



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

BRUNO TAVEIRA DA SILVA ALVES

DESENVOLVIMENTO DO CATALISADOR $y\text{ZrO}_2/x\text{Mo}$ -KIT-6 PARA
AVALIAÇÃO NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO
DE SOJA

Campina Grande – PB

2023

BRUNO TAVEIRA DA SILVA ALVES

**DESENVOLVIMENTO DO CATALISADOR $y\text{ZrO}_2/x\text{Mo-KIT-6}$ PARA
AVALIAÇÃO NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO
DE SOJA**

Tese de doutorado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, área de concentração em Catálise Heterogênea.

Orientadora: Prof.^a. Dr.^a Bianca Viana de Sousa Barbosa

Campina Grande – PB

2023

A474d

Alves, Bruno Taveira da Silva.

Desenvolvimento do catalisador $\gamma\text{-ZrO}_2/\text{xMo-KIT-6}$ para avaliação na reação de transesterificação do óleo de soja / Bruno Taveira da Silva Alves. - Campina Grande, 2023.

121 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2023.

"Orientação: Profa. Dra. Bianca Viana de Sousa Barbosa."

Referências.

1. Catálise Heterogênea. 2. Biodiesel. 3. Peneira Molecular. 4. Material Mesoporoso. 5. KIT-6. 6. Trióxido de Molibdênio. 7. Óxido de Zircônio. I. Barbosa, Bianca Viana de Sousa. II. Título.

CDU 544.473-039.63(043)

Bruno Taveira da Silva Alves

**DESENVOLVIMENTO DO CATALISADOR $y\text{ZrO}_2/x\text{Mo}$ -KIT-6 PARA
AVALIAÇÃO NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO
DE SOJA**

Tese de doutorado apresentada em 13 de fevereiro de 2023 ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química. Avaliada pela banca examinadora constituída pelos seguintes professores:



Prof.ª Dr.ª Bianca Viana de Sousa Barbosa
Orientadora
(UFCG/CCT/UAEQ)



Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves
Examinador Interno
(UFCG/CCT/UAEQ)



Dr. André Miranda da Silva
Examinador Interno
(UFCG/CCT/UAEQ)



Prof.ª Dr.ª Maristela Alves da Silva
Examinadora Externa
(UEPB/CCT/DQ)



Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes
Examinador Externo
(UFCG/CCT/UAEMa)

Campina Grande – PB
2023

Aos meus pais, Carlos e Ozinete, por todo o apoio dado durante a trajetória acadêmica, lutando por minha felicidade e educação; aos demais familiares que sempre estiveram presentes me incentivando na busca por conhecimento e aos amigos e companheiros que estiveram comigo ao longo dessa caminhada, **DEDICO**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, causa primária de todas as coisas, por ter me dado mais uma oportunidade de crescer e evoluir durante essa jornada terrena. Obrigado por ter me dado capacidade e determinação para meu crescimento acadêmico, e a linda missão de me desenvolver no campo das ciências.

Aos meus pais Carlos Antonio Pereira Alves e Ozinete Taveira da Silva Alves por terem me dado o dom da vida e por toda a educação que souberam me transmitir, me ensinando e ajudando sempre a lutar pelos meus objetivos e realizá-los e por todo o amor que sempre demonstraram ter por mim e por meus irmãos.

Aos meus queridos irmãos: Camilla e Vitor por todo o companheirismo e irmandade, e por sempre me apoiarem em minhas decisões. E pela experiência linda que minha irmã Camilla me proporcionou de ser tio das amorosas Maria Clara e Isabella.

A meus avós: Luzia Pereira Correia (*in memoriam*), Antonio Alves Correia Filho; Antônia Felipe Taveira da Silva, Orlando Taveira da Silva, por todo apoio e incentivo no plano material e também no plano espiritual.

Ao meu companheiro, desta e de outras vidas: Diogo Emmanuel por todo conselho, incentivo e dedicação, me transmitindo calma e tranquilidade nos momentos necessários.

Aos meus amigos: Hugo Ribeiro, Fabio Aragão, Jessica Joana, Luanna Alves, Shirley Lima e Roberta Paula por todo o apoio dado e pelos momentos que dedicaram seus tempos para me ouvirem e me fortalecerem.

