter maiores taxas de conversão (MEDEIROS, 2021). Regidas pelo princípio de L^e Chatelier, as reações de transesterificação de triglicerídeos e esterificação de ácidos graxos livres, na presença de um catalisador e de um álcool (como metanol, etanol ou propanol), visam a produção de ésteres metílicos, etílicos ou propílicos, conhecidos como biodiesel. Para maximizar a formação de produtos, essas reações dependem de parâmetros reacionais que deslocam o equilíbrio químico em favor dos produtos (DANTAS *et al.*, 2016). O método de obtenção ocorre geralmente por catálise homogênea, heterogênea ou enzimática, as quais podem ser influenciadas por fatores como a pureza e massa dos reagentes, tipo de álcool (desde que seja de cadeia curta), concentração de catalisador, caráter ácido ou básico do catalisador, razão molar álcool:óleo, agitação da mistura, pressão, temperatura e tempo de reação.

Segundo Ramos *et al.*, (2017), dentre os processos utilizados na indústria para produção de biodiesel, a transesterificação homogênea em meio alcalino é a mais realizada. Outros processos podem ser usados, como a esterificação, processos híbridos como a transesterificação e esterificação simultâneas e a hidroesterificação. Fatores como a massa de reagente utilizado, a razão molar álcool:óleo e o excesso de álcool influenciam o deslocamento do equilíbrio químico na direção dos produtos, em reações como a transesterificação, que é a mais comum na produção de biodiesel. Rinaldi (2007) relata também que um excesso muito grande de álcool interfere na separação do glicerol dos produtos obtidos, devido à sua solubilidade. Com a finalidade de garantir a eficácia do processo e reduzir o tempo de reação, é necessário estabelecer a relação consumo de energia e tempo necessário para aquecimento e evaporação do álcool, já que em temperatura elevada, por exemplo, aumenta a conversão em menores tempos reacionais.

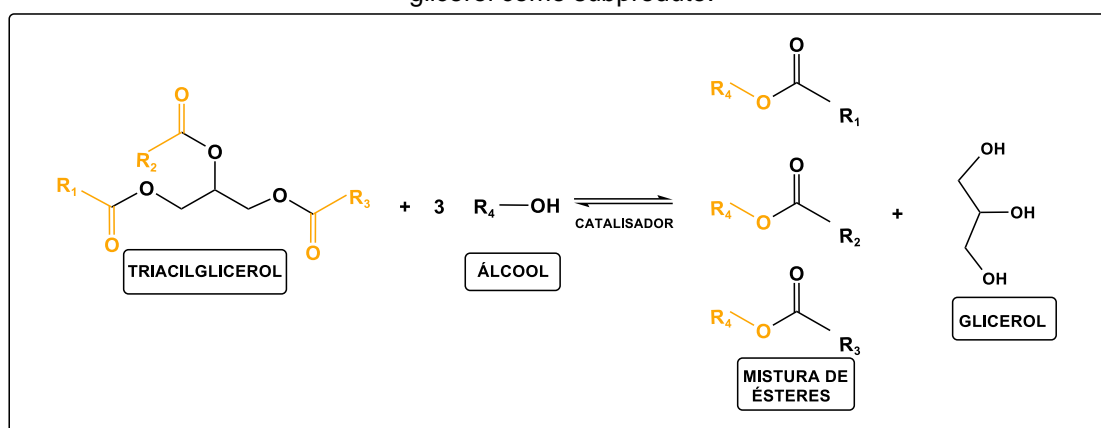
Em relação à catálise heterogênea, estudos têm explorado a síntese de catalisadores com área superficial considerável, com a intenção de uma maior área com possíveis sítios ativos. Além disso, é relevante mencionar que a eficiência dos catalisadores está diretamente relacionada à sua acidez ou basicidade superficial (DI SERIO *et al.*, 2008).

3.5.1 Transesterificação Metílica

A transesterificação de triacilglicerídeos é um método amplamente estudado, devido a sua simplicidade, baixo custo, assim como pelos produtos resultantes apresentarem propriedades físico-químicas bem próximas às dos derivados do petróleo, essa reação é considerada a melhor opção, sendo a mais usada no Brasil e no mundo para a produção de biodiesel (MENEGETTI, 2006).

Na produção do biodiesel por transesterificação, podem ser utilizados catalisadores homogêneos ou heterogêneos, ácidos ou básicos havendo por isso diferentes variantes no processo. Neste tipo de reação, um triacilglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalisador, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos, conhecido como biodiesel e obtendo-se como subproduto a glicerina. A reação ocorre entre um mol de triglicerídeo e três mols de um álcool de cadeia curta. Por ser uma reação reversível, que tende ao deslocamento do equilíbrio no sentido da formação dos reagentes, utiliza-se o excesso de álcool na reação para deslocar o equilíbrio químico no sentido da formação dos produtos (NARWAL; GUPTA, 2013). Nessas reações, ilustradas pela Figura 5, R_1 , R_2 , R_3 são os grupamentos alquila dos triacilglicerídeos enquanto R_4 representa o grupamento alquila do álcool.

Figura 5 - Esquema representativo da reação geral de transesterificação produzindo biodiesel e glicerol como subproduto.

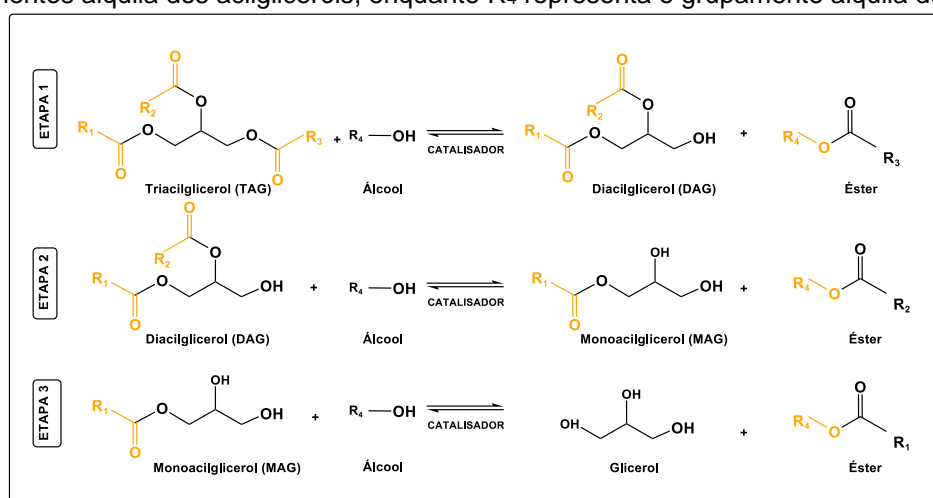


Fonte: Adaptado de Farias (2016); Lotero *et al.*, (2005); Mozhiarasi; Sivakumar (2022).

Dentre os processos intermediários, três reações consecutivas ocorrem reversivelmente, nas quais são formados os ésteres desejados (biodiesel), e os

intermediários diacilglicerídeos (DAG) e monoacilglicerídeos (MAG), conforme pode ser visto na Figura 6 (NAKAGAKI *et al.*, 2008; RINALDI, 2007). Entre os álcoois, os mais utilizados são o metanol e o etanol. Normalmente o metanol é o mais empregado, apesar de sua elevada toxicidade, apresenta uma cadeia mais curta do que o etanol e uma maior polaridade permitindo a separação espontânea entre o éster e o glicerol. Além da obtenção do biodiesel como produto principal, a reação de transesterificação gera o glicerol como subproduto que é utilizado para fins industriais (GARCILASSO, 2014; GARCIA, 2006).

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 *et al.*, (2005); Mozhiarasi; Sivakumar (2022).

Existem algumas vantagens e desvantagem no que se refere às características da transesterificação homogênea e heterogênea. A transesterificação homogênea apresenta uma taxa de reação rápida e alta conversão, enquanto a heterogênea oferece uma conversão moderada. No entanto, o catalisador homogêneo não pode ser regenerado e deve ser neutralizado, conduzindo na geração de resíduos químicos, enquanto a catálise heterogênea possibilita a recuperação do catalisador (FERREIRA *et al.*, 2022).

3.5.1.2. Transesterificação metílica via catálise Heterogênea

A produção de biodiesel também pode ocorrer a partir da catálise heterogênea básica e ácida. A transesterificação por catálise heterogênea se torna

economicamente viável, pois apresenta como principal vantagem o pós tratamento reacional nas etapas de separação e purificação do produto, pois estes podem ser retirados facilmente da reação e o catalisador pode ser recuperado pelo processo simples de filtração para serem reutilizados (TAPAN; YILDIRIM; ERDEM, 2016; ISLAM *et al.*, 2014). A catálise heterogênea ácida por exemplo, ganha destaque por evitar a saponificação, sendo a maior dificuldade relacionada diretamente aos tempos reacionais serem maiores para alcançar altas conversões, devido a problemas de difusão entre os componentes do sistema óleo/catalisador/álcool (ISLAM *et al.*, 2013; CALERO *et al.*, 2014; XUE *et al.*, 2014).

Por serem reutilizáveis, os catalisadores heterogêneos ácidos podem resultar em menores custos de produção, como também permitirem a realização de reações simultâneas de transesterificação e esterificação (CORDEIRO *et al.*, 2011). No geral, esses catalisadores são materiais sólidos, com a reação ocorrendo em sua superfície, mais especificamente em locais chamados de sítios ativos. Neste caso, o desempenho dos catalisadores está direcionado com a natureza dos sítios ácidos ou básicos encontrados na superfície desses materiais (DI SERIO, 2008).

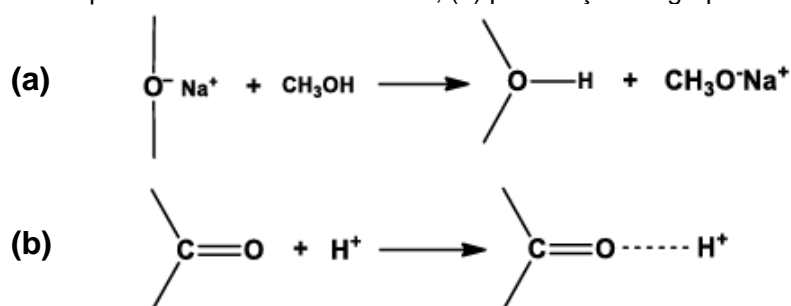
Esse tipo de catálise está condicionado diretamente aos fenômenos de transporte e de superfície, mais especificamente, na difusão, adsorção e na dessorção das moléculas nesses sítios ativos. Sete etapas são fundamentais para a reação catalítica heterogênea acontecer, são elas: difusão externa das moléculas dos reagentes até a superfície externa do catalisador; adsorção dos reagentes na superfície do catalisador, onde ligam-se fisicamente ou quimicamente, formando uma camada adsorvida; ativação das moléculas dos reagentes pela superfície interna do catalisador, tornando-os mais reativos; reação química da superfície do catalisador, convertendo as moléculas adsorvidas dos reagentes em produtos intermediários ou finais; dessorção dos produtos da superfície do catalisador; difusão interna das moléculas dos produtos que movem-se da superfície do catalisador de volta ao meio reacional; a superfície do catalisador é regenerada, ficando sem a acumulação de substâncias que possam inativar o catalisador (FERREIRA *et al.*, 2022).

O desempenho dos catalisadores está diretamente ligado à natureza dos seus sítios ácidos e/ou básicos de Lewis, como também com à área superficial do catalisador (CHENG; AQSHA; AYOUB, 2020). Os principais catalisadores foram

divididos em algumas classes, sendo estes: óxidos e sais inorgânicos, zeólitas, compostos de coordenação, materiais lamelares e resinas trocadoras de íons. Alguns fatores influenciam o desempenho do catalisador heterogêneo como a temperatura de calcinação, tratamento térmico, área superficial, hidrofobicidade/hidrofilicidade, porosidade e processo de lixiviação, logo, o monitoramento desses parâmetros tem grande impacto no rendimento final do biodiesel (RAVI; GURUNATHAN; RAJENDIRAN, 2020).

Na literatura, ácidos e bases são comumente definidos segundo as teorias de Brønsted-Lowry ou de Lewis. O desempenho dos catalisadores sólidos que contêm sítios básicos de Brønsted-Lowry tem sido associado à interação entre o agente transesterificante (álcool) e a superfície do sólido. Essa interação induz uma reação na superfície do catalisador, através de um processo de troca catiônica, que resulta na formação de alcoóxidos, conforme ilustrado na Figura 7. Por sua vez, tanto na catálise homogênea como na heterogênea, os catalisadores ácidos de Brønsted-Lowry, protonam o grupo carbonila (C=O) dos compostos graxos levando à formação de carbocátions, conforme exibido na Figura 7b (CORDEIRO *et al.*, 2011; FARIAS *et al.*, 2016; MEDEIROS, 2021; RAMOS *et al.*, 2011).

Figura 7 - Mecanismos de interações catalíticas em sistemas ácidos de Brønsted-Lowry: (a) do álcool com a superfície de catalisador básico; (b) protonação do grupo carbonila.



Fonte: Adaptado de Cordeiro *et al.*, (2011).

Os sólidos que possuem sítios ácidos e/ou básicos de Lewis estão entre os mais testados como catalisadores com potencial para a geração do biodiesel. Para uma melhor racionalização da ação destes catalisadores, é apresentado o mecanismo geralmente atribuído à atuação de bases de Lewis em reações de transesterificação (YAN *et al.*, 2009). Primeiramente, ocorre a interação entre o sítio básico de Lewis do

catalisador com uma molécula de álcool em uma reação de transesterificação. Esta interação ácido-base favorece o ataque nucleofílico do par de elétrons do oxigênio da hidroxila alcoólica ao carbono da carbonila do éster reagente, com a consequente formação de um intermediário tetraédrico que vai dar origem a outra molécula de éster e um íon alcoóxido. O alcoóxido remove um próton da superfície do catalisador, com a formação de outra molécula de álcool, regenerando assim o sítio básico do sólido catalítico, que fica novamente disponível para participar de um novo ciclo de catálise (CORDEIRO *et al.*, 2011).

O mecanismo associado à ação de ácidos de Lewis em reações de transesterificação envolve a adsorção das moléculas de ácidos graxos na superfície do catalisador, seguida pela interação ácido-base entre o par de elétrons do oxigênio carbonílico, do ácido graxo e o metal existente na estrutura do catalisador. Essa interação aumenta a densidade de carga positiva no carbono da carbonila, facilitando o ataque nucleofílico pela hidroxila e levando à formação de um intermediário tetraédrico. Este intermediário elimina ou regenera a molécula de álcool, fazendo com que o monoéster formado permaneça adsorvido na superfície do catalisador. Somente com a dessorção do monoéster é que a superfície do catalisador se torna disponível para participar dos ciclos catalíticos subsequentes. (FARIAS, 2016; CORDEIRO *et al.*, 2011; YAN *et al.*, 2009).

O catalisador heterogêneo ácido tem vantagens de ser menos corrosivo, menos tóxico e gera menos problemas ambientais, além disso, é de grande importância quando se usa matérias-primas de baixa qualidade (MAÇAIRA *et al.*, 2011; ZHANG, S. *et al.*, 2010). Industrialmente, os catalisadores heterogêneos ácidos têm sido úteis porque contêm uma variedade de sítios ácidos com diferentes intensidades de acidez de Bronsted e/ou Lewis em comparação com os catalisadores ácidos homogêneos (ARANSIOLA *et al.*, 2013).

3.5.2 Esterificação metílica

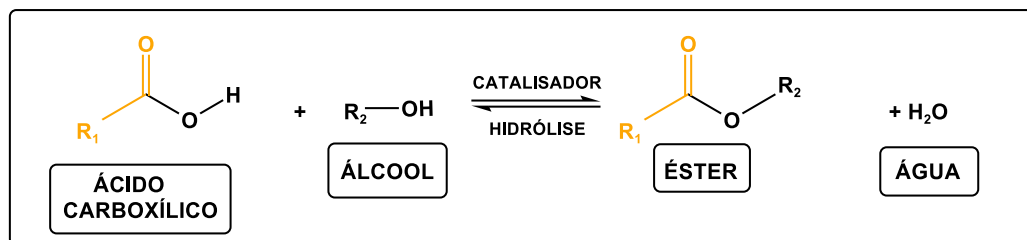
A reação de esterificação de ácidos carboxílicos com álcoois representa uma categoria importante e amplamente conhecida a nível industrial, e produz uma classe de substâncias que podem ser empregadas na elaboração de vários produtos como:

aromatizantes, perfumes, solventes industriais e plastificantes, lubrificantes e produtos farmacêuticos (NARWAL; GUPTA, 2013; LIMA, 2018). Tal reação também tem sido explorada cientificamente na produção de biocombustíveis, denominados biodiesel metílico ou etílico, a depender do álcool utilizado (REIS, 2015; SHAGUFTA; AHMAD; DHAR, 2017). Por outro lado, segundo Ramos *et al.*, 2011, a esterificação de ácidos graxos livres pode ser considerada uma rota tecnológica aplicável no Brasil ao se utilizar em matérias-primas de alta acidez, o que assume grande importância para a produção de biodiesel.

A técnica da esterificação para produção de biodiesel foi aperfeiçoada por ARANDA e ANTUNES (2003 e 2004). Em que, no ano de 2005, a empresa Agropalma (Belém, PA), em parceria com a Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) realizou a reação de esterificação metílica de ácidos graxos residuais do processo de refino do óleo de dendê/palma. Essa foi a primeira fábrica no mundo a utilizar catalisador heterogêneo a base de Níobio para produção de biodiesel, através do licenciamento da patente PI03011038, operando desde o ano de 2005 (ARANDA; ANTUNES, 2003).

A reação de esterificação para produção de biodiesel é uma reação química reversível, e consiste na reação de um ácido carboxílico encontrado livre ou combinado nos óleos vegetais e um monoálcool de cadeia curta, na presença de um catalisador ácido (SHAGUFTA; AHMAD; DHAR, 2017). Conforme mostrado na Figura 8, a partir dessa reação, se obtém ésteres alcoólicos de ácidos graxos havendo também a formação de água como subproduto. A reação de esterificação de ácidos graxos livres ocorre em uma única etapa e possui a vantagem de ser mais rápida do que a reação de transesterificação, que consiste em três etapas reacionais com formações de intermediários (KUSDIANA e SAKA, 2004). Com isso, o ácido catalisa a reação direta (esterificação) como também a reação inversa (hidrólise do éster). Assim, o progresso da reação dependerá do deslocamento do equilíbrio químico no sentido da formação dos produtos, por meio da otimização de todas as variáveis, como a concentração do catalisador, temperatura de reação e razão molar álcool:ácido graxo (VIEIRA, 2011; SILVA, 2012; PIMENTEL, 2015).

Figura 8 - Reação simplificada de esterificação para produção de biodiesel, 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 *et al.*, (2021).

Silva (2012), aborda que a reação de esterificação pode ser catalisada por catalisadores de Lewis ou de Brönsted, como também de enzimas. Ácidos fortes de Brönsted, como ácido clorídrico, ácido sulfúrico ou ácido fosfórico são geralmente utilizados para a catálise em meio homogêneo (AGUIAR *et al.*, 2017; TABATABAEI *et al.*, 2019). Tais compostos não apresentam problemas de saponificação, contudo exibem desvantagens, como: corrosão do equipamento, problemas ambientais, quantidades maiores de álcool e catalisador, assim como a necessidade de etapas de lavagem para obtenção do produto final (CIDREIRA *et al.*, 2018). O emprego de catalisadores sólidos pode ser uma alternativa viável, constituindo assim a esterificação ácida em meio heterogêneo (NIU *et al.*, 2018; PANDIAN *et al.*, 2020).

3.5.3 WO_3 Aplicado como catalisador para obtenção de biodiesel.

O WO_3 já foi aplicado como catalisador para síntese de ésteres metílicos e etílicos, tanto por reação de esterificação, quanto por reação de transesterificação. Porém, pode ser observado, na Tabela 3, que grande parte dos estudos são dedicados a sistemas de tungstênio modificados, principalmente pelo uso de suportes e dopagens, além da utilização desse óxido com diferentes matéria-prima e parâmetros como: tipo de álcool, razão molar, temperatura e tempo de reação resultando em diferentes percentuais de conversão.

Diversos estudos na literatura, como os listados na Tabela 3, investigaram o efeito da razão molar álcool: matéria graxa na produção de biodiesel, com o principal objetivo de otimizar a conversão em ésteres e aumentar a eficiência do processo. O

principal motivo para aumentar a razão molar é deslocar o equilíbrio da reação de transesterificação ou esterificação, favorecendo a formação de biodiesel, especialmente em condições onde o óleo apresenta alto teor de ácidos graxos livres ou impurezas. Os estudos mostram que, ao utilizar diferentes temperaturas e tempos reacionais, a razão molar ideal pode variar significativamente. Em processos heterogêneos, onde a difusão e o acesso aos sítios catalíticos são mais limitados, as razões molares mais elevadas, como 10:1, 12:1 ou até 15:1, são necessárias para alcançar conversões acima de 90%. No entanto, o uso de razões molares muito altas pode impactar a viabilidade econômica do processo, devido o maior consumo energético. Logo, esses trabalhos mostram que a otimização dos parâmetros reacionais é essencial para maximizar a eficiência do processo e minimizar os custos operacionais, ajustando os parâmetros conforme a necessidade de cada sistema.

Estudos como Abbasi *et al.*, (2023), que utilizaram o óleo de Cannabis Sativa, obtiveram o maior rendimento de biodiesel (91% em massa) alcançado sob condições de 2% em massa de WO_3 , razão molar metanol:óleo de 1:7, temperatura de reação de 80 °C por 120 minutos. Ketzer; Celante; De Castilhos (2020), utilizou zeólita comercial (USY) na esterificação do ácido oleico com acetato de metila, impregnando o WO_3 . A razão molar de acetato de metila para ácido oleico de 10:1, 10% em peso de catalisador e a 240 °C. A natureza, a força e a distribuição dos sítios ácidos revelaram que os sítios mais fortes da USY original foram alterados para moderados. Os sítios ácidos de Brønsted da USY foram parcialmente bloqueados pelas espécies de óxido de tungstênio, nesse estudo foi atingido conversões de 79,4% e 80,8% em oleato de metila. Santos *et al.*, 2022 observou que utilizando um catalisador $WO_3/CuFe_2O_4$ por meio do método de impregnação úmida o comportamento reacional mostrou as seguintes condições ótimas de reação: temperatura de reação de 180 °C, tempo de reação de 3 h, razão molar metanol:óleo de 45:1 e carga de catalisador de 6% obtendo um teor máximo de éster de 95,2%.

No presente trabalho, foi avaliado o WO_3 , na forma pura, para reações de transesterificação, esterificação e reações simultâneas, buscando uma maior compreensão das propriedades do material e como essas influenciam na atividade catalítica em ambas reações.

Tabela 3 - Catalisadores a base de WO₃ utilizado na síntese de biodiesel.

Catalisador	Tipo de reação	Matéria-prima	Tipo de álcool	Razão álcool:óleo	T (°C)	Tempo de reação	Conversão (%)	Referência
WO ₃ /ZrO ₂	Transesterificação	-	Metanol	10:1	65	3 h	100	MANIMARAN <i>et al.</i> , 2023
WO ₃ /ZSM-5	Transesterificação	Óleo de soja refinado e óleo residual	Etanol	24:1	200	4 h	44 e 65	SANTOS, 2015
WO ₃	Transesterificação	Óleo de Cannabis sativa	Metanol	7:1	80	2 h	91	ABBASI <i>et al.</i> , 2023
WO ₃ /LiO	Transesterificação	Óleo de cozinha residual	Metanol	11:1	90	4 h	92	SAJJAD, <i>et al.</i> , 2022
WO ₃ /SMP	Transesterificação	Óleo de megalocarpus	Metanol	9:1	70	45 min.	96	AZIZ <i>et al.</i> , 2017
WO ₃ /USY	Esterificação	Ácido oleico	Acetato de metila	10:1	240	1 h	80,8	KETZER; CELANTE; DE CASTILHOS; 2020
WO ₃ /ZrO ₂	Esterificação	Óleo de soja/ ácido oleico	Metanol	9:1	75	2 h	98	PARK <i>et al.</i> , 2010
WO ₃ /ZrO ₂	Transesterificação	Óleo de girasol	Metanol	15:1	200	5 h	97	SUNITA <i>et al.</i> , 2008

WO₃/MCM-41	Esterificação	Ácido oleico	Metanol	67:1	65	24 h	100	JIMÉNEZ-MORALES <i>et al.</i> , 2010
WO₃/CuFe₂O₄	Transesterificação	Óleo de cozinha residual	Metanol	45:1	180	3 h	95,2	SANTOS, <i>et al.</i> , 2022
WO₃/GQD	Transesterificação	Óleo de cozinha residual	Metanol	6:1	70	3,5 h	96,8	BORAH, <i>et al.</i> , 2022
WO₃ /AlPO₄	Transesterificação	Óleo de soja	Metanol	30:1	180	5 h	72,5	XIE; YANG; 2012
WO₃ /SnO₂	Transesterificação	Óleo de soja	Metanol	30:1	110	5 h	79,2	XIE; WANG, 2013

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a obtenção do trióxido de tungstênio, o método Pechini modificado foi empregado. Trabalhou-se com o precursor de Ácido túngstico, sendo o processo separado em duas etapas, em que na primeira ocorreu a preparação da resina polimérica e posteriormente o tratamento térmico. Na Tabela 4 estão listados os reagentes utilizados na primeira etapa de síntese.

Tabela 4 - Reagentes utilizados na síntese do catalisador WO₃.

