

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
Centro de Ciências da Natureza
Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Química

Dissertação de Mestrado

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO DESEMPENHO CATALÍTICO DE
ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.**

Bernardo Ferreira Pinto

Prof. Dr. Edmilson Miranda de Moura
Orientador

Teresina-PI
2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
Centro de Ciências da Natureza
Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Química

Dissertação de Mestrado

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO DESEMPENHO CATALÍTICO DE
ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Piauí, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Química (área de concentração: Química Inorgânica).

Bernardo Ferreira Pinto

Prof. Dr. Edmilson Miranda de Moura
Orientador

Teresina-PI
2018

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO DESEMPENHO CATALÍTICO DE
ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO NA PRODUÇÃO DE BODIESEL.

Bernardo Ferreira Pinto

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Piauí, como parte dos requisitos necessários para obtenção
do título de Mestre em Química (área de concentração: Química Inorgânica).

Aprovada por:

Prof. Dr. Edmilson Miranda de Moura
Universidade Federal do Piauí - UFPI

Prof. Dr. Gilvan Moreira Paz
Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Piauí - IFPI

Prof. Dr. Marco Aurélio Suller Garcia
Universidade Federal do Piauí - UFPI

Prof. Dr. José Milton Elias de Matos
Universidade Federal do Piauí - UFPI

Teresina-PI, ____/____/____

*Dedico este trabalho
A Deus.
Aos meus pais.
Aos meus irmãos.
Às minhas filhas.
À minha esposa, Sandra.*

Agradecimentos

Primeiramente a Deus pelo dom da vida e por sempre me conceder forças e coragem para batalhar e conquistar meus objetivos, em especial a conclusão deste trabalho;

Aos meus pais adotivos, João da Costa e Bernarda Ferreira (in memorian); a minha mãe biológica, Francisca Viana, por todo seu amor e esforço que sempre fizeram para que eu me tornasse um cidadão de bem;

Às minhas filhas, Jéssica, Brenda e Brunielly, pela compreensão e pela força que sempre me deram, vocês são o meu maior bem, amo muito vocês;

À minha irmã Maria da Paixão por ter cuidado de mim e me ensinado a lê e escrever;

À minha esposa, Sandra, por todo amor e incentivo aos meus estudos e por ser minha grande parceira em todos os momentos;

Aos meus amigos, Gustavo Pessoa, Wiury Abreu, Marcos Jadiel, Thalles Marques, Giancarlo e Jardel pela amizade sincera e pelo apoio durante esta jornada.

Ao meu orientador, professor Dr. Edmilson Miranda de Moura, pela compreensão, paciência, apoio e ensinamentos que contribuíram muito para minha vida, tanto profissional quanto pessoal;

À professora Dra. Carla Verônica Rodarte de Moura, pela amizade, ensinamentos e contribuições durante todo o nosso trabalho;

Ao grupo de pesquisa LBM pela parceria no desenvolvimento deste trabalho e pela amizade de todos que fazem parte desse grupo;

Aos colegas de trabalho, em especial Edgar Alves pela amizade e apoio;

Aos professores do Departamento de Química da UFPI pela amizade e pela contribuição na minha formação acadêmica;

Ao coordenador do Programa de Pós-Graduação em Química, Professor Dr. José Milton Elias de Matos, pela amizade, compreensão e ensinamentos;

Aos membros da banca (qualificação e defesa) pelas contribuições e pela disponibilidade na avaliação deste trabalho.

“Comece fazendo o necessário, depois o que é possível, e de repente você estará fazendo o impossível.”

São Francisco de Assis

RESUMO

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO DESEMPENHO CATALÍTICO DE ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.

Óxidos de molibdênio (MoO_3) por possuírem propriedades catalíticas, fotocromicas e eletrocromicas vêm sendo objetos de pesquisas para serem utilizados como catalisadores, sensores, janelas inteligentes e armazenamentos eletroquímicos. Esses óxidos apresentam três fases cristalinas fundamentais, ortorrômbica ($\alpha\text{-MoO}_3$), monoclinica ($\beta\text{-MoO}_3$) e hexagonal ($h\text{-MoO}_3$), e podem ser sintetizados por reações no estado sólido, sonoquímica, deposição química de vapor e síntese hidrotermal. Pesquisas com óxidos de molibdênio como catalisadores na síntese de biodiesel relatam que estes óxidos apresentam atividade catalítica quando associados a outros óxidos ou metais. Sendo assim, o presente trabalho propôs a síntese hidrotermal de óxido de molibdênio e posterior estudo da atividade catalítica heterogênea frente a reação de transesterificação e esterificação simultâneas de ácidos graxos e/ou óleos vegetais. Uma investigação da influência da temperatura de calcinação do óxido de molibdênio foi realizada e os resultados de Difração de Raios-X (DRX) corroborados com Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) sugerem que até 200 °C não ocorre diferença significativa na composição de fases, porém a 300 °C foi observado o perfil característico da estrutura hexagonal e a temperaturas superiores a 400 °C ocorre a mudança para estrutura ortorrômbica. Análises de área superficial utilizando o método Brunauer Emmett e Teller (BET) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) sugerem que o aumento da temperatura também ocasiona a aglomeração de partículas menores em cristais maiores de baixa área superficial. Em seguida os óxidos foram utilizados como catalisadores nas reações de transesterificação e esterificação simultânea de óleos vegetais acidificados. O material calcinado a 600 °C apresentou melhor efeito catalítico produzindo 93,0% \pm 3 de ésteres metílicos e sendo capaz de ser utilizado em até oito ciclos sem perda significativa do rendimento. Aplicações posteriores foram realizadas para averiguar a eficiência do óxido em matérias-primas com diversos teores de acidez, onde rendimentos de ésteres metílicos superiores a 80% \pm 0,5 foram obtidos.

Palavras chave: catalisadores heterogêneos, transesterificação, esterificação, biodiesel.

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND STUDY OF THE CATALYTIC PERFORMANCE OF MOLYBDEN OXIDE IN BIODIESEL PRODUCTION.

Molybdenum oxides (MoO_3) have catalytic, photochromic and electrochromic properties and are being investigated to be used as catalysts, sensors, intelligent windows and electrochemical storage. These oxides present three fundamental crystalline phases, orthorhombic ($\alpha\text{-MoO}_3$), monoclinic ($\beta\text{-MoO}_3$) and hexagonal (h-MoO_3), and can be synthesized by solid state reactions, sonochemistry, chemical vapor deposition and hydrothermal synthesis. Researches with molybdenum oxides as catalysts in the biodiesel synthesis report that these oxides present catalytic activity when associated to other oxides or metals. Thus, the present work proposed the hydrothermal synthesis of molybdenum oxide and subsequent study of the heterogeneous catalytic activity against the reaction of simultaneous transesterification and esterification of fatty acids and / or vegetable oils. An investigation of the influence of molybdenum oxide calcination temperature was performed and X-ray Diffraction (XRD) results corroborated with Infrared Spectroscopy with Fourier Transform (FTIR) suggest that up to 200°C there is no significant difference in the composition of phases, but at 300°C the characteristic profile of the hexagonal structure was observed and at temperatures above 400°C the change to orthorhombic structure occurs. Surface area analyzes using the Brunauer Emmett and Teller (BET) and Scanning Electron Microscopy (SEM) methods suggest that the increase in temperature also leads to the agglomeration of smaller particles in larger crystals of low surface area. The oxides were then used as catalysts in the reactions of transesterification and simultaneous esterification of acidified vegetable oils. The material calcined at 600°C showed a better catalytic effect producing $93.0\% \pm 3$ of methyl esters and being able to be used in up to eight cycles without significant loss of yield. Subsequent applications were carried out to ascertain the oxide efficiency in raw materials with different acidity levels, where yields of methyl esters higher than $80\% \pm 0.5$ were obtained.

Keywords: heterogeneous catalysts, transesterification, esterification, biodiesel.

Lista de Figuras

Figura 1. Fases fundamentais do MoO_3	18
Figura 2. Gráfico da quantidade em m^3 de biodiesel produzido no Brasil entre os anos 2005 a 2017.	22
Figura 3. Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel.	23
Figura 4. Etapa primária da pirólise do triglicerídeo.	25
Figura 5. Etapa secundária da pirólise do triglicerídeo. (A) descarboxilação, (B) descarbonilação.	25
Figura 6. Mecanismo de hidrólise de triglicerídeos para formação de monoéster alquílico.	26
Figura 7. Reação de transesterificação de triglicerídeos, onde R1, R2 e R3 representam às cadeias carbônicas dos ácidos graxos e R4 a cadeia carbônica do álcool.	27
Figura 8. Mecanismo da reação de transesterificação utilizando catálise homogênea alcalina.	28
Figura 9. Reações secundárias na catálise homogênea básica: (a) hidrólise, (b) saponificação e (c) neutralização de ácidos graxos livres.	30
Figura 10. Mecanismo da reação de transesterificação via catálise homogênea ácida.	31
Figura 11. Mecanismos de bases de Lewis em transesterificação, onde B representa um sítio básico de Lewis.	34
Figura 12. Mecanismos de ácidos de Lewis em transesterificação, onde L representa um sítio ácido de Lewis.	35
Figura 13. Análise termogravimétrica do sólido após o processo de síntese hidrotermal.	40
Figura 14. Difrátogramas de raios X dos sólidos antes da etapa de calcinação e calcinados na faixa de temperatura de 200 a 700 °C.	42
Figura 15. (A) Espectros de FTIR dos sólidos antes de calcinar e calcinados entre 200 e 700 °C, (B) espectros FTIR dos sólidos calcinados a 300 e 400 °C.	43
Figura 16. Isotermas de adsorção-dessorção dos sólidos antes de calcinar e calcinados entre 200 e 700 °C.	46
Figura 17. Imagens de MEV A, B, C e D, que correspondem aos sólidos antes de calcinar, calcinados a 300, 600 e 700 °C, respectivamente.	48

Figura 18. Atividade catalítica dos catalisadores antes de calcinar, calcinados a 200, 300, 400, 500, 600 e 700 °C.	49
Figura 19. Efeito da razão molar metanol:óleo no rendimento de ésteres metílicos de ácidos graxos.	50
Figura 20. Efeito da concentração do catalisador, em meio reacional, no rendimento de ésteres metílicos de ácidos graxos.	51
Figura 21. Efeito do tempo de reação no rendimento de ésteres metílicos de ácidos graxos.	52
Figura 22. Efeito da temperatura de reação no rendimento de ésteres metílicos de ácidos graxos.	53
Figura 23. Reutilização do catalisador nas seguintes condições experimentais: massa de óleo 5,0 g, razão molar metanol:óleo de 45:1, concentração de catalisador 0,50%, tempo de reação de 2 horas e temperatura de reação a 150 °C.	54
Figura 24. Rendimento utilizando diferentes matérias primas: (a) ácido oleico, (b) óleo de soja refinado, (c) óleo de soja acidificado a 10% de ácido oleico, (d) óleo de soja acidificado a 20% de ácido oleico, (e) óleo de soja acidificado a 30% de ácido oleico, (f) óleo de babaçu refinado, (g) óleo de frituras, (h) óleo de macaúba (i) óleo de buriti e (j) óleo de pequi.....	56

Lista de Tabelas

Tabela 1. Principais ácidos graxos encontrados na natureza.....	24
Tabela 2. Resultados da análise de adsorção de nitrogênio e acidez de sítios ativos.	45
Tabela 3. Índice de acidez das matérias-primas utilizadas nas reações catalíticas..	55

Lista de Símbolos, Siglas e Abreviaturas

ANP – Agência Nacional do Petróleo

BET – Brunauer, Emmett e Teller

BJH – Barret, Joyner e Halenda

CG-FID – Cromatógrafo gasoso acoplado com detector de ionização em chama

DRX – Difração de raios X

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

EN – Norma Europeia

FTIR –Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

IUPAC – International Union of Pure Applied Chemistry

JCPDS – Joint Committe on Powder Diffraction Standards

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

TG – Análise termogravimétrica

Sumário

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVO GERAL	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3. REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1 ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO	18
3.2 BIODIESEL	21
3.3 MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	22
3.4 METODOLOGIAS UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	24
3.4.1 Pirólise.....	24
3.4.2 Hidroesterificação.....	26
3.4.3 Transesterificação	27
3.4.3.1 Catálise homogênea.....	28
3.4.3.2 Catálise heterogênea	32
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	36
4.1 MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
4.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES	36
4.3 CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES	36
4.3.1 Análise termogravimétrica (TG).....	37
4.3.2 Difração de Raios-X (DRX)	37
4.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	37
4.3.4 medidas de área superficial.....	37
4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	37
4.3.6 Acidez e Densidade dos sítios ácidos	38
4.4 TESTES CATALÍTICOS	38

4.5 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS REACIONAIS	39
4.6 REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR.....	39
4.7 TESTE DE EFICIÊNCIA DO CATALISADOR UTILIZANDO MATÉRIAS-PRIMAS COM VÁRIOS TEORES DE ACIDEZ.....	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	40
5.1.1 Análise termogravimétrica (TG).....	40
5.1.2 Difração de raios X (DRX)	41
5.1.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	42
5.1.4 Medidas de área superficial, acidez e densidade de sítios ácidos	44
5.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	47
5.2 TESTES CATALÍTICOS	48
5.2.1 Otimização dos parâmetros reacionais	49
5.2.2 Estudo de reutilização do catalisador	53
5.2.3 Teste de eficiência do catalisador utilizando matérias-primas com vários teores de acidez.....	54
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	57
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

1. INTRODUÇÃO

O trióxido de molibdênio (MoO_3) é um óxido semicondutor que possui propriedades catalíticas, fotocromáticas e eletrocromáticas. Por apresentar essas propriedades vem sendo utilizado como catalisador em muitas reações que envolvem moléculas de hidrogênios ou oxigênios, em sensores, janelas inteligentes e armazenamentos eletroquímicos (SINAIM *et al.*, 2012)

O MoO_3 Apresenta três fases fundamentais: ortorrômbica ($\alpha\text{-MoO}_3$), monoclinica ($\beta\text{-MoO}_3$) e hexagonal h- MoO_3 (QIN *et al.*, 2017). A síntese desse óxido pode ser realizada através de reações no estado sólido, porém os óxidos obtidos por esse método apresentam morfologias irregulares, grande distribuição de tamanho de partícula e fase não homogênea. Mas, existem métodos capazes de sintetizá-lo com melhor qualidade a temperaturas mais baixas, tais como sonoquímica, deposição química de vapor e síntese hidrotermal (SINAIM *et al.*, 2012).

Pesquisas realizadas com óxidos de molibdênio como catalisadores na síntese de biodiesel propõem associação a outros óxidos ou metais para obter atividade catalítica (MOUAT *et al.*, 2016).

Bail *et al.* relataram a síntese de catalisador de sílica contendo molibdênio preparado pela método sol-gel. Utilizando 10% em massa de catalisador em relação ao ácido láurico, durante 15 horas a 120 °C, os autores alcançaram quase 95% da conversão. E ao final sugeriram que a atividade catalítica estava relacionada ao Molibdênio, pois apresentava sítios ácidos de Lewis.

Almeida *et al.* usaram MoO_3 para melhorar a acidez de TiO_2 e SnO_2 . E identificaram atividades catalíticas para ambos os óxidos após a impregnação do composto de molibdênio, que foi atribuída a acidez aumentando após o procedimento. A 160 °C e 6 h, foram alcançados rendimentos superiores a 80% (KAUR; ALI, 2015).

Kaur e Ali prepararam por impregnação, um catalisador Mo/CaO para a etanolise do óleo de pinhão manso. Obtiveram uma conversão de 99% de éster etílico de ácido graxo a 65 °C, 5% em massa (catalisador:óleo) e 4,5 h, sendo também utilizado até 5 vezes consecutivas sem perda significativa de desempenho. Outros estudos apontam para esforços no sentido de utilizar complexos de molibdênio em reações de transesterificação, apresentando ótimas atividades catalíticas e em alguns casos, com a manutenção da reutilização.

São crescentes as pesquisas científicas no desenvolvimento de novas tecnologias para a transformação da biomassa em combustíveis e produtos químicos de valor agregado (FABA; DÍAZ; ORDÓÑEZ, 2015). Sendo que os biomateriais à base de óleo (vegetais e/ou animais) são considerados potenciais fontes de energias alternativas em substituição aos combustíveis fósseis, pois os biomateriais são renováveis (HUANG; ZHOU; LIN, 2011).

Alguns dos produtos promissores derivados de matérias-primas renováveis são biopolímeros (ZHU; ROMAIN; WILLIAMS, 2016), produtos químicos alternativos (KOUTINAS *et al.*, 2014) e biolubrificantes (SOMIDI; DAS; DALAI, 2016). Contudo, pesquisas relacionadas a produção de biodiesel tem sido estudada devido à sua aplicação em misturas com óleo diesel e posterior aplicação em automóveis convencionais (ARANSIOLA *et al.*, 2014).

No processo de síntese de biodiesel geralmente é utilizado como catalisadores, bases fortes tais como hidróxido de sódio e hidróxido de potássio. No entanto, este processo requer matérias-primas com baixo teor de água para limitar a diluição ou neutralização do catalisador e também um baixo teor de ácidos graxos livres para evitar a formação de sabões por reações secundárias de saponificação (CIRUJANO; CORMA; LLABRÉS I XAMENA, 2015).

Catalisadores ácidos são eficientes e frequentemente usados como substitutos de catalisadores básicos, porém requerem etapas aquosas de neutralização, o que possa causar formação de emulsões estáveis (SU; GUO, 2014). Entretanto, os catalisadores ácidos são bem conhecidos por sua versatilidade, pois podem ser usados para reações de esterificação, sendo tolerante à presença de ácidos graxos livres (LEE *et al.*, 2014).