Aos meus amigos e amigas do clube Amigo Secreto - TAG que nos momentos de desânimo me trouxeram leveza através da literatura e da conexão que os livros puderam nos favorecer mesmo quando estávamos distantes fisicamente, mas bastante próximos emocionalmente e empaticamente.

Aos meus amigos (*in memoriam*): Amanda Borges e Glauber Almeida por todos os momentos maravilhosos que me proporcionaram em vida.

À professora Dr.^a Bianca Viana de Sousa Barbosa pela oportunidade dada para a realização do meu mestrado e doutorado, pela dedicação, incentivo, paciência e ensinamentos transmitidos ao decorrer desses anos de convivência e elaboração deste trabalho. Gratidão por favor parte do meu crescimento pessoal e acadêmico, me transmitindo exemplo de força, dedicação e compromisso.

Aos amigos do Laboratório LACCBIO: Vitória Freire, André Miranda, Franciele Costa, Carlos Eduardo, Raquel Kethy, Emanuely Martins, Joyce Barros, Nayara Eneas, Jéssica Caroline, Helder Lucena, Paula Mikaelly pelo companheirismo e toda a assistência dada.

Aos alunos Gabriel Azevedo, Jéssica Raiane e Vanessa Borges por fazer parte do desenvolvimento dessa pesquisa.

À Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), à Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ) e à Coordenação do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química (PPGEQ).

À CAPES pelo apoio financeiro para a realização deste projeto.

"E o que significa a palavra qualidade? Para mim significa textura. Este livro tem poros. Tem feições. Este livro poderia passar pelo microscópio. Você encontraria vida sob a lâmina, emanando em profusão infinita. Quanto mais poros, quanto mais detalhes de vida fielmente gravados por centímetro quadrado você conseguir captar numa folha de papel, mais "literário" você será. Pelo menos essa é minha definição. Detalhes reveladores. Detalhes frescos. Os bons escritores quase sempre tocam a vida. Os medíocres apenas passam rapidamente a mão sobre ela. Os ruins a estupram e a deixam para as moscas. Entende agora por que os livros são odiados e temidos? Eles mostram os poros no rosto da vida. Os que vivem no conforto querem apenas rostos com cara de lua de cera, sem poros nem pelos, inexpressivos."

RESUMO

O biodiesel é uma mistura de ésteres de ácidos graxos e pode ser obtido a partir da transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais com um álcool de cadeia curta. É um biocombustível que surge como alternativa aos combustíveis fósseis, por ser renovável, biodegradável e não-tóxico. Tradicionalmente, a transesterificação é catalisada por catalisadores homogêneos, porém a catálise heterogênea pode facilitar a separação dos produtos do catalisador. Materiais mesoporosos, como o KIT-6, vem sendo estudados devido às suas características promissoras na área da catálise, por possuir uma estrutura simétrica cúbica tridimensional $Ia3d$, com largo diâmetro de poro, alta estabilidade hidrotérmica, elevada área específica e rede interpenetrantes bi contínua de canais. A adição de óxidos metálicos, como o trióxido de molibdênio e o óxido de zircônio na estrutura da peneira molecular KIT-6, possibilita o aumento da atividade catalítica e seletividade, melhorando seu desempenho na reação de transesterificação. O presente trabalho teve como objetivo desenvolver um catalisador a partir da modificação da peneira molecular KIT-6 com molibdênio e zircônio, para aplicação na reação de transesterificação do óleo de soja, utilizando o planejamento experimental Box-Behnken para definir a matriz de experimentos. Para esta finalidade o trióxido de molibdênio foi sintetizado hidrotermicamente via micro-ondas, obtendo-se a sua fase ortorrômbica a partir da ativação térmica. Através das técnicas de difratometria de raios X e da espectroscopia Raman, constatou-se que a síntese com tempo de 5 min e 150 °C foi necessário para se obter a fase hexagonal. A análise termogravimétrica indicou que 400 °C é a temperatura ideal para a transição para a fase ortorrômbica. O trióxido de molibdênio foi incorporado na estrutura cúbica do KIT-6 pelo método de síntese direta, avaliando-se as diferentes razões molares Si/Mo (10, 20 e 30). Através das análises de difratometria de raios X e adsorção física de N₂, foi concluído que o catalisador 20Mo-KIT-6 apresentou melhores propriedades cristalográficas e texturais, com maior área de superfície específica e reflexões de difração característicos do KIT-6 com maior intensidade, sendo escolhido para a impregnação com diferentes teores de ZrO₂ (10, 15 e 20%). O ZrO₂ foi obtido pela precipitação do Zr(OH)₄ que foi ativado à 700 °C para obtenção de sua fase monoclinica. A técnica de DRX confirmou a impregnação das espécies de ZrO₂ na estrutura do 20Mo-KIT-6, através da análise de adsorção física de N₂, os catalisadores apresentaram isotermas do tipo IV com "loop" de histerese H3, indicando que os catalisadores apresentaram estrutura mesoporosa com a formação de poros com diferentes geometrias. As variáveis operacionais (teor de ZrO₂, razão álcool:óleo e concentração de catalisador) adotadas para o planejamento experimental Box-Behnken não apresentaram influência significativa na reação de transesterificação, o maior rendimento obtido foi de 62,13% utilizando-se as condições de 10% de ZrO₂, razão molar álcool:óleo de 20:1, 4% de massa de catalisador, 150 °C e 3h.