REAGENTES	FÓRMULA QUÍMICA	PUREZA (%)	FORNECEDOR
Ácido túngstico	H ₂ WO ₄	99	Sigma-aldrich
Ácido cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	99,5	Cargill
Hidróxido de amônio	NH ₄ OH	28 –30	Neon
Etilenoglicol	C ₂ H ₆ O ₂	99,5	Química Moderna

4.1.1 Síntese do catalisador trióxido de tungstênio (WO₃)

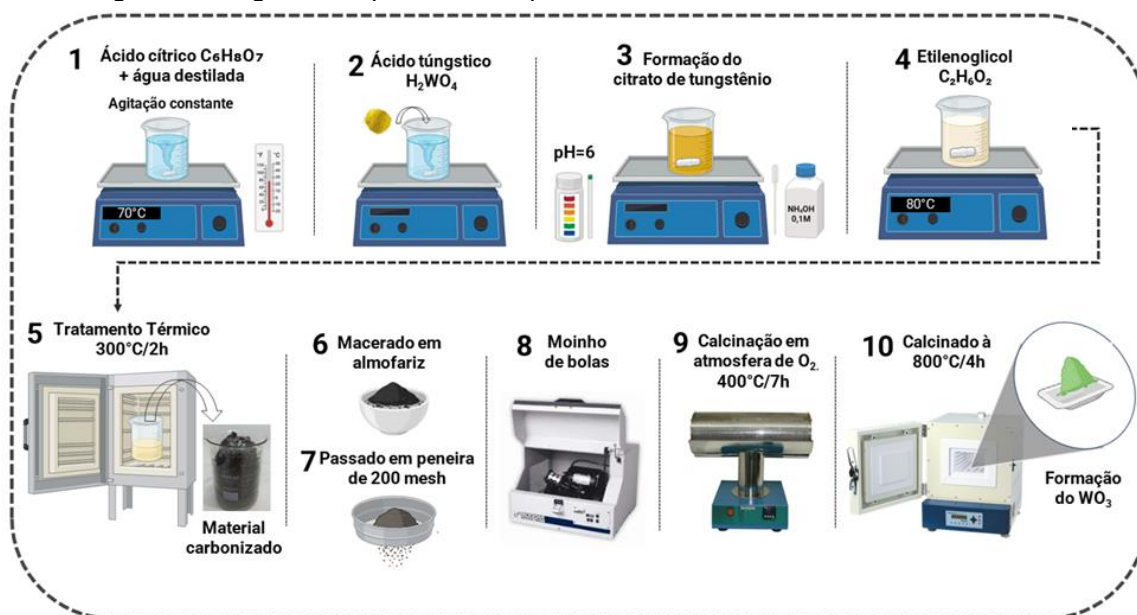
Inicialmente, para obtenção da resina polimérica, 100 mL de água destilada foram adicionados em um béquer e aquecidos a 70 °C sob agitação constante. Em seguida, foi incorporado ácido cítrico (7,44 g) à água. Após a completa dissolução do ácido, o precursor (H₂WO₄) foi adicionado na proporção de 1 mol de tungstênio para 3 mols de ácido cítrico. À medida que o H₂WO₄ (3,24 g) era lentamente adicionado, o pH do meio foi ajustado para 6 utilizando uma solução de hidróxido de amônio 0,1 M. Posteriormente, o etilenoglicol foi adicionado na proporção de 60% em massa de ácido cítrico para 40% em massa de etilenoglicol (4,95 g), elevando a temperatura de síntese para 80 °C até a formação da resina polimérica. Após completa reação de

polimerização entre o quelato formado e o agente polimerizante e a redução do volume de água à metade, a resina foi submetida ao tratamento térmico.

4.1.2 Tratamento térmico

Após o material se transformar em uma resina polimérica, o mesmo foi colocado em forno tipo mufla, em temperatura de 300 °C/2 h obtendo a resina expandida – precursor polimérico. Em seguida, o precursor foi desaglomerado e macerado em um almofariz e passado em peneira de 200 mesh. Subsequentemente, passou pelo moinho de alta energia, tipo spex, por 10 min e seguiu para queima, em mufla tubular com atmosfera controlada, com injeção de gás oxigênio (O_2), a 400 °C por 7 h, com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, para eliminação da matéria orgânica. Por fim, para a formação da estrutura cristalina desejada, o material passou pela queima a 800 °C por 4 h para obtenção do catalisador trióxido de tungstênio, na forma de pó. A Figura 9 mostra o esquema realizado desde a obtenção da resina polimérica até a obtenção do pó.

Figura 9 - Diagrama esquemático do procedimento de síntese do catalisador WO_3 .



Fonte: Elaboração própria (2024).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO WO₃

As técnicas de caracterização do catalisador WO₃ foram realizadas a fim de avaliar o desempenho catalítico do mesmo, como também suas possíveis modificações a curto, médio e longo alcance. A Difração de Raios X (DRX), DRX *in situ* sob altas temperaturas, espectroscopia vibracional da região do infravermelho (IV), espectroscopia vibracional na região do infravermelho utilizando molécula sonda 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 Universidade Federal da Paraíba (UFPB). O Ponto de Carga Zero (PCZ) foi realizado no laboratório de espectroscopia molecular (LEM) do Departamento de Química a UFPB; a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada no Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV) no Departamento de Engenharia de Materiais, na UFPB; a espectroscopia Raman foi realizada no Laboratório de Materiais e Estruturas Ativas (LaMMEA) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG); e a análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET) foi realizada no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste – CETENE.

4.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

Os dados de DRX foram obtidos em um difratômetro modelo Lab X/XRD-6000, da marca SHIMADZU utilizando radiação $K\alpha$ do Cobre ($K\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$) como fonte de radiação monocromática.

O pó precursor, após moagem e eliminação de carbono, foi analisado por difração de raios-X em alta temperatura (DRX-AT) usando um aquecimento *in situ* com uma câmara quente composta por um forno especial com controle de temperatura. Os dados foram obtidos na faixa de $2\theta = 20^\circ - 40^\circ$, com um passo de 10°C e taxa de aquecimento 2°C min^{-1} .

As análises a temperatura ambiente foram realizadas no intervalo 2θ entre 10° e 60° , com um passo de $0,02^\circ$ e velocidade de 2°C min^{-1} . Através desta técnica, foi possível obter informações sobre as fases cristalinas do material, assim como, o tamanho médio de cristalito, largura a meia altura (FWHM), parâmetros de rede. Os

resultados foram comparados e analisados com as fichas cristalográficas da *Inorganic Crystal Structure Database* - ICSD.

O tamanho médio dos cristalitos foi calculado a partir da Equação de Scherrer (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 *Origin 2018*, a partir da gaussiana do pico de maior intensidade (Equação 2):

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

Onde:

β = valor da FWHM do pico de difração;

B = FWHM relacionada ao pico mais intenso;

b = FWHM do padrão do silício.

Os parâmetros de rede foram determinados a partir das reflexões dos planos hkl e de cada ângulo θ , por tratamento matemático dos dados cristalográficos. O software *UnitCell* foi utilizado para o cálculo dos parâmetros de rede utilizando os planos da fase monoclinica do trióxido de tungstênio e os respectivos ângulos 2θ . A indexação dos planos foi realizada com base na ficha cristalográfica do material juntamente com o auxílio do software *Mercury*. Já o volume da célula unitária foi calculado pela Equação 3, 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 pelo método de transmitância usando pastilha de brometo de potássio (KBr) em um espectrofotômetro da marca SHIMADZU, modelo IR Prestige-21. A varredura foi operada no intervalo entre 2000 - 400 cm^{-1} . O KBr foi previamente seco em estufa, em seguida pesou-se 100 mg para aproximadamente 1,0 mg do material, e os sólidos foram homogeneizados em almofariz de ágata. Para a formação da pastilha com 0,20 mm de espessura, o material foi prensado em prensa hidráulica em 80 kgf.

4.2.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho utilizando molécula sonda

Com o objetivo de avaliar os sítios ácidos presentes no WO_3 , foi realizada análise de Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho utilizando a piridina (Py) como molécula sonda. Seguindo a metodologia empregada por Colaço *et al.*, (2024), inicialmente a amostra foi tratada a 150°C durante 1 h em fluxo de N_2 para remover impurezas adsorvidas na superfície. Posteriormente, a amostra foi colocada em um recipiente fechado contendo piridina líquida (sem contato direto com a amostra) e um vácuo foi formado para obter vapor de piridina. O sistema permaneceu nesta condição por 72 h para permitir que o vapor de piridina interagisse com os sítios ácidos da amostra. Após esse procedimento, os espectros foram registrados em um espectrômetro Shimadzu IR Prestige 21 utilizando os seguintes parâmetros operacionais: faixa espectral de 1400-1700 cm^{-1} , 20 varreduras em modo absorbância e resolução de 4 cm^{-1} . Os espectros foram inicialmente adquiridos a 25°C. Posteriormente, a amostra foi tratada a 100°C, 200°C e 300°C, antes de novas medidas de IV, com o objetivo de avaliar o grau de dessorção da piridina. A quantificação dos sítios ácidos foi realizada integrando a área das bandas de absorção correspondentes aos diferentes tipos de sítios ácidos (Brønsted ou Lewis), utilizando a Equação 4 (BARZETTI *et al.*, 1996; DEL REY-PEREZ-CABALLERO; PONCELET, 2000).

$$q_{B,L} = \frac{A_{B,L}\pi R^2}{w\varepsilon_{B,L}} \quad (4)$$

Onde:

$A_{B,L}$ = Integração das bandas características de Lewis e Bronsted: aproximadamente 1537 cm⁻¹ para o sítio Py-Bronsted e 1445 cm⁻¹ para o sítio Py-Lewis;

R = raio do feixe (cm);

w = massa da amostra (g);

$\varepsilon_{B,L}$ = coeficiente de extinção da interação da piridina com os sítios ácido de Bronsted (1,67 ± 0,12 cm μmol⁻¹) e Lewis (2,22 ± 0,21 cm μmol⁻¹).

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

Para a análise de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, foi utilizado um espectrofotômetro UV-2550 da SHIMADZU, com variação no comprimento de onda, nos intervalos de 190 - 900 nm e em modo reflectância. Utilizando o método de Wood e Tauc, foi possível determinar os valores de gap de energia a partir dos espectros de absorbância. Através desse método a energia de *band gap* está relacionada com a absorbância e a energia dos fótons incidentes. A Equação 5 de Tauc é expressa como:

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

Onde:

E = energia;

α = absorbância;

E_g = *band gap* óptico (eV);

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

Os valores de *band gap* são obtidos a partir do gráfico de $(E_\alpha)^n$ em função da energia do fóton incidente. O gráfico expõe uma região linear, onde é possível traçar

uma reta tangente à região ascendente da curva de absorção. Logo, é obtido a energia de *band gap* no ponto de intersecção da linha tangente com o eixo das abscissas.

4.2.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização que fornece informações detalhadas dos materiais estudados, em especial sobre a ordem a curto alcance. Os espectros Raman foram obtidos a temperatura ambiente, com uma varredura feita no intervalo de 100 - 1000 cm^{-1} , em um espectrômetro de modelo InVia, marca RENISHAW com um laser de *Ar*, com comprimento de onda de 514 nm e potência de 200 mW, utilizando lente objetiva de 50x.

4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização através da microscopia eletrônica de varredura teve como objetivo estudar a morfologia do material. O pó foi disperso sobre uma fita de carbono e o excesso retirado com soprador manual de borracha. Posteriormente foi realizada a deposição de Au sobre a amostra para a realização da análise. As micrografias foram feitas através de um microscópio da marca TESCAN essence.

4.2.7 Ponto de carga zero - pH_{PCZ}

A análise do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi realizada com o objetivo de avaliar a densidade de carga elétrica existente na superfície do catalisador em diferentes valores de pH, que estão diretamente relacionadas à capacidade de adsorção do material. Para isso, preparou-se uma suspensão 0,1 g L^{-1} do material e posteriormente para uma melhor dispersão do pó, passou-se em ultrassom durante 5 min. Após isso, alíquotas de 10 mL dessa suspensão foram separadas em diferentes Erlenmeyer e foram ajustados os pHs em valores de 2, 4, 6, 8, 10 e 12 utilizando soluções de ajuste de HNO_3 (0,1 mol L^{-1}) e NaOH (0,1 mol L^{-1}). As medidas foram feitas no equipamento Malvern/Zetasizer Nano Series à temperatura ambiente.

4.2.8 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET)

Para 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 objetivo de avaliar sua superfície. Utilizou-se um equipamento modelo Autosorb, marca Quantachrome Instruments. Por meio da Equação 6, também foi possível utilizar os dados de área superficial específica para determinar o tamanho médio de aglomerados de partículas (diâmetro esférico equivalente).

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

Em que,

D_{BET} = diâmetro médio equivalente (nm);

S_{BET} = área superficial ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$);

ρ = densidade teórica (g cm^{-3});

6 é um fator calculado experimentalmente por Reed (1996) e adotado para partículas de formato considerados esféricos e sem rugosidade.

4.3 TESTES CATALÍTICOS

A eficiência do catalisador WO_3 foi avaliada para a produção de biodiesel realizando as reações de transesterificação, esterificação e reações simultâneas (TES). Os testes catalíticos foram realizados no NPE– LACOM, na UFPB. Para as reações de transesterificação, esterificação e simultâneas foram utilizados o ácido oleico ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) da marca Synth, álcool metílico (CH_3OH), com 99,8% de pureza e da marca Synth, óleo de palma refinado e bruto, da marca Campestre e óleo de soja da marca Soya. Utilizou-se 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. Na Tabela 5, são apresentas as nomenclaturas e os parâmetros utilizados para os

produtos de reações de transesterificação (T) e esterificação (E) metílicas. Foram empregadas condições experimentais, com tempos de 30, 60, 120 min, nas temperaturas de 120, 160 e 200 °C, a uma agitação de 460 rpm. Esses parâmetros foram previamente estudados e otimizados pelo nosso grupo de pesquisa com base nos melhores resultados de conversão obtidos, sendo posteriormente aplicados no presente estudo (FARIAS, 2016; COLAÇO, 2021; MEDEIROS, 2021; SOUSA, 2023).

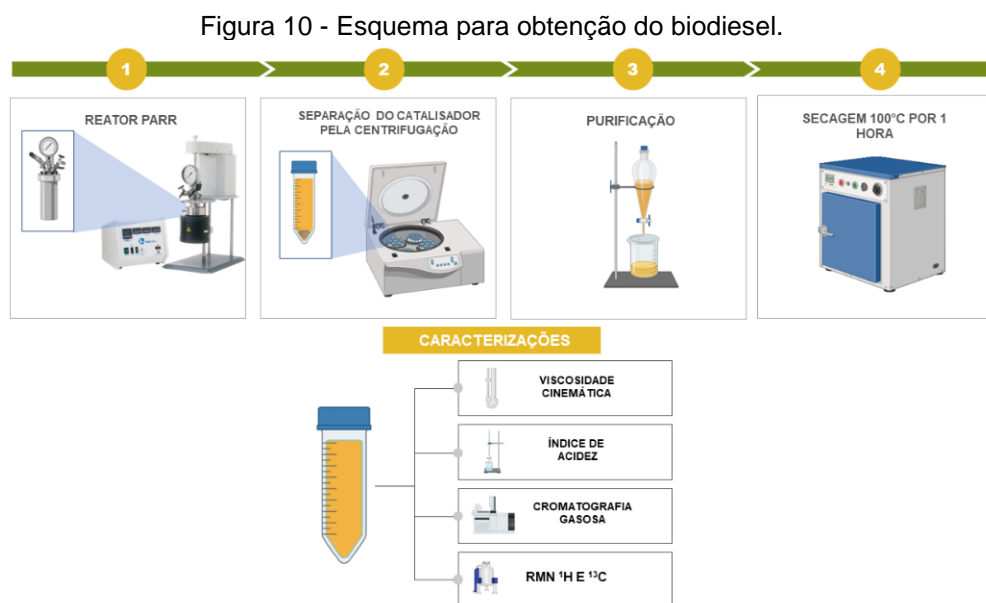
Tabela 5 - Parâmetros empregados nas reações de transesterificação e esterificação catalítica.

Testes catalíticos		Temperatura de reação (°C)	Tempo de reação (min)
T120_30m	E120_30m	120	30
T160_30m	E160_30m	160	30
T200_30m	E200_30m	200	30
T120_60m	E120_60m	120	60
T160_60m	E160_60m	160	60
T200_60m	E200_60m	200	60
T120_120m	E120_120m	120	120
T160_120m	E160_120m	160	120
T200_120m	E200_120m	200	120

O catalisador trióxido de tungstênio (WO_3) foi previamente seco em estufa a 100 °C durante 1 h para eliminação de toda umidade presente, e colocado em dessecador para resfriamento. O preparo da reação é dado pela mistura do catalisador com o álcool e a matéria-prima. Foram realizadas reações de transesterificação utilizando óleo de palma refinado (OPR), metanol e o catalisador WO_3 . Também foram realizados testes substituindo o OPR por óleo de soja, mantendo os demais componentes inalterados. Nas reações de esterificação, o ácido oleico (AO) foi utilizado como matéria-prima graxa, juntamente com metanol e o catalisador. Nas reações simultâneas de esterificação e transesterificação (TES), o OPR foi acidificado com a adição de AO em proporções de 10% e 20%, formando uma mistura com metanol e WO_3 . Testes também foram realizados com uma mistura de óleo de soja e

AO, além de um teste com óleo de palma bruto, que não necessitou da adição de AO, devido à sua acidificação natural.

As reações foram realizadas em batelada através de um reator Parr, utilizando álcool metílico na proporção molar de 12:1 álcool/óleo e 20 g de matéria-prima, a uma concentração de 3% (m/m) do catalisador WO_3 . Essas proporções foram utilizadas tanto para as reações de transesterificação quanto para esterificação e ambas simultaneamente. Após resfriamento no próprio reator Parr, foi feito o processo de centrifugação para a separação do catalisador. Para a completa separação e remoção de indesejáveis, a etapa de lavagem foi realizada utilizando água destilada previamente aquecida (50 °C). A etapa final consistiu na secagem do produto de reação em estufa a 100 °C por 1 h, para retirar resquícios de água no meio, sendo o produto final armazenado para posteriores análises. A temperatura de maior conversão foi utilizada para realizar as três reações de transesterificação com óleo de soja nos parâmetros reacionais de T200_60m, T200_120m e T200_240m, e nas mesmas proporções descritas acima. A Figura 10 mostra o esquema empregado até a obtenção do produto final.



Fonte: Elaboração própria (2024).

Para as reações de Transesterificação e Esterificação Simultâneas (TES), foi escolhido os melhores resultados de conversão em ésteres metílicos das reações, em que acidificou-se o OPR ou o óleo de soja em duas condições, com 10% e 20% de

ácido oleico. Também foi realizada uma reação com o óleo de palma bruto. Análises de viscosidade cinemática, índice de acidez, cromatografia gasosa e ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C foram realizadas com os produtos dos testes catalíticos.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

As análises de Índice de Acidez e Viscosidade cinemática foram realizados no NPE-LACOM da UFPB. Por outro lado, as análises de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^1H e ^{13}C) foram conduzidas 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 análise foi realizada utilizando um viscosímetro da marca Julabo modelo V18 e um capilar de vidro calibrado Cannon Fanske tamanho 150, a uma temperatura de $(40,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$, mantida constante por um banho termostatizado para controle de temperatura. Segundo a RANP Nº 920/2023 (NBR 10441), valores de viscosidade cinemática a 40°C para biodiesel devem encontrar-se na faixa entre $3,0\text{-}5,0\text{ mm}^2/\text{s}$ (ANP, 2023). O valor da viscosidade cinemática foi calculado pela Equação 7 (MARQUES, 2008).

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

Onde:

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

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

t = tempo de escoamento (s)

4.4.2 Índice de acidez

A análise do índice de acidez, expresso em mg NaOH g⁻¹, corresponde ao quantitativo em mg de base empregada para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em 1 g do produto que contém os triacilglicerídeos. Logo, quanto mais alto o valor de índice de acidez, maior é a presença de ácidos graxos livres.

Essa análise foi realizada com base no procedimento de titulação da *American Oil Chemists' Society* - AOCS Ca 5a-40. De acordo com a Resolução ANP nº 920/2023, o índice de acidez deve ter um valor máximo de 0,50 mg KOH/g (ANP, 2023). Para determinar esse índice, é necessário preparar e padronizar previamente uma solução de KOH ou NaOH (0,1 M). Assim, foi preparada e padronizada uma solução de NaOH (0,1 mol L⁻¹). Em seguida, foi realizado o preparo de uma solução (1:1) de álcool etílico e tolueno. Na etapa seguinte, os ensaios foram realizados em duplicata, com a adição de 1 g do óleo a um erlenmeyer, 10 mL da solução etanol/tolueno e 4 gotas de fenolftaleína. Esta mistura foi homogeneizada e titulada com o NaOH padronizado. Com isso, a análise do índice de acidez foi realizada para todas as amostras obtidas nas reações de transesterificação, esterificação e reações TES.

O índice de acidez (I.A.) é obtido a partir da Equação 8:

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

Onde:

V – Volume do titulante gasto pela amostra;

P_B – Volume gasto na prova em branco;

F – Fator de correção da solução de hidróxido de sódio (NaOH);

M - Molaridade do hidróxido de sódio (NaOH);

MM – Massa molar da base (NaOH);

P – Massa da amostra em gramas (g).

A porcentagem de conversão das reações de esterificação foi calculada pela Equação 9, através da metodologia de AUD *et al.*, (2021).

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

Em que,

$C_{I.A.}(\%)$ = porcentagem de conversão;

IA_i = índice de acidez inicial referente ao ácido oleico puro;

IA_f = índice de acidez do produto da reação de esterificação.

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

Os 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). Os espectros de RMN ^{13}C foram obtidos utilizando a técnica APT (Attached Proton Test) onde simplifica o espectro por meio de uma sequência específica de pulsos. Essa técnica permite diferenciar os sinais dos carbonos com base no número de hidrogênios a eles ligados. Carbonos com um número ímpar de hidrogênios (como CH_3 e CH) são detectados em antifase, aparecendo invertidos no espectro, enquanto carbonos com um número par de hidrogênios ou sem hidrogênios (como CH_2 e carbonilas) são detectados em fase, apresentando sinais de ressonância não invertidos (NERIS, 2019).

Para esta análise utilizou-se 30 mg da amostra diluídos em 500 ppm de clorofórmio deuterado (CDCl_3). O equipamento foi marca VARIAN e modelo GEMINI 300BB, que operou em frequência de 400 MHz para ^1H e 100 MHz para ^{13}C . O espectro foi tratado utilizando o software MestreNova e os deslocamentos químicos foram expressos em partes por milhão (ppm). A conversão foi calculada com base na Equação 10 (RUSCHEL *et al.*, 2016).

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

Onde:

$\%C_{RMN}$ = 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 (2,3 ppm) atribuído ao grupo metileno adjacente a carbonila ($\alpha\text{-CH}_2$).

4.4.4 Cromatografia Gasosa

Os ésteres dos produtos catalíticos das reações de transesterificação e reações TES, foram quantificados usando cromatógrafo a gás com detector de ionização de chamas (FID) da marca VARIAN modelo 450c, com uma coluna capilar de fase estacionária Varian Ultimetel "Select Biodiesel Glycerides + RG" (15m x 0,32mm x 0,45m). A temperatura inicial de injeção foi de 100 °C, a temperatura do forno foi de 180 °C e o detector operou a uma temperatura de 380 °C. As conversões foram calculadas usando normalizações das áreas de sinal de biodiesel, mono, di e triacilglicerídeos.

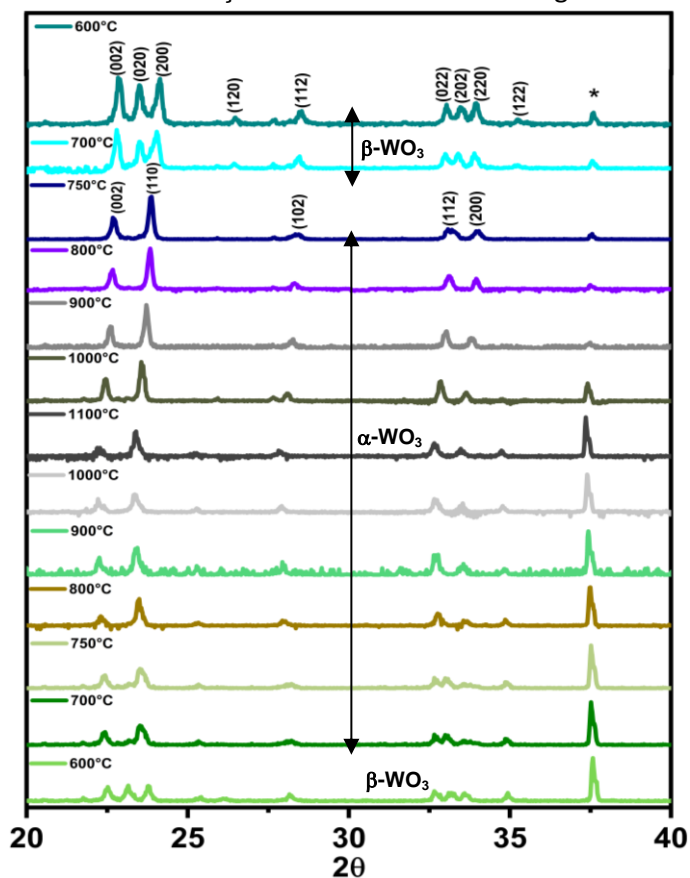
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO WO_3

5.1.1 Difração de raio-X (DRX)

O mecanismo para estabilização da fase cristalina é controlado pela etapa de calcinação. A transição de fases do WO_3 tem sido reportada como parcialmente reversível. Estudos recentes têm investigado a estrutura de vários polimorfos de WO_3 , incluindo medições de difração *in situ* em altas temperaturas para compreender melhor essas transições. Dessa forma, foi realizado um DRX em alta temperatura, buscando melhorar o conhecimento sobre a estabilidade e as características dos diferentes polimorfos de WO_3 , conforme apresentado na Figura 11.

Figura 11 - Difrátogramas de Raios-X do WO_3 sob altas temperaturas na faixa de 600°C a 1100°C, evidenciando a evolução das fases cristalinas. Legenda: * WO_2



Fonte: Elaboração própria (2024).

Neste estudo, a faixa de temperatura estudada foi de 600 a 1100°C, em que foi possível observar o caráter polimórfico do material ao ocorrer variações na temperatura. Pode-se observar que o trióxido de tungstênio sofre transições de fases, à medida que a temperatura se modifica. Foi detectada a fase ortorrômbica (β -WO₃) que foi continuamente identificada até 700°C, segundo a ficha (ICSD) nº 836.

Como pode ser visto no perfil do DRX, quando a temperatura atingiu 750°C o pico (022) começou a se fundir com o pico (202) em aproximadamente 33° e o pico (020) também começou a se fundir com o pico (200) em aproximadamente 23.8° revelando a transição de fase para a tetragonal (α -WO₃). A 800°C, o WO₃ foi completamente convertido na fase tetragonal, em concordância com a base de dados ICSD nº 88366. O aparecimento de um pico em $2\theta = 37,4^\circ$ refere-se à formação da fase WO₂, devido à redução térmica do trióxido de tungstênio (WO₃) em condições de alta temperatura. Essa transição depende da temperatura aplicada, da taxa de aquecimento e resfriamento, do tempo de permanência, e da atmosfera ao redor do material. Se as condições favorecerem a redução, o WO₃ pode ser parcialmente convertido em WO₂ ou em outras fases de tungstênio, como W₁₈O₄₉.