Catalisadores ácidos do tipo sólido aparecem como uma alternativa aos ácidos minerais, permitindo uma fácil separação dos produtos e evitando a corrosão dos equipamentos de produção e armazenamento.

Sendo assim, propôs-se no presente trabalho a produção de óxido de molibdênio via síntese hidrotermal com posterior aplicação como catalisador em reações de transesterificação e esterificação visando a produção de biodiesel.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar, caracterizar e estudar o desempenho catalítico de óxido de molibdênio como catalisador heterogêneo ácido em reações de esterificação e transesterificação, visando a produção de biodiesel.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar óxidos de molibdênio via síntese hidrotermal;
- Estudar a influência da temperatura de calcinação na síntese dos óxidos de molibdênio;
- Caracterizar os óxidos sintetizados através das técnicas de Análise termogravimétrica (TG), Espectroscopia na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise de área superficial utilizando o método Brunauer Emmett e Teller (BET), índice de acidez e densidade de sítios ácidos;
- Testar a eficácia catalítica em reações de esterificação e transesterificação simultânea;
- Analisar a conversão de óleo em ésteres metílicos por Cromatografia Gasosa (CG-FID);
- Estudar a influência da composição e morfologia dos óxidos sintetizados nas reações catalíticas;
- Determinar as melhores condições experimentais para síntese de biodiesel;
- Examinar a capacidade de reutilização dos catalisadores em reações sucessivas.
- Avaliar a atividade catalítica do MoO_3 utilizando matérias primas com diferentes teores de acidez.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

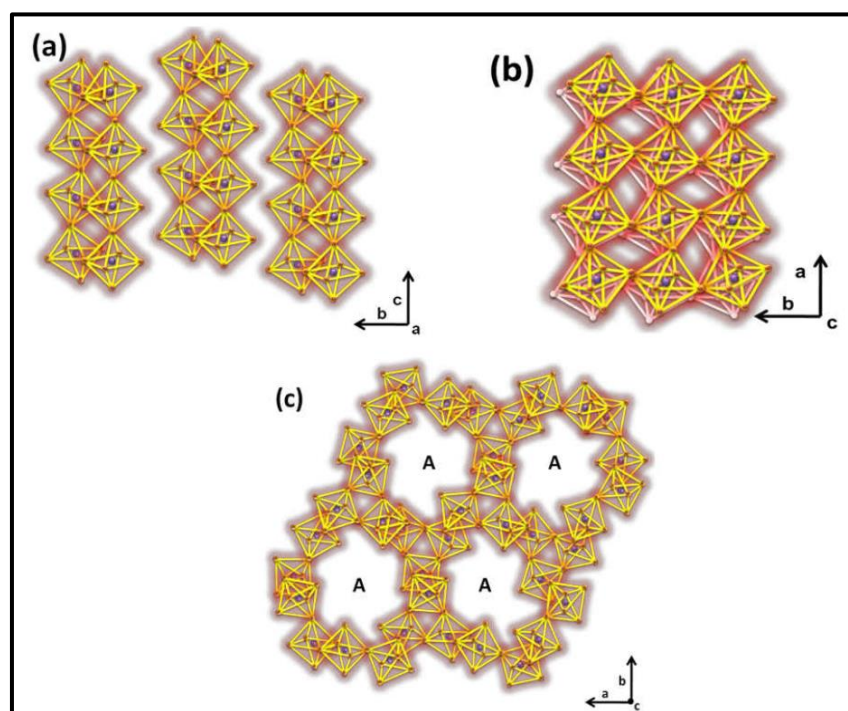
3.1 ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO

O molibdênio é um elemento que apresenta multivalência com uma estrutura cristalográfica cúbica de corpo centrado podendo reagir com oxigênio para formação de óxidos (PAN *et al.*, 2017). Devido à sua natureza de multivalência, óxidos de molibdênio com diferentes estados de oxidação podem ser sintetizados a partir de meras adaptações nas condições experimentais, resultando na estequiometria desejada (NADIMICHERLA *et al.*, 2014). Esses óxidos podem ser obtidos usando métodos de química úmida, onde os sais precursores de molibdênio são introduzidos em um agente redutor aquoso (Sharma e Reddy 2015).

O trióxido de molibdênio (MoO_3) é um sólido amarelo pálido que sublima a temperatura acima $700\text{ }^\circ\text{C}$, este óxido é geralmente obtido pela decomposição do paramolibdato de amônio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (KIHLEBORG *et al.*, 1959). É um óxido semicondutor de alta estabilidade térmica, utilizado como catalisador em diversas reações que envolvem moléculas de hidrogênio ou oxigênio (COMINI *et al.*, 2005).

O MoO_3 apresenta três fases fundamentais como mostrado na Figura 1, onde (a) ortorrômbica ($\alpha\text{-MoO}_3$), (b) monoclínica ($\beta\text{-MoO}_3$) e (c) hexagonal (h-MoO_3).

Figura 1. Fases fundamentais do MoO_3



FONTE: (Qin et al. 2017)

A fase ortorrômbica (α - MoO_3) possui uma estrutura em camadas, onde cada camada é composta por duas subcamadas formadas por compartilhamento de octaedros ao longo das direções [100] e [001], essas camadas são interligadas por interações de Van de Waals ao longo da direção [010] (SINAIM *et al.*, 2012). A fase Monoclínica (β - MoO_3) apresenta uma estrutura cristalina similar ao óxido de tungstênio (WO_3), possui um arranjo tridimensional de octaedros WO_6 unidos pelos vértices formando uma rede de túneis conectados entre si (SHARMA; REDDY, 2015). A fase Hexagonal (h - MoO_3) é constituído de cadeias em zigue zague de MoO_6 que se conectam através da posição cis entre as cadeias formando uma estrutura cristalina hexagonal (SONG *et al.*, 2017). Este óxido apresenta propriedades catalíticas, fotocrômicas e eletrocromicas sendo muito utilizado como material catalítico, em sensores, janelas inteligentes e armazenamentos eletroquímicos (SINAIM *et al.*, 2012).

Produtos obtidos a partir de reações no estado sólido apresentam morfologias irregulares, grande distribuição de tamanho de partícula e fase não homogênea. No entanto, existem métodos capazes de sintetizar óxidos metálicos com melhor qualidade a uma temperatura mais amena do que via estado sólido, podendo ser através da sonoquímica, deposição química de vapor e síntese hidrotermal (SINAIM *et al.*, 2012).

Zhang *et al.* (2017) prepararam $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ pelo método de síntese hidrotermal e utilizaram como material de ânodo para baterias de íons de sódio.

Yang *et al.* (2017) investigaram resposta de detecção de gás etanol na faixa de temperatura entre 100 e 300 °C utilizando Zn dopado com MoO_3 preparados através de síntese hidrotermal.

Wu *et al.* (2017) prepararam α - MoO_3 pela rota de síntese hidrotermal e investigaram sua atividade de adsorção e imobilização de íons de chumbo, o mesmo mostrou que pode reduzir Pb^{2+} em concentração de 20 mg.L^{-1} .

Wang *et al.* (2017) sintetizaram MoO_3 com o objetivo de produzir um promissor catalisador, onde foram avaliadas as atividades dos materiais sintetizados através da descoloração do corante de águas residuais em condições ambientes.

Li et al. (2017) sintetizaram $\alpha\text{-MoO}_3/\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ e estudaram o aumento na resposta de detecção e seletividade ao vapor de tolueno, chegando a conclusão de que o compósito tem um grande potencial para ser utilizado como sensor do hidrocarboneto.

Upama et al. (2017) utilizaram $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$ como células solares semitransparentes em janelas inteligentes, obtendo uma conversão de energia entre 5% e 18,3% de transmissão de luz visível.

Xie e Zhao (2014) prepararam um catalisador heterogêneo $\text{CaO-MoO}_3\text{-SBA-15}$ pelo método de impregnação e utilizaram no processo de transesterificação de óleo de soja para produzir biodiesel. Onde estudaram o efeito da razão molar metanol / óleo, tempo de reação, quantidade de catalisador e estabilidade do catalisador. Utilizando uma concentração de catalisador de 6% em massa, razão molar metanol:óleo de 50:1 em refluxo de metanol e tempo de reação de 50 horas. Nessas condições obtiveram um rendimento de 83,2%. E ao final observaram que o catalisador pode ser facilmente recuperado e reutilizado sem perda significativa de atividade.

3.2 BIODIESEL

Com o crescimento populacional o consumo de energia aumentou, isso devido ao desenvolvimento de novas tecnologias e processos que trazem grandes benefícios à humanidade, sendo que a principal fonte dessa energia são os combustíveis de origem fósseis tais como carvão, petróleo e gás natural (SHAKOURI G.; ALIAKBARISANI, 2016). Porém os combustíveis fósseis podem ser causadores do agravamento desordenado do efeito estufa, tornando o planeta progressivamente menos saudável, por isso é de grande importância o estímulo ao uso de energias renováveis (solar, eólica, hidrelétrica, biomassa, entre outras).

A biomassa é fonte para produção de álcool etílico, usado a sua maioria em carros de passeio, e biodiesel, muito utilizado nos automóveis de meio e grande porte (SHAFIEI *et al.*, 2016).

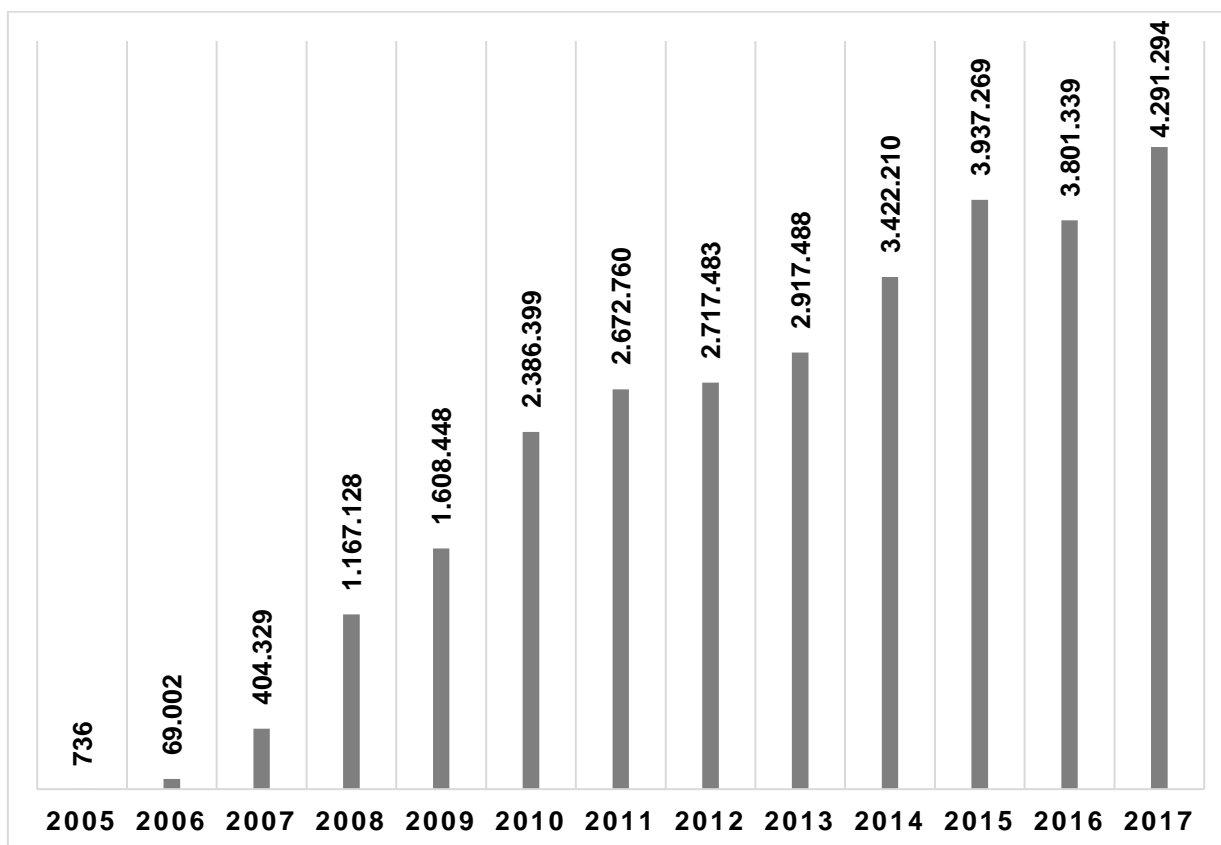
O biodiesel vem sendo uma alternativa em substituição aos combustíveis fósseis, devido as propriedades físico-químicas semelhantes ao diesel e apresentar vantagens de renovabilidade, biodegradabilidade e menor toxicidade. É um biocombustível formado de ésteres alquílicos derivados de ácidos carboxílicos de cadeia longa e obtido através da transesterificação de triacilglicerídeos com álcoois de cadeia curta na presença de catalisador (LOTTERO, EDGAR *et al.*, 2005); (CORDEIRO *et al.*, 2011).

Há mais de 40 anos é desenvolvida no Brasil pesquisas relacionadas a biodiesel. Em 1980 foi depositada a primeira patente sobre o processo de produção desse combustível em território nacional. Segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), em 06 de dezembro de 2004 foi lançado oficialmente no Brasil o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), que é um programa do governo Federal com o objetivo de implementação de forma sustentável, técnica e econômica da produção e uso do biodiesel com foco na inclusão social e no desenvolvimento regional, gerando emprego e renda.

A ANP passou a impor o uso de biodiesel em mistura ao óleo diesel por meio da Lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005. Onde primeiramente em meados de 2008 apenas 2% de biodiesel foi usado na mistura. Porém com o passar do tempo essa porcentagem aumentou e atualmente a obrigatoriedade é de 10 % de biodiesel misturado ao óleo diesel. Com isso a produção de biodiesel que antes da

regulamentação da ANP era pouco mais de 400.000 m³, atualmente está em aproximadamente 4.291.294 m³ (Figura 2).

Figura 2. Gráfico da quantidade em m³ de biodiesel produzido no Brasil entre os anos 2005 a 2017.



FONTE: ANP

3.3 MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

O principal fator para produção de biodiesel é a matéria-prima. Há centenas de oleaginosas que apresentam potencial para matéria-prima, além das gorduras de origem animal e óleos reciclados da fritura de alimentos doméstico ou industrial. (MOFIJUR *et al.*, 2013).

O Brasil, por possuir uma grande extensão territorial, é detentor de uma ampla diversidade de matérias-primas de origem vegetal para a produção de biodiesel, tais como a soja, o babaçu, o buriti, a macaúba, o pequi, dentre outros. Além das matérias-primas de origem animal (sebo bovino, gorduras de frangos, suínos e de peixes) e recicláveis (óleo derivado da fritura de alimentos). A Figura 3 apresenta as principais fontes de matérias-primas utilizadas para produção de Biodiesel no Brasil.

Figura 3. Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel.



FONTE: Google imagens

Os óleos e gorduras são substâncias que pertencem à classe química dos lipídeos. São constituídos por diversos compostos químicos, apresentando-se como mais importante os ácidos graxos livres e seus derivados, como acilglicerídeos e fosfatídeos. Os ácidos graxos são ácidos orgânicos lineares que se diferenciam entre si através do número de carbonos e pela presença de insaturações (ligações duplas entre os átomos de carbono). Aqueles que não apresentam ligações duplas entre carbonos são conhecidos como saturados e aqueles que apresentam uma ou mais ligações duplas são chamados de insaturados ou poli-insaturados (RAMOS *et al.*, 2017).

Os tipos de ácidos graxos dependem essencialmente da matéria-prima, assim como a localidade cultivada (RAMOS *et al.*, 2017). A Tabela 1 mostra os principais ácidos graxos encontrados na literatura.

Tabela 1. Principais ácidos graxos encontrados na natureza.

Nome usual	Símbolo numérico	Nomenclatura
Butírico	C 4:0	Butanóico
Capróico	C 6:0	Hexanóico
Caprílico	C 8:0	Octanóico
Cáprico	C 10:0	Decanóico
Láurico	C 12:0	Dodecanóico
Mirístico	C 14:0	Tetradecanóico
Palmítico	C 16:0	Hexadecanóico
Palmitoleico	C 16:1 cis-9	Hexadecenóico
Esteárico	C 18:0	Octadecanóico
Vacênico	C 18:1 cis-11	Octadecenóico
Oleico	C 18:1 cis-9	Octadecenóico
Linoleico	C 18:2 cis 9, cis-12	Octadecadienóico
Linolênico	C 18:3 cis-9, cis-12, cis-15	Octadecatrienóico
Araquídico	C 20:0	Eicosanóico
Araquidônico	C 20:4 cis-5, cis-8, cis-11, cis-14	Eicosatetraenóico
Behênico	C 22:0	Docosanóico
Erúcico	C 22:1 cis-13	Docosenóico
Lignocérico	C 24:0	Tetradocosanóico

FONTE: adaptada de Ramos *et al.*, (2017)

3.4 METODOLOGIAS UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

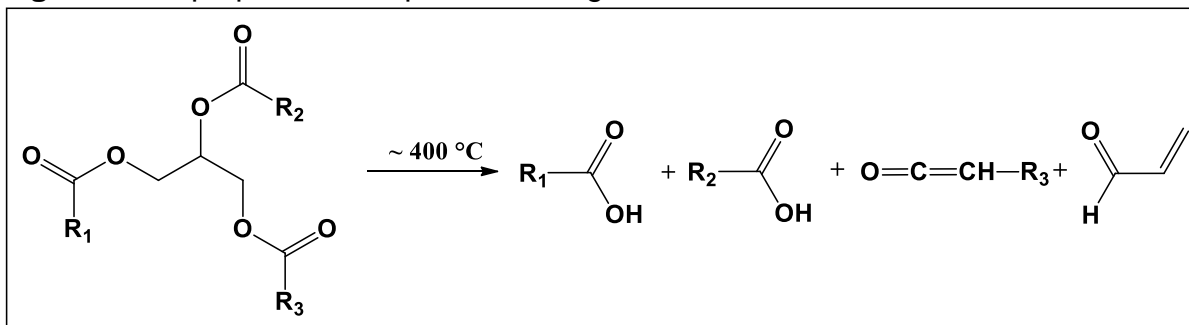
O biodiesel pode ser obtido por diversos processos, tais como, pirólise (craqueamento térmico), hidroesterificação (hidrólise e esterificação), transesterificação e esterificação.