Palavras-chaves: peneira molecular, material mesoporoso, KIT-6, trióxido de molibdênio, óxido de zircônio.

ABSTRACT

Biodiesel is a mixture of fatty acid esters and can be obtained from the transesterification of vegetable oils and animal fats with a short-chain alcohol. It is a biofuel that appears as an alternative to fossil fuels, as it is renewable, biodegradable and non-toxic. Traditionally, transesterification is catalyzed by homogeneous catalysts, but heterogeneous catalysis can facilitate the separation of catalyst products. Mesoporous materials, such as KIT-6, have been studied due to their promising characteristics in the area of catalysis, as they have a symmetrical three-dimensional *Ia3d* cubic structure, with large pore diameter, high hydrothermal stability, high specific area and bicontinuous interpenetrating network of channels. The addition of metallic oxides, such as molybdenum trioxide and zirconium oxide in the structure of the KIT-6 molecular sieve, allows an increase in catalytic activity and selectivity, improving its performance in the transesterification reaction. The present work aimed to develop a catalyst from the modification of the KIT-6 molecular sieve with molybdenum and zirconium, for application in the transesterification reaction of soybean oil, using the Box-Behnken experimental design to define the matrix of experiments. For this purpose, molybdenum trioxide was hydrothermally synthesized via microwave, obtaining its orthorhombic phase from thermal activation. Through the techniques of X-ray diffractometry and Raman spectroscopy, it was found that the synthesis with a time of 5 min and 150 °C was necessary to obtain the hexagonal phase. Thermogravimetric analysis indicated that 400 °C is the ideal temperature for the transition to the orthorhombic phase. Molybdenum trioxide was incorporated into the cubic structure of KIT-6 by the direct synthesis method, evaluating the different Si/Mo molar ratios (10, 20 and 30). Through the analysis of x-ray diffractometry and physical adsorption of N₂, it was concluded that the 20Mo-KIT-6 catalyst presented better crystallographic and textural properties, with greater specific surface area and diffraction reflections characteristic of KIT-6 with greater intensity, being chosen for impregnation with different ZrO₂ contents (10, 15 and 20%). ZrO₂ was obtained by the precipitation of Zr(OH)₄ which was activated at 700 °C to obtain its monoclinic phase. The XRD technique confirmed the impregnation of the ZrO₂ species in the structure of 20Mo-KIT-6, through the analysis of physical adsorption of N₂, the catalysts presented isotherms of type IV with "loop" of hysteresis H3, indicating that the catalysts presented structure mesoporous with the formation of pores with different geometries. The operational variables (ZrO₂ content, alcohol:oil ratio and catalyst concentration) adopted for the Box-Behnken experimental design did not present a significant influence on the transesterification reaction, the highest yield obtained was 62.13% using the conditions of 10% ZrO₂, alcohol:oil molar ratio of 20:1, 4 wt.% catalyst loading, 150°C and 3h.