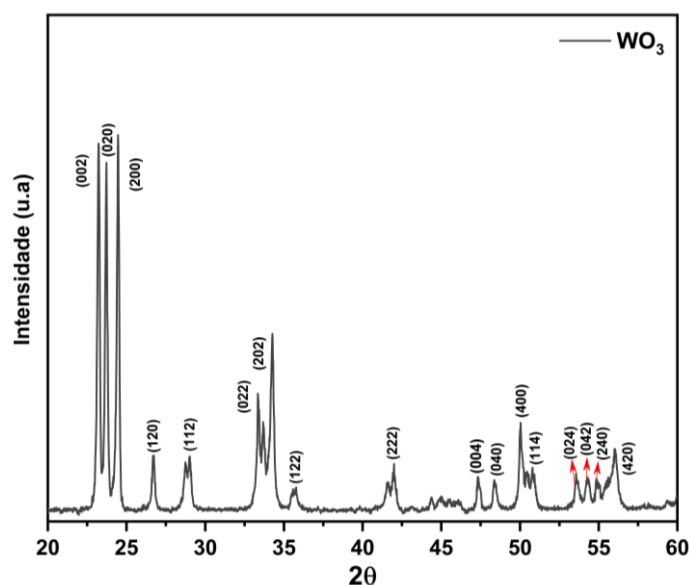
Observou-se que, durante o aquecimento, o WO₃ sofreu duas transições de fases, da ortorrômbica (β -WO₃) para tetragonal (α -WO₃), e no resfriamento ficou evidente que a amostra de WO₃ foi completamente transferida da fase α -WO₃ para a fase β -WO₃ a 600°C, uma suave mudança na temperatura de transição foi reconhecida, o que pode ser devido ao efeito de resfriamento excessivo. Percebe-se também que na temperatura de 1100°C o pico referente à fase ortorrômbica em 34.7°, se estende até o resfriamento na temperatura de 600°C. Além disso, como não se trabalhou com temperaturas abaixo de 600°C, não foi possível investigar a fase triclinica (δ -WO₃), hexagonal (h-WO₃) e monoclinica (ϵ -WO₃ e γ -WO₃).

Thummavichai *et al.*, (2023) realizaram uma investigação *in situ* do comportamento na mudança de fase de nanoestruturas de óxido de tungstênio, trabalhando com temperaturas de 30°C a 900°C, em que observaram a variação de três fases durante o aquecimento, sendo 30°C a 250°C fase monoclinica (γ -WO₃), 300°C a 700°C fase ortorrômbica (β -WO₃) e 750°C a 900°C tetragonal (α -WO₃). E durante o resfriamento voltaram para as respectivas fases apresentando poucas mudanças durante a temperatura de transição. Cazzanelli, (1999) usando difração de

raios-X (XRD) e espectroscopia Raman estudou pós esféricos WO_3 e WO_3 dopados com Hidrogênio. O estudo revelou uma sequência de transições de fase — de monoclinica para ortorrômbica e, posteriormente, para tetragonal — ocorrendo com o aumento da temperatura, desde a temperatura ambiente até 800°C .

O resultado da DRX apresentado na Figura 12, refere-se à caracterização estrutural do WO_3 na forma de pó a 800°C . Essa temperatura foi escolhida porque os resultados de DRX-AT, indicaram uma baixa cristalinidade do material a 600°C , com picos pouco intensos, enquanto uma melhor definição é observada a 800°C . Constatou-se que o catalisador apresentou uma estrutura composta unicamente pela fase monoclinica, com grupo espacial $\text{P}2_1/\text{n}$ sem ter ocorrido a formação de fases secundárias revelando um perfil característico de uma amostra cristalina, com picos estreitos e alta intensidade relativa. Os picos de difração da amostra foram comparados quanto à posição angular (2θ) e intensidade com o padrão de difração do banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database* ICSD nº 016080.

Figura 12 - Difratoograma de raios-X do WO_3 sintetizado pelo método Pechini modificado calcinado a 800°C .



Fonte: Elaboração própria (2024).

Na Tabela 6, é possível observar os valores teórico e experimental dos parâmetros de rede do catalisador. Para esse cálculo, foram utilizados todos os planos observados, havendo excelente concordância com os parâmetros teóricos. Para o cálculo da largura a meia altura (FWHM) foi utilizado o pico de maior intensidade no

espectro de difração, correspondente ao plano (200), e partir desse dado foi possível calcular o tamanho de cristalito da amostra.

Tabela 6 - Parâmetros estruturais do WO₃ obtido a 800 °C.

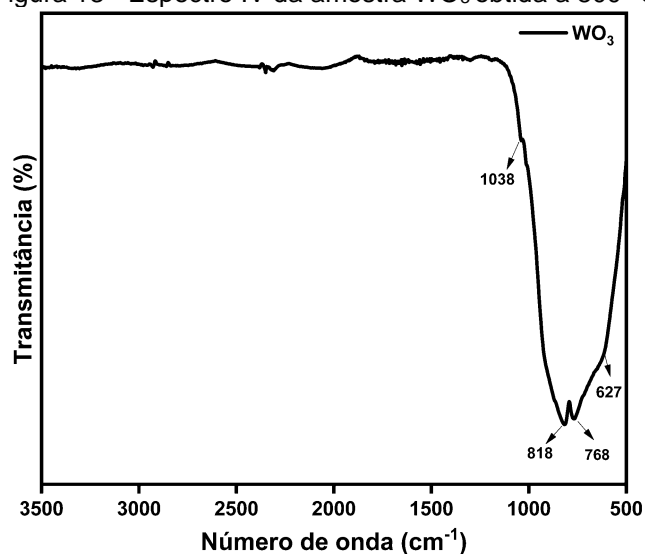
WO ₃	Parâmetros de rede (Å)			Volume da célula unitária [Å ³]	Tamanho de cristalito (nm)	FWHM (graus)
	a	b	c			
Teórico	7,306	7,540	7,692	423,68	-	-
Experimental	7,306	7,539	7,691	423,7	47,48	0,1675

*Referência baseada na ficha cristalográfica ICSD nº 016080.

5.1.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

O WO₃ é constituído por octaedros de tungstênio [WO₆], onde o tungstênio está localizado no centro. Esse arranjo dos átomos causa vibrações reticulares geralmente de tensão (ν) ou flexão, dentro (δ) e fora (γ) do plano. As principais bandas e características associadas às vibrações do WO₃ estão entre 1700 e 400 cm⁻¹, entretanto, bandas associadas com ligações do tipo hidroxil-tungstênio (W-OH) e água adsorvida na superfície podem estar presentes (THANGARAJU, *et al.*, 2011). Quando o WO₃ tem uma estrutura cristalina perfeita e simétrica, as ligações W-O-W prevalecem, mas se houver defeitos na estrutura, ligações como W=O e W-O também podem estar presentes (KANAN; TRIPP, 2007).

A Figura 13 mostra o espectro típico do WO₃ com aparecimento de bandas proeminentes em torno de 768 e 818 cm⁻¹, atribuídas respectivamente aos modos vibracionais de alongamento $\nu(\text{O-W-O})$, $\gamma(\text{O-W-O})$ da fase cristalina monoclinica em que se confirma a formação de WO₃, corroborando com resultados vistos na literatura (ZHOU, *et al.*, 2016; KANAN; TRIPP, 2007; DANIEL, *et al.*, 1987). Além disso, a banda de absorção localizada em torno de 1038 cm⁻¹ é atribuída a vibrações (Metal=Oxigênio), que nesse caso é característica de vibrações de alongamento da ligação W=O. Segundo Chakib *et al.*, (2022) aumentar a temperatura de processamento faz com que esse ombro localizado em 1038 cm⁻¹ se torne gradualmente fraco, o que confirma a quebra progressiva das ligações duplas tungstênio-oxigênio.

Figura 13 - Espectro IV da amostra WO₃ obtida a 800 °C.

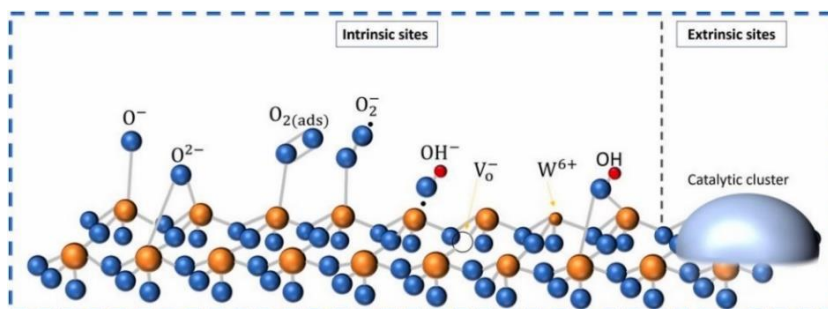
Fonte: Elaboração própria (2024).

De acordo com os estudos de Muñoz-Bolaños e Rodríguez-Páez (2021), que sintetizaram WO₃ pelo método Pechini modificado com tratamentos térmicos a 300, 550 e 700°C, observaram-se diferentes colorações, indicando a presença de diferentes estados de oxidação e defeitos. Além disso, a composição química do WO₃ se estabilizou a 550°C, demonstrando que não houve mudanças nos grupos funcionais em temperaturas superiores a 600°C.

5.1.3 Acidez superficial

O WO₃ já tem sido relatado como um catalisador ativo para várias reações, no entanto, melhorias em seu desempenho têm sido necessárias devido à sua baixa área de superfície e aos sítios ácidos fracos (BARTON; SOLED; IGLESIA, 1998). Segundo Zhou, Wang e Yang (2024), no WO₃ do tipo n, cátions com ligação insaturada (ácido de Lewis), grupos OH (ácido de Bronsted), ânions de oxigênio adsorvidos e defeitos (deslocamentos, defeitos intersticiais, vacâncias, etc.) podem ser sítios ativos, como observado na Figura 14.

Figura 14 - Tipos de sítios ativos na superfície do WO_3 monoclinico: cluster catalítico, espécies de oxigênio quimicamente adsorvidas ($\text{O}_{2(\text{ads})}$, O_2^- , O^{2-} , O^-), vacâncias de oxigênio carregadas (V_o^-), cátions coordenadamente insaturados (W^{6+}), espécies hidroxila (OH). As esferas amarela, azul e vermelha representam átomos de W, O e H, respectivamente.



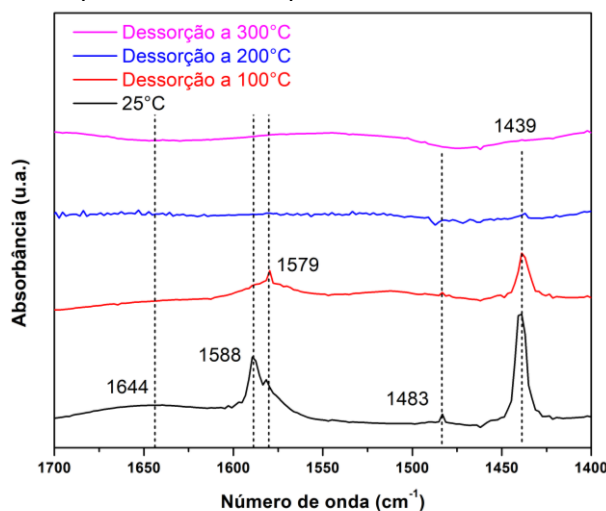
Fonte: Zhou; Wang; Yang, (2024).

A Figura 15 compara os espectros IV da piridina adsorvida (Py) a 25°C e as dessorções a 100, 200 e 300°C a fim de analisar os sítios ácidos presentes no WO_3 . Na fase líquida, a piridina apresenta cinco bandas que correspondem aos modos de vibração do anel (ν_{CCN}) em 1599, 1582, 1570, 1482 e 1438 cm^{-1} ; estas quatro últimas bandas são atribuídas, respectivamente, aos modos 8a, 8b, 19a e 19b das vibrações ν_{CCN} . No espectro obtido a 25°C, observa-se uma banda em 1439 cm^{-1} (ν_{19b}), uma sobreposição de bandas em 1579 (ν_{8b}) e 1588 cm^{-1} (ν_{8a}) e uma banda em 1644 cm^{-1} , normalmente essas bandas são atribuídas à coordenação da piridina em sítios ácidos de Lewis (LPy). Entretanto após a dessorção na temperatura de 200°C essas bandas diminuem drasticamente, o que pode indicar que estão associadas à formação de ligações de hidrogênio com a piridina (HPy), já que as espécies HPy são estáveis apenas a 27°C, enquanto as espécies LPy são estáveis a 300°C (ZAKI *et al.*, 2001). Também é observada a presença da banda em 1483 cm^{-1} (ν_{19b}) que geralmente é associada à piridina interagindo com ambos os tipos de sítios ácidos (LPy e BPy), entretanto após dessorção a 200°C, essa banda desaparece. Logo, isso sugere que os sítios presentes na amostra formaram predominantemente ligações de hidrogênio com a piridina, ou seja, eles funcionam muito mais como centros aceitadores de ligação de hidrogênio do que doadores por meio da interação com a Py, o que é confirmado pela ausência das bandas referente aos modos vibracionais da piridina quando ligada a sítios ácidos de Brønsted (BPy) próximo a 1545 cm^{-1} ou 1638 cm^{-1} (NAVAJAS *et al.*, 2020). A ausência desses sítios também foi observada por Mai *et*

al., (2019) para o WO_3 obtido pela calcinação do metatungstato de amônio (AMT) e por Rajarajan *et al.* (2019) para o $\text{WO}_3/\text{AITUD-1}$.

As quantidades de sítios ácidos foram determinadas com base na área da banda em 1439 cm^{-1} , que é característica dos sítios ácidos de Lewis, conforme apresentado na Tabela 7 (WANG *et al.*, 2013). A acidez superficial foi determinada usando o espectro obtido com piridina adsorvida após calcinação a $200\text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 15 - Espectros FT-IR de piridina adsorvida na amostra WO_3 .



Fonte: Elaboração própria (2024).

É importante destacar que o baixo número de sítios ácidos presentes no material pode ser atribuído a vários fatores, como o método de síntese empregado e a alta temperatura de calcinação utilizada na obtenção do WO_3 . Diversas estratégias de síntese, como impregnação, deposição, precipitação, calcinação e redução, podem ser empregadas a fim de incorporar espécies ácidas de Lewis ou de Brønsted (MORENO; RAJAGOPAL, 2009). Por exemplo, Vartuli *et al.*, (1999) observaram que o método de coprecipitação para a produção de catalisadores de WO_x/ZrO_2 gera um número maior de sítios ácidos em comparação com a impregnação de tungstênio em zircônia hidratada, resultando em um catalisador mais ativo na isomerização de n-pentano. Além disso, a incorporação do WO_3 em suportes, com diferentes composições, estados de oxidação e defeitos na estrutura, pode influenciar significativamente a presença de sítios ácidos.

Tabela 7 - Quantidade de Piridina adsorvida nos sítios ácidos de Lewis do WO₃.

Temperatura (°C)	q_L ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
25	25,98
100	11,59
200	0,06
300	0,00

Uma visão geral da acidez do WO₃ foi realizada por Zaki *et al.*, (2014), que compararam a força relativa dos sítios ácidos de amostras com 10% WO₃ depositadas em Al₂O₃, TiO₂ e SiO₂, a partir da análise de FT-IR, e observaram que a piridina ligada à superfície do material por ligações de hidrogênio é a principal espécie em WO₃/SiO₂, mas é instável e tende a desaparecer com o aquecimento, mesmo comportamento observado nesse estudo. Já os sítios ácidos de Lewis (LPy) são claramente observados em WO₃/Al₂O₃, enquanto sítios (BPy) e (LPy) são identificados em WO₃/TiO₂. Esse resultado evidenciou a importância do suporte utilizado nos óxidos de tungstênio, influenciando diretamente tanto na natureza das espécies W quanto na sua acidez (ZAKI *et al.*, 2014).

Ramu *et al.*, (2004) obtiveram uma série de catalisadores WO₃/ZrO₂ que foram preparados pela técnica de impregnação com concentrações de tungstênio variando de 2,5 a 25% em peso para a esterificação do ácido palmítico com metanol. Os resultados do TPD da amônia, realizados para medir a acidez superficial dos catalisadores, mostrou que a acidez diminui com o aumento adicional da carga de WO₃. A formação de fases monoclinicas de zircônia e de óxido de tungstênio cristalino resultou em uma diminuição da atividade de esterificação, devido à redução da acidez superficial. O catalisador calcinado em alta temperatura apresentou menor atividade mesmo na ausência de WO₃ cristalino. Logo, os autores concluíram que a presença de zircônia na fase tetragonal não é o único critério para se obter a máxima atividade catalítica, a coexistência de WO₃ amorfo também é necessária.

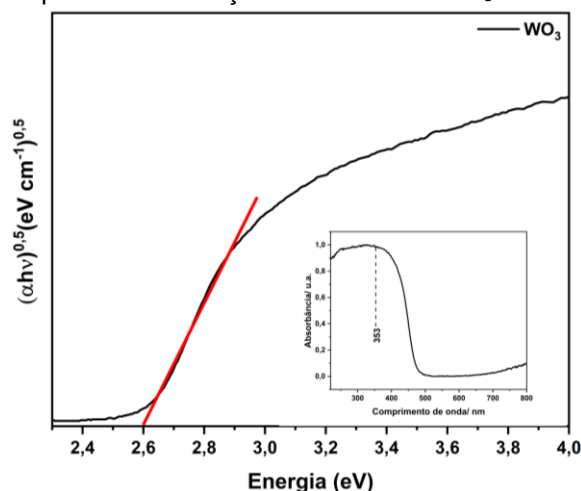
Os resultados apresentados na análise de IV utilizando a piridina como molécula sonda destaca a necessidade de uma avaliação mais minuciosa das propriedades de superfície do WO₃, pois um dos principais desafios na avaliação da acidez em sólidos é a dificuldade de estabelecer uma escala simples e representativa

para sua caracterização (MORENO; RAJAGOPAL, 2009). Por esse motivo se torna necessário utilizar outras técnicas para avaliar de forma mais precisa a densidade e a força dos sítios ácidos, como a microcalorimetria e a dessorção a temperatura programada (DTP). Para isso, podem ser utilizadas outras moléculas sondas, como n-butilamina, CO ou amônia, que apresentam interações mais fortes com os sítios ácidos presentes no WO₃ (VOGT; WECKHUYSEN, 2022; ZAKI *et al.*, 2001). Entretanto, é importante destacar que esses métodos para sondar o sítio ativo são, por sua natureza, estáticos, enquanto os sítios ativos estão em fluxo constante e diferem localmente em diferentes partes da amostra do catalisador (VÉDRINE, 2015; VOGT; WECKHUYSEN, 2022).

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

As propriedades do WO₃ foram examinadas usando espectroscopia de absorção UV-Visível, cobrindo uma faixa de comprimento de onda de 200 – 800 nm. Os espectros registrados são apresentados na Figura 16, na qual são vistas as principais transições eletrônicas do material, incluindo a transição entre a banda de valência e a banda de condução. Utilizando a equação de Tauc para transições indiretas, foi determinado que o *band gap* do WO₃ teria um valor de 2,6 eV. Este valor é semelhante àqueles relatados na literatura que está na faixa de 2,5 a 2,9 eV (ZYCH, *et al.*, 2020; ZHU *et al.*, 2020).

Figura 16 - Espectro de absorção no UV-vis do WO₃ calcinado a 800°C.



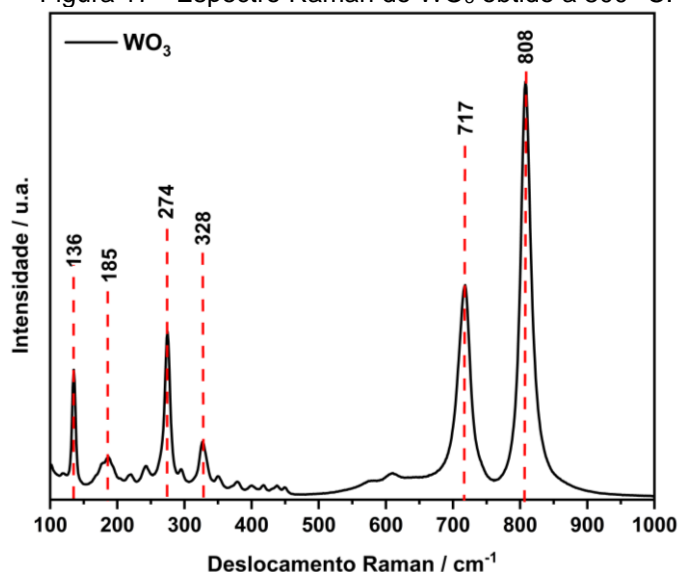
Fonte: Elaboração própria, 2024.

No trabalho realizado por Migas *et al.*, (2010), foi calculado o *band gap* do WO_3 em diferentes fases cristalinas, sendo que a fase hexagonal foi a que obteve o menor coeficiente de absorção, seguida da tetragonal, ortorrômbica, monoclinica I, triclinica e monoclinica II. Segundo o autor, o deslocamento da banda de absorção das fases citadas, está relacionado com as vacâncias de oxigênio presentes na célula unitária de cada fase cristalina. Borges (2020), estimou o valor da energia e observou que para as amostras preparadas pelo método Pechini modificado, o *band gap* permaneceu praticamente constante variando entre 2,7 a 2,8 eV em temperaturas a partir de 500°C, não havendo mudanças significativas em temperaturas acima de 500°C. Segundo Mohanraj *et al.*, (2017) e Vitoreti *et al.*, (2017), os valores referentes à energia de *band gap* estão relacionados diretamente com o tamanho das partículas. Através da literatura pode-se concluir que geralmente os menores tamanhos de partículas estão associados aos maiores E_g (REHMAN *et al.*, 2011; YÜCEL E ŞAHİN, 2016).

5.1.4 Espectroscopia Raman

A Figura 17 exibe os espectros Raman do trióxido de tungstênio com tratamento térmico em 800°C, varrendo uma região espectral de 100 a 1000 cm^{-1} . Os estudos mostram que os modos vibracionais estão bem definidos devido às vibrações das ligações indicando uma fase monoclinica, corroborando com os resultados de DRX, assim como os reportados na literatura (THUMMAVICHAI, *et al.*, 2018). É possível observar quatro modos vibracionais mais intensos com bandas em 136, 274, 717 e 808 cm^{-1} , e uma banda menor em 328 cm^{-1} . A maioria das bandas vibracionais abaixo de 200 cm^{-1} no espectro Raman de WO_3 são atribuídos a modos de rede, enquanto as regiões de média e alta frequência correspondem a modos de deformação e alongamento, respectivamente (FLORES-MENA; DÍAZ-REYES; BALDERAS-LOPEZ, 2012).

Figura 17 - Espectro Raman do WO₃ obtido a 800 °C.



Fonte: Elaboração própria (2024).

A existência de bandas em 717 cm⁻¹ e 808 cm⁻¹ foram atribuídas a modos de alongamento O–W–O, associadas a ligações W–O mais longas e mais curtas, respectivamente, típicos de WO₃ cristalino. As bandas em 274 e 328 cm⁻¹ foram atribuídas ao modo de flexão (O–W–O) e deformação (O–W–O), respectivamente, indicando a fase monoclinica de WO₃. As demais bandas localizadas em 136 e 185 cm⁻¹ pertencem aos modos de vibração da rede, consistente com estudos anteriores (RAJAGOPAL *et al.*, 2009; HOUWELING *et al.*, 2011).

A espectroscopia Raman é uma técnica mais eficaz do que DRX na revelação de transições estruturais do complexo sistema WO_x, já que a espectroscopia Raman tem maior sensibilidade a mudanças nas posições e ligações entre os átomos de W e O na rede cristalina, enquanto com DRX é frequentemente difícil distinguir os picos de difração semelhantes e muitas vezes sobrepostos (THUMMAVICHAI, *et al.*; 2018).

5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

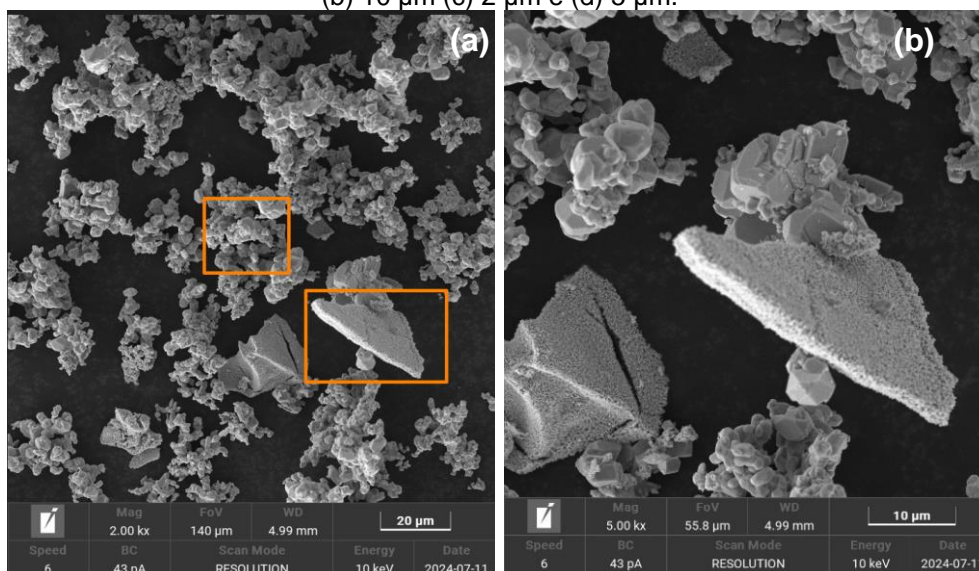
As micrografias obtidas por MEV de nanopartículas de WO₃ sintetizadas pelo método Pechini modificado a 800°C são apresentadas na Figura 18. Conforme elucidado por Borges (2020), a morfologia do WO₃ na faixa de temperatura de 500 a 800°C, revelaram um formato quase esférico a 500°C, e com a elevação da temperatura adquiriu um formato não homogêneo, com significativo aumento no

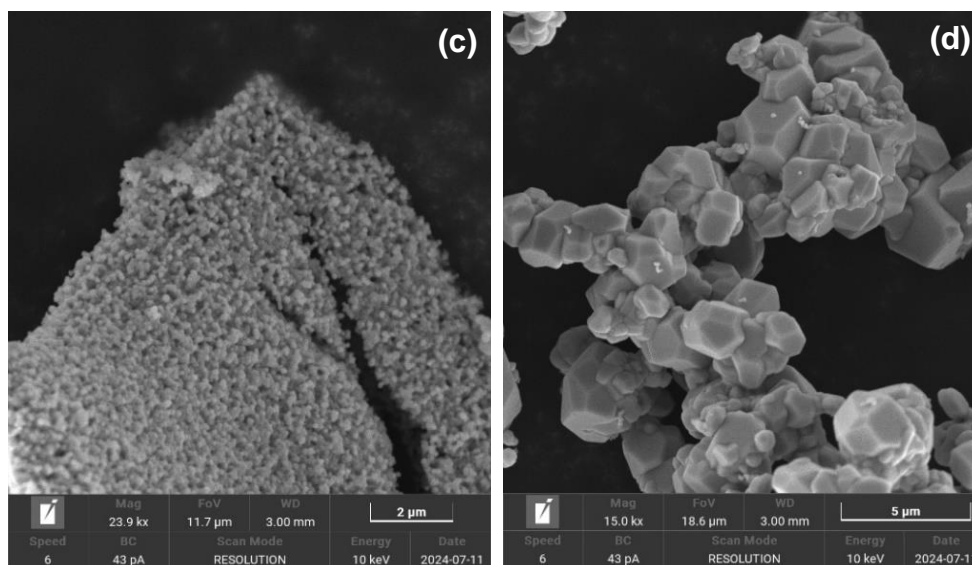
tamanho médio das partículas. Logo destacou-se que a variação morfológica está diretamente associada ao processo de crescimento das partículas sendo induzido pela variação da temperatura de tratamento térmico.