3.4.1 Pirólise

Entende-se como pirólise a quebra de moléculas maiores de triglicerídeos em moléculas menores, com ou sem a utilização de catalisadores (EMPRAPA, 2009). O triglicerídeo quando aquecido a uma temperatura superior a 350°C, decompõe formando ácidos carboxílicos, acroleínas e cetenos, conforme mostrado na Figura 4 (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007). Os cetenos e as acroleínas são menos estáveis que os ácidos carboxílicos, por isso são facilmente decompostos levando à formação de

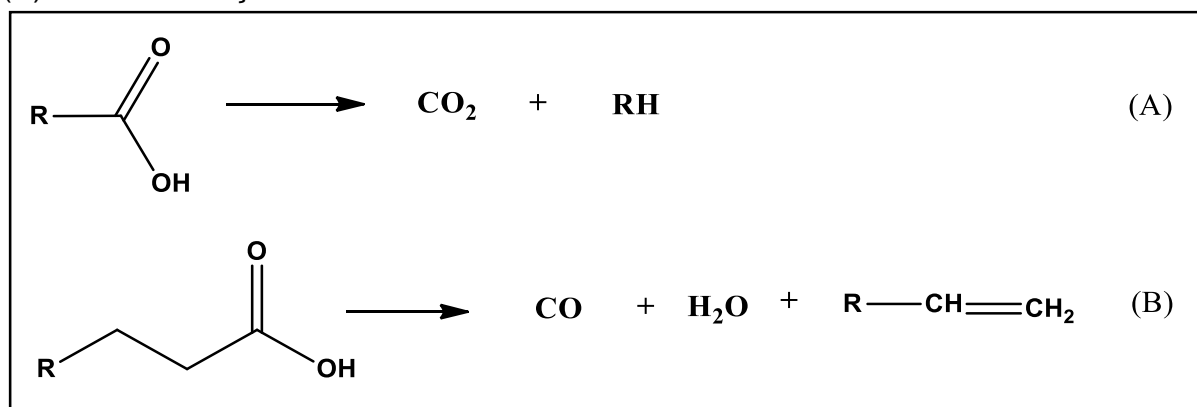
ésteres, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos, em seguida os ácidos carboxílicos formados na etapa inicial são desoxigenados por descarboxilação e/ou descarbonilação (Figura 5) (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007).

Figura 4. Etapa primária da pirólise do triglicerídeo.



FONTE: (EMPRAPA, 2009)

Figura 5. Etapa secundária da pirólise do triglicerídeo. (A) descarboxilação, (B) descarbonilação.



FONTE: (EMPRAPA, 2009)

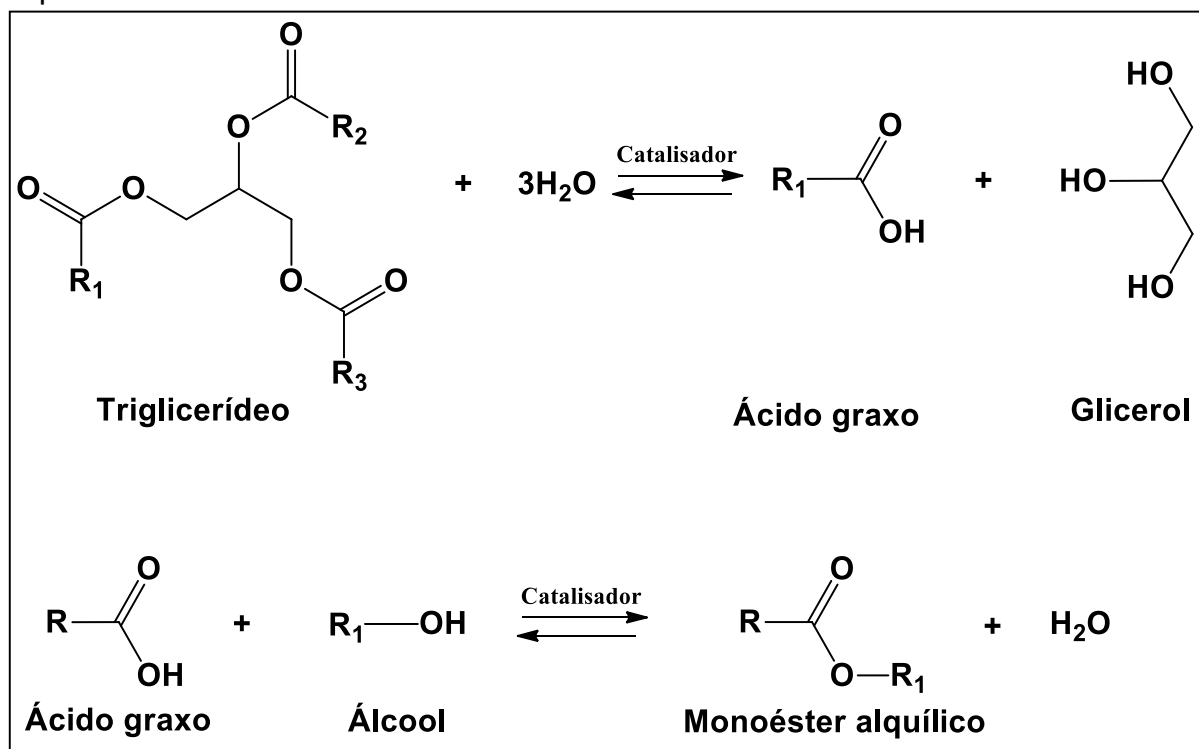
Para se obter produtos desoxigenados através da pirólise de triglicerídeos, algumas estratégias podem ser exploradas. A mais utilizada consiste na realização desse processo usando catalisadores, diminuindo a energia de ativação da reação e favorecendo uma determinada rota, podendo também proporcionar a eliminação dos produtos oxigenados, responsáveis pela acidez do combustível (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007). Os principais catalisadores utilizados para que ocorra alteração na seletividade dos produtos da pirólise são óxidos de alumínio, óxidos de silício, óxidos de molibdênio, níquel suportado em alumina, zeólitas ácidas, ácido fosfórico

suportado em sílica, alumina dopada com óxidos metálicos (estanho e zinco) e muitos outros à base de sílica (EMPRAPA, 2009).

3.4.2 Hidroesterificação

A hidroesterificação é uma alternativa promissora para produção de biodiesel, esse processo envolve uma etapa de hidrólise seguida de esterificação (CORDEIRO *et al.*, 2011). A hidrólise dos triglicerídeos (Figura 6) ocorre em condições elevadas de temperatura e pressão, formando inicialmente glicerina e ácidos graxos livres, em seguida ocorre a esterificação dos ácidos graxos livres gerando mono ésteres alquílicos e água. Na hidroesterificação há a possibilidade de utilização de qualquer matéria-prima graxa, independente da quantidade de ácidos graxos livres ou a quantidade de água presentes na matéria-prima. A principal vantagem observada é a obtenção de uma fase glicérica mais límpida, facilitando assim o uso do glicerol em outros processos, e a reutilização da água da hidrólise dos triglicerídeos. (ARANDA; SILVA; DETONI, 2009).

Figura 6. Mecanismo de hidrólise de triglicerídeos para formação de monoéster alquílico.

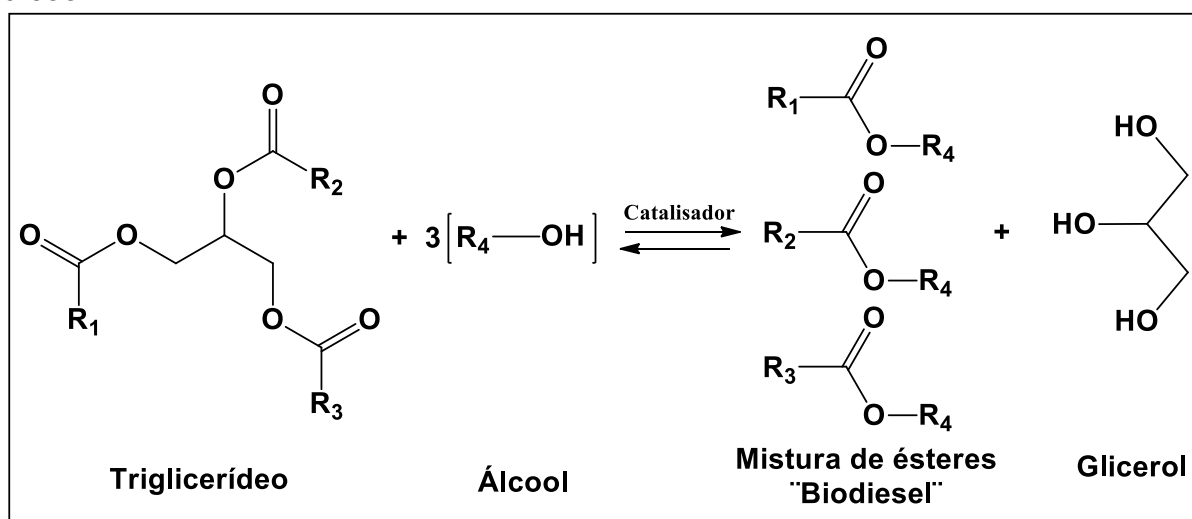


FONTE: (adaptado de Silva, 2009)

3.4.3 Transesterificação

Transesterificação é um termo geral usado para descrever uma reação onde um triglicerídeo reage com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), geralmente na presença de um catalisador, produzindo ésteres de ácidos graxos e glicerol, conforme mostrado na Figura 7 (GERIS *et al.*, 2007).

Figura 7. Reação de transesterificação de triglicerídeos, onde R1, R2 e R3 representam às cadeias carbônicas dos ácidos graxos e R4 a cadeia carbônica do álcool.



FONTE: (Meneghetti; Meneghetti; Brito, 2013.)

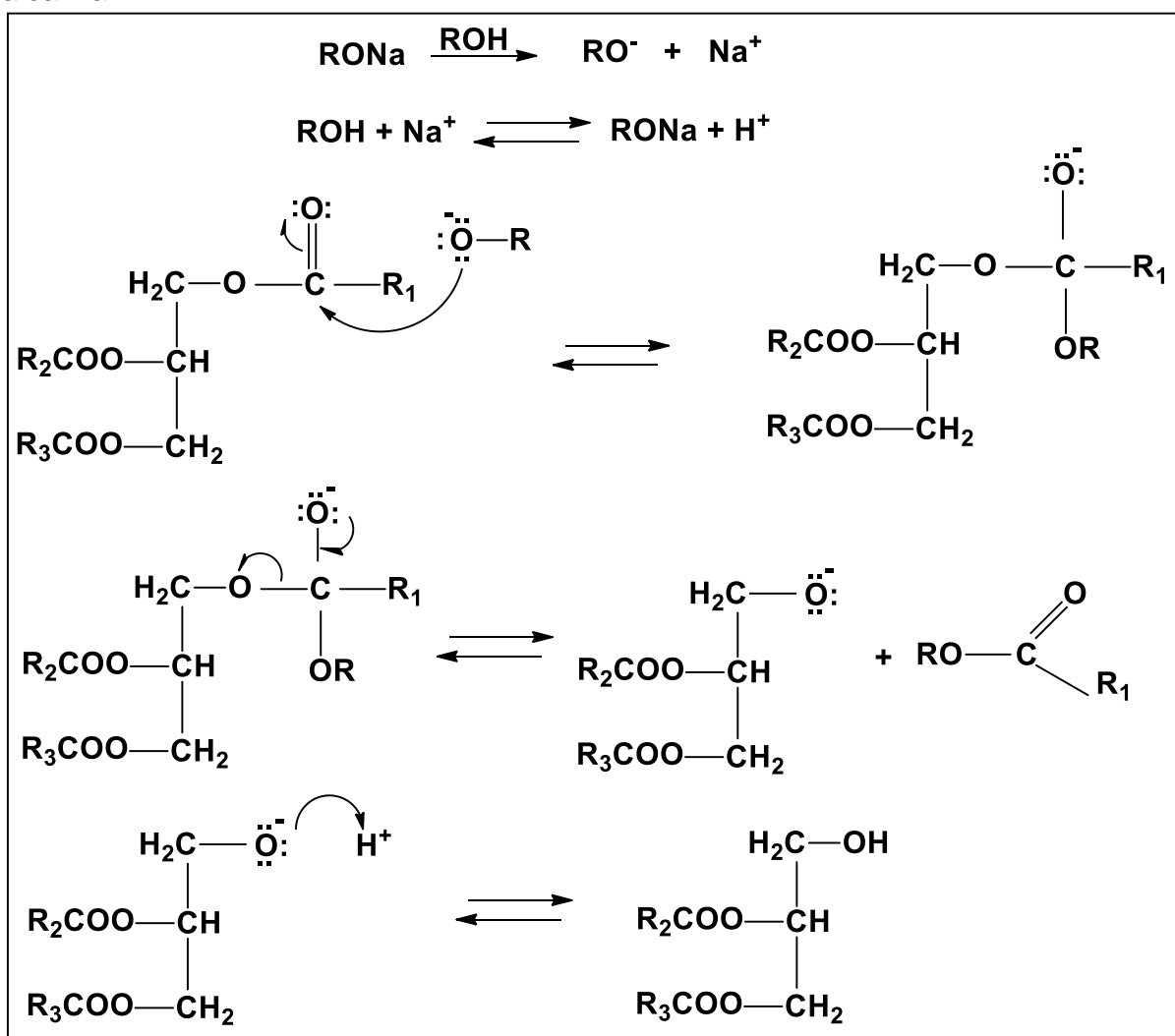
A reação de transesterificação ocorre Estequiometricamente em proporção molar de 3:1 de álcool por triglicerídeo. No entanto, tendo em vista o caráter reversível da reação, é geralmente adicionado um excesso de álcool, proporcionando um deslocamento do equilíbrio da reação no sentido de formação dos produtos e consequente aumento na formação de ésteres metílicos.

Outro fator importante nas reações de transesterificação é a utilização de catalisadores, pois esses materiais possuem a característica de aumentar a velocidade da reação, além de melhorar o rendimento dos produtos (RAMACHANDRAN *et al.*, 2013). Os catalisadores utilizados nas reações de transesterificação podem ser homogêneos ou heterogêneos (BASHA; RAJA GOPAL, 2012); (AGARWAL *et al.*, 2012). São homogêneos aqueles que apresentam uma única fase no meio reacional e heterogêneos aqueles que apresentam fase distinta ao meio reacional. (CHOUHAN; SARMA, 2011).

3.4.3.1 Catálise homogênea

Na catálise homogênea é utilizado catalisadores ácidos (ácidos sulfúrico, fosfórico, clorídrico e organossulfônicos) ou alcalinos (hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos) (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007)(SUAREZ; MENEGHETTI, 2007); (MENEGHETTI; MENEGHETTI; BRITO, 2013). Sendo que os catalisadores alcalinos são os mais utilizados atualmente na produção de biodiesel por possuírem um menor custo e permitirem que o processo seja realizado em condições moderadas de temperatura e pressão (FILHO, 2010). Na Figura 8 é mostrado o mecanismo da reação de transesterificação por catálise homogênea alcalina.

Figura 8. Mecanismo da reação de transesterificação utilizando catálise homogênea alcalina.



FONTE: (Pereira, 2014)

De acordo com a Figura 8, na primeira etapa da reação o catalisador alcalino reage com o álcool, formando um alcóxido, facilitando a protonação do catalisador, em seguida há o ataque nucleofílico do alcóxido no grupo carbonila do triglicerídeo gerando um intermediário tetraédrico (SCHUCHARDT; SERCHELI; MATHEUS, 1998). Na etapa posterior são formados ésteres monoalquílicos e os correspondentes ânions do diglicerídeo, logo após ocorre a regeneração do catalisador, podendo então iniciar um novo ciclo catalítico, este mecanismo estende a diglicerídeos e monoglicerídeos, tendo como produto final uma mistura de ésteres monoalquílicos e glicerol ((SCHUCHARDT; SERCHELI; MATHEUS, 1998).

Ferreira e Fernandes (2011) fizeram um estudo utilizando hidróxido de sódio (NaOH) como catalisador na transesterificação do óleo residual de fritura, onde utilizaram razão molar 6:1 (etanol:óleo), concentração do catalisador 1,5% m/m em relação ao óleo, temperaturas de 40, 45, 50, 55 e 60 °C, sob agitação constante por um período de 3 horas. Esse processo foi realizado em um erlenmeyer de 300 mL, no qual foi adicionado 100 g de óleo de fritura residual. O melhor resultado (89,1%) foi obtido com a temperatura de 60 °C.