Keywords: molecular sieve, mesoporous material, KIT-6, molybdenum trioxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Reação de transesterificação de triglicerídeos.	25
Figura 2 – Etapas da reação de transesterificação de triglicerídeos.	26
Figura 3 – Reação geral de esterificação.	28
Figura 4 – Proposta de mecanismo com catalisador heterogêneo ácido.	32
Figura 5 – Exemplos de materiais micro, meso e macroporoso.	33
Figura 6 – Estrutura cúbica $Ia3d$ presente no KIT-6.	34
Figura 7 – Etapas do processo de síntese do KIT-6.	35
Figura 8 – Estrutura química do (PEO ₂₀ -PPO ₇₀ -PEO ₂₀).	36
Figura 9 – Esquema de hidrólise, condensação e posterior formação da rede 3D de sílica. ...	38
Figura 10 – Poliedros que formam a estrutura do α -MoO ₃ (a) representação trigonal e (b) representação dos átomos de coordenação.	40
Figura 11 – Estruturas cristalinas do óxido de zircônio nas fases: cúbica (a); tetragonal (b); monoclinica (a).	42
Figura 12 – Representação geométrica do Delineamento Box Behnken.	43
Figura 13 – Esquema representativo da Lei de Bragg.	44
Figura 14 – Isotermas de adsorção.	46
Figura 15 – Perfil das histereses de adsorção de nitrogênio.	48
Figura 16 – (a) Diagrama e níveis dos mecanismos de espalhamento Stokes, Rayleigh e anti-Stokes. (b) Modelo clássico da interação entre a radiação monocromática eletromagnética e a matéria. Frequência $\omega_{i,s}$, polarização $P_{i,s}$ e intensidade $I_{i,s}$ da luz incidente e espalhada.	50
Figura 17 – Fluxograma da síntese do h -MoO ₃	54
Figura 18 – Fluxograma da síntese da peneira molecular KIT-6.	55
Figura 19 – Fluxograma do processo de calcinação do KIT-6.	56
Figura 20 – Fluxograma da síntese do catalisado x Mo-KIT-6.	57
Figura 21 – Fluxograma do processo de calcinação do catalisador x Mo-KIT-6.	58
Figura 22 – Fluxograma da síntese do ZrO ₂	59
Figura 23 – Fluxograma do processo de incorporação do ZrO ₂ no catalisador x Mo-KIT-6. ...	60
Figura 24 – Fluxograma do processo de reação de transesterificação.	65
Figura 25 – Análise termogravimétrica da fase h -MoO ₃	71
Figura 26 – Difractogramas de raios X do h -MoO ₃ sintetizados pelo método hidrotérmico convencional (a); e via micro-ondas por: 3 min (b); 5 min (c); 10 min (d); 20 min (e); 30 min (f).	72