Para as amostras preparadas a 800 °C, no presente trabalho, as imagens de MEV mostram partículas com superfícies lisas e tamanhos variados. A figura 18a está destacada a fim de mostrar formatos distintos das partículas, que a princípio assemelha-se a um grande agregado, mas observa-se na figura 18b e 18c com maior ampliação, regiões com partículas muito pequenas aglomeradas, com tamanhos em torno de 100 nm.

Na figura 18d, observa-se partículas maiores sextavadas, com tamanhos de aproximadamente 1 a 6 μm , sendo essa morfologia devido à orientação cristalográfica. Além disso, avalia-se através da imagem a ocorrência do processo de coalescência das partículas, este fenômeno pode ser genericamente definido como um processo de união entre duas ou mais partículas sem a fusão das partes, decorrente da transferência de átomos de uma partícula à outra (LEE; RAINFORTH, 1994). Essa imagem é bastante diferente da imagem 18c, onde cada partícula mantém sua individualidade, apresentando tamanhos semelhantes.

Figura 18 - Microscopia eletrônica de varredura do catalisador WO_3 , obtidas em escalas de (a) 20 μm (b) 10 μm (c) 2 μm e (d) 5 μm .





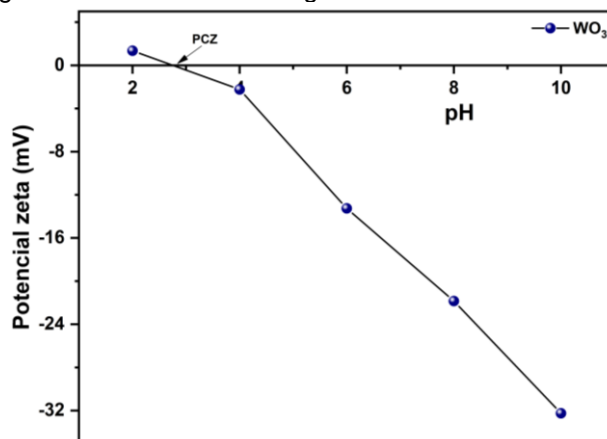
Fonte: Elaboração própria (2024).

5.1.6 Ponto de carga zero - pH_{PCZ}

A determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é um parâmetro importante, pois caracteriza o comportamento ácido-base dos sólidos e é definido como a condição na qual a densidade de carga superficial de um material é igual a zero. Esse parâmetro é fortemente dependente do pH, pois afeta diretamente a ionização de grupos funcionais na superfície do material (MANCERIU; CARCEL, 2011). Essa análise foi realizada para o material WO_3 calcinado a 800°C , como está ilustrado na Figura 19.

Pode-se observar que em toda a faixa de pH estudada (2 a 10), o semiconductor apresentou uma carga positiva em $\text{pH} = 2$ com um valor de 1,33 mV. Entretanto à medida que os valores de pH aumentavam, a superfície do WO_3 passa a possuir carga negativa, atingindo um valor máximo de -32.29 mV em $\text{pH} = 10$. Esse óxido apresentou ponto de carga zero em $\text{pH} = 2,8$. Thwala e Dlamini (2019) obtiveram um valor de $\text{pH}_{\text{pzc}} = 2,49$ em uma faixa de pH 2 a 11, sendo que inicialmente foi visto que o potencial zeta era constante, mas gradualmente mudou do positivo para o negativo.

Figura 19 - Potencial de carga zero do WO_3 obtido a 800°C .



Fonte: Elaboração própria (2024).

Estudos mostram que o catalisador apresenta uma carga superficial negativa quando o pH da solução é maior do que o pH no ponto de carga zero ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$), isso ocorre porque, em pH elevado (básico), há uma alta concentração de íons OH^- na solução. Enquanto que, quando o pH da solução é menor do que o pH_{pcz} ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$), a superfície do catalisador adquire uma carga positiva. Em pH baixo (ácido), há uma alta concentração de íons H^+ na solução. Essa variação da carga superficial do catalisador em função do pH é importante porque afeta diretamente a interação do catalisador com moléculas na reação, especialmente em processos heterogêneos onde a adsorção de íons e reagentes na superfície é fundamental (MOLLAHOSSEINI; KHADIR; SAEIDIAN., 2019).

5.1.7 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET)

Foi analisada a área superficial do WO_3 , com tratamento térmico a 800°C , em que foi obtido um resultado de $0,99 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, um valor relativamente baixo, corroborando os resultados vistos na literatura (BORGES; 2020). Os resultados de área superficial específica (S_{BET}), diâmetro médio da partícula (D_{BET}) e D_{BET}/T_c do catalisador WO_3 estão apresentados na Tabela 8. O elevado número de cristalitos por partícula (D_{BET}/T_c) está relacionado ao processo de coalescência de partículas, observado por MEV.

Tabela 8 - Dados de análise textural do WO₃ obtido a 800 °C.

Amostra	S_{BET} (m²g⁻¹)	D_{BET} (nm)	D_{BET}/T_c
WO₃	0,9945	842	17,7

A baixa área superficial obtida no presente trabalho é devido ao efeito do tratamento térmico na área superficial da amostra, isto é, no tamanho de partícula. Com o aumento da temperatura, há um aumento na energia do sistema que faz com que o tamanho de partícula cresça e, portanto, diminui a área superficial.

Neto *et al.*, (2021) avaliaram o catalisador, obtido pelo método poliol sob diferentes temperaturas de tratamento térmico obtendo resultados de S_{BET}150= 15,3 m² g⁻¹; S_{BET} 350 = 12,1 m² g⁻¹; S_{BET} 500 = 4,6 m² g⁻¹e em S_{BET} 800 <1. Nesse último caso além do efeito da temperatura no crescimento da partícula, o material sintetizado abaixo de 350°C, apresenta estrutura cristalina ortorrômbica enquanto que na temperatura de 350°C já há a predominância da fase monoclinica a qual com o aumento da temperatura continua a cristalizar devido ao aumento do tamanho do cristalito, e ao reorganizar-se diminui a área superficial.

De maneira geral, a área superficial é um parâmetro de grande importância quando se trata da correlação com a eficácia catalítica de materiais (KAMALAM *et al.*, 2018; KARTHIGA *et al.*, 2018; SALARI *et al.*, 2020). Propriedades adicionais como o *gap* de energia, morfologia, grau de cristalinidade, natureza dos sítios ácidos e básicos do catalisador, também favorece um bom desempenho na atividade catalítica (PEREIRA *et al.*, 2017).

5.2 TESTES CATALÍTICOS

5.2.1 Reações de transesterificação metílica

A viscosidade cinemática, índice de acidez, RMN ¹H e ¹³C e cromatografia gasosa foram as análises realizadas para os produtos dos testes catalíticos em estudo. A medida da viscosidade é um primeiro indicativo de reação, pois quando triacilglicerídeos são convertidos em ésteres, a viscosidade é reduzida. De acordo com a resolução ANP nº 920/2023 (NBR 10441), a viscosidade cinemática a 40°C,

deve apresentar um limite de 3,0 a 5,0 mm²/s. Na Tabela 9, observa-se os valores de viscosidade e redução da mesma após as reações de transesterificação metílica. As reações foram conduzidas com variações de temperatura e tempo, visando otimizar as condições de síntese e maximizar os rendimentos na formação dos produtos.

Tabela 9 - Valores de viscosidade cinemática dos testes catalíticos após reação de transesterificação metílica do óleo de palma refinado.

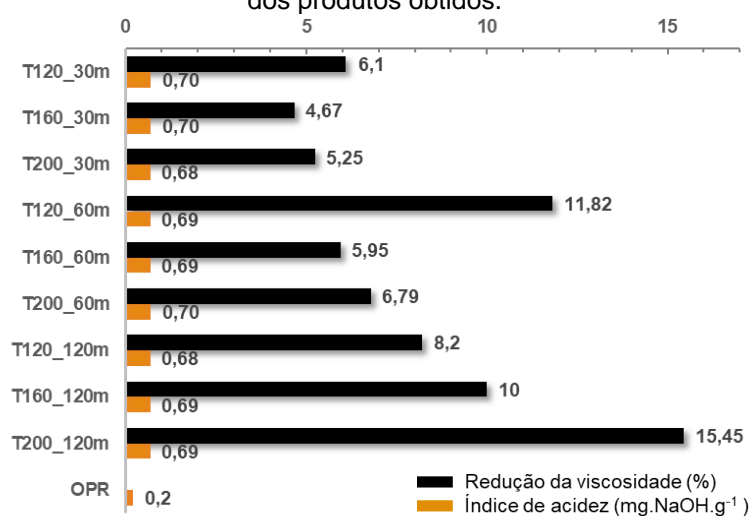
Testes catalíticos	Viscosidade cinemática (mm²/s)	Redução da viscosidade (%)
OPR	43,7	0
T120_30m	41,1	6,1
T160_30m	41,7	4,7
T200_30m	41,4	5,3
T120_60m	38,6	11,8
T160_60m	41,1	6,0
T200_60m	40,8	6,8
T120_120m	40,1	8,2
T160_120m	39,4	10,0
T200_120m	37,0	15,4

A elevada viscosidade de um combustível pode comprometer a sua qualidade, pois aumenta a tendência de problemas na atomização durante a injeção na câmara de combustão. Portanto, há a necessidade de determinar a viscosidade cinemática com alta precisão (LI *et al.*, 2020). Os resultados de viscosidade são um indício do desempenho do WO₃ nas reações catalíticas, embora a redução observada seja pequena em todas as condições testadas, ainda assim, esse decréscimo é evidente. Pode-se destacar as temperaturas de 120°C e 200°C nos tempos de 60 e 120 min (T120_60m e T200_120m) a maior porcentagem de redução, em contrapartida, à 160°C no tempo de 30 minutos (T160_30m) apresentou a menor redução. O aumento da viscosidade após 120 min a 120°C indica que a reação inversa está acontecendo.

A diminuição da viscosidade é um sinal indicativo da possível formação do biodiesel, pois, mesmo após a redução, a composição do produto pode apresentar

compostos intermediários ou residuais na forma de monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos ou mesmo a existência de ácidos graxos livres (AGLs). Uma alta concentração de ácidos graxos livres (AGLs) associada à presença de triacilglicerídeos (TAG) sugere que o óleo ou a gordura está passando por processos de oxidação, deterioração ou degradação, logo, como resultado principal, o produto torna-se mais ácido (KLEINBERG *et al.*, 2019; RODRIGUES *et al.*, 2013). O resultado de índices de acidez nos produtos dos testes catalíticos é ilustrado na Figura 20.

Figura 20 - Relação entre o índice de acidez e a redução de viscosidade dos produtos obtidos.



Fonte: Elaboração própria (2024).

O índice de acidez do óleo de palma refinado, utilizado como matéria-prima, foi de 0,2 mg NaOH g⁻¹, isso é, uma baixa acidez. Isso se dá devido ao processo de refino físico, que favorece a eliminação de alguns dos tocoferóis e tocotrienóis, além da destruição de todos os carotenoides presentes no OPB, devido às altas temperaturas usadas durante a desodorização e desacidificação do óleo, para a remoção dos ácidos graxos livres, produtos de decomposição e oxidação (NAGENDRAN *et al.*, 2000). Para os resultados catalíticos, observa-se a ocorrência de valores constantes de AGLs em todas as amostras com variações entre 0,68 e 0,70 mg NaOH g⁻¹, havendo um aumento comparado à matéria-prima de partida.

Os produtos dos testes catalíticos foram caracterizados por ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (RMN ¹H e ¹³C), para uma melhor

avaliação da reação, a partir das alterações nos ambientes químicos após as reações de transesterificação, como grupos químicos característicos de ésteres metílicos ou dos intermediários da reação, tais como triglicerídeos, diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos (FARIAS *et al.*, 2016). Segundo a literatura, a reação de transesterificação pode ser confirmada através da espectroscopia RMN ^1H , em que se observam mudanças significativas na região do espectro entre 3,5 e 5,5 ppm. Essa alteração é indicativa da conversão dos triacilglicerídeos em ésteres, evidenciada pela modificação dos sinais atribuídos aos hidrogênios dos grupos metileno e metila.

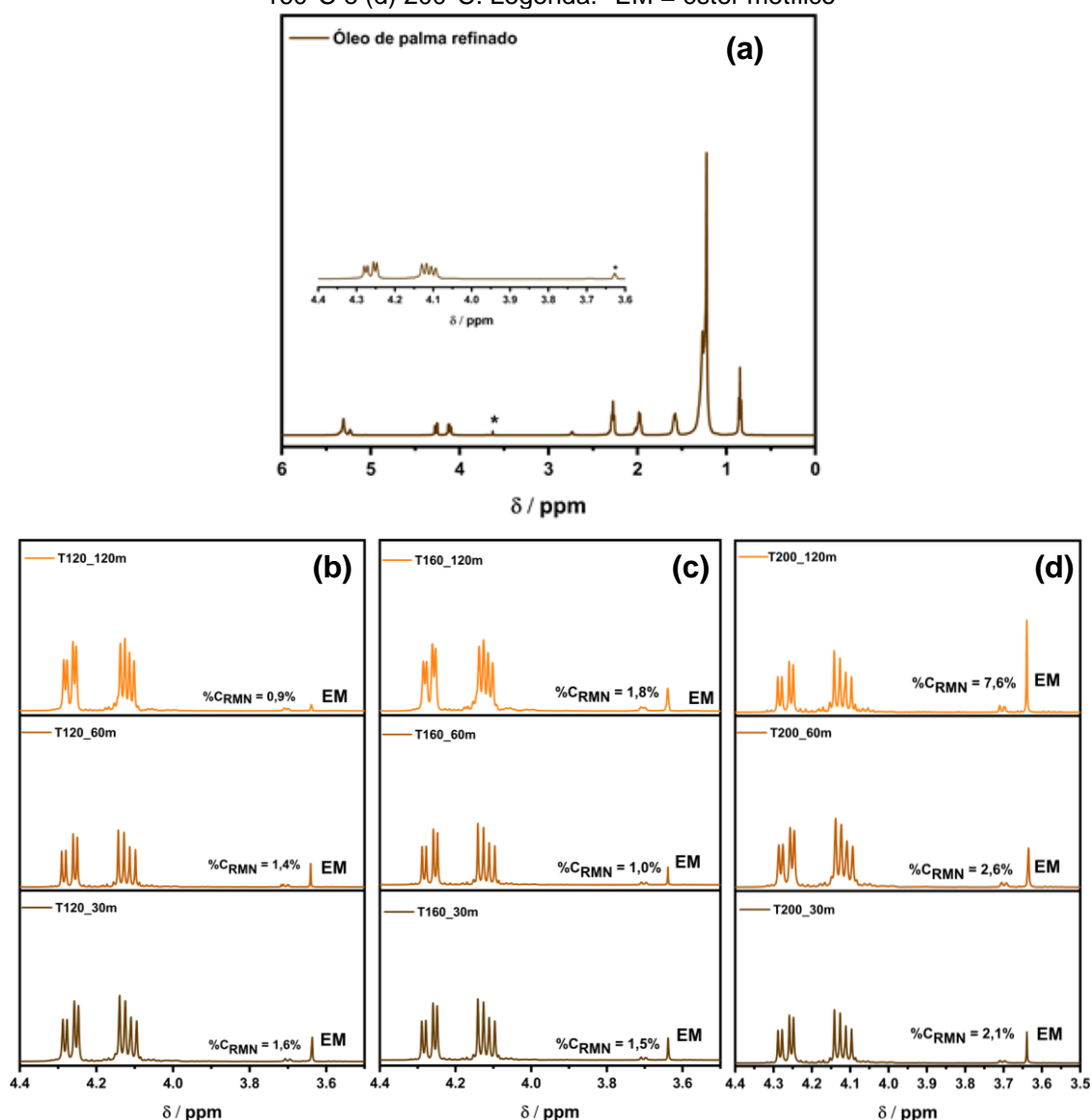
A região entre 0 e 3,0 ppm pode não mostrar alterações marcantes, pois corresponde a outros grupos presentes no composto. (LÓPEZ *et al.*, 2011; SATYARTHI; SRINIVAS; RATNASAMY, 2009). O sinal na região próxima a 4,0 – 4,4 ppm corresponde a um quarteto, referente ao acoplamento dos hidrogênios metilênicos ($-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$) com os hidrogênios metílicos presentes no grupo éster. Além disso, na conversão em ésteres metílicos (C_{EM}) o sinal em 3,6 ppm é associado aos hidrogênios do grupo metila, vizinhos à carbonila. O sinal na região de 2,1 – 2,4 ppm, que compõe os radicais das cadeias de ácidos graxos, é atribuído ao hidrogênio do grupo adjacente à carbonila ($\alpha\text{-CH}_2$), que reflete a presença de hidrogênios na posição alfa em relação ao grupo carbonila, sendo uma característica útil na identificação dos radicais das cadeias de ácidos graxos além de ser utilizado para estipular o grau de conversão do processo de transesterificação. (RUSCHEL *et al.*, 2016).

A partir do RMN ^1H do óleo de partida (OPR), apresentado na figura 21a, observa-se um sinal característico na região de δ 3,62 que pode ser atribuído a uma contaminação, pois é característico de éster, apesar de o óleo encontrar-se em sua forma pura. Com isso, acredita-se que esse composto foi derivado do processo de refino do óleo de palma. Esse fator gerou uma imprecisão nos resultados de RMN ^1H e ^{13}C , logo foi realizado a caracterização por cromatografia gasosa e constatou-se 1,4% de EM no óleo, confirmando a contaminação do óleo de partida.

Entretanto, pode-se observar na Figura 21b, 21c e 21d que mesmo baixa, houve conversão em todos os testes catalíticos, evidenciado pelo sinal em δ 3,64 sendo destacado na maior temperatura uma maior conversão, chegando a 7,6% em T200_120m, sendo que essa amostra também apresentou maior redução da

viscosidade e índice de acidez. Analisando o espectro observa-se que após a transesterificação os sinais em 4,0 e 4,3 ppm, referentes aos prótons α dos triacilglicerídeos não desaparecem, indicando que o óleo de palma refinado não foi totalmente transesterificado, ou seja, ainda há presença de grande quantidade de triacilglicerídeos e dos possíveis intermediários da reação.

Figura 21 - Espectros de RMN ^1H do óleo de partida em CDCl_3 (a) e dos produtos após as reações de transesterificação com ampliação dos espectros entre 3,5 e 4,4 ppm, realizadas a (b) 120 °C (c) 160°C e (d) 200°C. Legenda: * EM = éster metílico

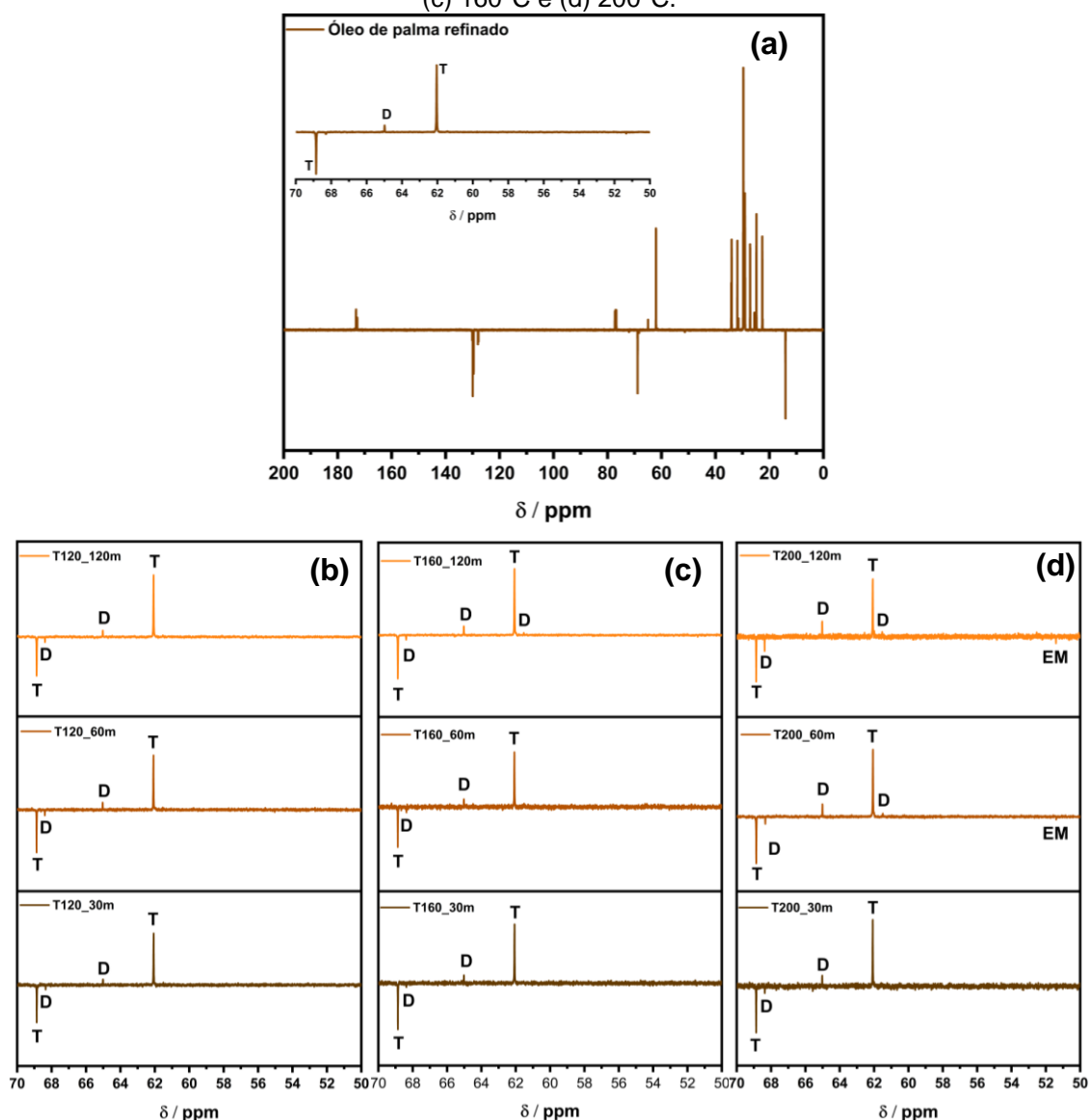


Fonte: Elaboração própria (2024).

Na Figura 22a são exibidos os espectros de RMN ^{13}C (APT), do óleo de palma refinado e nas figuras 22b, 22c e 22d os produtos dos testes catalíticos nas reações

de transesterificação. A partir destes, foi avaliada a presença das espécies triacilglicerídeos (T), diacilglicerídeos (D), monoacilglicerídeos (M) e ésteres metílicos (EM), por meio dos deslocamentos químicos localizados na região espectral entre 50 - 70 ppm. Com ampliação em destaque observa-se três sinais na região em torno de 69 a 62 ppm, referentes aos átomos de carbono do triacilglicerídeo (T), e do diacilglicerídeo (D) no espectro do OPR, antes do teste catalítico.

Figura 22 - Espectros de RMN ^{13}C (APT) em CDCl_3 (a) do óleo de partida (b) dos produtos após as reações de transesterificação com ampliação dos espectros entre 50 a 70 ppm, realizadas a 120 °C (c) 160°C e (d) 200°C.

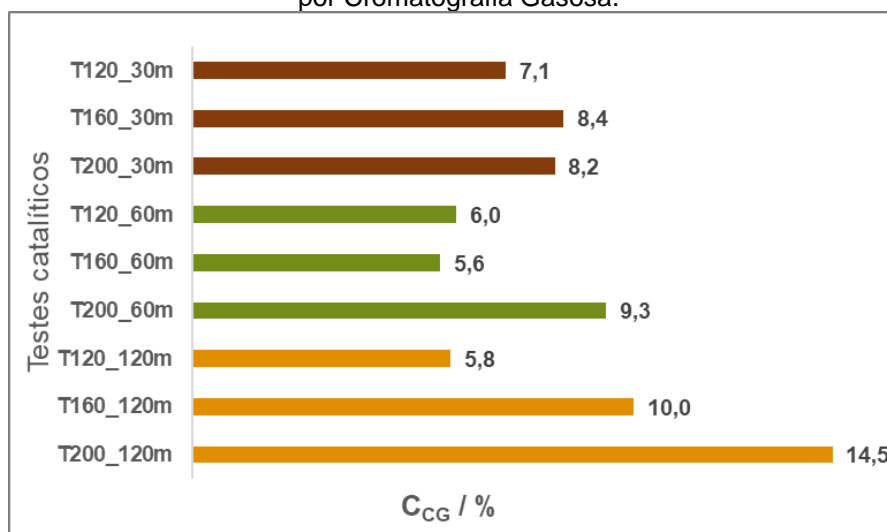


Fonte: Elaboração própria (2024).

No espectro RMN ^{13}C , observa-se o desaparecimento de sinais nos deslocamentos químicos (δ_{C}) entre 60 - 70 ppm e o aparecimento de um sinal em δ 51,4. Os espectros das amostras após as reações apresentam o surgimento sutil do sinal atribuído ao grupo éster metílico em δ 51,39 evidenciado na figura 22d nas amostras T200_120m e T200_60m, indicando que ocorreu uma baixa conversão em ésteres metílicos, aparecendo ainda sinais de triacilglicerídeos (T) em (δ_{C} = 68,8; 62,1), diacilglicerídeos (D) em (δ_{C} = 68,4; 65; 61,5) na região entre 60 e 70 ppm, estando em consonância com o observado para os espectros de RMN ^1H .

Com o intuito de corroborar, os resultados obtidos por RMN ^1H e ^{13}C além de oferecer uma maior precisão do teor de ésteres encontrado nos produtos dos testes catalíticos, são reportadas na Figura 23, as conversões em ésteres obtidas através da análise de cromatografia gasosa.

Figura 23 - Percentual de conversão em ésteres metílicos dos produtos obtidos por Cromatografia Gasosa.



Fonte: Elaboração própria (2024).