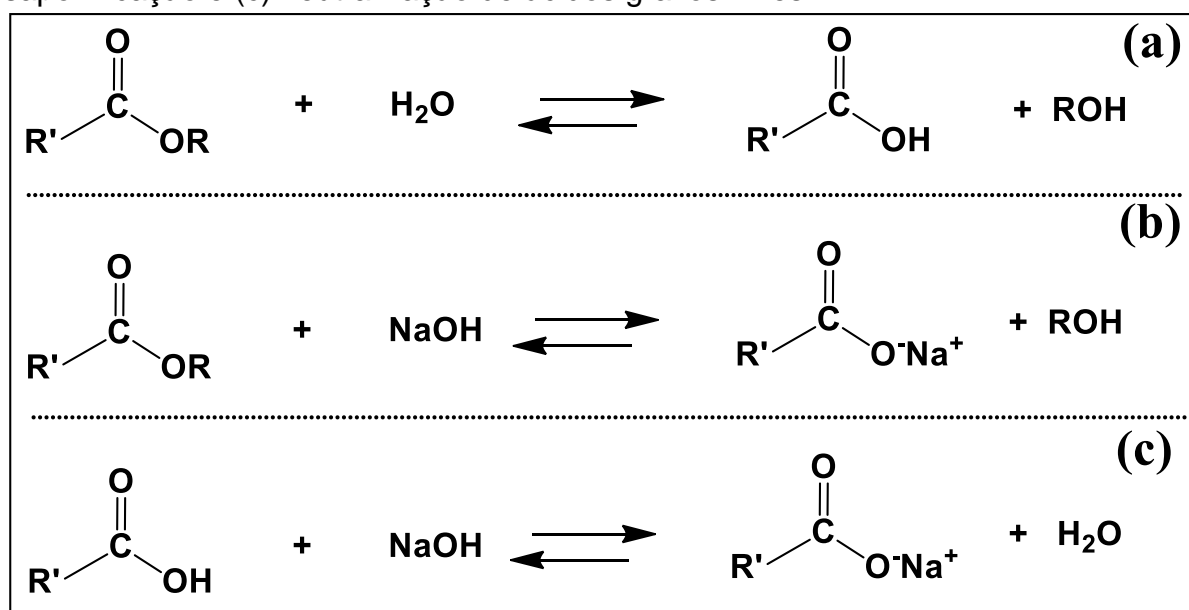
Anastopoulos et al (2009) utilizaram hidróxido de sódio (NaOH) como catalisador em reações de transesterificação do óleo de girassol. Para isso utilizaram um reator de vidro de 500 mL com termostato, agitação mecânica, saída de amostragem e sistema de condensação. O procedimento foi realizado variando a razão molar álcool:óleo de 6:1 a 12:1, concentração do catalisador (NaOH) de 0,25% a 1,5% m/m em relação ao óleo e temperatura de 35 °C a 90°C. As melhores condições encontradas foram: concentração do catalisador de 0,75%, razão molar de 6:1, tempo reação de 1,5 horas e temperatura de 80 °C, onde obtiveram um rendimento de 98,2%.

Phan e Phan (2008) usaram hidróxido de potássio (KOH) como catalisador na transesterificação de óleo residual de frituras doméstica. O processo foi realizado em um sistema de refluxo, variando a razão molar metanol:óleo entre 5:1 e 12:1, quantidade de catalisador de 0,5 a 1,5% m/m em relação ao óleo, tempo de reação entre 20 e 120 minutos e temperatura de 30 a 70°C. As melhores condições observadas foram com razão molar de 8:1, concentração do catalisador de 0,75%, temperatura de 50 °C e tempo reacional de 90 minutos, com um rendimento de 90% de conversão em ésteres metílicos.

A utilização de catalisadores homogêneos básicos ocorre quando o agente transesterificante (álcool) for livre de umidade e os teores de ácidos graxos na matéria-prima forem inferiores a 3% (Filho, 2010). Pois a reação de transesterificação em meio alcalino pode gerar reações secundárias, levando a formação de sabões tanto pela neutralização dos ácidos graxos livres quanto pela saponificação dos triglicerídeos (Garcia, 2006; EMBRAPA, 2011). Essas reações secundárias são indesejáveis, pois o catalisador é consumido, diminuindo assim o teor de ésteres formados e dificultando o processo de separação dos produtos e a purificação do biodiesel (SCHUCHARDT; SERCHELI; MATHEUS, 1998).

A Figura 9 apresenta reações secundárias passíveis de ocorrerem na catálise homogênea básica, quando se tem a presença de quantidades significativas de água e/ou ácidos graxos livres.

Figura 9. Reações secundárias na catálise homogênea básica: (a) hidrólise, (b) saponificação e (c) neutralização de ácidos graxos livres.



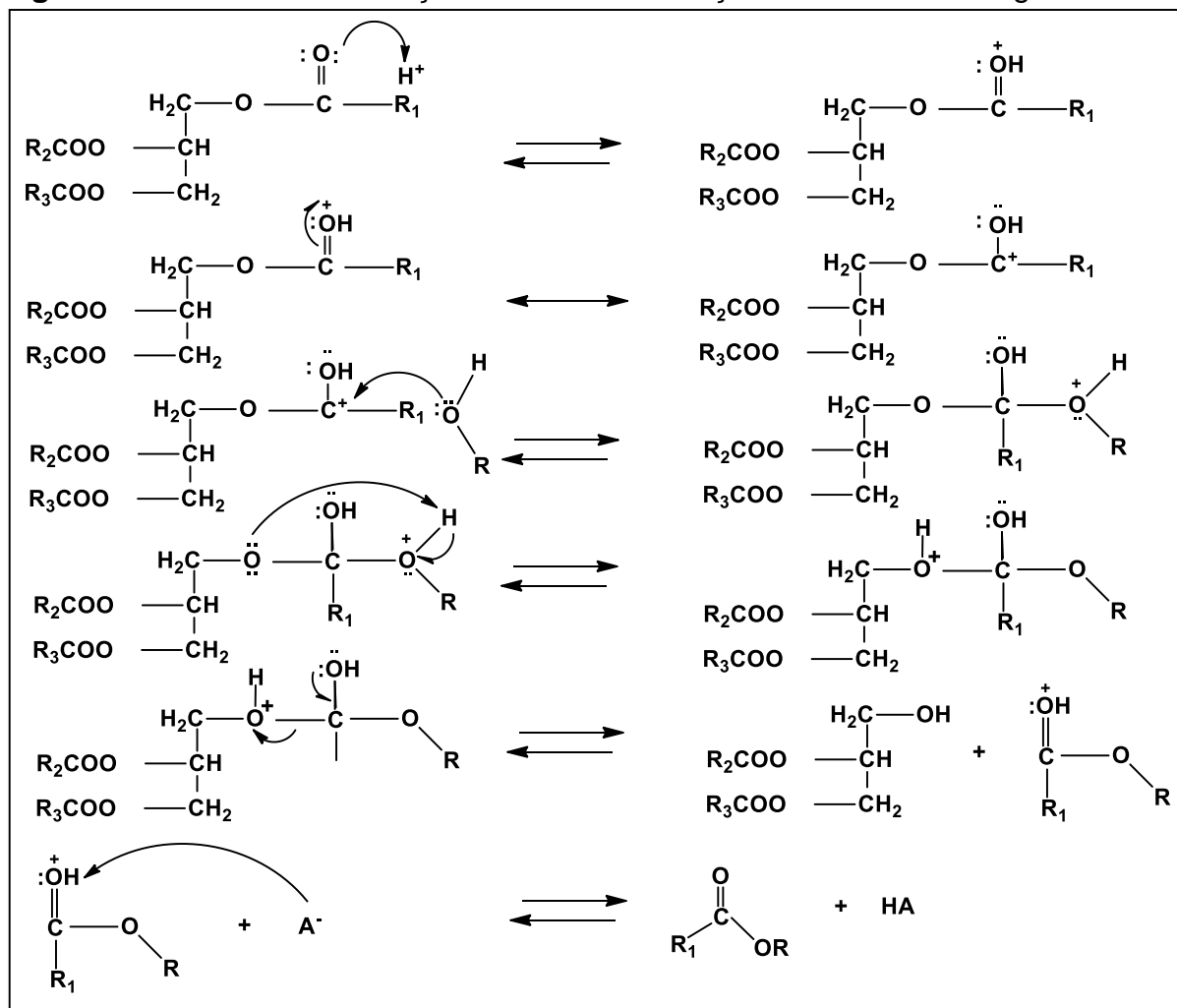
FONTE: (Garcia, 2006)

Os catalisadores ácidos são tolerantes à presença de ácidos graxos livres, tornando uma alternativa para substituição aos catalisadores básicos. Esses catalisadores apresentam a vantagem de produzirem biodiesel a partir de matérias-primas com menor valor agregado, mesmo possuindo alto teor de ácidos graxos livres e água (EMPRAPA, 2011).

A Figura 10 apresenta o mecanismo da transesterificação via catálise homogênea ácida de um triglicerídeo (SCHUCHARDT; SERCHELI; MATHEUS,

1998). A reação tem início com a protonação do grupo carbonila do éster formando um carbocátion, que em seguida sofre um ataque nucleofílico da molécula de álcool havendo a formação de um composto intermediário tetraédrico e posterior liberação de um éster com regeneração do catalisador (SCHUCHARDT; SERCHELI; MATHEUS, 1998); (MEHER; VIDYA SAGAR; NAIK, 2006).

Figura 10. Mecanismo da reação de transesterificação via catálise homogênea ácida.



FONTE: (Pereira, 2014)

Ding, Xia e Lu (2012) estudaram reações de esterificação usando ácido sulfúrico (H_2SO_4) como catalisador. As reações foram realizadas à pressão atmosférica utilizando um reator equipado com um condensador de refluxo e um agitador mecânico. E 50 mL de óleo de frituras, proporção molar metanol:óleo entre 10 e 40% v/v em relação ao volume de óleo, proporção de catalisador de 0,2 a 0,8% v/v em relação ao volume de óleo, tempo de reação de 1 a 6 h e temperatura entre 40

e 65 °C. Obtiveram um teor de ésteres metílicos de 95,65% nas seguintes condições de concentração de catalisador 0,4% v/v, proporção molar de 30% v/v de metanol, temperatura de 50 °C e tempo reacional de 5 h.

Oliveira et al. (2010), utilizando ácido sulfúrico (H₂SO₄) como catalisador, realizaram um estudo da esterificação do óleo de pinhão manso. O procedimento foi realizado em um reator de batelada de 500 mL com manta de aquecimento e agitador mecânico, onde utilizaram 200 g de óleo de pinhão manso em temperatura de 75 °C, razão molar metanol/óleo de 8:1, concentração do catalisador de 1,5% e tempo de reação de uma hora. Obtendo, assim, um rendimento de 72% de ésteres metílicos.

Os catalisadores homogêneos são utilizados nas reações de transesterificação em escala industrial (SAKAI; KAWASHIMA; KOSHIKAWA, 2009). No entanto, estes catalisadores são inimigos do meio ambiente, pois necessitam de elevada quantidade de água para total remoção do produto final, além de provocarem corrosão aos recipientes de estoque (DI SERIO *et al.*, 2005).

Para amenizar esses problemas, os catalisadores homogêneos deverão ser substituídos por catalisadores heterogêneos, reduzindo custos e também produzindo biodiesel de uma forma mais ambientalmente correta (KISS; JOVANOVIĆ; BOŠKOVIĆ, 2010);(XIE; ZHAO, 2013). Os catalisadores heterogêneos apresentam vantagens em serem removidos facilmente do meio reacional e depois reutilizados em uma nova reação de transesterificação, tornando assim economicamente e ambientalmente preferíveis sobre os catalisadores homogêneos (XIE; ZHAO, 2013).

3.4.3.2 Catálise heterogênea

Diferentemente dos catalisadores homogêneos que atuam na mesma fase dos reagentes presente na reação, os catalisadores heterogêneos possuem uma fase diferente da mistura reacional, o que facilita a posterior separação dos produtos finais, podendo ser reutilizados (DE ABREU *et al.*, 2017). Na catálise heterogênea os catalisadores apresentam caráter alcalino ou ácido. Os catalisadores ácidos são utilizados em reações do tipo transesterificação e esterificação (HELWANI *et al.*, 2009).

Vários catalisadores heterogêneos sólidos denotam potencial na síntese de biodiesel (CORDEIRO *et al.*, 2011). Os principais são as zeólitas, óxidos inorgânicos, sais inorgânicos, compostos de coordenação, resinas trocadoras de íons e materiais

lamelares (RAMOS *et al.*, 2017). O bom desempenho catalítico desses materiais como catalisadores está diretamente relacionado com a natureza dos sítios ácidos ou básicos, ou seja, quanto maior a presença de sítios ativos, melhor será o desempenho do catalisador (RAMOS *et al.*, 2017).

Diversos trabalhos propõem o uso de catalisadores heterogêneos com a finalidade de melhorar os métodos de síntese de biodiesel, diminuindo custos associados ao processo de purificação dos produtos, reutilização do catalisador e minimização da geração de resíduos. (LOTERO, E *et al.*, 2005); (SANI; DAUD; ABDUL AZIZ, 2014); (ARANSIOLA *et al.*, 2014).

De Abreu *et al.* (2017) sintetizaram óxidos de estrôncio e níquel pelo método de coprecipitação e utilizaram como catalisadores na produção de biodiesel. Usando como matéria-prima óleo de macaúba, concentração de catalisador 2%, razão molar óleo:álcool 1:9, temperatura 65 °C e tempo de reação 5 horas, obtiveram um rendimento de 97%.

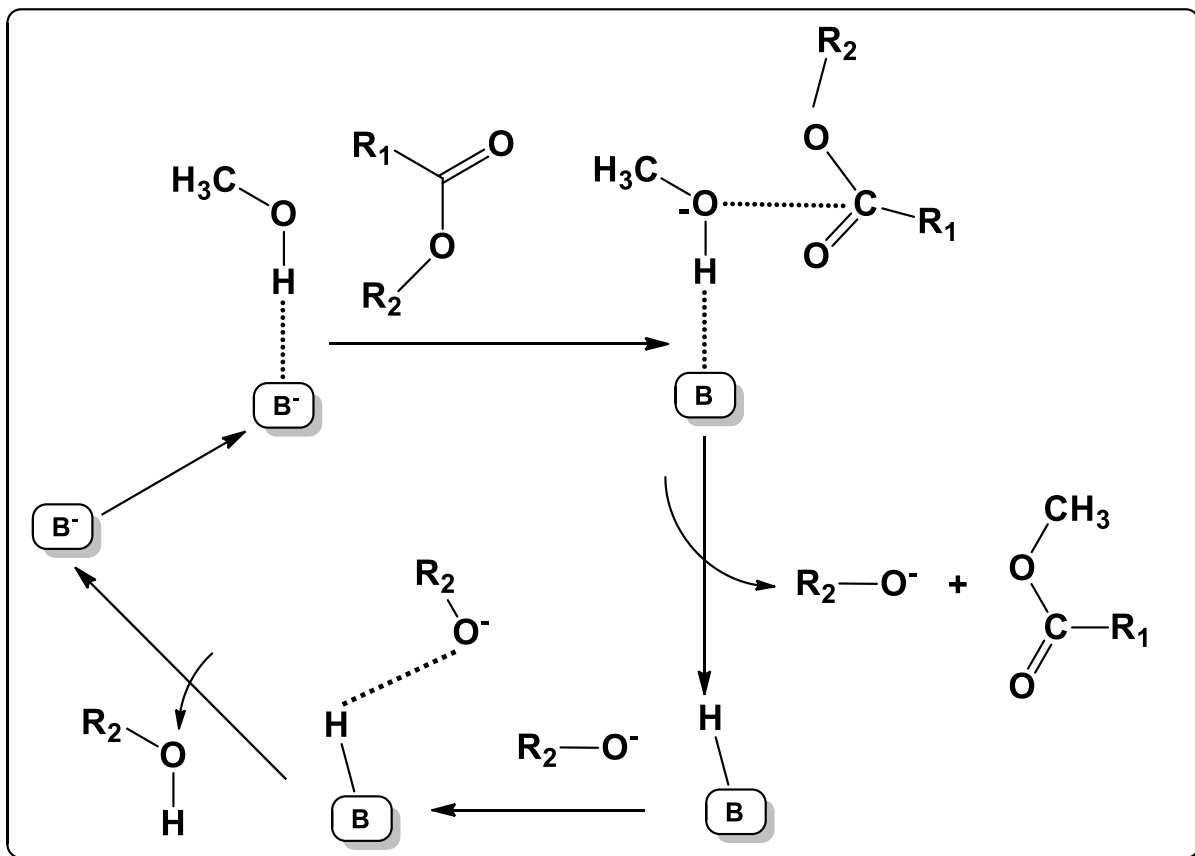
Lopez *et al.* (2007); Santos *et al.* (2015) prepararam vários sólidos contendo diferentes concentrações de óxido de tungstênio imobilizado em zircônia utilizando o método de impregnação úmida. Estes sólidos foram submetidos a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas e em seguida foram empregados na reação de esterificação de ácido graxo. Onde observaram que os valores de acidez dos sólidos foram proporcionais ao aumento da quantidade de tungstênio e os sólidos mais ácidos apresentaram melhores rendimentos.

Guldhe *et al.* (2017) utilizaram óxido misto cromo-alumínio como catalisador na conversão de lipídeos de microalgas. Obtiveram um rendimento de 98,28% usando as condições reacionais de razão molar metanol:óleo 20:1, quantidade de catalisador 15% e temperatura reacional 80 °C.

A Figura 11 apresenta os mecanismos propostos por Cordeiro *et al.* (2011) relacionados à ação de bases de Lewis nas reações de transesterificação. A catálise básica inicia com uma interação entre o sítio básico de Lewis do catalisador com uma molécula de álcool, esta interação ácido-base favorece o ataque nucleofílico do par de elétrons do oxigênio da hidroxila do álcool com o carbono da carbonila do éster, formando um intermediário tetraédrico que dá origem a outra molécula de éster e um íon alcóxido que remove um próton da superfície do catalisador, formando outra

molécula de álcool e regenerando o sítio básico do catalisador, iniciando assim, um novo ciclo catalítico (CORDEIRO *et al.*, 2011).

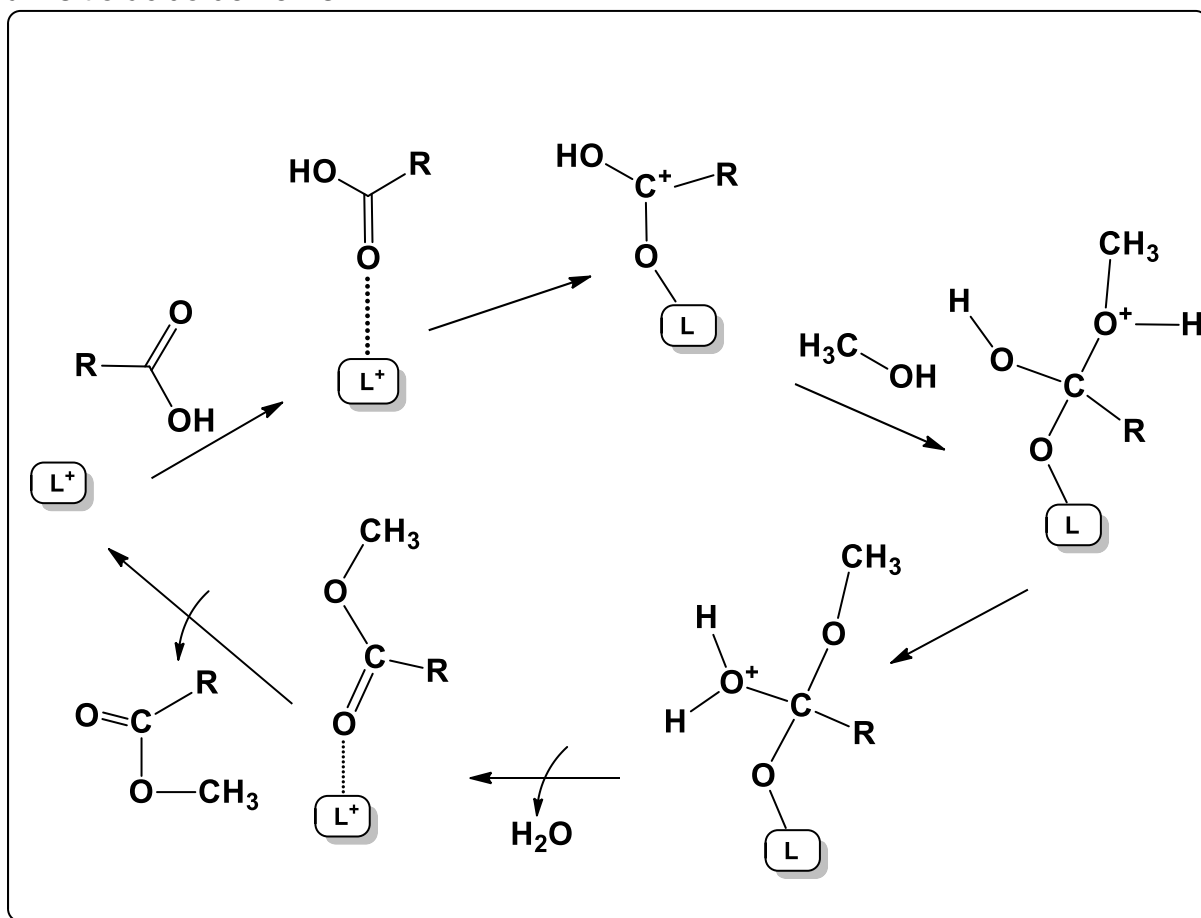
Figura 11. Mecanismos de bases de Lewis em transesterificação, onde B representa um sítio básico de Lewis.



FONTE: (Cordeiro *et al.*, 2011)

A Figura 12 apresenta o mecanismo proposto por Cordeiro *et al.* (2011) relacionados à ação de ácidos de Lewis nas reações de transesterificação. Na catálise ácida as moléculas de ácidos graxos são adsorvidas na superfície do catalisador, onde há uma interação ácido-base entre o par de elétrons do oxigênio da carbonila do ácido graxo e o metal presente na estrutura do catalisador, havendo então um aumento na densidade de carga positiva no carbono da carbonila, favorecendo a formação de um intermediário tetraédrico. Em seguida há a formação de uma molécula de éster e uma molécula de água, e posteriormente a regeneração do sítio ácido do catalisador.

Figura 12. Mecanismos de ácidos de Lewis em transesterificação, onde L representa um sítio ácido de Lewis.



FONTE: (Cordeiro et al., 2011)

Óxidos de metais de transição apresentam uma ampla variedade de aplicações, principalmente relacionados a catalise. Quando relacionado a estrutura em forma de camadas e os múltiplos estados de oxidação, o que facilita a atividade catalítica, os óxidos de vanádio, tungstênio e molibdênio, surgem como promissores nas aplicações reacionais (LAYEGH; GHODSI; HADIPOUR, 2018).

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico (Sigma-Aldrich, Vetec ou Merck) e usado sem purificação adicional. Óleos vegetais foram comprados em um mercado local (Teresina-PI, Brasil), exceto o óleo usado em frituras, que foi obtido de uso doméstico. Os óleos refinados (soja e babaçu) e óleos não refinados (buriti, macaúba e óleo de pequi) foram utilizados sem qualquer procedimento de purificação. Para os testes de óleo de soja acidificado 10, 20 e 30% a matéria-prima foi preparada utilizando razões mássicas de óleo e ácido oleico.

4.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES

O processo de síntese foi realizado de acordo com Wang et al. (2017), com algumas adaptações. Em um copo de teflon, foi adicionado 10 g de heptamolibdato de amônio tetra hidratado, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, e 60 mL de água deionizada seguido de agitação magnética durante 10 minutos, posteriormente foi adicionado, gota a gota, 10 mL de HCl 3,0 mol L⁻¹, permanecendo em agitação por 10 minutos. Na etapa seguinte o copo de teflon foi colocado em autoclave de aço inoxidável e levado a estufa com temperatura de 150 °C durante 12 horas. Após resfriamento a temperatura ambiente o material foi centrifugado, lavado com água deionizada e seco em estufa a 100 °C durante 12 horas. Ao final o sólido obtido foi dividido em sete amostras, reservando uma amostra sem calcinar e as outras foram calcinadas a 200, 300, 400, 500, 600 e 700 °C, durante 4 horas em forno mufla com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Os materiais foram acondicionados em frascos âmbar e dessecador para posteriores análises e reações catalíticas.

4.3 CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES

Com o objetivo de obter o máximo de informações dos catalisadores sintetizados foram feitas as seguintes caracterizações: análise termogravimétrica (TG), difração de raio X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), medidas de área superficial utilizando o método proposto por Brunauer Emmett e Taller (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), acidez e densidade dos sítios ácidos.

4.3.1 Análise termogravimétrica (TG)

As análises Termogravimétricas foram realizadas no Núcleo Interinstitucional de Estudo e Geração de Novas Tecnologias (GERATEC) da Universidade Estadual do Piauí, em um aparelho SHIMADZU modelo TGA-50 com fluxo de nitrogênio de 50 mL min⁻¹, taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e uma faixa de temperatura entre 30 e 1000 °C.

4.3.2 Difração de Raios-X (DRX)

As análises foram realizadas no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste – CETENE. Os padrões de Difração de Raios-X foram obtidos utilizando um difratômetro de raios X da marca Shimadzu modelo 600, com radiação de Cu K α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) com voltagem de 30 kV e corrente de filamento de 15 mA, com variação de 2θ de 10 a 90° e tempo de contagem de 1° min⁻¹.

4.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de Espectroscopia na Região do Infravermelho foram realizadas em equipamento da Perkin Elmer modelo spectrum 100 onde as amostras foram misturadas em brometo de potássio (KBr-grau espectroscópico) utilizando uma razão aproximada KBr:Amostra de 100:1 (mg), respectivamente. As pastilhas formadas foram analisadas por transmitância nas regiões entre 4000 e 400 cm⁻¹.

4.3.4 medidas de área superficial

As medidas de área superficial foram realizadas no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste – CETENE, utilizando o método proposto por Brunauer-Emmett-Teller (BET), em um analisador de superfície e de tamanho de poros Micromeritics ASAP 2420, com aquecimento prévio das amostras a 300 °C.

4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de microscopia foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura com canhão a emissão por campo, marca FEI, modelo Quanta FEG 250, com tensão de aceleração de 1 a 30 kV, equipado com EDS de SDD (Silicon drift detectors), marca Ametek, modelo HX-1001 (detector Apollo X-SDD).

4.3.6 Acidez e Densidade dos sítios ácidos

As medidas de acidez dos sólidos foram determinadas por análises volumétricas, para isso, 100 mg do material foi misturado a 20 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹ (previamente padronizada) durante 3 horas sob leve agitação. Posteriormente a mistura resultante foi titulada com solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ (previamente padronizada), usando fenolftaleína como indicador. Ao final, utilizando as equações 1 e 2 foi possível calcular os índices de acidez e as densidades de sítios ácidos dos óxidos, onde foram determinados em mmol de H⁺ por grama e em mmol m⁻² de material, respectivamente (Brum et al. 2011; Galvão et al. 2012).

$$\text{Índice de acidez} = \frac{(C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}) - (C_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}})}{m} \quad \text{Equação (1)}$$

Onde,

C_{NaOH} = concentração de NaOH padronizado;

C_{HCl} = concentração de HCl padronizado;

V_{NaOH} = volume de NaOH utilizado;

V_{HCl} = volume de HCl utilizado;

m = massa de óxido.

$$\text{Densidade de sítios ácidos} = \frac{\text{Índice de acidez}}{\text{Área do catalisador}} \quad \text{Equação (2)}$$

4.4 TESTES CATALÍTICOS

Inicialmente em um copo de teflon foram colocados 250 mg de catalisador (concentração de 5% em relação a massa de óleo) e 6,40 mL de metanol (razão molar metanol/óleo de 30:1) em agitação durante 20 minutos, posteriormente foi adicionado 5 g de óleo de soja acidificado com ácido oleico (10% m/m), permanecendo em agitação por 10 minutos. Na etapa seguinte o copo de teflon foi colocado em uma autoclave de aço inoxidável, e a reação se deu a 150 °C, durante 4 horas e constante agitação. Ao final, o catalisador foi separado do produto por centrifugação e o biodiesel obtido foi levado ao evaporador rotativo para remoção do excesso de metanol, em

seguida lavado com água destilada a 70 °C para remoção de impurezas e filtrado em sulfato de sódio com a finalidade de eliminar a umidade.

Os biodieseis purificados obtidos foram analisados conforme a norma EN 14103, utilizando cromatógrafo gasoso GC – Shimadzu 2010 plus, com coluna capilar Rx-Wax, acoplado com detector de ionização de chama (FID), injetando (1µL) de amostra e usando um programa de temperatura da coluna de 210 °C por 50 minutos, a temperatura de FID de 250 °C e os fluxos de H₂, de ar e gás de arraste (N₂) 40, 400 e 25 mL min⁻¹, respectivamente.

4.5 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS REACIONAIS

Após os testes catalíticos e determinação do óxido que apresentou melhor atividade frente a reação de transesterificação, o estudo de otimização das condições reacionais foi realizado variando a razão molar álcool e óleo, concentração do catalisador, tempo de reação e temperatura reacional. Os teores de ésteres metílicos dos biodieseis foram obtidos por CG-FID seguindo metodologia descrita no item 4.4.

4.6 REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR

Para investigar a capacidade de reutilização o catalisador foi centrifugado ao final da reação de transesterificação e sem qualquer tratamento foi submetido em reação seguinte. Para essa etapa a reação de transesterificação foi realizada em condições reacionais ótimas e os teores de ésteres metílicos dos biodieseis foram obtidos por CG-FID segundo metodologia descrita no item 4.4.

4.7 TESTE DE EFICIÊNCIA DO CATALISADOR UTILIZANDO MATÉRIAS-PRIMAS COM VÁRIOS TEORES DE ACIDEZ.

Para testar a eficiência do catalisador em matérias-primas com diferentes teores de acidez, foram utilizados os óleos de buriti (*Mauritia flexuosa*), macaúba (*Acrocomia aculeate*), babaçu refinado (*Attalea speciosa*), pequi (*Caryocar brasiliense*), soja refinado (*Glycine max*), soja refinado acidificado a 10, 20 e 30% de ácido oleico (m/m), óleo residual de fritura e ácido oleico P.A. A acidez de cada matéria-prima foi determinada de acordo com a metodologia proposta por Nascimento, (1999).

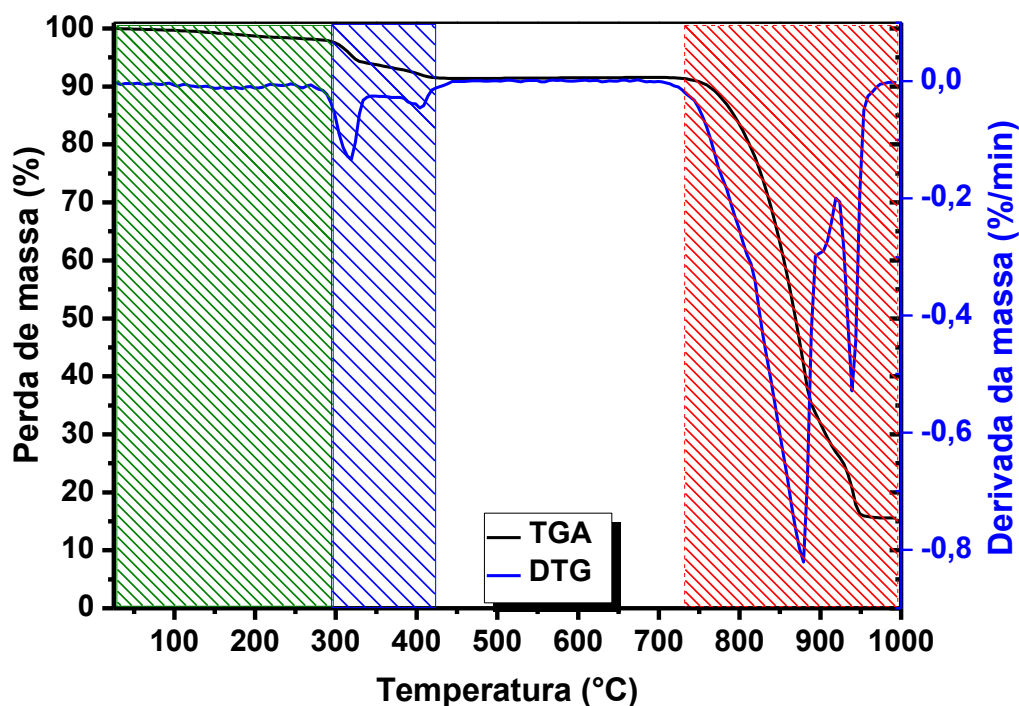
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

5.1.1 Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica foi realizada para determinar a estabilidade térmica do sólido sintetizado $((\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13})$ e proporcionar a escolha das temperaturas de obtenção dos óxidos. A partir da Figura 13 podemos observar três eventos característicos relacionados a perda de massa, a primeira de aproximadamente 3% ocorre de 25 a 290 °C e está relacionada a eliminação de íons amônio e moléculas de água de hidratação e cristalização intercalada (BARARAJ *et al.*, 2015). A temperaturas variando de 290 a 420 °C, uma segunda perda de massa de 7% foi observada, correspondendo à perda de água cristalina adicional e íons amônio existentes no composto (WIENOLD; JENTOFT; RESSLER, 2003). O último evento iniciando-se em aproximadamente 725 °C, ocorre com diminuição acentuada na massa do material, estando associada ao ponto de fusão do material, que de acordo com a literatura inicia-se em aproximadamente 720 °C.

Figura 13. Análise termogravimétrica do sólido após o processo de síntese hidrotérmal.



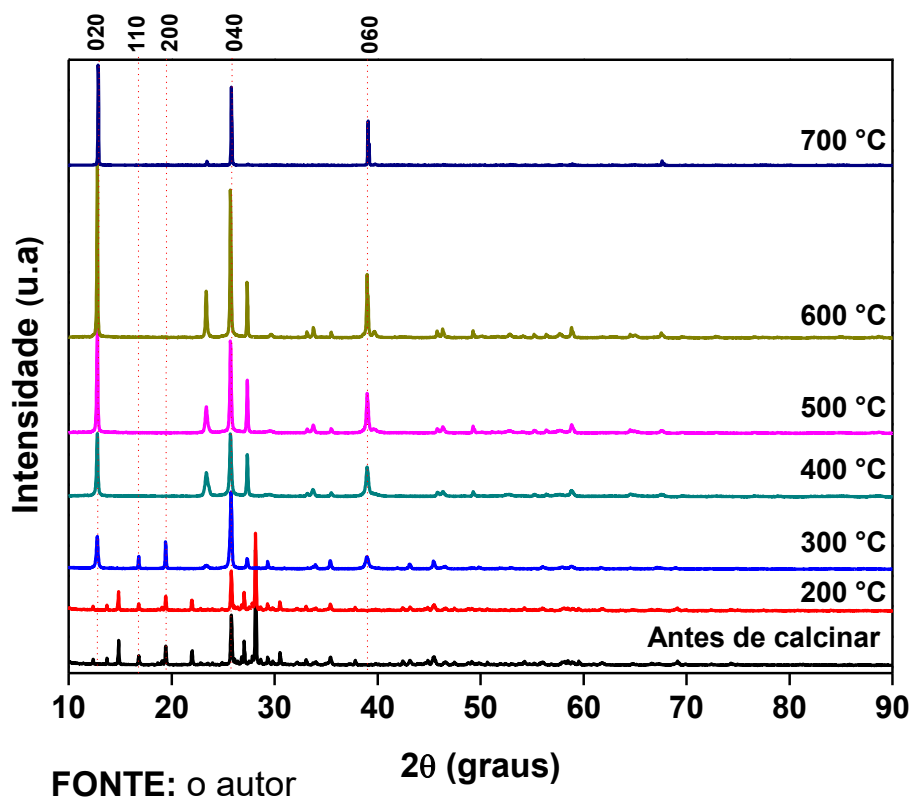
FONTE: o autor

A partir dos resultados obtidos, as temperaturas de calcinação dos óxidos sintetizados foram realizadas até 700 °C, tendo em vista que acima dessa temperatura o material entra em decomposição.