Pode-se 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 a sobreposição de sinais no RMN ^1H , devido aos compostos intermediários, comprometendo a confiabilidade dos valores de conversão. Como a técnica de CG possui regiões de tempos de retenção de ésteres nitidamente estabelecidos, há uma maior

confiabilidade para avaliar a conversão dos produtos das reações de transesterificação. É notório o aumento no percentual de éster metílico à medida que a temperatura aumenta, entrando em conformidade com os valores obtidos no RMN ^1H , sendo o melhor resultado de CG o teste T200_120m com 14,5% de éster metílico.

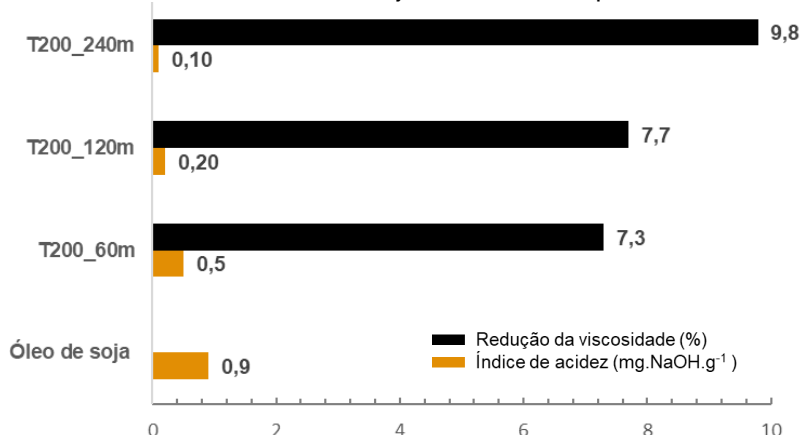
A fim de averiguar a eficiência do WO_3 nas reações de transesterificação metílica, foram realizadas três reações com o óleo de soja na melhor temperatura de conversão, 200°C , nos tempos de 60, 120 e 240 minutos. O tempo de 240 minutos foi necessário para estudar o possível aumento na conversão. A seguir, a Tabela 10 mostra a viscosidade cinemática dos produtos dos testes catalíticos, bem como a porcentagem de redução de cada uma.

Tabela 10 - Valores de viscosidade e redução após as reações de transesterificação metílica do óleo de soja.

Testes catalíticos	Viscosidade cinemática (mm^2/s)	Redução da viscosidade (%)
Óleo de soja	34,23	-
T200_60m	31,72	7,3
T200_120m	31,64	7,7
T200_240m	30,89	9,8

Observou-se que, nos três testes realizados, houve uma redução na viscosidade, sendo o parâmetro T200_240m o que apresentou o melhor resultado, com uma diminuição de 9,8%. A viscosidade é fortemente influenciada pela composição dos ácidos graxos; óleos com maior grau de insaturação, como o óleo de soja, tendem a apresentar menor viscosidade. O produto de maior redução de viscosidade (T200_240m), apresentou também o menor valor de índice de acidez ($0,1 \text{ mg NaOH. g}^{-1}$), e, portanto, uma menor presença de ácidos graxos livres (AGLs) na composição. A Figura 24 ilustra a relação entre o índice de acidez e a redução de viscosidade dos produtos obtidos.

Figura 24 - Relação entre o índice de acidez e a redução de viscosidade dos produtos obtidos, utilizando o óleo de soja como matéria-prima.

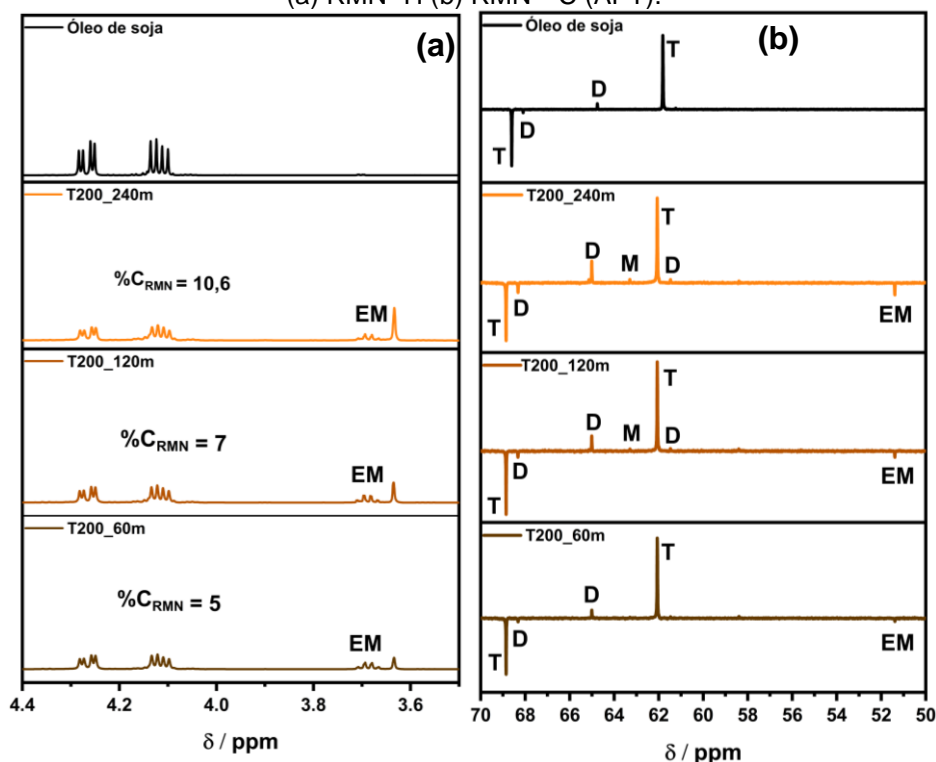


Fonte: Elaboração própria (2024).

Para esses ensaios, também foi realizado a ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (RMN ^1H e ^{13}C). Os espectros de RMN ^1H das três reações estão ilustrados na Figura 25a. Observa-se, o aparecimento de um sinal em δ 3,63 além de alterações no perfil observado. Essas alterações são evidentes pelos dois duplos dubletos entre 4,1 e 4,3 ppm, atribuídos aos hidrogênios glicerilmetilênicos dos triacilglicerídeos, indicando uma ligeira diminuição na presença de triacilglicerídeos. Observa-se, assim como nos testes realizados em temperatura de 120, 160 e 200 °C, a existência de sobreposições de sinais dos hidrogênios do glicerol do óleo de soja, com os intermediários de reação, na região entre 4,0 e 4,4 ppm, tendo como diferença apenas as intensidades dos sinais, o que indica que ainda há presença de TAG, DAG e MAG, de modo que a reação de conversão dos triglicerídeos em éster metílico foi incompleta.

De igual modo o RMN ^{13}C (APT), foi realizado para avaliar a presença das espécies triacilglicerídeos (T), diacilglicerídeos (D), monoacilglicerídeos (M) e ésteres metílicos (EM). A figura 25b foi ampliada na faixa de 50-70 ppm em que observa-se a presença de sinais intensos característicos de (T) em δ_c 68,84 e 61,78; (D) em δ_c 68,33; 65,02 e 61,43 e (M) em δ_c 63,28. Embora as condições de síntese tenham contribuído para a formação dos ésteres metílicos observados na região de δ 51,37 ainda há presença de sinais intensos característicos de intermediários.

Figura 25 - Espectros de RMN em CDCl_3 do óleo de soja e dos produtos após as reações de transesterificação realizadas à 200 °C nos tempos de 60, 120 e 240 minutos (a) RMN ^1H (b) RMN ^{13}C (APT).



Fonte: Elaboração própria (2024).

Para validar os resultados obtidos por RMN, também foi realizada a cromatografia gasosa dos três testes catalíticos com óleo de soja, a fim de determinar a porcentagem de éster metílico (EM) presente em cada amostra. Para o teste T200_60m foi obtido 9,78%, para o T200_120m 24,25% de EM e para o T200_240m 30,36%. Logo, entrando em consonância com os demais testes, o material não foi convertido totalmente após as reações de transesterificação.

É importante destacar que a baixa conversão do óleo de palma refinado em comparação ao óleo de soja também pode estar relacionada com a maior proporção de ácidos graxos saturados presentes, como o ácido palmítico (cerca de 44%) e o ácido esteárico (SIERRA-CANTOR; GUERRERO-FAJARDO, 2017). Esses ácidos graxos têm cadeias lineares que se empacotam mais densamente, aumentando a viscosidade do óleo (BERMAN *et al.*, 2015). Logo, uma agitação mais energética da mistura reacional e o aumento da temperatura são necessários para alcançar maiores conversões, pois a alta viscosidade pode dificultar a difusão dos reagentes e a interação eficiente entre eles. Entretanto cabe ressaltar que a baixa quantidade de

sítios ácidos e a baixa área superficial no material dificulta maiores conversões utilizando ambos os óleos.

5.2.2 Reações de esterificação metílica

Os produtos obtidos via reação de esterificação metílica foram avaliados primeiramente por viscosidade cinemática. A Tabela 11 mostra os parâmetros obtidos após os testes catalíticos, utilizando o ácido oleico como matéria-prima. Pouco se aborda na literatura sobre reações de esterificação utilizando como catalisador óxido de tungstênio puro. Autores como Ketzer; Celante; de Castilhos (2020), avaliaram os efeitos catalíticos na reação de esterificação do ácido oleico utilizando WO_3/USY como catalisador. Jiménez-Morales *et al.*, (2010), estudaram o WO_3 suportado em zircônia para a esterificação de ácido oleico com metanol.

Tabela 11 - Resultados de viscosidade cinemática e porcentagem de redução, obtidos após os testes catalíticos nas reações de esterificação metílica utilizando o ácido oleico como matéria-prima.

Testes catalíticos	Viscosidade cinemática ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$)	Redução da viscosidade (%)
Ácido oleico	21,09	0
E120_30m	18,42	12,67
E160_30m	11,19	46,94
E200_30m	6,37	69,8
E120_60m	16,70	20,82
E160_60m	10,33	51,02
E200_60m	5,74	72,8
E120_120m	11,52	45,37
E160_120m	7,85	62,8
E200_120m	5,71	72,93

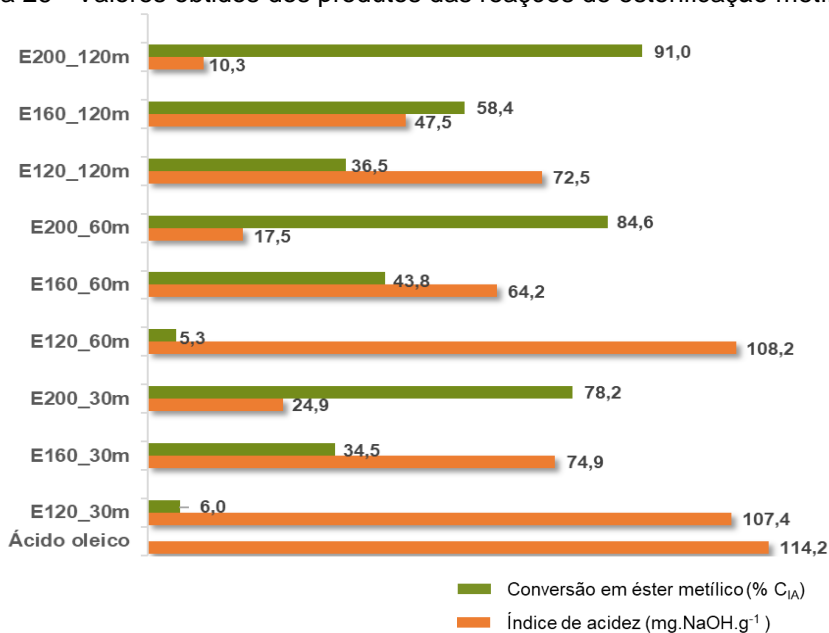
Conforme os dados obtidos, ocorreu a redução da viscosidade cinemática para todos os produtos dos testes realizados. Entretanto, apenas os produtos dos testes E200_60m e E200_120m apresentam valores de viscosidade cinemática que se adequam aos parâmetros entre 3,0 - 5,0 mm^2/s a 40°C, da ANP. Isso mostra que

com o aumento da temperatura, a viscosidade diminuiu e a miscibilidade entre o WO_3 , ácido oleico e metanol aumentou, ocorrendo maiores conversões reacionais.

Trabalhos similares em que houve aumento da conversão quando se variou a temperatura foram reportados na literatura. Segundo Patel e Singh (2014), a reação de esterificação é um processo endotérmico, em que maiores rendimentos serão alcançados em temperaturas mais elevadas. Mongkolbovornkij *et al.*, (2010), também observaram um aumento no rendimento da reação de esterificação de ácidos graxos de óleo de palma com o aumento da temperatura de 60 para 90°C. O aumento da conversão pode ser indicado não só pelo aumento da taxa de reação em alta temperatura, como também a alguma melhora das limitações de transferência de massa entre reagente e o catalisador (SABOYA, 2012). Entretanto, em temperaturas muito elevadas pode ocorrer uma rápida evaporação do álcool e diminuir significativamente a conversão (TABATABAEI *et al.*, 2019; SANGAR *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2020).

A caracterização de índice de acidez, foi guiada pela ASTM D664 e complementado pela regulamentação estabelecida na resolução nº 920/2023 da ANP em que ambas estabelecem um limite de 0,50 mg KOH/g como valor aceitável para o IA do biodiesel. Pode-se observar, na Figura 26, que os testes catalíticos que obtiveram maiores taxas de conversão em éster metílico, de acordo com o IA foram os E200_30m (78,2%), E200_60m (84,6%) e E200_120m (91%), corroborando com os melhores testes de viscosidade cinemática. Mesmo obtendo conversão com elevados percentuais, ainda não estão dentro da determinação dos padrões satisfatórios da norma, sendo um indicativo de AGLs no meio.

Figura 26 - Valores obtidos dos produtos das reações de esterificação metílica.

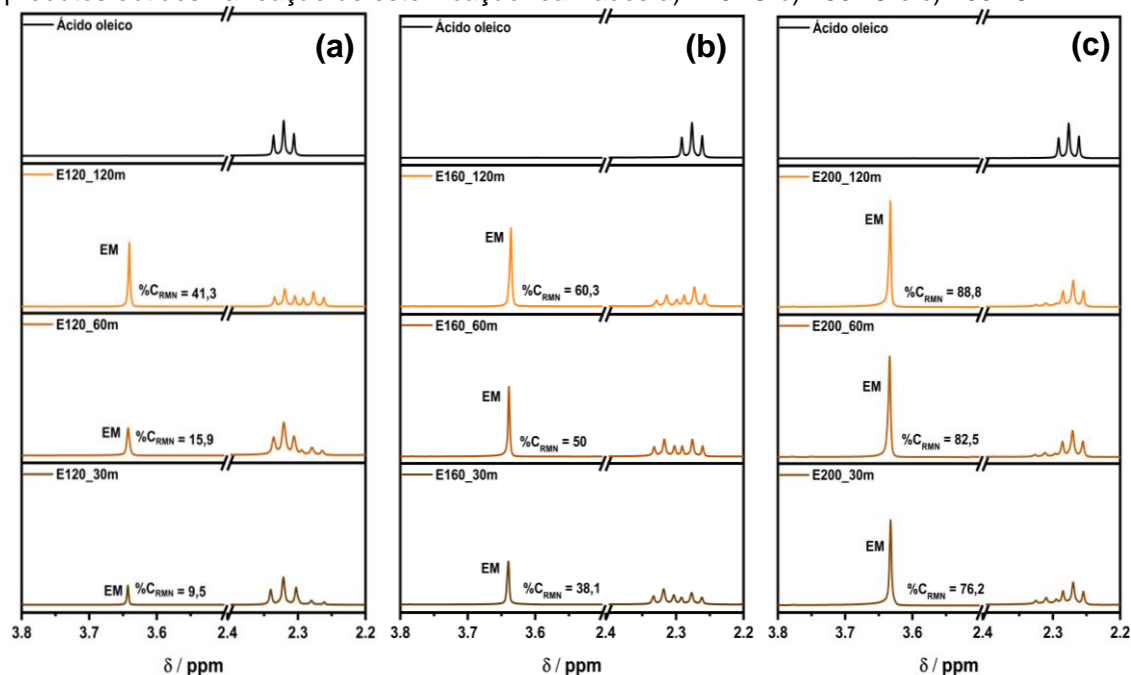


Fonte: Elaboração própria (2024).

Por meio da técnica de ressonância magnética nuclear (RMN de ^1H e ^{13}C) foi possível confirmar que a reação de esterificação ocorreu. 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. Assim, para avaliar a conversão de óleos em ésteres metílicos de ácidos graxos, foi possível observar o aparecimento de um novo sinal a 3,64 ppm. Este sinal foi o indicativo da formação de biodiesel, porque está na região do espectro correspondente aos átomos de hidrogênio do grupo éster metílico (COOCH_3). No RMN, os grupos R-CH_2 do ácido oleico e do oleato de metila, que é um éster derivado do ácido oleico, aparecem na faixa de deslocamento químico (δ) de 2,4 a 2,2 ppm. A sutil diferença nos valores de δ entre os sinais de ácido e éster ocorre devido à desblindagem dos prótons na posição α (R-CH_2) em relação ao grupo carboxílico (mais desblindado) e ao grupo éster (mais blindado).

Quando tanto o ácido oleico quanto o oleato de metila estão presentes na amostra, os sinais de RMN para os prótons R-CH_2 dos dois compostos podem se sobrepor, gerando um padrão de ressonância que se assemelha a um multipletto, em vez de dois tripletos distintos, essa condição é observada nas três temperaturas. Essa sobreposição ocorre porque os deslocamentos químicos são próximos, mas não idênticos. (SATYARTHI; SRINIVAS; RATNASAMY, 2009).

Figura 27 - Ampliação entre 3,8 – 2,2 ppm dos espectros de RMN ^1H (CDCl_3) do ácido oleico e dos produtos obtidos na reação de esterificação realizados a) 120 °C b) 160 °C e c) 200 °C.

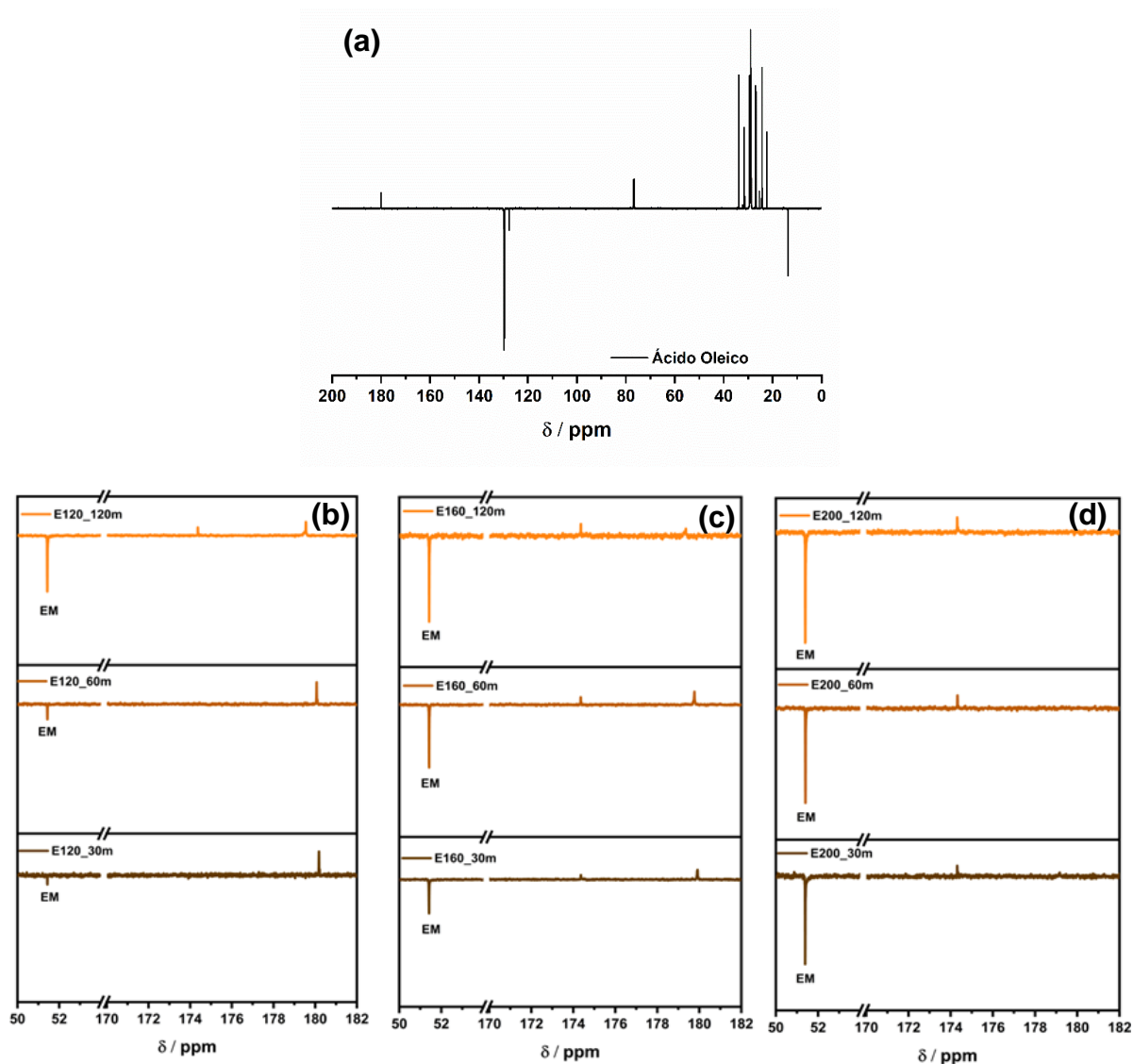


Fonte: Elaboração própria (2024).

Assim, foram observados esse sinal em δ 3,64 para todos os produtos obtidos, confirmando a conversão em ésteres metílicos. As amostras que apresentaram maiores conversões foram: E200_30m (76,2%), E200_60m (82,5%) e E200_120m (88,8%). A 120°C, em menores temperaturas o percentual de EM foi baixo, chegando a converter 9,5% no teste E120_30m, entretanto apresenta melhora quando a temperatura foi elevada para 160 °C.

Nota-se que, o aumento do percentual de EM foi bem característico ao trabalhar com a temperatura de 200 °C, pois com 30 minutos de reação a conversão foi de 76,2% confirmando que a temperatura é um parâmetro decisivo nas reações de esterificação. O espectro RMN ^{13}C também foi realizado com o intuito de confirmar a obtenção do éster. A Figura 28a mostra o RMN ^{13}C , para o ácido oleico puro. Já as Figuras 28b, 28c e 28d, mostram os espectros após os testes catalíticos, com seus respectivos parâmetros de tempo e temperatura de estudo.

Figura 28 - Espectro de RMN ^{13}C (APT) em CDCl_3 (a) do ácido oleico. (b) espectros de RMN ^{13}C ampliados entre 50 - 54 ppm dos produtos obtidos na reação de esterificação realizados a 120 °C c) 160 °C e d) 200 °C.



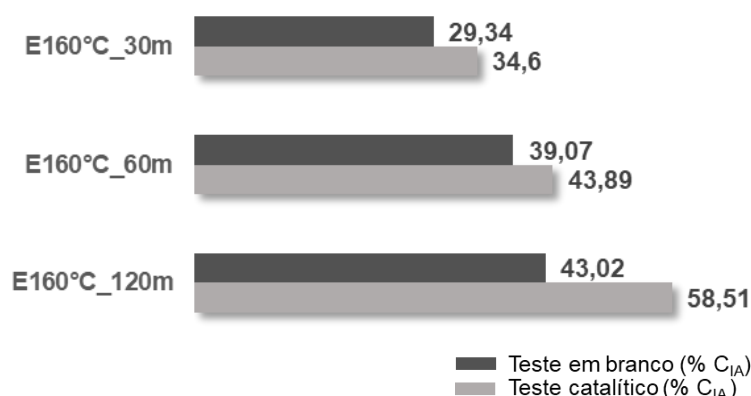
Fonte: Elaboração própria (2024).

No espectro de ^{13}C RMN (APT), a esterificação do ácido oleico é evidenciada pelo aparecimento do sinal em δ 51,4, correspondente ao carbono do éster metílico, observado em todas as amostras. Além disso, nas amostras dos testes E200_30m, E200_60m, E200_120m, foi notado o desaparecimento do sinal em δ 180 relacionado ao carbono carboxílico de ácidos graxos e o surgimento do sinal próximo a 174 ppm correspondente ao carbono carboxílico de ésteres. Isso também confirma que a reação de esterificação ocorreu (VARGAS, 2012). O restante dos sinais não apresenta

alterações após a reação de esterificação, já que a região entre 45 - 0 ppm mostra sinais associados aos carbonos da cadeia do ácido oleico, e o sinal em δ 130 representa um típico deslocamento químico de carbonos insaturados. Aranda *et al.*, (2009) abordam que a conversão em ésteres pode ocorrer com o aumento da temperatura reacional na ausência de catalisadores. Dessa forma, realizou-se três novos testes de conversão, com o intuito de verificar a influência da temperatura e tempo sobre a conversão reacional, na ausência de catalisador. Os resultados foram comparados com os obtidos nas reações em que o catalisador foi adicionado ao meio, utilizando os parâmetros de 160°C nos tempos de 30, 60 e 120 minutos.

Com essa comparação foi possível analisar se com a adição do catalisador, ocorreu a catálise e a contribuição no rendimento da reação. Na Figura 29, pode-se observar a análise comparativa entre os testes em branco e os testes pós reação catalítica.

Figura 29 - Comparativo entre os testes catalíticos das amostras a 160 °C nos tempos 30, 60 e 120 minutos e testes em branco com os mesmos parâmetros.



Fonte: Elaboração própria (2024).

Conforme observado, foi calculado o percentual de conversão em EM dos produtos dos testes em branco após a realização do índice de acidez, esse percentual teve uma variação em torno de 29,3% a 43% de ésteres metílicos, indicando que houve reação espontânea do ácido oleico com o álcool metílico mesmo sem a presença do catalisador. Segundo Lotero *et al.*, (2005), a reação de esterificação é autocatalítica, por causa da presença do ácido carboxílico, que é um ácido de Brønsted, logo, esse resultado é esperado.

Embora a molécula de piridina tenha apresentado uma baixa adsorção nos sítios ácidos do material, a boa conversão observada nas reações de esterificação pode ser atribuída à alta dispersão desses sítios na superfície do catalisador, o que aumenta a quantidade de interações ácido-base disponíveis. Além disso, a natureza específica das reações de esterificação pode ser menos dependente da força dos sítios ácidos e mais sensível à sua acessibilidade e disponibilidade, permitindo que mesmo sítios ácidos fracos desempenhem um papel eficiente na catálise (FERREIRA *et al.*, 2022)

5.2.3 Reação de transesterificação e Esterificação Simultânea (TES)

Os parâmetros reacionais para as reações simultâneas foram escolhidos de acordo com o melhor ensaio das reações de transesterificação e esterificação, na obtenção de ésteres metílicos. Como foi visto anteriormente, as maiores conversões ocorreram na temperatura de 200°C e tempo de 120 minutos para as reações de transesterificação do OPR e esterificação do ácido oleico. As primeiras matérias-primas utilizadas foram o óleo de palma refinado (OPR) com adição de ácido oleico (AO), a 10 e 20%.