5.1.2 Difração de raios X (DRX)

Para estudo do perfil estrutural dos óxidos obtidos, foi utilizado a técnica de Difração de raios X (DRX). De acordo com a Figura 14 é observado que os sólidos sem etapa de calcinação e o calcinado a 200 °C apresentaram perfis semelhantes, o calcinado a 300 °C apresentou perfil ligeiramente diferenciado quando comparado aos demais sólidos, os picos de difração em $2\theta = 16,9^\circ$ e $19,5^\circ$ estão relacionados com os planos (110) e (200), respectivamente, da fase hexagonal com referência ao cartão de dados JCPDS 21-0569. Quando é aumentada a temperatura de calcinação para 400 °C, ocorre o desaparecimento dos picos referentes aos planos (110) e (200), o que sugere que a fase hexagonal metaestável foi substituída pelo padrão da fase ortorrômbica. Portanto, a fase ortorrômbica (JCPDS 35-0609) foi obtida nos materiais calcinados a 400, 500, 600 e 700 °C. Os principais ângulos de difração foram $12,8^\circ$, $25,8^\circ$ e $39,1^\circ$, correspondentes aos planos cristalinos (020), (040) e (060), respectivamente. O material calcinado a 600 °C apresenta forte crescimento preferencial nos planos (020), (040) e (060), em comparação com o arquivo padrão (JCPDS 35-0609). Com isso ao final é pressuposto que o tratamento térmico entre 300 e 400 °C provoca uma modificação na estrutura dos sólidos, no entanto, entre 400 e 700 °C não houve alteração na estrutura desses materiais, apenas na intensidade relativas dos picos que podem ser consequências de mudanças de morfologia ou tamanho de cristalitos (BALENDHRAN *et al.*, 2013).

Figura 14. Difratogramas de raios X dos sólidos antes da etapa de calcinação e calcinados na faixa de temperatura de 200 a 700 °C.



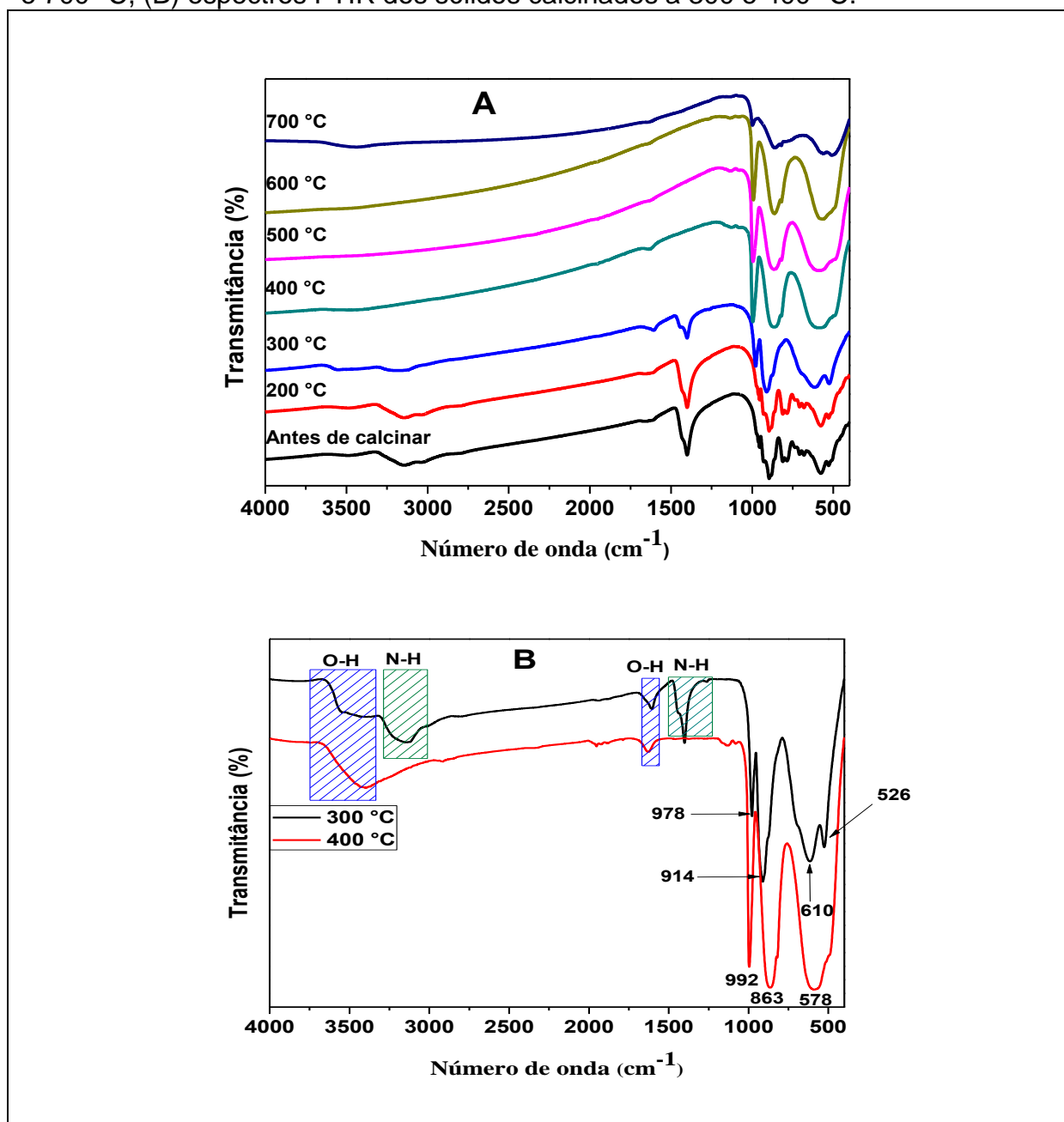
5.1.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR (Figura 15) corroboram com a técnica de DRX para elucidação dos compostos presentes nos sólidos, assim como as fases que são formadas. As bandas na região entre 1.000 e 500 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos e deformações angulares das vibrações de ligações característicos de metal-oxigênio. Sendo que para o sólido calcinado a 300 °C é observado vibrações de estiramento em 978 cm^{-1} e 914 cm^{-1} que de acordo com Song et al. (2017) são referentes a estrutura hexagonal de MoO_3 , assim como vibrações de deformação angular em 610 cm^{-1} e 526 cm^{-1} característico a ligação Mo-O. Quando analisado o sólido calcinado a 400 °C é notado em 992 cm^{-1} uma banda característica Mo=O característico da associação do metal e o oxigênio terminal da estrutura ortorrômbica e em 863 cm^{-1} e 578 cm^{-1} foi observado o estiramento referente a vibração da ligação Mo-O-Mo (SONG et al., 2017).

Os sólidos sem etapa de calcinação e calcinados a 200 e 300 °C apresentam bandas em 3.480 e em 1.610 cm^{-1} referentes a estiramento e deformação angular,

respectivamente, de vibrações O-H, onde também ocorre o aparecimento de bandas em 3.180 e em 1.400 cm^{-1} referentes a estiramento e deformação angular, respectivamente de vibrações N-H. Já os calcinados a 400 °C não apresentam bandas referentes a ligações de N-H, mas apresentam bandas referentes a ligações O-H. Ao analisarmos os sólidos calcinados a temperaturas superiores a 400 °C foi constatado que as bandas referentes a vibrações de ligações O-H desaparecem, corroborando assim com a técnica de análise termogravimétrica.

Figura 15. (A) Espectros de FTIR dos sólidos antes de calcinar e calcinados entre 200 e 700 °C , (B) espectros FTIR dos sólidos calcinados a 300 e 400 °C .



FONTE: o autor

5.1.4 Medidas de área superficial, acidez e densidade de sítios ácidos

Os dados de adsorção-dessorção fornecem as características estruturais e morfológicas dos sólidos porosos, área superficial, volume de poros e distribuição do tamanho de poros (ČEJKA, 2003). Materiais com poros que apresentam diâmetros maiores que 50 nm são classificados como macroporosos, com diâmetros entre 2 e 50 nm, como mesoporosos e com diâmetros inferiores a 2 nm são classificados como microporosos (THOMMES *et al.*, 2015).

De acordo com o que é mostrado na Tabela 2, é observado que as áreas superficiais apresentam um valor máximo de $4,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Os processos térmicos realizados nos materiais são capazes de aumentar as áreas superficiais e os parâmetros de porosidade até a temperatura de $400 \text{ }^\circ\text{C}$, ficando evidente que acima dessa temperatura há diminuição de tais características. Essa diminuição pode estar associada a formação de aglomerados de partículas de MoO_3 . Outro ponto importante relacionado ao aumento de temperatura foi observado para os materiais obtidos na faixa de 200 a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, onde ocorreu aumento no diâmetro médio de poro, esse aumento se deve a intra-agregação de poros menores, resultando em poros mais largos, porém ocasionando uma diminuição do volume de poro. Essa proposição é corroborada aos resultados observados nas isotermas de adsorção e dessorção na Figura 16 (THOMMES *et al.*, 2015).

Tabela 2. Resultados das medidas de área superficial, acidez e densidade de sítios ácidos.

CATALIS.	ASE_{BET} (m² g⁻¹)	V_{poro} (cm³ g⁻¹)	D_{poro} (nm)	Acidez (mmol g⁻¹)	DSA (mmol m⁻²)
Antes de calcinar	1,5528	0,003958	21,7449	11,70	7,53
200 °C	1,8852	0,004568	13,1877	12,70	6,74
300 °C	2,5272	0,009118	19,5786	14,90	5,89
400 °C	4,5196	0,020731	22,2818	15,70	3,47
500 °C	2,9949	0,012965	22,3679	15,70	5,24
600 °C	1,6627	0,004493	26,6610	16,20	9,74
700 °C	0,8286	0,000400	41,6520	16,00	19,30

ASE_{BET}: Área superficial específica; V_{poro}: Volume de poro; D_{poro}: Diâmetro médio de poro; DSA: Densidade de sítios ácidos.

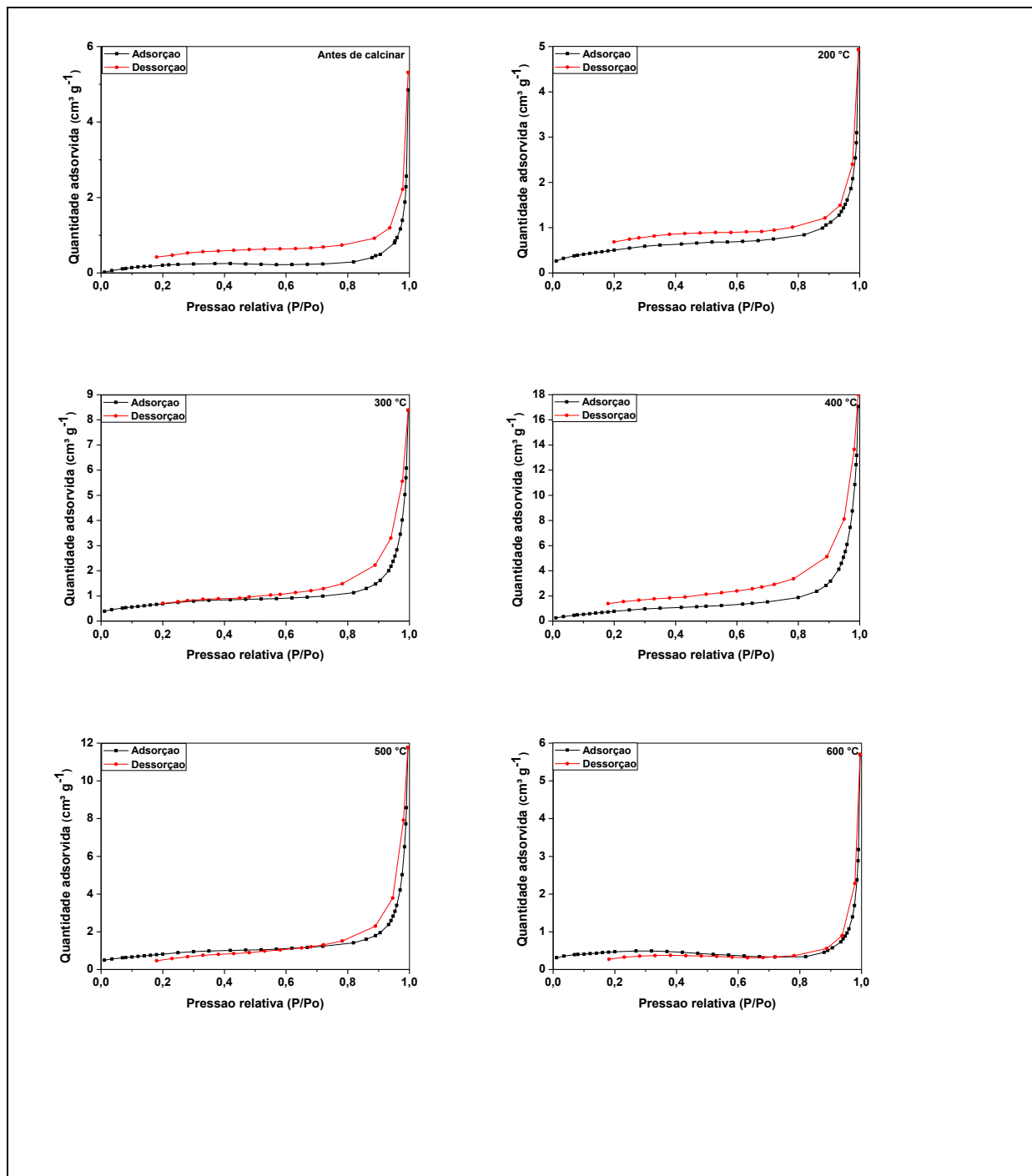
FONTE: o autor

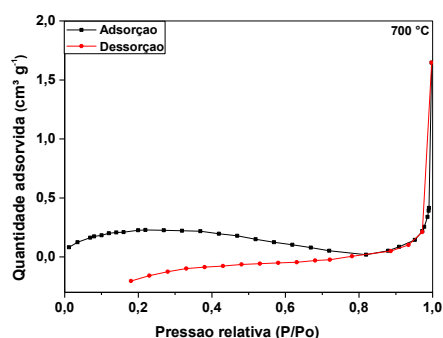
A determinação da acidez e densidade acida dos sítios ativos dos óxidos foi outro ponto importante determinado, pois é notável que o aumento da temperatura de calcinação provocou uma relação diretamente proporcional com a acidez, fato observado até 600 °C sendo que a 700 °C o valor ficou basicamente constante, tendo uma ligeira diminuição. Os materiais com maior força ácida tendem a apresentar um melhor efeito catalítico para as reações propostas. Ao analisarmos a densidade dos sítios ativos, valores não correspondentes são observados, isso se deve da relação acidez e área superficial, o que torna não possível prever uma relação direta dos valores de densidade e atividade catalítica dos óxidos.

Na Figura 16 é observado que, de acordo com a classificação IUPAC (SING, 1985), as isotermas dos sólidos antes de calcinar e calcinados apresentam características semelhantes a isotermas do tipo IV com histereses do tipo H3. Materiais com essas características apresentam mesoporos e macroporos estreitos

em forma de fenda sendo originários de partículas agregadas em forma de placas (THOMMES *et al.*, 2015).

Figura 16. Isotermas de adsorção-dessorção dos sólidos antes de calcinar e calcinados entre 200 e 700 °C.





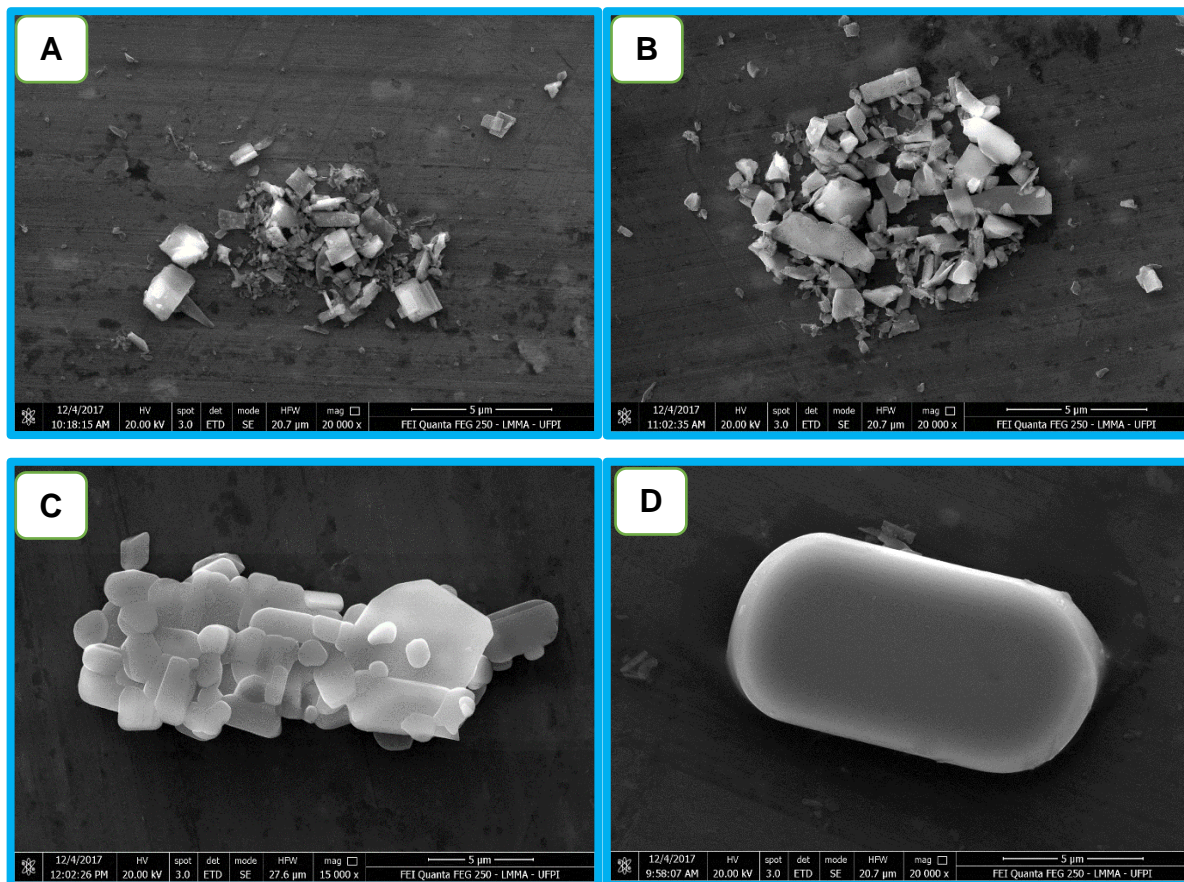
FONTE: o autor

Foi observado que as isotermas de dessorção dos sólidos calcinados de 500 a 700 °C apresentam irregularidades, isso pode estar relacionado com a técnica de caracterização, pois materiais com baixa área superficial necessitam de várias medidas experimentais, onde são variados pressão e quantidade de amostra.

5.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Com a finalidade de estudar os principais sólidos, ou seja, onde ocorre transformações características do material, como observado anteriormente nas análises de DRX, FTIR e área superficial, foi realizado análises de MEV dos sólidos antes de calcinar e calcinados a 300, 600 e 700 °C. A partir das imagens na Figura 17 é observado a presença de microplacas em todos os sólidos, sendo que proporcionalmente ao aumento da temperatura de calcinação as microplacas vão se aglomerando e se sobrepondo, justificando assim, a mudança no tamanho da área superficial como observado anteriormente.

Figura 17. Imagens de MEV A, B, C e D, que correspondem aos sólidos antes de calcinar, calcinados a 300, 600 e 700 °C, respectivamente.

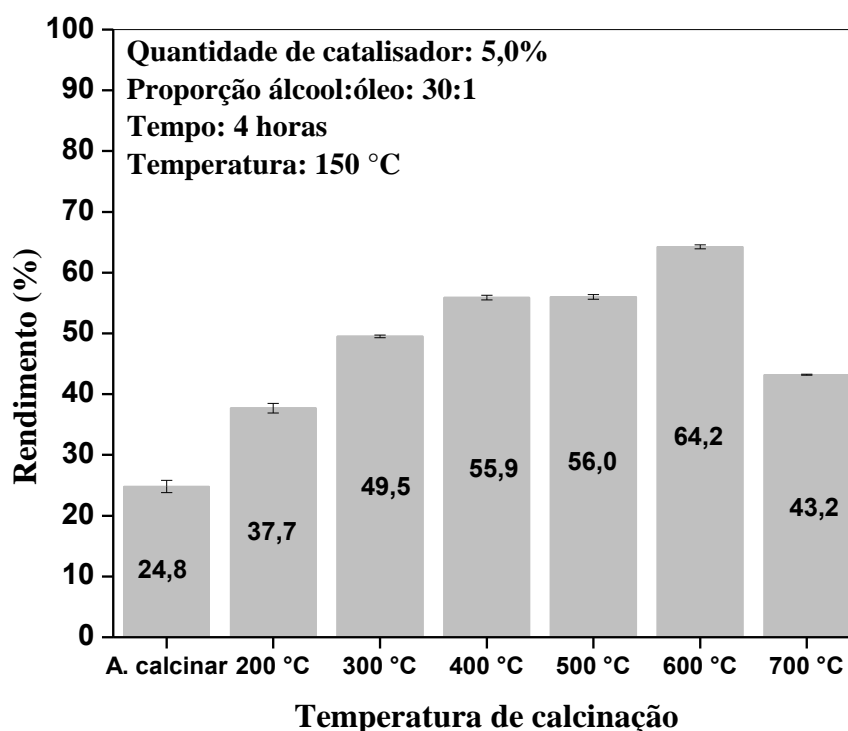


FONTE: o autor

5.2 TESTES CATALÍTICOS

Os sólidos sintetizados foram submetidos a estudos com a finalidade de verificar qual apresentaria melhor atividade catalítica frente as reações de transesterificação e esterificação simultânea. As condições reacionais que foram utilizadas nos testes catalíticos iniciais fazem referência aos melhores resultados descritos na literatura quando se realiza catálise ácida. Os resultados iniciais (Figura18) mostram que o catalisador (calcinado a 600 °C) obteve melhor desempenho catalítico, com rendimento dos produtos de aproximadamente 64,2% ($\pm 0,4$).

Figura 18. Atividade catalítica dos catalisadores antes de calcinar, calcinados a 200, 300, 400, 500, 600 e 700 °C.



FONTE: o autor

5.2.1 Otimização dos parâmetros reacionais

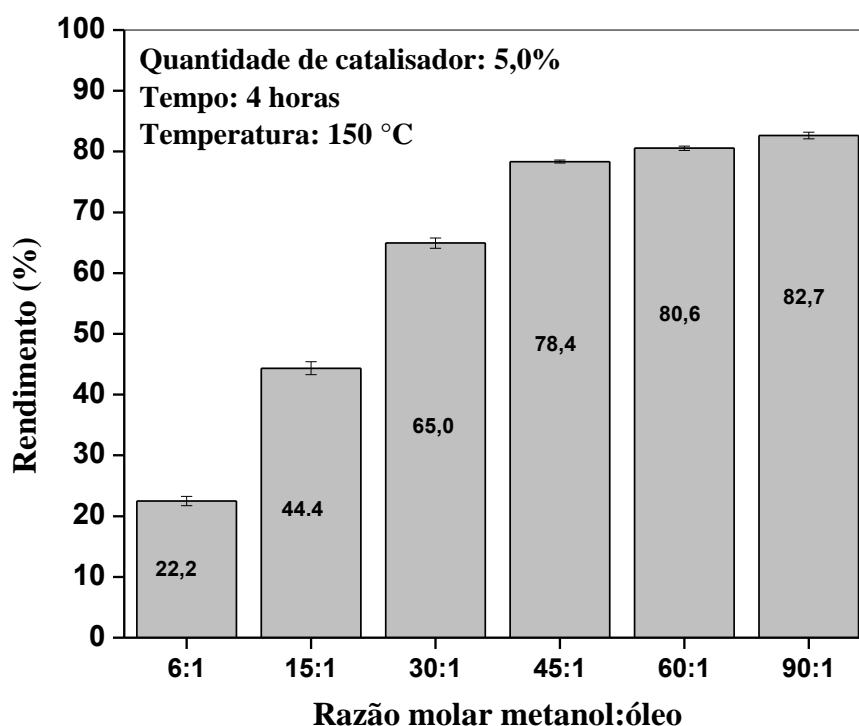
Estudos posteriores de otimização reacional foram realizados utilizando como catalisador o sólido calcinado a 600 °C, variando a razão molar álcool:óleo, concentração do catalisador, temperatura e tempo de reação, pois de acordo com a literatura a produção de biodiesel pode ser otimizada, variando esses fatores (KAUR; ALI, 2015).

Para estudo do efeito da proporção molar álcool:óleo, foi fixado a concentração do catalisador em 5,0%, temperatura e tempo em 150 °C e 4 horas, respectivamente, variando a razão molar metanol:óleo em 6:1, 15:1, 30:1, 45:1, 60:1 e 90:1.

Estequiometricamente a razão molar álcool:óleo em reações de transesterificação é de 3:1, entretanto esta relação é insuficiente, devido a reversibilidade dessas reações, sendo assim é necessária uma razão molar mais elevada para que ocorra a reação completa (XIE; ZHAO, 2014).

Ao analisar os resultados apresentados na Figura 19 e considerando o desvio padrão relativo, foi observado que os rendimentos reacionais para as razões molares 45:1, 60:1 e 90:1 são semelhantes, sendo assim, devido ao impacto ambiental e custos reacionais quando se utilizam elevadas proporções álcool:óleo, além das diferenças de rendimento insignificantes, escolheu-se a razão molar 45:1.

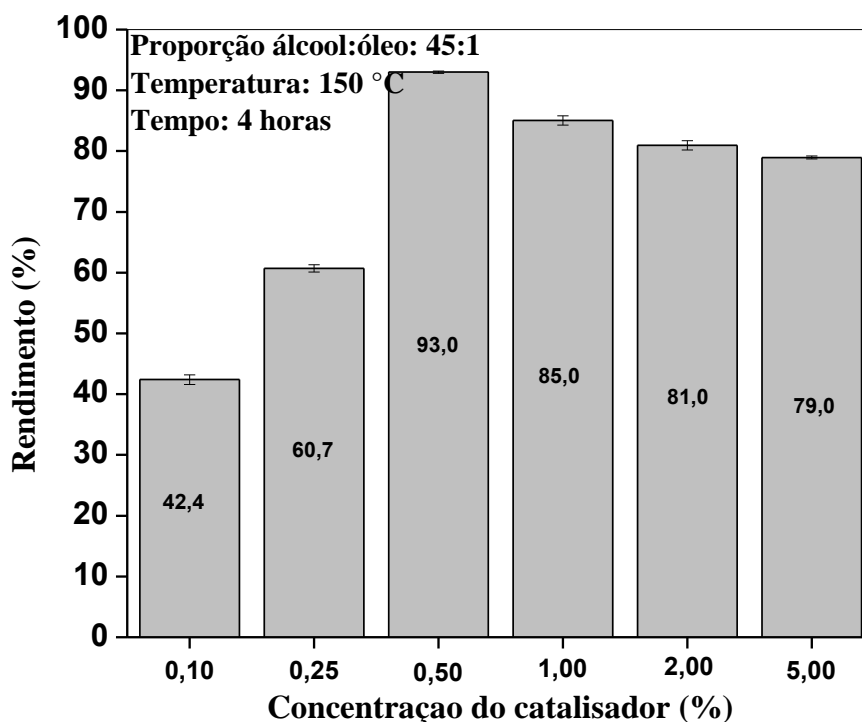
Figura 19. Efeito da razão molar metanol:óleo no rendimento de ésteres metílicos de ácidos graxos.



FONTE: o autor

Para o estudo da concentração do catalisador utilizou-se razão molar metanol:óleo de 45:1, temperatura de 150 °C, tempo reacional de 4 horas e quantidade de catalisador variando de 0,10 a 5,0%. A Figura 20 mostra que o rendimento reacional é crescente de 0,10 a 0,50% e decresce acima desse percentual. Isso pode ser explicado pelo fato de que abaixo de 0,50% a quantidade de catalisador é insuficiente para diminuir a energia de ativação ideal para formar o complexo ativado, e quantidades acima desse percentual provoca um excesso de catalisador que conseqüentemente dificulta a interação entre os reagentes, diminuindo assim a rendimento reacional.

Figura 20. Efeito da concentração do catalisador, em meio reacional, no rendimento de ésteres metílicos de ácidos graxos.

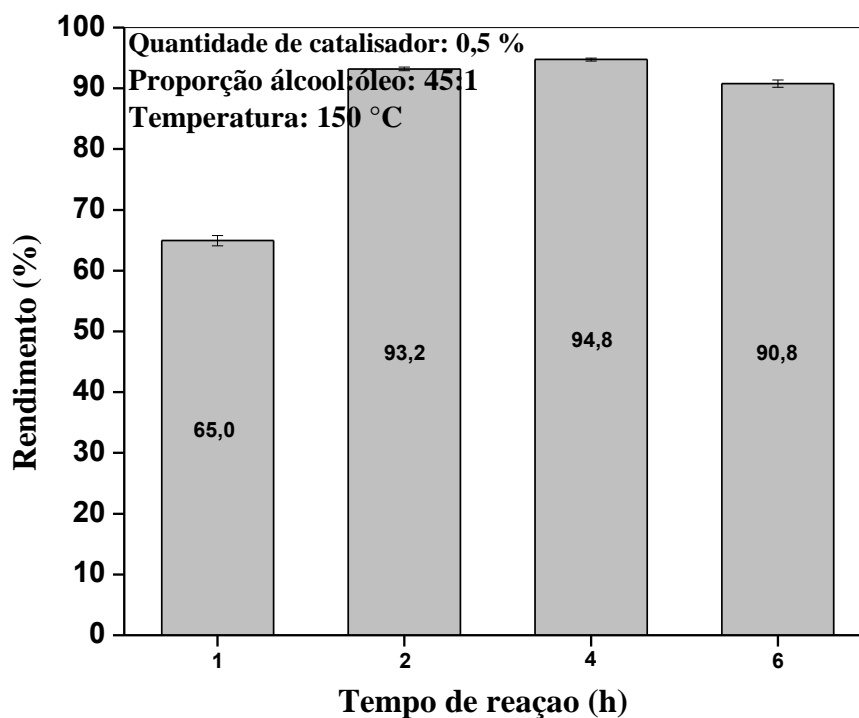


FONTE: o autor

No estudo do tempo de reação utilizou-se razão molar metanol/óleo 45:1, temperatura de 150 °C, concentração do catalisador de 0,50% e tempo reacional variando entre 1 a 6 horas.

Analisando a Figura 21 foi observado que o rendimento aumenta no intervalo de 1 a 4 horas e que a partir desse tempo a conversão começa a diminuir, isso acontece porque reações de esterificação e transesterificação são reações reversíveis e em um determinado tempo elas seguem no sentido inverso, obtendo, portanto, uma menor produção dos produtos. Considerando os desvios padrões relativos, o rendimento reacional no tempo de 2 horas foi muito semelhante ao rendimento do tempo de 4 horas, logo foi realizada a escolha do tempo de 2 horas, que também está associado ao menor custo reacional.

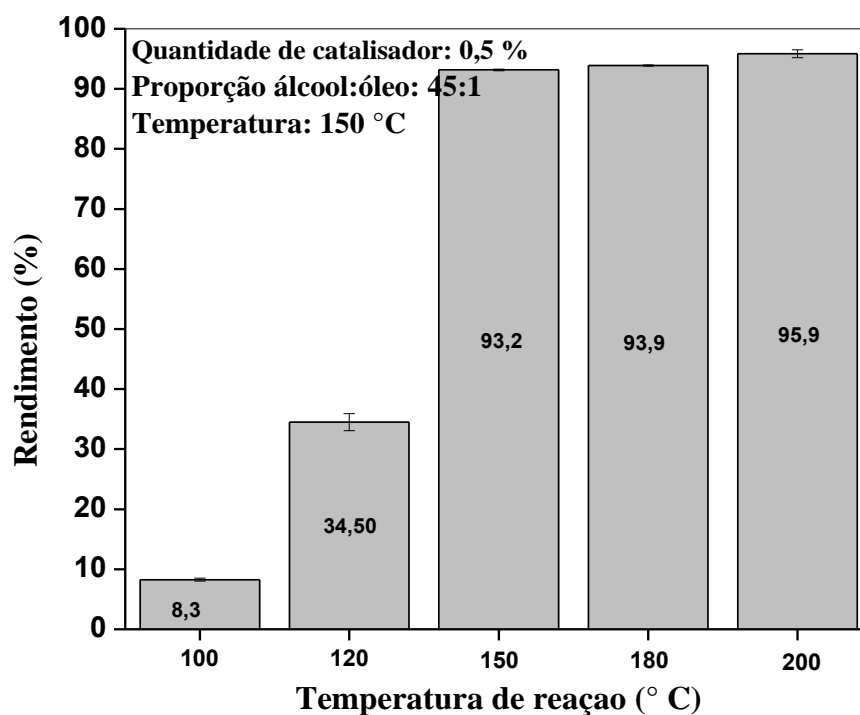
Figura 21. Efeito do tempo de reação no rendimento de ésteres metílicos de ácidos graxos.



FONTE: o autor

Para estudar a temperatura de reação foi utilizado a razão molar metanol:óleo 45:1, tempo reacional de 2 horas, concentração do catalisador de 0,5 % e temperatura reacional variando de 100 a 200 °C. Onde foi observado, na Figura 22, que a elevação da temperatura provoca aumento significativo no rendimento reacional até a temperatura de 150 °C, no entanto, de 150 °C a 200 °C não é observado diferença percentual significativa, com isso para reduzir custos com energia foi escolhida a temperatura de 150 °C como temperatura reacional.

Figura 22. Efeito da temperatura de reação no rendimento de ésteres metílicos de ácidos graxos.

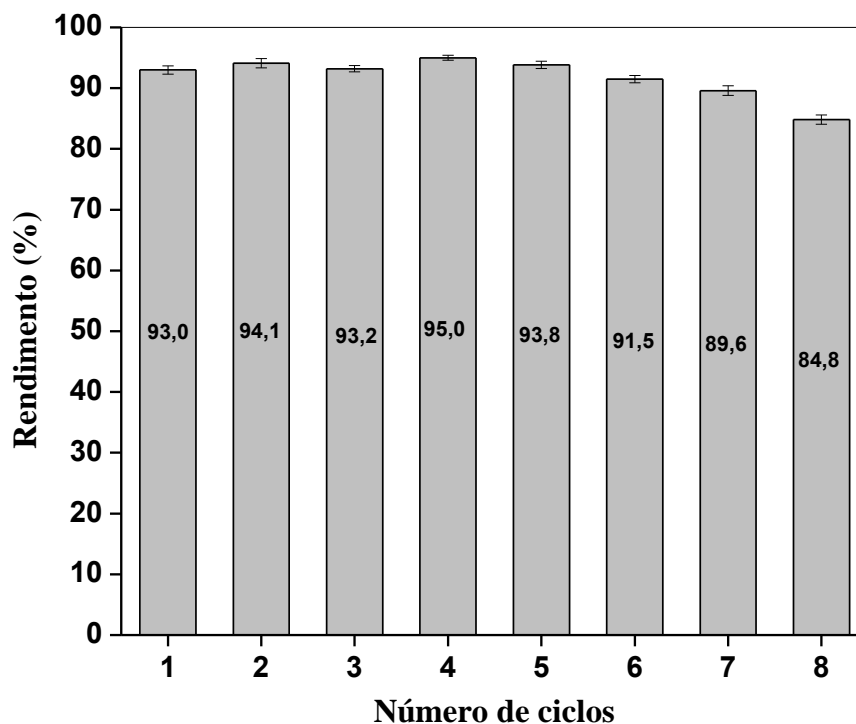


FONTE: o autor

5.2.2 Estudo de reutilização do catalisador

Após a otimização dos parâmetros reacionais, foi feito o estudo da estabilidade do catalisador em reações sucessivas. Analisando a Figura 23 pode observar que o catalisador apresentou boa estabilidade até o sétimo ciclo reacional, mantendo o rendimento reacional praticamente constante, a partir do oitavo ciclo reacional houve uma diminuição no rendimento, essa diminuição pode ser devido a deposição de reagentes e produtos nos sítios ativos do catalisador.