Para os testes catalíticos, as amostras passaram pelas caracterizações de viscosidade cinemática, índice de acidez, RMN ^1H e ^{13}C e cromatografia gasosa. A Tabela 12, indica os valores obtidos de cada caracterização. Os testes de viscosidade cinemática mostram que houve a redução da mesma, porém os valores obtidos não estão dentro dos parâmetros da ANP (40 °C de 3,0 à 5,0 mm²/s), sendo o teste TES_OPR_10% o que apresentou melhor desempenho na redução da viscosidade cinemática (82%). O índice de acidez das duas amostras diminuiu consideravelmente em comparação com os valores obtidos na mistura inicial de óleos, isso indica a existência de ácidos graxos livres (AGLs) no meio reacional.

Vale ressaltar que a conversão medida pelo índice de acidez está relacionada apenas à conversão de ácidos graxos livres, enquanto a cromatografia gasosa não detecta a presença do ácido oleico nos produtos. Esta análise quantifica TAG, DAG, MAG e EM na amostra. Os resultados de cromatografia gasosa mostram que o

produto do teste com 10% acidificado apresentou o maior percentual de conversão em ésteres metílicos (70%), o que é significativamente maior do que o esperado, indicando uma sinergia na reação simultânea.

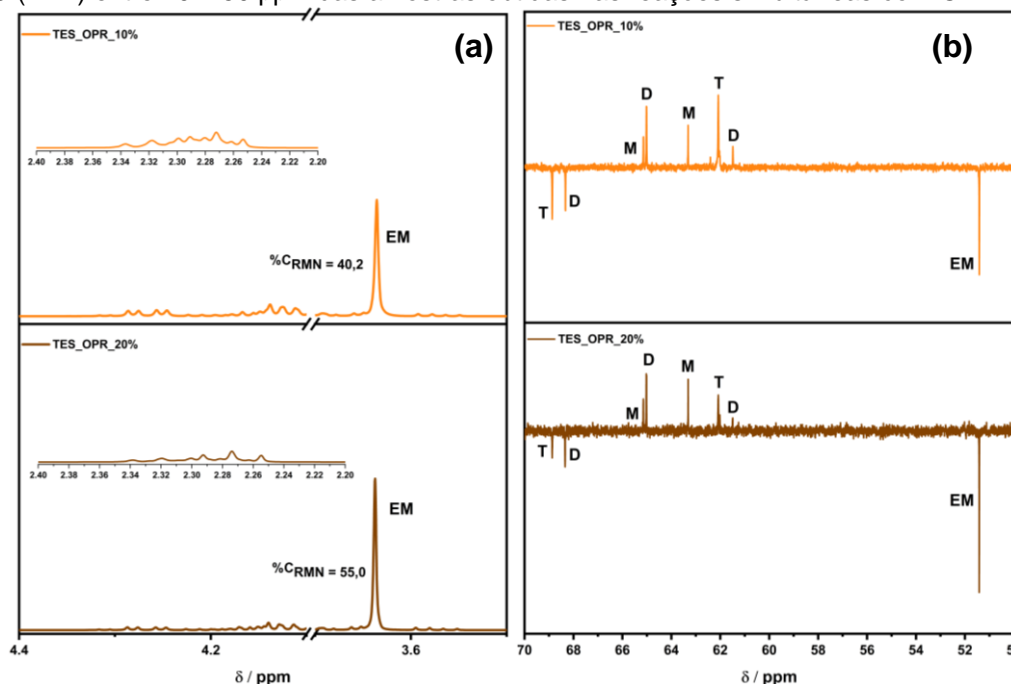
Tabela 12 - Resultados de índice de acidez, viscosidade cinemática e percentual de conversão em ésteres metílicos por cromatografia gasosa da mistura de óleo de palma refinado e ácido oleico.

Amostras	IA (mg NaOH/g)	%C _{IA}	Viscosidade cinemática (m ² s ⁻¹)	Redução da viscosidade (%)	%C _{CG}
OPR + AO (10%)	17,0	-	31,8	-	-
OPR + AO (20%)	42,4	-	35,6	-	-
TES_OPR_10%	4,0	76,3	8,0	82,0	70,0
TES_OPR_20%	5,7	86,5	10,3	76,4	58,6

As amostras foram avaliadas por RMN de ¹H e ¹³C, cujos espectros são mostrados na Figura 30a e 30b. A região do espectro ¹H foi ampliada na faixa de 4,4 a 3,5 ppm, permitindo visualizar o aparecimento do sinal em δ 3,6 atribuído aos átomos de hidrogênio do grupo éster metílico (-COOCH₃), especialmente nas reações TES com 20% AO que gerou uma conversão de 55%. Além do mais, observa-se um padrão de multipletos na região entre 2,2 – 2,4 ppm devido à sobreposição dos sinais tripletos R-CH₂ do éster formado e do ácido oleico observado em ambas amostras, indicando a presença residual de ácido oleico nas amostras.

Pode-se notar, ao observar os espectros de RMN de ¹³C (APT) na Figura 30b, o aparecimento do sinal em δ 51,39 que corresponde ao carbono da metila da função éster, confirmando o progresso da reação TES e corroborando os resultados obtidos por RMN ¹H. Além disso, foram observadas alterações nos sinais atribuídos aos intermediários não convertidos da reação TES entre 70 e 60 ppm. Como mencionado anteriormente, a presença de TAG, DAG e MAG sugere que a reação foi incompleta, o que justifica os percentuais de conversão em ésteres metílicos.

Figura 30 - Espectros de RMN em CDCl_3 de a) ^1H ampliado na faixa de 4,4 – 3,5 ppm e b) ^{13}C (APT) entre 70 – 50 ppm das amostras obtidas nas reações simultâneas com OPR.



Fonte: Elaboração própria (2024).

Também foi utilizado o óleo de soja acidificado com AO a 10 e 20%. A fim de observar se a conversão em éster metílico aumentaria, as reações simultâneas com o óleo de soja foram realizadas em uma temperatura de 200 °C, no tempo de 240 minutos. Análises de viscosidade cinemática, índice de acidez, cromatografia gasosa e RMN ^1H e ^{13}C também foram realizadas, e os resultados estão apresentados na Tabela 13.

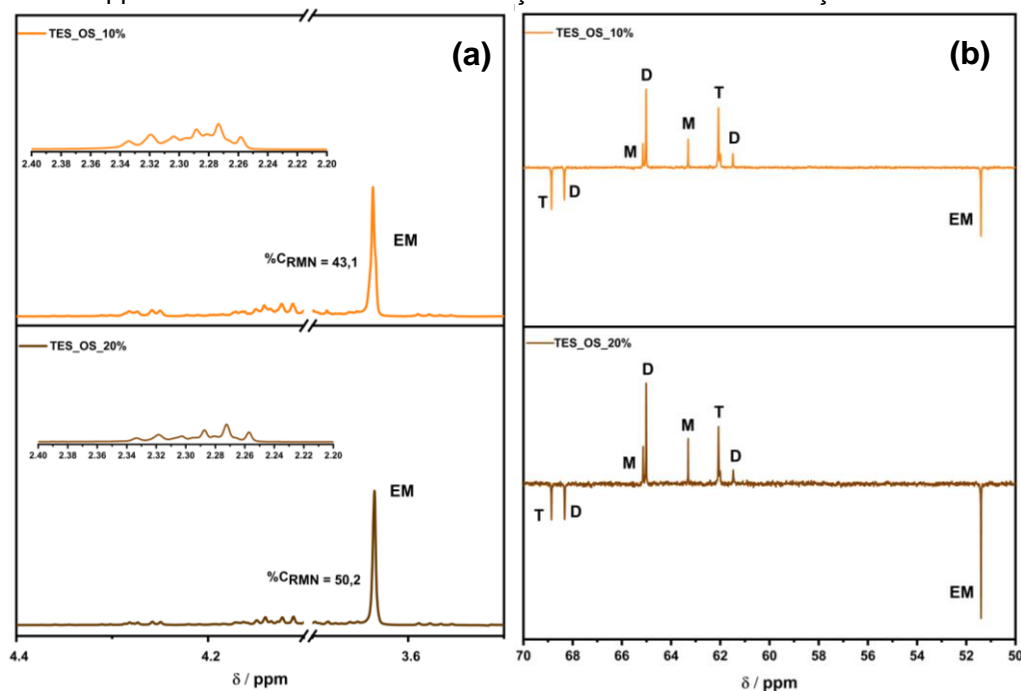
Tabela 13 - Resultados de índice de acidez, viscosidade cinemática e percentual de conversão em ésteres metílicos por cromatografia gasosa da mistura de óleo de soja e ácido oleico.

Amostras	IA	% C_{IA}	Viscosidade	Redução da	% C_{CG}
	(mg NaOH/g)		cinemática (m^2s^{-1})	viscosidade (%)	
OS + AO (10%)	13,2	-	33,5	-	
OS + AO (20%)	33,3	-	32,0	-	
TES_OS_10%	4,6	65,4	17,6	47,5	70,4
TES_OS_20%	7,0	78,8	13,1	58,8	76,1

Nota-se que para ambos testes houve a redução da viscosidade, mas diferentemente dos testes com OPR acidificado, o melhor resultado foi com 20% de AO, apresentando 58,8% de redução. Quanto ao índice de acidez, o óleo acidificado com 10% de AO registrou um valor de 4,6 mg NaOH/g, embora nenhum dos resultados tenha atendido aos parâmetros estabelecidos pela ANP, houve uma melhora significativa. Já para o teste de cromatografia gasosa, o óleo acidificado a 20% apresentou melhor conversão em éster metílico, chegando ao valor de 76,1%.

Essas amostras foram avaliadas por RMN de ^1H e ^{13}C (APT) e os respectivos espectros estão ilustrados na Figura 31a e 31b. Novamente, o sinal em δ 3,63 atesta a presença de ésteres metílicos em ambos testes, com 50,2% de conversão para o teste TES com 20% de AO. Nas amostras dos testes, é evidente a presença de dois duplos dubletos na faixa de 4,3 e 4,1 ppm, atribuídos aos hidrogênios glicerilmetilênicos do triacilglicerídeo, característicos do óleo de soja. Também é observado um múltiplo na região entre 2,2 e 2,4 ppm, semelhante ao apresentado na TES do OPR, indicando a presença de ácido oleico na amostra, em quantidade maior que nos testes do OPR acidificado, em consonância com a conversão relativa ao índice de acidez (C_{IA}) para esses testes.

Figura 31 - Espectros de RMN em CDCl_3 a) ^1H ampliado na faixa de 4,4 – 3,5 ppm e b) ^{13}C (APT) entre 70 – 50 ppm das amostras obtidas nas reações simultâneas nas reações com óleo de soja.



Fonte: Elaboração própria (2024).

Nos espectros de RMN ^{13}C , é registrado um sinal a δ 51,39 correspondente ao carbono da metila da função éster, confirmando o progresso da reação de transesterificação (TES) e alinhando-se com os resultados de RMN de ^1H . Além disso, os intermediários não convertidos podem ser identificados pelos sinais entre 70 e 60 ppm.

Um último teste foi realizado com o óleo de palma bruto, a fim de analisar a capacidade catalítica do catalisador na conversão em biodiesel de um óleo naturalmente ácido. Para isso, as caracterizações realizadas para todas as reações anteriores foram feitas, conforme apresentado na Tabela 14.

Tabela 14 - Resultados dos índices de acidez, viscosidade cinemática e percentual de conversão em ésteres metílicos do óleo de palma bruto, determinados por cromatografia gasosa.

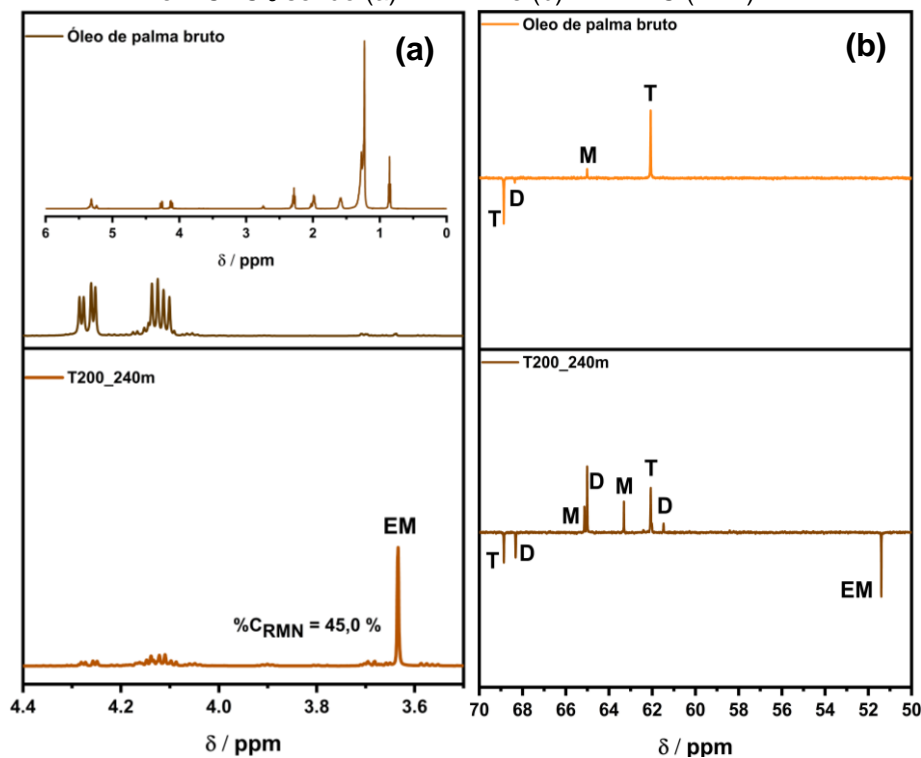
Amostra	IA	% C _{IA}	Viscosidade	Redução da	% C _{CG}
	(mg NaOH/g)		cinemática (m ² s ⁻¹)	viscosidade (%)	
OPB	12,4	-	41,16	-	-
TES200_240m	3,7	70,6	12,6	69,4	85,3

Segundo a *Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes* – (AOCS), o óleo de palma possui como valores de referência, cerca de 36,0 – 44,0% de ácido oleico, logo, pode-se considerar que o mesmo apresenta uma acidez intrínseca própria. Por esse motivo o resultado obtido do IA foi de 12,4 mg de NaOH/g para o óleo de palma bruto, resultando na existência de ácidos graxos presentes no óleo.

Após a reação a 200°C por 240 minutos, foi notório o decréscimo do índice de acidez, significando que houve uma redução dos ácidos graxos livres e uma boa conversão em éster metílico. Também foi realizada a análise de viscosidade cinemática, que apresentou uma redução de 69,4%. A cromatografia gasosa também confirmou o ótimo valor de conversão (85,3%), mostrando a sinergia que ocorreu entre os materiais após 4 horas de reação. O produto de reação também foi analisado por RMN, sendo que a Figura 32a ilustra o RMN ^1H e a Figura 32b RMN ^{13}C . É possível verificar que a amostra apresentou um sinal em δ 3,6 obtendo uma conversão de 45%. Através da ampliação da faixa entre 4,1 a 4,3, nota-se a acentuada diminuição dos

dois duplos dubletos, que indicam a presença residual de possíveis intermediários da reação, o que indica que a reação não foi completa.

Figura 32 - Relação entre o óleo de palma bruto e teste catalítico caracterizado por RMN em CDCl_3 sendo (a) RMN ^1H e (b) RMN ^{13}C (APT).



Fonte: Elaboração própria (2024).

Esses resultados são interessantes quando comparados com os percentuais de conversão observados nos ensaios realizados com os óleos de soja acidificados TES_OS_10% (70,4%) e TES_OS_20% (76,1%). Embora o óleo de palma bruto apresente uma acidez superior à dos óleos de soja acidificados, o percentual de conversão foi promissor no teste TES_OPB (85,3%). Isso sugere que, mesmo diante de um ambiente reacional mais desafiador, caracterizado por maior acidez, a utilização de WO_3 demonstrou ser favorável na conversão em EM. Além disso, os valores relativamente altos de conversão na TES, quando comparados com a transesterificação, mesmo com variações nos níveis de acidez, abre novas perspectivas para a aplicação de óleos brutos em reações simultâneas, ampliando o espectro de matérias-primas viáveis para a produção de biodiesel.

Um ponto bastante interessante é que todos os resultados levam a considerar que o catalisador apresentou uma boa sinergia para a formação de ésteres a partir

dos óleos acidificados, em reações simultâneas de transesterificação/esterificação. Nesse sentido, há a possibilidade de trabalhar com o WO_3 calcinado a temperaturas inferiores a $800\text{ }^\circ\text{C}$, o que poderia aumentar sua área superficial e melhorar a absorção de moléculas sondas nos sítios ativos do catalisador. Além disso, isso abre a oportunidade para realizar estudos futuros que explorem diferentes parâmetros, como a utilização de temperaturas inferiores a $120\text{ }^\circ\text{C}$ e a variação do tempo reacional. Essas modificações podem contribuir significativamente para otimizar a atividade catalítica do meio reacional e resultar em maiores conversões em ésteres metílicos.

Tal característica é relevante devido aos variados trabalhos mostrados ao longo do estudo, muitos dos quais, utilizaram o WO_3 combinados a outros materiais, razões molares de álcool:material graxo elevados, além dos tempos, o que pode ser inviável no âmbito industrial.

6 CONCLUSÃO

Pelos resultados obtidos neste trabalho, o método Pechini modificado levou à síntese do WO_3 com estrutura monoclinica, monofásica, e com boa cristalinidade segundo os dados de DRX. Já para os resultados em câmara quente, observou-se a mudança da fase ortorrômbica para tetragonal no aquecimento, e voltando a fase ortorrômbica no resfriamento. Adicionalmente, as técnicas espectroscópicas confirmaram a fase obtida, a partir da presença de bandas e modos vibracionais correspondentes ao WO_3 monoclinico. O material obtido apresentou uma área superficial de $0,9945 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, corroborando com resultados vistos na literatura.

Dentre as condições reacionais avaliadas a partir dos testes catalíticos de transesterificação metílica, o WO_3 apresentou baixa atividade na conversão de EM no tempo de 120 minutos a 200°C , com uma conversão máxima de 14,5% de acordo com o teste de cromatografia gasosa para o óleo de palma refinado. Já para os testes com óleo de soja com o aumento do tempo para 240 minutos e temperatura a 200°C , 30,4% foi a conversão máxima segundo o CG. Uma atividade catalítica significativa foi observada na reação de esterificação nos parâmetros de 200°C por 120 minutos considerando a conversão por RMN ^1H , promovendo um resultado de 88,8%. Para ambas as reações, o aumento da temperatura favoreceu um melhor resultado de conversão.

Nas reações simultâneas (TES), foi observada uma sinergia no meio reacional que favoreceu uma conversão elevada. Para a mistura acidificada a 10% (OPR + AO), a conversão foi de 70%, conforme determinado por cromatografia gasosa (CG), em apenas 2 horas de reação. Em experimentos com óleo de soja, foi obtida uma conversão de 76,1% com acidificação a 20%, e para o óleo bruto, naturalmente acidificado, a conversão foi de 85,3%, ambas após 4 horas de reação. Sendo assim, o WO_3 possui características promissoras para catalisar matérias-primas que possuam altos teores de ácidos graxos livres. Sua aplicação na produção de biodiesel, pode resultar em maior eficiência e promover avanços tecnológicos significativos no campo dos biocombustíveis.

REFERÊNCIAS

ABBASI, T. U.; AHMAD, M.; ASMA, M.; MUNIR, R. M.; ZAFAR, M.; KATUBI, K. M.; ALSAIARI, N. S.; YAHYA, A. E. M.; MUBASHIR, M.; CHUAH, L. F.; BOKHARI, A. High efficient conversion of *Cannabis sativa* L. biomass into bioenergy by using green tungsten oxide nano-catalyst towards carbon neutrality. **Fuel**, v.336, p. 1-10, 2023.

ABBASPOOR, M.; ALIANNEZHADI, M.; TEHRANI, F. S. Effect of solution pH on as-synthesized and calcined WO₃ nanoparticles synthesized using sol-gel method. **Optical Materials**, v. 121, p. 1-8, 2021. DOI <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111552>.

ABRAPALMA. Associação Brasileira de produtores de óleo de palma. **A palma no Brasil e no mundo**. 2013. Disponível em: <http://www.abrapalma.org/pt/a-palma-no-brasil-e-no-mundo/> Acesso em: 09 ago. 2024.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Resolução ANP nº 920, de 04 de abril de 2023. **Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]**, Brasília, DF, 05 abr. 2023. Disponível em: <https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-920-2023> . Acesso em: 08/10/2024.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP), 2023b. Informações de Mercado. Biodiesel. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Rio de Janeiro. Acesso em: 16 de agosto de 2024, disponível em <http://www.anp.gov.br/producao-debiocombustiveis/biodiesel/informacoes-de-mercado>.

AGUIAR, V. M.; SOUZA, A. L. F.; GALDINO, F. S.; DA SILVA, M. M. C.; TEIXEIRA, V. G.; LACHTER, E. R. Sulfonated poly (divinylbenzene) and poly (styrene-divinylbenzene) as catalysts for esterification of fatty acids. **Renewable Energy**, v. 114, p. 725-732, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.07.084>.

ALVES, M. C. F.; MARINHO, R. M.; CASALI, G. P.; SIU-LIU, M.; DÉPUTIER, S.; GUILLOUX-VIRY, M.; SOUZA, A. G.; LONGO, E.; WEBER, T.I.; SANTOS, I.M.G.; BUQUÊ, V. Influence of the network modifier on the characteristics of MSnO₃(M=Sr and Ca) thin films synthesized by chemical solution deposition. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 199, p. 34–41, 2013.

ANTONY, A. J.; KALA, S. M. J.; BENNIE, R. B.; RAJ, A. N. P. Phase Modifications of WO₃ Nanoparticles with Green Capping Agents for Effective Removal of Copper Ions from Waste Water. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**. v. 32, p. 1-16, 2022. <https://doi.org/10.1007/s10904-021-02147-2>

ARANDA D. A. G.; GONÇALVES, J. A.; PERES, J. S.; DANTAS RAMOS, A. L.; DE MELO Jr., RIBEIRO C. A.; C. ANTUNES, O. A.; FURTADO, N. C.; TAFT, C. A. The use of acids, niobium oxide, and zeolite catalysts for esterification reactions. **Journal Physical Organic Chemistry**, London, v. 22, n. 7, p. 709-716, July 2009.

ARANDA, D.A.G.; ANTUNES, O.A.C, Processo catalítico para esterificação de ácidos graxos presentes na borra ácida da palma utilizando catalisadores sólidos ácidos, **PI 0301103-8**, 2003.

ARANSIOLA, E. F.; OJUMU, T. V.; OYEKOLA, O. O.; MADZIMBAMUTO, T. F.; IKHU-OMOREGBE, D. I. O. A review of current technology for biodiesel production: state of the art. **Biomass Bioenergy**, v.61 p.276–297, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.11.014>.

ARAVINDAN M.; MADHAN K. V.; HARIHARAN, V.S.; THARUN N.; ARUN K. P.; MADHESH K.; PRAVEEN K. G.; RAJENDRAN P. Fuelling the future: A review of non-renewable hydrogen production and storage techniques. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 188, p.1-23, 2023.

AZIZ, M.; PUAD, K.; JALIL, A. A.; TRIWAHYONO, S. Transesterification of croton megalocarpus oil to biodiesel over WO₃ supported on silica mesoporous-macroparticles catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 316, p.882-892, 2017. DOI: 10.1016/j.cej.2017.02.049.

BALAJI, Y.S.; DJAOUED, A.-S.; ALBERT, A.-S.; BRUNING, R.; BEAUDOIN, N.; ROBICHAUD, J. Porous orthorhombic tungsten oxide thin films: synthesis, characterization, and application in electrochromic and photochromic devices. **Journal of Materials Chemistry**. v.21 p.3940–3948, 2011.

BANDI, S.; SRIVASTAV, A.K. Review: oxygen-deficient tungsten oxides, J. **Mater. Sci.** v.56, p.6615–6644, 2021. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05757-2>.

BARHOI, A.; MAHTO, B.; ALI, H.; HUSSAIN, S. Glutathione-Mediated Synthesis of WO₃ Nanostructures with Controllable Morphology/Phase for Energy Storage, Photoconductivity, and Photocatalytic Applications. **Langmuir**, v. 40, p. 1-15, 10070–10084, 2024.

BARTON, David G.; SOLED, Stuart L.; IGLESIA, Enrique. Solid acid catalysts based on supported tungsten oxides. **Topics in Catalysis**, [s. l.], v. 6, n. 1–4, p. 87–99, 1998.

BARZETTI, T.; SELLI, E.; MOSCOTTI, D.; FORNI, L. Pyridine and ammonia as probes for FTIR analysis of solid acid catalysts, v. 92, n. 2, p. 1401–1407, 1996.

BASKAR, G.; AISWARYA, R.; SOUMIYA, S.; MOHANAPRIYA, N.; NIVETHA, S.R. Recent Advances in Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. **Journal of Energy and Environmental Sustainability**, vol. 4, p.1-5, 2017.

BELHOMME, L.; DUTTINE, M.; LABRUGÈRE, C.; COICAUD, E.; ROUGIER, A.; PENIN, N.; DANDRE, A.; RAVAIN, S.; GAUDON, M. Investigation of the Photochromism of WO₃, TiO₂, and Composite WO₃-TiO₂ Nanoparticles. **Inorganic Chemistry**, v. 63, p.1-13, 2024.

BERMAN, P., MEIRI, N., COLNAGO, L. A.; MORAES, T. B.; LINDER, C.; LEVI, O.; PARMET, Y.; SAUNDERS, M.; WIESMAN, Z. Study of liquid-phase molecular packing interactions and morphology of fatty acid methyl esters (biodiesel). **Biotechnol Biofuels** v.8, n.12, 2015.
<https://doi.org/10.1186/s13068-014-0194-7>.

BIODIESELBR. **As usinas de Biodiesel do Brasil**, 2024. Disponível em: https://www.biodieselbr.com/usinas_brasil Acesso em: 09 de agosto de 2024.

BORA, A. P.; GUPTA D. P.; DURBHA K. S. Sewage Sludge to Bio-Fuel: A Review on the Sustainable Approach of Transforming Sewage Waste to Alternative Fuel. **Fuel**, v. 259, p. 1-25, 2020. Disponível em: [10.1016/j.fuel.2019.116262](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116262)

BORAH, M. J.; SARMAH, H. J.; BHUYAN, N.; MOHANTA, D.; DEKA, D. Application of Box-Behnken design in optimization of biodiesel yield using WO₃/graphene quantum dot (GQD) system and its kinetics analysis, **Springer**, v.12, p.221-232, 2022.