Figura 23. Reutilização do catalisador nas seguintes condições experimentais: massa de óleo 5,0 g, razão molar metanol:óleo de 45:1, concentração de catalisador 0,50%, tempo de reação de 2 horas e temperatura de reação a 150 °C.



FONTE: o autor

5.2.3 Teste de eficiência do catalisador utilizando matérias-primas com vários teores de acidez

A Tabela 3 mostra os índices de acidez das matérias-primas utilizadas nos testes catalíticos que foram determinados de acordo com a metodologia proposta por Nascimento, (1999).

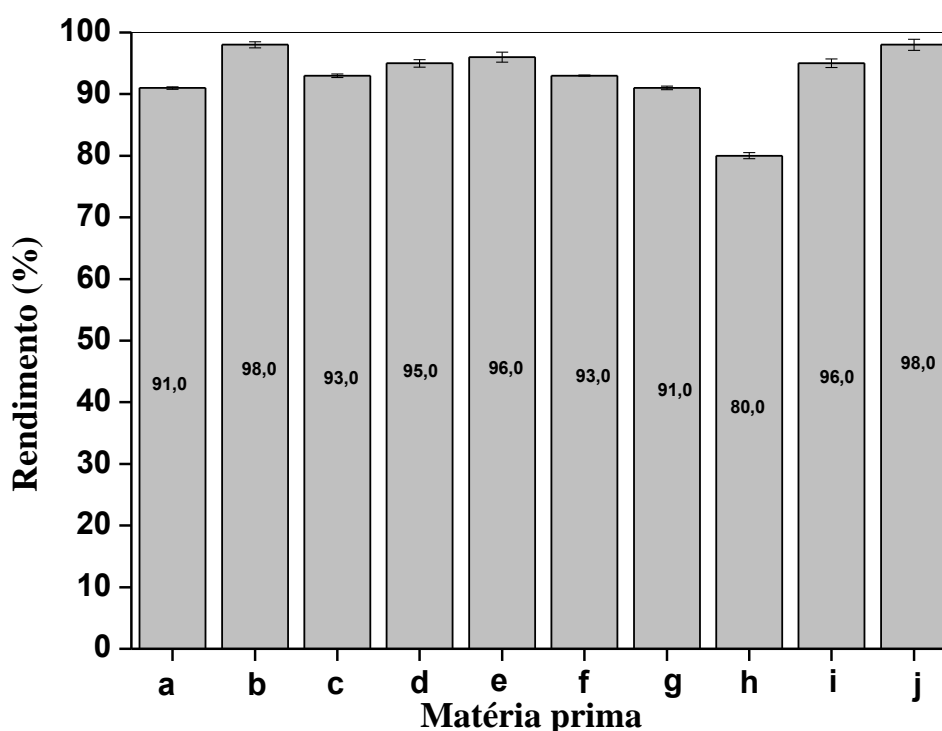
Tabela 3. Índice de acidez das matérias-primas utilizadas nas reações catalíticas.

MATÉRIA PRIMA	ÍNDICE DE ACIDEZ (mg de KOH g⁻¹)
Óleo de soja refinado	0,8
Óleo de babaçu refinado	1,1
Óleo de macaúba bruto	2,8
Óleo de frituras	2,9
Óleo de pequi	3,3
Óleo de buriti	4,8
Óleo de soja ac. oleico 10% (m/m)	18,0
Óleo de soja ac. oleico 20% (m/m)	36,0
Óleo de soja ac. oleico 30% (m/m)	54,0

FONTE: o autor

Os resultados apresentados na Figura 24, com exceção quando utilizado óleo de macaúba bruto, mostram um percentual de rendimento em ésteres metílicos de ácido graxo acima de $91\% \pm 0,3$. Para a utilização do óleo de macaúba bruto foi observado rendimento reacional de $80\% \pm 0,5$, o que pode estar relacionado a presença de impurezas, da extração ou do manuseio desse óleo, que de alguma forma ocupam os sítios ativos do catalisador, agindo como uma espécie de inibidor catalítico.

Figura 24. Rendimento utilizando diferentes matérias primas: (a) ácido oleico, (b) óleo de soja refinado, (c) óleo de soja acidificado a 10% de ácido oleico, (d) óleo de soja acidificado a 20% de ácido oleico, (e) óleo de soja acidificado a 30% de ácido oleico, (f) óleo de babaçu refinado, (g) óleo de frituras, (h) óleo de macaúba (i) óleo de buriti e (j) óleo de pequi.



FONTE: o autor

Os resultados dos testes catalíticos foram satisfatórios e o catalisador utilizado nas reações apresentou grande potencial independente do teor de acidez das matérias-primas utilizadas.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O trióxido de molibdênio foi sintetizado com sucesso pelo método hidrotermal quando calcinado a diversas temperaturas. A análise termogravimétrica mostrou que o sólido sintetizado pode ser aquecido até a temperatura de 700 °C, temperaturas superiores provocam a sublimação do material. Quando relacionados os resultados de DRX e FTIR foi observado que a temperatura de calcinação provoca a mudança de fases cristalinas, passando de hexagonal para ortorrômbica. O tratamento térmico também provoca o aumento da acidez do material. Os testes demonstraram que o catalisador que apresentou melhor desempenho foi o sólido calcinado a 600 °C, o qual, de acordo com as análises das caracterizações e a literatura, apresenta uma estrutura ortorrômbica. As melhores condições reacionais foram encontradas utilizando concentração do catalisador 0,5 %, razão molar metanol:óleo 45:1, temperatura 150 °C e tempo 2 h, onde obteve-se 93,0% ± 3 de rendimento. O reuso mostrou que o catalisador em estudo (calcinado a 600 °C) manteve-se constante durante sete ciclos reacionais. As reações catalíticas foram realizadas com diferentes matérias-primas, como óleos refinados, óleos brutos e ácido oleico P.A, isso mostrou um grande potencial deste catalisador frente a reações tanto de esterificação como de transesterificação, convertendo matérias-primas com diferentes teores de acidez em ésteres metílicos de ácidos graxos (biodiesel).

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGARWAL, M. et al. Study of catalytic behavior of KOH as homogeneous and heterogeneous catalyst for biodiesel production. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 43, n. 1, p. 89–94, 2012.

ANASTOPOULOS, G. et al. Transesterification of vegetable oils with ethanol and characterization of the key fuel properties of ethyl esters. **Energies**, 2009.

ARANDA, D. A. G.; SILVA, C. C. C. M.; DETONI, C. Current Processes in Brazilian Biodiesel Production. **International review of Chemical Engineering**, v. 1, n. 6, p. 603–608, 2009.

ARANSIOLA, E. F. et al. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. **Biomass and Bioenergy**, v. 61, p. 276–297, 2014.

BALENDHRAN, S. et al. Enhanced charge carrier mobility in two-dimensional high dielectric molybdenum oxide. **Advanced Materials**, v. 25, n. 1, p. 109–114, 2013.

BARARAJ, A. C. et al. Structural evolution and phase transition of $[\text{NH}_4]_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ to 2D layered $\text{MoO}_3\text{-x}$. **Materials Research Express**, v. 2, n. 5, p. 1–10, 2015.

BASHA, S. A.; GOPAL, K. R. A review of the effects of catalyst and additive on biodiesel production, performance, combustion and emission characteristics. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 1, p. 711–717, 2012.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - **EMBRAPA**

ČEJKA, J. Organized mesoporous alumina: Synthesis, structure and potential in catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 254, n. 2, p. 327–338, 2003.

CHOUHAN, A. P.S.; SARMA, A. K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 2011

CIRUJANO, F. G.; CORMA, A.; LLABRÉS, F. X. Zirconium-containing metal organic frameworks as solid acid catalysts for the esterification of free fatty acids: Synthesis of biodiesel and other compounds of interest. **Catalysis Today**, v. 257, n. Part 2, p. 213–220, 2015.

COMINI, E. et al. Gas sensing properties of MoO_3 nanorods to CO and CH_3OH . **Chemical Physics Letters**, v. 407, n. 4–6, p. 368–371, 2005.

CORDEIRO, C. S. et al. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Quimica Nova**, v. 34, n. 3, p. 477–486, 2011.

DE ABREU, W. C. et al. Strontium and nickel heterogeneous catalysts for biodiesel production from macaw oil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 2, p. 319–327, 2017.

DE ALMEIDA, R. M. et al. Improvements in acidity for TiO_2 and SnO_2 via impregnation with MoO_3 for the esterification of fatty acids. **Catalysis Communications**, v. 46, p. 179–182, 2014.

DI SERIO, M. et al. Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 239, n. 1–2, p. 111–115, 2005.

DING, J.; XIA, Z.; LU, J. Esterification and deacidification of a waste cooking oil (TAN 68.81 mg KOH/g) for biodiesel production. **Energies**, 2012.

DOS SANTOS, V. C. et al. Physicochemical properties of WO_x/ZrO₂ catalysts for palmitic acid esterification. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 162, p. 75–84, 2015.

FABA, L.; DÍAZ, E.; ORDÓÑEZ, S. Recent developments on the catalytic technologies for the transformation of biomass into biofuels: A patent survey. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 273–287, 2015.

GERIS, R. et al. Biodiesel de soja - Reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1369–1373, 2007.

GULDHE, A. et al. Conversion of microalgal lipids to biodiesel using chromium-aluminum mixed oxide as a heterogeneous solid acid catalyst. **Renewable Energy**, 2017.

HELWANI, Z. et al. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 363, n. 1–2, p. 1–10, 2009.

HUANG, D.; ZHOU, H.; LIN, L. Biodiesel: An alternative to conventional fuel. **Energy Procedia**, v. 16, n. PART C, p. 1874–1885, 2011.

KAUR, N.; ALI, A. Biodiesel production via ethanolysis of jatropha oil using molybdenum impregnated calcium oxide as solid catalyst. **RSC Advances**, v. 5, n. 18, p. 13285–13295, 2015.

KIHLBORG, L. et al. Studies on Molybdenum Oxides. **Acta Chemica Scandinavica**. [S.l.: s.n.]. 1959

KISS, F. E.; JOVANOVIĆ, M.; BOŠKOVIĆ, G. C. Economic and ecological aspects of biodiesel production over homogeneous and heterogeneous catalysts. **Fuel Processing Technology**, 2010.

KOUTINAS, A. A. et al. Valorization of industrial waste and by-product streams via fermentation for the production of chemicals and biopolymers. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 8, p. 2587–2627, 2014.

LAYEGH, M.; GHODSI, F. E.; HADIPOUR, H. Improving the electrochemical response of nanostructured MoO₃ electrodes by Co doping: Synthesis and characterization. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 121, n. May, p. 375–385, 2018.

LEE, A. F. et al. Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 22, p. 7887–7916, 2014.

LI, J. et al. Synthesis and enhanced toluene gas sensing properties of 1-D α-MoO₃/Fe₂(MoO₄)₃ heterostructure. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 694, p. 939–945, 2017.

LÓPEZ, D. E. et al. Esterification and transesterification on tungstated zirconia: Effect of calcination temperature. **Journal of Catalysis**, 2007.

LOTERO, E. et al. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 14, p. 5353–5363, 2005.

MEHER, L. C.; VIDYA, D. S.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. [S.l: s.n.]. 2006

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A reação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 63–73, 2013.

MOFIJUR, M. et al. A study on the effects of promising edible and non-edible biodiesel feedstocks on engine performance and emissions production: A comparative evaluation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 23, p. 391–404, 2013.

MOUAT, A. R. et al. Reactivity of a Carbon-Supported Single-Site Molybdenum Dioxo Catalyst for Biodiesel Synthesis. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 10, p. 6762–6769, 2016.

NADIMICHERLA, R. et al. Electrochemical performance of new α - MoO_3 nanobelt cathode materials for rechargeable Li-ion batteries. **Solid State Sciences**, v. 34, p. 43–48, 2014.

NASCIMENTO, M. G.; NETO, P. R. C.; MAZZUCO, L. M. Óleos E Gorduras. p. 28–31, 1999.

PAN, H. et al. A facile in-situ growth of large area flexible α - MoO_3 microsheets aligned arrays for temperature sensor. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 695, p. 2965–2968, 2017.

PHAN, A. N.; PHAN, T. M. Biodiesel production from waste cooking oils. **Fuel**, v. 87, n. 17–18, p. 3490–3496, 2008.

QIN, H. et al. Solid-state chemical synthesis and xylene-sensing properties of α - MoO_3 arrays assembled by nanoplates. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 242, p. 769–776, 2017.

RAMACHANDRAN, K. et al. Recent developments for biodiesel production by ultrasonic assist transesterification using different heterogeneous catalyst: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 2013.

RAMOS, L. P. et al. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 317–369, 2017.

SAKAI, T.; KAWASHIMA, A.; KOSHIKAWA, T. Economic assessment of batch biodiesel production processes using homogeneous and heterogeneous alkali catalysts. **Bioresource Technology**, 2009.

SANI, Y. M.; DAUD, W. M. A. W.; ABDUL, A. R. A. Activity of solid acid catalysts for biodiesel production: A critical review. **Applied Catalysis A: General**, v. 470, p. 140–161, 2014.

SCHUCHARDT, U; SERCHELI, R.; MATHEUS, R. Transesterification of Vegetable Oils : a Review General Aspects of Transesterification Transesterification of Vegetable Oils Acid-Catalyzed Processes Base-Catalyzed Processes. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 9, n. 1, p. 199–210, 1998.

SHAFIEI, E. et al. Analysis of supply-push strategies governing the transition to biofuel vehicles in a market-oriented renewable energy system. **Energy**, v. 94, p. 409–421, 2016.

SHAKOURI G., H.; ALIAKBARISANI, S. At what valuation of sustainability can we abandon fossil fuels? A comprehensive multistage decision support model for electricity planning. **Energy**, v. 107, p. 60–77, 2016.

SHARMA, R. K.; REDDY, G. B. Effect of substrates on the growth of α -MoO₃ nanostructures via plasma assisted sublimation process. **Physica B: Condensed Matter**, v. 456, p. 197–205, 2015.

SINAIM, H. et al. Free-polymer controlling morphology of α -MoO₃ nanobelts by a facile hydrothermal synthesis, their electrochemistry for hydrogen evolution reactions and optical properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 516, p. 172–178, 2012.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

SOMIDI, A. K. R.; DAS, U.; DALAI, A. K. One-pot synthesis of canola oil based biolubricants catalyzed by MoO₃/Al₂O₃ and process optimization study. **Chemical Engineering Journal**, v. 293, p. 259–272, 2016.

SONG, Y. et al. Aqueous synthesis of molybdenum trioxide (h -MoO₃, α -MoO₃· $\frac{1}{2}$ H₂O and h -/ α -MoO₃ composites) and their photochromic properties study. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 693, p. 1290–1296, 2017.

SU, F.; GUO, Y. Advancements in solid acid catalysts for biodiesel production. **Green Chemistry**, v. 16, n. 6, p. 2934–2957, 2014.

SUAREZ, P.; MENEGHETTI, S. Transformation of triglycerides into fuels, polymers and chemicals: some applications of catalysis in oleochemistry. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 667–676, 2007.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

UPAMA, M. B. et al. High performance semitransparent organic solar cells with 5% PCE using non-patterned MoO₃/Ag/MoO₃ anode. **Current Applied Physics**, v. 17, n. 2, p. 298–305, 2017.

WANG, J. et al. An efficient MoO₃ catalyst for in-practical degradation of dye wastewater under room conditions. **Catalysis Communications**, v. 92, p. 100–104, 2017.

WIENOLD, J; JENTOFT, R E; RESSLER, T. Structural Investigation of the thermal decomposition of ammonium heptamolybdate by in-situ XAFS and XRD. **Eur. J. Inorg. Chem**, p. 1058–1017, 2003.

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

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

XIE, W.; ZHAO, L. Production of biodiesel by transesterification of soybean oil using calcium supported tin oxides as heterogeneous catalysts. **Energy Conversion and Management**, 2013.

YANG, S. et al. Zn doped MoO₃ nanobelts and the enhanced gas sensing properties to ethanol. 2017. 377-384 f. **Elsevier B.V.**, 2017.

ZHANG, D. et al. Adsorption of 4,6-dimethyldibenzothiophene and collidine over MoO₃/γ-Al₂O₃ catalysts with different pore structures. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 493, p. 218–227, 2017.

ZHANG, X. et al. MoO₃/reduced graphene oxide composites as anode material for sodium ion batteries. **Ceramics International**, v. 43, n. 4, p. 3769–3773, 2017.

ZHU, Y.; ROMAIN, C.; WILLIAMS, C. K. Sustainable polymers from renewable resources. **Nature**, v. 540, n. 7633, p. 354–362, 2016.