BORGES, J. L. **Síntese de nanoestruturas de WO₃: caracterização e investigação das propriedades sensoras**. 95 f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Carlos, 2020.

Agência nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis (ANP). Resolução ANP nº 51, de 25 de novembro de 2015. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=310514>. Acesso em: 08/08/2024.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Dados estatísticos. Brasília, 2024.

BRASIL. *Instrução Normativa n. 64 de 126 de dezembro de 2006*. Aprova o Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade dos Óleos Vegetais Refinados; a Amostragem; os Procedimentos Complementares; e o Roteiro de Classificação de Óleos Vegetais Refinados. Brasília, 26 dez. 2006, p.1-4.

BRASIL. Lei nº 13.576, de 26 de dezembro de 2017. Dispõe sobre a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio) e dá outras providências. Brasília, DF: Diário Oficial da União, 2017.

BRASIL. Ministério das Minas e Energias. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Resolução nº42 para análises de qualidade do biodiesel. Brasília, 2006.

BRASIL. Ministério das Minas e Energias. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). **Biodiesel**. Brasília, 2024.

BRASIL. Ministério das Minas e Energias. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). **ANP vai revisar resolução sobre especificação do biodiesel**. Brasília, 2023.

BROWN, T.; LEMAY, H. E.; BURSTEN, B. E. **Química: a ciência central**. 9 ed. Prentice-Hall, 2005.

CALERO, J.; LUNA, D.; SANCHO, E. D.; LUNA, C.; BAUTISTA, F. M.; ROMERO, A. A.; POSADILLO, A.; VERDUGO, C. Development of a new biodiesel that integrates glycerol, by using CaO as heterogeneous catalysts, in the partial methanolysis of sunflower oil, **Fuel**, v. 122, p. 94–102, 2014.

CARDOSO, T. S.; SANTOS, R. A.; COSTA, R. T. T.; AVIZ, E. O.; ARAÚJO, J. F.; SILVA, A. P.; FREITAS, M. C. C.; CORREIA, L. M. Uma revisão da utilização de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel. **Brazilian Applied Science Review**, v. 4, p. 240–276, 2020.

CARREÑO, N. L. V.; LEITE, E. R.; SANTOS, L. P. S.; LISBOA-FILHO, P. N.; LONGO, E. Síntese, caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de ni dispersas em matriz mesoporosa de SiO₂, **Química Nova**, v. 25, n. 6, 935-942, 2002.

CAZZANELLI E. Raman study of the phase transitions sequence in pure WO₃ at high temperature and in HxWO₃ with variable hydrogen content. **Solid State Ionics** **123**, p.67–74, 1999. (doi:10.1016/ s0167-2738(99)00101-0).

CENTI, G., PERATHONER, S. Catalysis by layered materials: A review. **Microporous Mesoporous Mater.**, v.107, pp. 3–15. 2008.

CÉSAR, A. S.; CONEJERO, M. A.; RIBEIRO, E C. B.; BATALHA, M. O. Competitiveness analysis of “social soybeans” in biodiesel production in Brazil. **Renewable Energy**, v. 133, p. 1147-1157, 2019.

CHAKIB, A.; MOHAMED, K.; ELAZIOUTI, A.; TOUATI, W.; ALLAH, I. K.; BENHAMED, A.; BEKKA, A. Facile Solvothermal synthesis and Characterization of Oxygen Vacancy Induced Narrow Bandgap Tungsten Oxide nanoplatelets with high photocatalytic performance toward rhodamine B degradation under visible LED light irradiation. **Research square**, p.1-33, 2022. DOI: <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1886856/v1>.

CHAVANNE, G. **Patente Belga BE 422,877**, 1937.

CHEN, J.; CHEN, C.; QIN, M.; LI, B.; LIN, B.; MAO, Q.; YANG H.; LIU, B.; WANG, Y. Reversible hydrogen spillover in Ru-WO₃-x enhances hydrogen evolution activity in neutral pH water splitting, **Nat. Commun.** v.13, 5382, 2022. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-33007-3>.

CHEN, M.; ZHANG, X.; YAN, D.; DENG, J.; SUN, W.; LI, Z.; XIAO, Y.; DING, Z.; ZHAO, J.; LI, Y. Oxygen vacancy modulated amorphous tungsten oxide films for fast-switching and ultra-stable dual-bandelectrochromic energy storage smart windows, **Mater. Horiz.** v.10, p.2191–2203, 2023. <https://doi.org/10.1039/D2MH01472F>.

CHENG, C.; AQSHA, A.; AYOUB, M. 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.

CIDREIRA, J. O; MACÊDO, R. R.; RANGEL, F. C.; CRUZ, R. S. Catalisadores ácidos baseados na simples modificação da quitosana para a esterificação do ácido oleico. **Matéria**, v. 23, n. 4, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1590/s1517-707620180004.0597>.

CIFUENTES, S. C.; MONGE, M. A.; PÉREZ, P. On the oxidation mechanism of pure tungsten in the temperature range 600-800 °C. **Corrosion Science**, v.57, p.114-121, 2012.

COLAÇO, L.A. **Síntese do molibdato de zinco pelo método pechini para aplicação como catalisador nas reações de transesterificação e esterificação**. 86f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2021.

COLAÇO, L.A; SOUSA, A. S.; COSTA, A. C. F. M.; FARIAS, A. F. F.; SANTOS, I. M. G. Zinc molybdate: A new catalyst for biodiesel synthesis by simultaneous esterification/transesterification reaction. **Fuel**, v. 371, p.1-13, 2024.

CONG, S.; GENG, F.; ZHAO, Z. Tungsten oxide materials for optoelectronic applications. **Advanced Materials**, v. 28, n. 47, p. 10518-10528, 2016.

CORDEIRO, C. S.; DA SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, n. 3, 477-486, 2011.

COSTA, J. M. da. **Avaliação das propriedades fotocatalíticas e antimicrobianas da solução sólida (Mg,Zn)₂SnO₄ obtida pelo método de Pechini modificado**. 125 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2019.

CREMONESI, A.; BERSANI, D.; LOTTICI, P.P.; DJAOUED, Y., ASHRIT, P.V. WO₃ thin films by sol–gel for electrochromic applications, *J. Non-Cryst. Solids* p.500–504, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.073>.

CUNHA, E. M.; **Caracterização de biodiesel produzido com misturas binárias de sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química, Porto Alegre, 2008.

DANKS, A. E.; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z. The evolution of ‘sol–gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. **Materials horizons**, v.3, p. 91-112, 2016.

DANTAS, J; LEAL, E.; MAPOSSA, A. B.; SILVA, A. S. A.; COSTA, A. C. F. M. Síntese, caracterização e performance catalítica de nanoferritas mistas submetidas a reação de transesterificação e esterificação via rota metílica e etílica para biodiesel. **Matéria (Rio J.)**; vol. 21 no. 4. Rio de Janeiro Out./Dez, 2016.

DEL REY-PEREZ-CABALLERO, F.J.; PONCELET, G.; Microporous 18 Å Al-pillared vermiculites: preparation and characterization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 37, n. 3, p. 313-327, 2000. DOI: [10.1016/S1387-1811\(99\)00274-7](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00274-7).

DEWANGAN, K.; SINGH, D.; SATPUTE, N.; SINGH, R.; JAISWAL, A.; SHRIVAS, K.; BAHADUR, I. Hydrothermally grown α -MoO₃ microfibers for photocatalytic degradation of methylene blue dye. **Journal of Molecular Liquids**, v. 349, p. 118 - 202, 2022.

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

DI VALENTIN, C., WANG, F., & PACCHIONI, G. Tungsten oxide in catalysis and photocatalysis: Hints from DFT. **Topics in Catalysis**, v.56, p. 1404–1419, 2013.

DUJJANUTAT, P.; KAEWKANNETRA, P. Production of bio-hydrogenated kerosene by catalytic hydrocracking from refined bleached deodorised palm/ palm kernel oils, **Renewable Energy**, Elsevier, v.147, p.464-472, 2020.

DUJJANUTAT, P.; NERAMITTAGAPONG, A.; KAEWKANNETRA, P. Optimization of Bio-Hydrogenated Kerosene from Refined Palm Oil by Catalytic Hydrocracking. **Energies**, v.12, p.3196, 2019. <https://doi.org/10.3390/en12163196>.

Empresa de Pesquisa Energética – (EPE). Balanço Energético Nacional (BEN) 2016: Ano base 2015, 2016. Disponível em:

<https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/analise-de-conjuntura-dos-biocombustiveis-2020> Acesso em: 09 de agosto de 2024.

FARIAS, A. F. F. **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.

FATIMAH, I.; WIJAYANTI, H. K.; SAGADEVAN, S.; OH, W.-C. Ultrasound-assisted self-assembly synthesis of WO₃ nanoparticles and its photocatalytic study for tetracycline photooxidation. **Chemical Data Collections**. v. 49, p. 1-5, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2023.101107>.

FERREIRA, L. E. M.; RIBEIRO, R. S. A.; MADRIAGA, V. G. C.; VASCONCELOS, S. C.; Shimabukuroa, E. T. T.; ROSSA, V.; VIEIRA, S. S.; PASSOS, F.B.; LIMA, T. M. Uma breve revisão sobre a catálise por átomos isolados: conceitos e aplicações. **Química Nova**, v. 45, p. 194–206, 2022.

FLORES-MENA, J.E.; DÍAZ-REYES, J.; BALDERAS-LOPEZ, J. A. Structural properties of WO₃ dependent of the annealing temperature deposited by hot-filament metal oxide deposition, **Rev. Mexic. Física**, v.58, p.504–509, 2012.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. FAOSTAT: Food and agricultural data. 2019. Disponível em: <http://faostat.fao.org/>. Acesso em: 11 ago. 2024.

GARCIA, C.M. **Transesterificação de óleos vegetais**. 136 f. Dissertação (Mestrado em química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

GARCILASSO, V. P. Análise entre processos e matérias-primas para a produção de biodiesel. 373f. Tese (Doutorado em ciências dos materiais) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

GHASEMI, L.; JAFARI, H. Morphological Characterization of Tungsten Trioxide Nanopowders Synthesized by Sol-Gel Modified Pechini's Method. **Materials Research**.; v. 20, n.6, 2017.

GOMES, R.; PINHEIRO, G. S.; SERRA, E. C.; MOREIRA, E.; BRAGA, S. D.; AZEVEDO, D. L.; LIMA, C. L. Theoretical and experimental study of the optoelectronic, thermodynamic and vibrational properties of the nanostructure of m-WO₃. **Ceramics International**, v. 20, p. 1-9, 2024.

GOMES, S.; GAUER, M. A.; SCHIRMER, W. N.; SOUZA, S. N. M. 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.

GREENWOOD, N. N.; EARNshaw, A. Chemistry of the Elements. 2^a Ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997. p.1341.

GUERRA, A. L. S. C.; SÁGIO, S. M.; SANTOS, E. P.; FILHO, I. S. P.; SILVA, L. G. S.; TAVARES, K. M. Criatividade e Inovação na Indústria: Uso da Macaúba na Produção do Biodiesel. **Rev. Psic.** v.17, n. 66, p. 413-422, 2023.

HOUWELING, Z.S.; GEUS, J.W.; DE JONG, M.; HARKS, P.R.M.L.; VAN DER WERF, K.H.M.; SCHROPP, R.E.I. Growth process conditions of tungsten oxide thin films using hot-wire chemical vapor deposition, **Mater. Chem. Phys.** v.131, p.375–386, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.09.059>.

IEA. International energy agency. **Emerging economies lead accelerating growth in biofuel use, 2023**. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/renewables-2023/transport-biofuels> Acesso em: ago. 2024.

INSTITUTO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS HÍDRICOS (IBRAM). **Scheelita: A mina possui um bom potencial?**, 2010. Disponível em: <https://ibram.org.br/noticia/scheelita-a-mina-possui-um-bom-potencial>. Acesso em: 28 de ago.

INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY (IRENA). **Bioenergy and biofuels**. Abu Dhabi: IRENA, 2023. Disponível em: <https://www.irena.org/Energy-Transition/Technology/Bioenergy-and-biofuels>. Acesso em: 8 ago. 2024.

ISLAM, A.; TAUFUQ-YAP, Y. H.; CHAN, E.-S.; MONIRUZZAMAN, M.; ISLAM, S.; NABI, N. Advances in solid-catalytic and non-catalytic technologies for biodiesel production. **Energy Convers Manage**; v.88 1200 - 1218, 2014.

ISLAM, A.; TAUFUQ-YAP, Y. H.; CHU, C. -M.; CHAN, E.-S.; RAVINDRA, P. Studies on design of heterogeneous catalysts for biodiesel production. **Process Saf. Environ. Prot.**, v. 91, p. 131 - 144, 2013.

ITHNIN, M., OTHMAN, A., TAHIR, N.I.M., BANISETTI, K.B., ABD HALIM, M.A., RAJESH, M.K. Oil palm: genome designing for improved nutritional quality. In: Kole, C. (Ed.), *Compendium of Crop Genome Designing for Nutraceuticals*. **Springer Nature Singapore**, Singapore, pp. 1–41, 2023.

JANA, P.; O'SHEA, V. A. P.; CORONADO, J. M.; SERRANO, D. 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.

JIMÉNEZ-MORALES, I.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; MAIRELES-TORRES, P.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A. Zirconium doped MCM-41 supported WO₃ solid acid

catalysts for the esterification of oleic acid with methanol, **Applied Catalysis A: General**, v.379, p.61-68, 2010.

KAMALAM, M. B.; INBANATHAN, S. S. R.; SETHURAMAN, K. Enhanced photo catalytic activity of graphene oxide /MoO₃ nanocomposites in the degradation of Victoria Blue Dye under visible light irradiation. **Applied Surface Science**; v. 449, p. 685 - 696, 2018.

KANAN, S.M; TRIPP, C.P. Synthesis, FTIR studies and sensor properties of WO₃ powders, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* v.11, p.19–27, 2007.

<https://doi.org/10.1016/j.cossms.2007.11.001>.

KETZER, F.; CELANTE, D.; CASTILHOS, F. Catalytic performance and ultrasonic-assisted impregnation effects on WO₃/USY zeolites in esterification of oleic acid with methyl acetate. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 291, 109704, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109704>.

KHAN A.; BHOSALE N.Y.; MALI, S.S.; HONG C.K.; KADAM A.V. Reduced graphene oxide layered WO₃ thin film with enhanced electrochromic properties, **J. Colloid Interface Sci.** v.571, p.185–193, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.03.029>.

KHAN, Z.; JAVED, F.; SHAMAIR, Z.; HAFEEZ, A.; FAZAL, T.; ASLAM, A.; ZIMMERMAN W. B.; REHMAN, F. Current developments in esterification reaction: A review on process and parameters. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 103, p. 80–101, 2021.

KIM, J., LEE, C.W., CHOI, W. WO₃ as an environmental photo-catalyst that generates OH radicals under visible light. *Environmental. Science and Technologies*. v.44, pp.6849–6854 2015.

KIM, J., LEE, C.W., CHOI, W. WO₃ as an environmental photo-catalyst that generates OH radicals under visible light. *Environmental. Science and Technologies*. v.44, pp.6849–6854 2015.

KLEINBERG, M. N.; RIOS, M.; BUARQUE, H.; PARENTE, M.; CAVALCANTE, C.; LUNA, M. T. Influence of Synthetic and Natural Antioxidants on the Oxidation Stability of Beef Tallow Before Biodiesel Production. **Waste Biomass Valor**, v. 10, p. 797–803, 2019.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. Manual de Biodiesel. **Revista Virtual Química**. v.3, n.5, 385-405, 1a. ed., Edgard Blücher: São Paulo, 2006.

KOK, S.-Y., NAMASIVAYAM, P., EE, G.C.-L., Ong-Abdullah, M. Comparative proteomic analysis of oil palm (*Elaeis guineensis* Jacq.) during early fruit development. **J. Proteomics**, v.232, 104052, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.jprot.2020.104052>.

KRÜGER, P.; KOUTIRI, I.; BOURGEOIS, S. First-principles study of hexagonal tungsten trioxide: Nature of lattice distortions and effect of potassium doping. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 86, p. 1–6, 2012.

KUSDIANA, D.; SAKA, S. Effects of Water on Biodiesel Fuel Production by Supercritical Methanol Treatment. **Bioresource Technology**, v.91, p.289-295, 2004. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00201-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00201-3).

KUSHAIRI A.; RAJANAIDU, N. Current status of oil palm. Planting materials in the world and future challenges, 2009.

LEE, E. W., RAINFORTH, M. W. Ceramic Microstructures: Property control by Processing. **Springer Dordrecht**, Ed. 1, p. 590, 1994.

LEE, J. D. Química inorgânica não tão concisa. 5ª. Ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2003.

LI, M.; WERNER, E.; YOU, JH. Cracking behavior of tungsten armor under ELM-like thermal shock loads: A computational study. **Nuclear Materials and Energy**, v.2, p.1–11, 2015.

LI, S.; LIU, J.; LI, Y.; WEI, M.; XIAO, H.; YANG, S.; Effects of fuel properties on combustion and pollutant emissions of a low temperature combustion mode diesel engine. **Fuel**, v. 267, p.1-10, 2020.

LIU, F.; MA, X.; LI, H.; WANG, Y.; CUI, P.; GUO, M.; YAXIN, H.; LU, W.; ZHOU, S.; YU, M. Dilute sulfonic acid post functionalized metal organic framework as a heterogeneous acid catalyst for esterification to produce biodiesel. **Fuel**, 266: 117149, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117149>.

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

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN, J. G. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 5353–5363, 2005.

LUCENA, G. L.; SOUZA, J. N.; MAIA, A. S.; SOLEDADE, L. E.B.; LONGO, E.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. New methodology for a faster synthesis of SrSnO₃ by the modified Pechini method. **Cerâmica**, v. 59, p. 249–253, 2013.

MAÇAIRA, J.; SANTANA, A.; RECASENS, F.; LARRAYOZ, M. A. Biodiesel production using supercritical methanol/carbon dioxide mixtures in a continuous reactor. **Fuel**; v.90, p..2280 - 2288, 2011.

MACHT, J., BAERTSCH, C. D.; MAY-LOZANO, M.; SOLED, S. L.; WANG, Y.; IGLESIA, E. Support effects on Brønsted acid site densities and alcohol dehydration turnover rates on tungsten oxide domains. **Journal of Catalysis**, New York, v.227, n.2, p.479-491, 2004.

MAI, F. Highly selective conversion of guaiacol to: Tert -butylphenols in supercritical ethanol over a H₂WO₄ catalyst. **RSC Advances**, v. 9, n. 5, p. 2764–2771, 2019.

MANCERIU, L., CARCEL, R.A. Prediction of TiO₂ and WO₃ nanopowders surface charge by the evaluation of point of zero charge (PZC). **Environ. Eng. Manag.** v.10, p.1021 -1026, 2011. <https://10.30638/eemj.2011.148>.

MANDLEKAR, B.K.; JADHAV, A.L.; JADHAV, S.L.; KHAN, A.; KADAM, A.V. Binder-free room temperature synthesis of amorphous-WO₃ thin film on FTO, ITO, and stainless steel by electrodeposition for electrochromic application, **Opt. Mater.** v.136,113460, 2023.
<https://doi.org/10.1016/J.OPTMAT.2023.113460>.

MANIMARAN, S., TSCHENTSCHER, R., PANDURANGAN, A. AND GOVINDASAMY, G. Green and recyclable mesoporous silica supported WO₃–ZrO₂ solid acid catalyst for biodiesel production by transesterification of Ankol seed oil with methanol. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 21 (Issue 12), p. 1543-1554, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1515/ijcre-2023-0069>.

MARDEGAN, G. L. **Alternativas energéticas na américa do sul: a produção de biocombustíveis no brasil e na argentina**. 135f. Dissertação (Mestrado em geografia na área de análise ambiental e dinâmica territorial). Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências. Campinas 2016.

MARQUES, M. V.; SILVA, C. F. G.; NACIUK, F. F.; FONTOURA, L. A. M. A química, os processos de obtenção e as especificações do biodiesel. **Revista Analytica**, n.33, p.72-87, 2008.

MARTIN, J.J.J.; WU, Q.; FENG, M.; LI, R.; ZHOU, L.; ZHANG, S.; YANG, C.; CAO, H. Lipidomic profiles of lipid biosynthesis in oil palm during fruit development. **Metabolites**, v.13, p.727, 2023.
<https://doi.org/10.3390/metabo13060727>.

MEDEIROS, S. A. S. L. **Catalisadores heterogêneos à base de MoO₃: Influência da anisotropia e defeitos eletrônicos em reações de transesterificação para produção de biodiesel**. 180f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2021.

MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R.; WOLF, C.R., SILVA, E.C., LIMA G.E.S., COIMBRA M., SOLETTI J.I., CARVALHO S.H.V., J. AM. **Oil Chem. Soc.**, 83, 819-822, 2006.

- MIGAS, D. B.; SHAPOSHNIKOV, V. L.; ROSIN, V. N.; BORISENKO, V. E. Tungsten oxides. I. Effects of oxygen vacancies and doping on electronic and optical properties of different phases of WO₃. **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 9, p. 93713, 2010.
- MINGJUN, C.; XIANG, Z.; DUKANG, Y.; JIANBO, D.; WENHAI, S.; ZITONG, L.; YINGJUN, X.; ZHENMIN, D.; JIUPENG, Z.; YAO, L. Oxygen vacancy modulated
- MOHAMAD I.; ALI O. Evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel. **Bioresour Technol**, v.85, p.25–256, 2002.
- MOHANRAJ, V.; JAYAPRAKASH, R.; CHANDRASEKARAN, J.; ROBERT, R.; SANGAIYA, P.; Influence of pH on particle size, band-gap and activation energy of CdS nanoparticles synthesized at constant frequency ultrasonic wave irradiation. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 66, p. 131-139, 2017.
- MOLLAHOSSEINIA A.; KHADIRB, A.; SAEIDIANC, J. Core–shell polypyrrole/Fe₃O₄ nanocomposite as sorbent for magnetic dispersive solid-phase extraction of Al³⁺ ions from solutions: investigation of the operational parameters. **Journal of Water Process Engineering**. Vol. 29, p. 1-13, 2019.
- MONGKOLBOVORNKIJ, P.; CHAMPREDA, V.; SUTTHISRIPOK, W.; LAOSIROPOJANA, N. Esterification of industrial-grade palm fatty acid distillate over modified ZrO₂ (with WO₃⁻, SO₄⁻ and TiO₂⁻): effects of cosolvent adding and water removal. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 91, n. 11, p. 1510-1516, 2010.
- MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios Da acidez na catálise em estado sólido Quim. **Quimica Nova**, [s. l.], v. 32, n. 2, p. 538–542, 2009.
- MOZHARASI, V.; NATARAJAN, T. S. 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.
- MUÑOZ-BOLAÑOS, J. D.; RODRÍGUEZ-PÁEZ, J. E. WO₃ mono-nanocrystals: Synthesis, characterization and evaluation of their electrical behavior in oxygen and acetone atmospheres. **Materials Science and Engineering: B**, v. 274, p. 1-11, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115472>.
- NAGENDRAN, B.; UNNITHAN, U. R.; CHOO, Y. M.; & SUNDRAM, K. Characteristics of red palm oil, a carotene- and vitamin E–rich refined oil for food uses. **Food and Nutrition Bulletin**, v.21 n.2, p.189-194, 2000.
- NAKAGAKI, S.; BAIL, A.; SANTOS, V. C.; SOUZA, V. H. R.; VRUBEL, H.; NUNES, F. S.; RAMOS, L. P. Use of anhydrous sodium molybdate as an

efficient heterogeneous catalyst for soybean oil methanolysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 351, p. 267-274, 2008.

NARWAL, S. K; GUPTA, R. Biodiesel production by transesterification using immobilized lipase. **Biotechnology Letters**, 35, 479-490, 2013. DOI: 10.1007/s10529-012-1116-z.

NAVAJAS, A.; REYERO, I.; JIMENEZ-BARRERA, E.; SARRIA-ROMERO, F.; LLORCA, J.; GANDIA, L. M. Catalytic Performance of Bulk and Al₂O₃-Supported Molybdenum Oxide for the Production of Biodiesel from Oil with High Free Fatty Acids Content. **Catalysts**, [s. l.], v. 10, p. 1–14, 2020.

NERIS, A. M. **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.

NETO, A. G. V. C.; RISSATO, S. R.; CARVALHO, H. A. V.; FAVARO, S. L.; RADOVANOVIC, E.; PELLOSI, D. S.; FORTES, J. P.; SANTOS, D. I.; SAEKI, M. J. Síntese, caracterização e avaliação das propriedades fotocatalíticas do wo₃ obtido pelo método poliol. **Revista matéria**. v.26, n.4, p. 1-12, 2021.

NIU, S.; NING, Y.; LU, C.; HAN, K.; YU, H.; ZHOU, Y. Esterification of oleic acid to produce biodiesel catalyzed by sulfonated activated carbon from bamboo. **Energy Conversion and Management**, v. 163, p. 59-65, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.02.055>.

PANDIAN, S; ARUMUGAMURTHI, S. S.; SIVANANDI, P.; SANTRA, M.; BOORAMURTHY, V. K. Application of heterogeneous acid catalyst derived from biomass for biodiesel process intensification: a comprehensive review. Refining Biomass Residues for Sustainable **Energy and Bioproducts**, p. 87-109, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818996-2.00004-1>.

PARK, J.; LEE, S.; KIM, H.E.; CHO, A.; KIM, S.; YE Y.; HAN, J.W.; LEE, H.; JANG, J.H. LEE, J. Investigation of the support effect in atomically dispersed Pt on WO₃-x for utilization of Pt in the hydrogen evolution reaction, **Angew Chem. Int. Ed.** 58, v.45, p.16038–16042, 2019 <https://doi.org/10.1002/anie.201908122>.

PARK, Y.-M; LEE, J. Y.; CHUNG, S.-H; PARK, I. S.; LEE; S.-Y; KIM, D.-K.; LEE, J.-S.; LEE, K.-Y. Esterification of used vegetable oils using the heterogeneous WO₃/ZrO₂ catalyst for production of biodiesel. **Bioresource technology**, v.101, p. 59-61, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.04.025>

PAULINO, J. F.; AFONSO, J. C. TUNGSTÊNIO: Elemento Químico. **Química nova**, v. 35, n. 2, p. 141-142, 8 maio 2013. Disponível em: http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc35_2/11-EQ-15-11.pdf. Acesso em: 7 ago. 2024.

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°. 3.330.697, 1967.

PEREIRA, K. C. **Produção de biodiesel a partir de óleo de palma**. 117f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto Superior Técnico - Universidade de Lisboa, 2015.

PEREIRA, M. F.; Silva-Neta, A. R.; FARIAS, A. F. F.; SOUZA, A. G.; FONSECA, M. G.; PONTES, L. F. B. L.; SANTOS, I. M. G. Pure and Al-doped ZnO obtained by the modified Pechini method applied in ethanolic transesterification of cottonseed oil. **Cerâmica** v.63; p.82 – 89, 2017. <https://doi.org/10.1590/0366-69132017633652066>.

PIMENTA, J. O. **Influência do tratamento térmico assistido por pressão nas propriedades óptica e elétrica do trióxido de tungstênio**. 82 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2015.

PIMENTEL, L. E. **Avaliação Tecnológica da Viabilidade da Catálise Heterogênea na Produção Industrial do Biodiesel no Brasil**. Trabalho de conclusão de curso. Universidade de Brasília, 2015.

PINTO, B. F.; GARCIA, M. A. S.; COSTA, J. C. S.; MOURA, C. V. R.; ABREU, W. C.; MOURA, E. M. 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.

PRAUCHNER, M. J.; BRANDÃO, R. D.; JÚNIOR, A. M. F.; OLIVEIRA, S. C. Alternative hydrocarbon fuels, with emphasis on sustainable jet fuels. **Revista Virtual Química**, v. 15, n. 3, p. 1-21, 2022. DOI <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20220109>. Disponível em: <https://rvq.sbq.org.br/pdf/v15n3a11>. Acesso em: 2 ago. 2024.

RAJAGOPAL S, NATARAJ D, MANGALARAJ D, DJAOUED Y, ROBICHAUD J, KHYZHUN OY. Controlled growth of WO₃ nanostructures with three different morphologies and their structural, optical, and photodecomposition studies. **Nanoscale Res. Lett.** v.4, p.1335–1342, 2009. (doi:10.1007/s11671-009-9402-y).

RAJARAJAN, M.; PACHAMUTHU, D.; THIRUNARAYANAN, G.; VANANGAMUDI, G.; HAMDY, M. Tungsten oxide modified AITUD-1 mesoporous acid catalyst for synthesis of thiazole aryl imines and phenylhydrazones. **SN Applied Sciences**, [s. l.], v. 1, n. 8, p. 1–10, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0928-z>.

RAJU, G.S.R., PAVITRA, E., NAGARAJU, YU, J.S. Pechini synthesis of lanthanide ($\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ or Dy^{3+}) ions activated BaGd_2O_4 nanostructured phosphors: an approach for tunable emissions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.34, p. 1-3, 20143330-3338.

RAMOS, L. P.; KOTHE, V.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; MUNIZ-WYPYCH, A. S.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. S. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. **Revista virtual de química**, v. 9, p. 317-369, 2017.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de produção de biodiesel. **Revista virtual de química**, v. 3, p. 385-405, 2011.

RAMU, S.; LINGAIAH, N.; DEVI, P.; PRASAD, R. B. N.; SURYANARAYANA, I.; PRASAD S. Esterification of palmitic acid with methanol over tungsten oxide supported on zirconia solid acid catalysts: Effect of method of preparation of the catalyst on its structural stability and reactivity. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 276, n. 1–2, p. 163–168, 2004.

RAMZAN, M.; BRYDSON, R. Characterization of sub-stoichiometric tungsten trioxide (WO_{3-x}) using impedance spectroscopy. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 118, p. 322-331, 2005.

RAVI, A.; GURUNATHAN, B.; RAJENDIRAN, N. Contemporary approaches towards augmentation of distinctive heterogeneous catalyst for sustainable biodiesel production. **Environmental Technology & Innovation**, v. 19, p. 100-906, 2020.

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

REED, J.S. **Principles of ceramics processing**, John Wiley Sons, New York (1996)

REHMAN, S.; MUMTAZ, A.; HASANAIN, S. Size effects on the magnetic and optical properties of CuO nanoparticles. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, n. 6, p. 2497-2507, 2011.

REIS, M. C.; FREITAS, F. A.; LACHTER, E. R.; GIL, R. A. S. S.; NASCIMENTO, R. S. V.; POUBEL, R. L.; BORRÉ, L. B. Produção de biodiesel a partir de ácidos graxos provenientes do refino de óleos vegetais via catálise ácida heterogênea e micro-ondas. **Química Nova**, v. 38, n. 10, p. 1307–1312, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20150163>.

REN21. (2021). Renewables 2021 - Global Status Report. Renewable Energy Policy Network for the 21st Century, Paris. Acesso: 08 de junho de 2024, disponível em <https://www.ren21.net/reports/global-status-report/>.

RIBEIRO, M. D.; CARELA, G. C.; FLUMIGNAN, D. L. Determinação e quantificação do teor de ésteres em biodiesel provenientes de matérias-primas de baixa qualidade por cromatografia gasosa. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 6, n. 1, 2017.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT U. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. **Química Nova**, v. 30, n. 5, 1374-1380, 2007.

RODRIGUES, A. C. C. Policy, regulation, development and future of biodiesel industry in Brazil. *Cleaner Engineering and Technology*. **Cleaner Engineering and Technology**, v.4, p.1-12, 2021.

RODRIGUES, J. et. al. Variability in oil content and composition and storage stability of seeds from *Jatropha curcas* L. grown in Mozambique. *Industrial Crops and Products*, v. 50, p. 828- 837, 2013.

RODRIGUES, L. G. S. M; Rodrigues, F. M., Oliveira, E. M., Viera, V. B., Arévalo, A. M., Virolí, S. L. M. Amendoim (*Arachis sp.*) como fonte na matriz energética brasileira. **Journal of bioenergy and food science**, v.3, n.3, 178-190, 2016. DOI:10.18067/jbfs.v3i3.080.

RUSCHEL, C. F. C.; FERRÃO, M. F.; SANTOS, F. P.; SAMIOS, D. 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.

SAJJAD, H. MAROOF, H.; SHAH, S. N.; NASREEN, S.; MAROOF, A. Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using LiO/WO₃ catalys. **International Conference on Advances in Civil & Environmental Engineering, University of Engineering & Technology Taxila**, p. 1-7, 2022.

SANGAR, S. K.; LAN, C. S.; RAZALI, S. M.; FARABI, M. S. A.; TAUFIQ-YAP, Y. H. Methyl ester production from palm fatty acid distillate (PFAD) using sulfonated cow dung-derived carbon-based solid acid catalyst. **Energy Conversion and Management**, 196, 1306-1315, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.06.073>.

SANTHOSH, M. V.; DEVAKY, K. S.; JAYARAJ, M. K. Hydrothermal synthesis of WO₃ nanoparticles: Characterization and sonocatalytic study. **Materials Today: Proceedings**. v. 25, p. 183-185, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.418>.

SANTOS, G. D. **Biodiesel: estudo de um catalisador sólido ácido baseado na zeólita HZSM-5 para sua produção**. Trabalho de conclusão de curso (Curso de Engenharia de Energia) - Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

SANTOS, H. C. L.; GONÇALVES, M. A.; VIEGAS, A.; FIGUEIRA, B. A. M.; DA LUZ, P. T. S.; FILHO, G. N. R.; CONCEIÇÃO, L. R. V. Tungsten oxide supported on copper ferrite: a novel magnetic acid heterogeneous catalyst for biodiesel production from low quality feedstock. **Jornal rsc advances**, v.12, p.1-13, 2022. DOI: 10.1039/d2ra06923g.

SANTOS, V. C; BAIL, A.; OKADA, H. O.; RAMOS, L. P.; CIUFFI, K. J.; LIMA, O. J.; NAKAGAKI, S. Methanolysis of Soybean Oil Using Tungsten Containing Heterogeneous Catalysts. **Energy and Fuels**, Washington, v.25, p.2794-2802, 2011.

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.

SHAGUFTA; AHMAD, I.; DHAR, R. Sulfonic acid-functionalized solid acid catalyst in esterification and transesterification reactions. **Catalysis Surveys from Asia**, v.21.2, p.53-69, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10563-017-9226-1>.

SHAY, E.G. Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities. **Biomass and Bioenergy**, v.4, p.227 -242, 1993.

SHENGLIANG, Z.; SHENG C.; TIANRAN Z.; ADRIAN F.; JIM, Y. L. Al^{3+} intercalation/de-intercalation-enabled dual-band electrochromic smart windows with a high optical modulation, quick response and long cycle life, **Energy Environ. Sci.** v.11, p.2884–2892, 2018. <https://doi.org/10.1039/C8EE01718B>.

SIERRA-CANTOR, J. F.; GUERRERO-FAJARDO, C. A. Methods for improving the cold flow properties of biodiesel with high saturated fatty acids content: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 72, n. April 2016, p. 774–790, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.077>.

SILVA, E. P. **Seleção de catalisadores a base de estanho (IV) para a produção de ésteres etílicos via transesterificação**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Alagoas, Alagoas, 2012.

SOULTANIDIS, N.; ZHOU, W.; PSARRAS, A. C.; GONZALEZ, A. J.; ILIOPOULOU, E. F.; KIELY, C. J.; WACHS, I. E.; WONG, M. S. Relating n-Pentane Isomerization Activity to the Tungsten Surface Density of WO_x/ZrO_2 . **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n.38, p.13462–13471, 2010.

SOUSA, A. S. **α -MoO₃ obtido pelo método Pechini modificado para aplicação como catalisador nas reações de transesterificação e esterificação**. 95f. Dissertação (Mestrado em química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2020.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. **Química Nova**, v. 30, n. 8, 2068-2071, 2007.

SUBRAMANI, T.; THIMMARAYAN, G.; BALRAJ, B.; CHANDRASEKAR, N.; PALANISAMY, M.; NAGARAJAN, S. K.; AMIRTHARAJAN, S.; KUMAR, M.; SIVAKUMAR, C. Surfactants assisted synthesis of WO₃ nanoparticles with improved photocatalytic and antibacterial activity: A strong impact of morphology. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 142, p. 1-13, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109709>.

SUNITA, G.; DEVASSY, M.; VINU, A. Synthesis of biodiesel over zirconia-supported isopoly and heteropoly tungstate catalysts. **Catalysis Communications**, v. 9, p.696-702, 2008. DOI: [10.1016/j.catcom.2007.08.007](https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.08.007).

SURESH, K.; BEHERA, S.K. Variations in fatty acid profiles, oil and moisture content during fruit ripening in oil palm crosses grown in India under sub-tropical environment. **J. Oil Palm Res.** V.32, p.50–56, 2020. <https://doi.org/10.21894/jopr.2020.0017>.

TABATABAEI, M.; AGHBASHLO, M.; DEHHAGHI, M.; PANAHI, H. K. S.; MOLLAHOSSEINI, A.; HOSSEINI, M.; SOUFIYAN, M. M. Reactor technologies for biodiesel production and processing: a review. **Progress in Energy and Combustion Science**, 74: 239-303, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2019.06.001>.

TABATABAEI, M.; AGHBASHLO, M.; DEHHAGLI, M.; PANAHI, H. K. S.; MOLLAHOSSEINI, A.; HOSSEINI, M.; SOUFIYAN, M. M. Reactor technologies for biodiesel production and processing: a review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.74, p.239-303, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2019.06.001>.

TAI, L. W.; LESSING, P. A. Modified resin-intermediate processing of perovskite powders: part I. Optimization of polymeric precursors. **Materials Research Society**, v.7, n. 2, p. 502-510, 1992.

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

THANGARAJU, D.; BABU S. M.; SAMUEL, P.; DURAIRAJAN, A. Influence of pH and microwave calcination on the morphology of KGd(WO₄)₂ particles

derived by Pechini sol-gel method, **J. Sol-Gel Sci. Technol.** v.58, n.2, p.419–426, 2011. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2408-9>.

THUMMAVICHAI K.; WANG N.; XU F.; RANCE G.; XIA Y.; ZHU Y. In situ investigations of the phase change behaviour of tungsten oxide nanostructures. **Royal Society open science**, v.5, p.1-10, 2018. <http://dx.doi.org/10.1098/rsos.171932>.

THWALA, M. M.; DLAMINI, L.N. Improved photocatalytic activity of Y-doped WO₃ in reduction of Cu (II) in industrial effluent. **International Journal of Environmental Science and Technology**. Vol 16, p.1-12, 2019.

VALENTIN, C.D.; WANG F.; PACCHIONI G. Tungsten oxide in cat 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.

VARTULI, J.C.; SANTIESTEBAN, J.G.; TRAVERSO, P.; CARDONA-MARTÍNEZ, N.; CHANG, C.D.; STEVENSON, S.A. Characterization of the Acid Properties of Tungsten/Zirconia Catalysts Using Adsorption Microcalorimetry and *n*-Pentane Isomerization Activity, v. 187, p. 131-138. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2595>

VÉDRINE, J. C. Acid–base characterization of heterogeneous catalysts: an up-to-date overview. **Research on Chemical Intermediates**, [s. l.], v. 41, p. 9387–9423, 2015.

VÉDRINE, J.C. Importance, features and uses of metal oxide catalysts in heterogeneous catalysis, Chinese J. **Catal.** v.40, p.1627–1636, 2019.

VIEIRA, F. T. G. **Influência dos contra-íons (antimônio ou molibdênio) em pigmentos a base de TiO₂:Cr**. 99f. Dissertação de mestrado (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João pessoa, 2007.

VIEIRA, S. S. **Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos**. Dissertação (Mestrado em agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

VITORETI, A. B. F.; CORRÊA, L. B.; RAPHAEL, E.; PATROCÍNIO, A. O. T.; NOGUEIRA, A. F.; SCHIAVON, M. A. Células solares sensibilizadas por pontos quânticos. **Química Nova**, v. 40, n. 4, p. 436-446, 2017.

VOGT, C.; WECKHUYSEN, B. M. The concept of active site in heterogeneous catalysis. **Nature Reviews Chemistry**, [s. l.], v. 6, n. 2, p. 89–111, 2022.

WANG, C.; YANG, S.; CHANG, H.; PENG, Y.; LI, J. Dispersion of tungsten oxide on SCR performance of V₂O₅WO₃/TiO₂: Acidity, surface species and catalytic activity. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 225, p. 520–527, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.005>.

- WANG, S.; FAN, W.; LIU, Z.; YU, A.; JIANG, X. Advances on tungsten oxide based photochromic materials: strategies to improve photochromic properties, **J. Mater. Chem. C** v.6, p.191–212, 2017.
- WANG, W.; JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. Role of oxygen vacancies in crystalline WO₃. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, n.27, p. 6641–6648, 2016.
- XIE, W.; WANG, T. Biodiesel production from soybean oil transesterification using tin oxide-supported WO₃ catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 109, p.150-155, 2013. DOI //doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.053.
- XIE, W.; WANG, T. Transesterification of soybean oil over WO₃ supported on AlPO₄ as a solid acid catalyst. **Bioresource Technology**, v.119, p.60-65, 2012.
- XU, F.; GUO, D.; HAN, H.; WANG, H.; GAO, Z.; WU, D.; JIANG, K. Room-temperature synthesis of pompon-like ZnO hierarchical structures and their enhanced photocatalytic properties. **Research on Chemical Inter- mediates**, v.38 pp.1579–1589 2012.
- XUE, B.; LUO, J.; ZHANG; F.; FANG, Z. Biodiesel production from Soybean and Jatropha oils by magnetic CaFe₂O₄- Ca₂Fe₂O₅ based catalyst. **Energy**; v. 68, p. 584 - 591, 2014.
- YAN, S.; SALLEY, S. I.; SIMON, K. Y. NG. Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum. **Applied Catalysis**, v.353, p.163 - 170, 2009.
- YÜCEL, E.; ŞAHİN, O. Effect of pH on the structural, optical and nanomechanical properties of CdS thin films grown by chemical bath deposition. **Ceramics International**, v. 42, n. 5, p. 6399-6407, 2016. ISSN 0272-8842.
- ZAKI, M. I.; MEKHEMER, G.; FOUAD, N. E.; RABEE, A. I. M. Structure-acidity correlation of supported tungsten(VI)-oxo-species: FT-IR and TPD studies of adsorbed pyridine and catalytic decomposition of 2-propanol. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 308, p. 380–387, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.180>.
- ZAKI, M. I.; MUHAMMAD A. H.; FAKHRYIA A.; LATA P. Espectros de FTIR in situ de piridina adsorvida em SiO₂–Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ e CeO₂: considerações gerais para a identificação de sítios ácidos em superfícies de óxidos metálicos finamente divididos. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** 2001 , v.190, n.3, p.261-274, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00690-2](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00690-2)
- ZHANG, H.; LIU, T.; HUANG, L.; HUANG, L.; GUO, W.; LIU, D.; ZENG, W. Hydrothermal synthesis of assembled sphere-like WO₃ architectures and their gas-sensing properties. Phys. E Low-dimensional Syst. **Nanostructures**, v.44 pp.1467- 1472, 2012.

ZHANG, S.; ZU, Y.-G; FU, Y.-J.; LUO, M.; ZHANG, D.-Y.; EFFERTH, T. Rapid microwave-assisted transesterification of yellow horn oil to biodiesel using a heteropolyacid solid catalyst. **Bioresour Technol**, v.101, p.931 - 936, 2010

ZHENG, H.; STRANO M.S.; KANER, R. B.; MITCHELL, A.; KALANTAR-ZADEH, K. Nanostructured tungsten oxide—properties, synthesis, and applications. **Advanced Functional Materials**, v. 21, n. 12, p. 2175–2196, 2011.

ZHONG, W.; XUAN, T.; HE, Z.; WANG, Q.; LI, D.; ZHANG, X.; YIN, H.Y. Experimental study of combustion and emission characteristics of diesel engine with diesel/second-generation biodiesel blending fuels. **Energy Conversion and Management**. v. 121, p. 241-250, 2016.

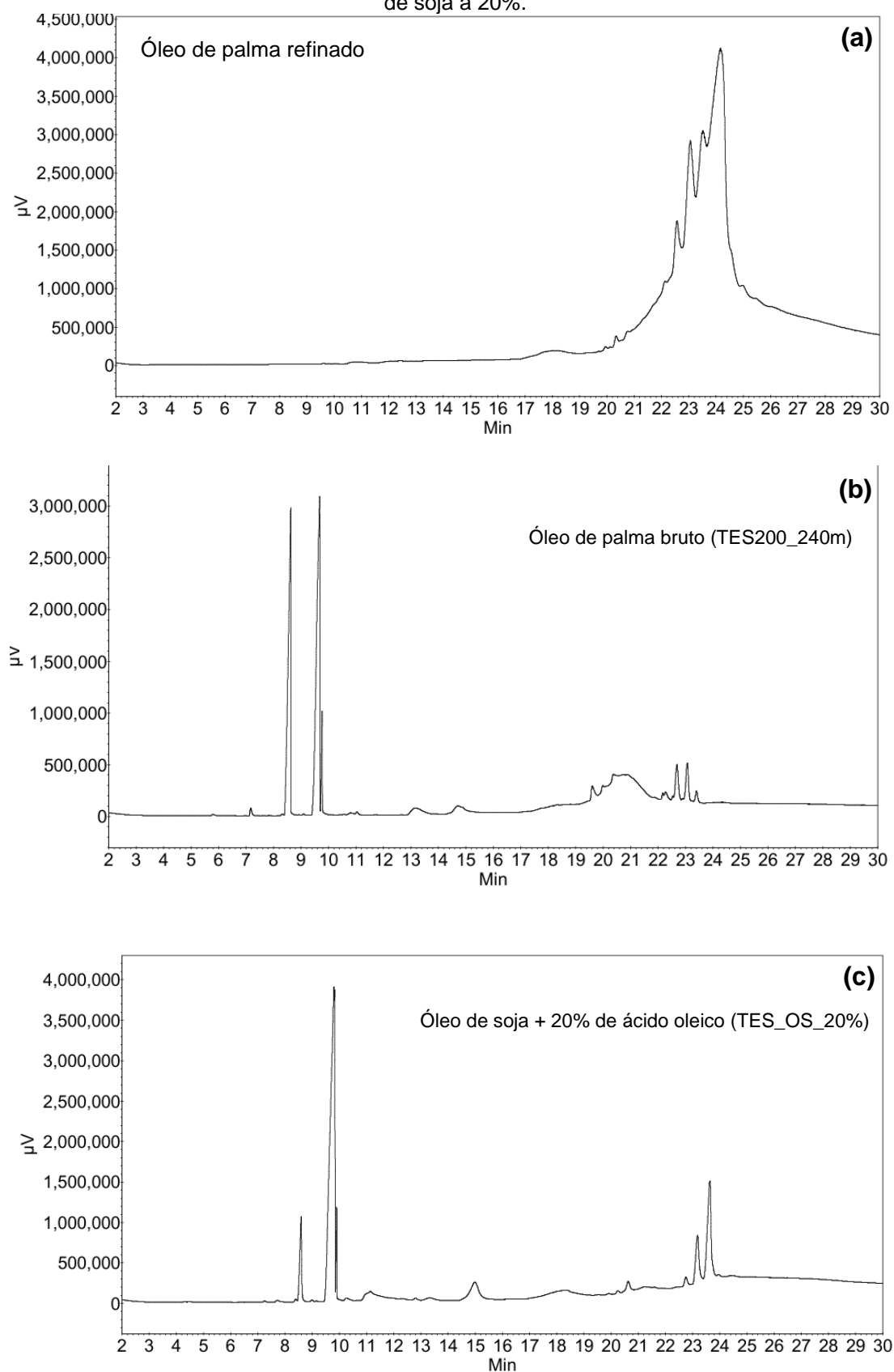
ZHOU, C.; WANG, M.; YANG, F. Gas sensing properties of WO₃ based materials with hierarchical structural features. **Ceramics International**, [s. l.], n. May, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.07.047>.

ZHU, F.; MA, C.L.; GAO B.; KUAI, J.J.; ZHANG, J.Y.; ZHANG, X.H. Strain-modulated electrical and optical bandgaps of tetragonal WO₃: an HSE06 hybrid functional calculation, **AIP Adv.** V.10, 95202, 2020.
<https://doi.org/10.1063/5.0013070>.

ZYCH, M.; SYREK, K.; ZARASKA, L.; SULKA, G.D. Improving photoelectron chemical properties of anodic WO₃ layers by optimizing electrosynthesis conditions, **Molecules**, v.25, 2916, 2020.
<https://doi.org/10.3390/molecules25122916>.

APÊNDICE A - Cromatografia gasosa

Figura 33 – Cromatogramas: (a) óleo de palma refinado, (b) óleo de palma bruto após reação simultânea a 200 °C por 240m, (c) melhor teste de reação simultânea do óleo de soja a 20%.



APÊNDICE B – Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^1H)

Figura 34 – Espectros de Ressonância Magnética Nuclear ^1H dos melhores testes de transesterificação metílica sendo, (a) OPR a 200°C em 120m, (b) óleo de soja a 200°C em 240m.

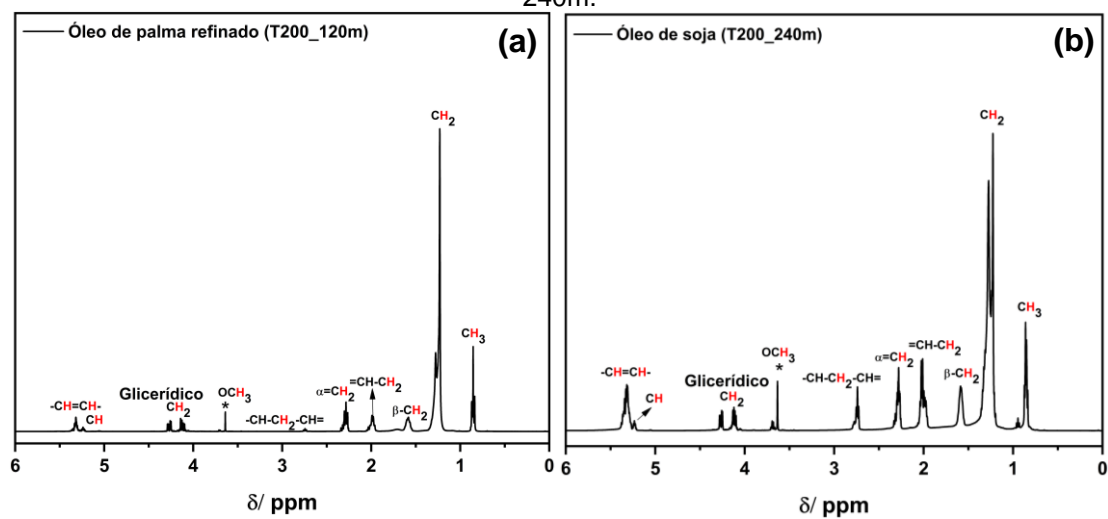


Figura 35 - Espectro de Ressonância Magnética Nuclear ^1H do melhor teste de esterificação metílica do ácido oleico a 200°C em 120m.

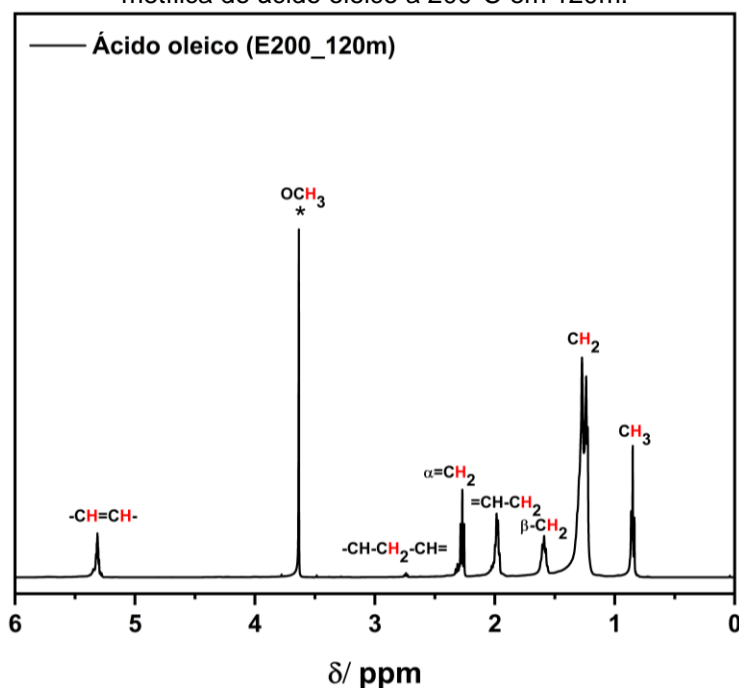


Figura 36 – Espectros de Ressonância Magnética Nuclear ^1H dos melhores testes de transesterificação e esterificação simultâneas sendo, (a) OPR com adição de 10% de ácido oleico (b) óleo de soja com adição de 20% de ácido oleico e (c) OPB a 200°C em 240m.