Figura 27 – Difractogramas de raios X do α -MoO ₃ calcinados nas temperaturas de: 400 °C (a); 450 °C (b); 500 °C (c); 550 °C (d).	73
Figura 28 – Difractogramas de raios X dos α -MoO ₃ calcinados a 400 °C, sintetizados pelo método hidrotérmico convencional (a); e via micro-ondas por: 3 min (b); 5 min (c); 10 min (d); 20 min (e); 30 min (f).	74
Figura 29 – Espectros Raman dos h -MoO ₃ sintetizados por: método hidrotérmico convencional (a); e via micro-ondas por: 3 min (b); 5 min (c); 10 min (d); 20 min (e); 30 min (f).	76
Figura 30 – Espectros Raman dos α -MoO ₃ calcinados à: 400 °C (a); 450 °C (b); 500 °C (c); e 550 °C (d).	78
Figura 31 – Isoterma de adsorção/dessorção do α -MoO ₃	80
Figura 32 – Análise termogravimétrica da peneira molecular KIT (a); e do catalisador 10Mo-KIT-6 (b).	81
Figura 33 – Difractogramas de raios X com $2\theta = 0,7$ à $3,0^\circ$ da peneira molecular KIT-6 (a); e dos catalisadores: 30Mo-KIT-6 (b); 20Mo-KIT-6 (c); 10Mo-KIT-6 (d).	82
Figura 34 – Difractogramas de raios X da peneira molecular KIT-6 (a); e dos catalisadores: 30Mo-KIT-6 (b); 20Mo-KIT-6 (c); 10Mo-KIT-6 (d).....	84
Figura 35 – Espectros Raman dos catalisadores: 30Mo-KIT-6 (a); 20Mo-KIT-6 (b); 10Mo-KIT-6 (c).....	86
Figura 36 – Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ da peneira molecular KIT-6 (a); e dos catalisadores: 30Mo-KIT-6 (b); 20Mo-KIT-6 (c); 10Mo-KIT-6 (d).....	87
Figura 37 – Distribuição média do tamanho de poros da peneira molecular KIT-6 (a); e dos catalisadores: 30Mo-KIT-6 (b); 20Mo-KIT-6 (c); 10Mo-KIT-6 (d).....	88
Figura 38 – Difractograma do hidróxido de zircônio.....	91
Figura 39 – Difractograma do óxido de zircônio ativado à 700 °C.....	92
Figura 40 – Difractogramas de raios X com $2\theta = 0,7$ à $3,0^\circ$ dos catalisadores: 10ZrO ₂ /20Mo-KIT-6 (a); 15ZrO ₂ /20Mo-KIT-6 (b); 20ZrO ₂ /20Mo-KIT-6 (c).	93
Figura 41 – Difractogramas de raios X com $2\theta = 10$ à 80° dos catalisadores: 10ZrO ₂ /20Mo-KIT-6 (a); 15ZrO ₂ /20Mo-KIT-6 (b); 20ZrO ₂ /20Mo-KIT-6 (c).	94
Figura 42 – Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ dos catalisadores: 10ZrO ₂ /20Mo-KIT-6 (a); 15ZrO ₂ /20Mo-KIT-6 (b); 20ZrO ₂ /20Mo-KIT-6 (c).	96
Figura 43 – Gráfico de Pareto com nível de significância $\alpha = 0,05$	104
Figura 44 – Gráfico de resíduos em função da ordem de observação experimental.....	105
Figura 45 – Gráfico da probabilidade de distribuição normal.....	105

Figura 46 – Superfície de resposta do teor de ésteres em função do: teor de óxido de zircônio e da razão álcool:óleo (a); teor de óxido de zircônio e concentração do catalisador (b); razão álcool:óleo e concentração do catalisador. 106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos materiais porosos	32
Tabela 2 – Nomenclatura utilizada para os catalisadores	57
Tabela 3 – Condições operacionais para a reação de transesterificação do óleo de soja.	64
Tabela 4 – Faixa experimental e níveis reais e codificados das variáveis independentes.	66
Tabela 5 – Matriz de ensaios do Delineamento Box-Behnken 2^3 incluindo os pontos centrais.	67
Tabela 6 – Modos vibracionais Raman do <i>h</i> -MoO ₃	77
Tabela 7 – Modos vibracionais Raman do α -MoO ₃	79
Tabela 8 – Propriedades texturais do α -MoO ₃	80
Tabela 9 – Parâmetros cristalográficos da peneira molecular KIT-6 e dos catalisadores <i>x</i> Mo- KIT-6.	85
Tabela 10 – Propriedades texturais da peneira molecular KIT-6 e dos catalisadores <i>x</i> Mo-KIT- 6.	89
Tabela 11 – Composição química em porcentagem mássica dos suportes <i>x</i> Mo-KIT-6.	92
Tabela 12 – Tamanho de cristalito do ZrO ₂	95
Tabela 13 – Parâmetros cristalográficos dos catalisadores <i>y</i> ZrO ₂ /20Mo-KIT-6.....	97
Tabela 14 – Propriedades texturais dos catalisadores <i>y</i> ZrO ₂ /20Mo-KIT-6.....	97
Tabela 15 – Composição química em porcentagem mássica dos catalisadores <i>y</i> ZrO ₂ /20Mo- KIT-6.	97
Tabela 16 – Resultados dos rendimentos em ésteres metílicos.....	97
Tabela 17 – Resultados das análises densidade, viscosidade e índice de acidez.....	101
Tabela 18 – ANOVA para o planejamento experimental Box-Behnken.	102
Tabela 19 – Coeficientes do modelo quadrático completo previsto.....	103
Tabela 20 – Dados experimentais e previstos do rendimento de ésteres metílico.....	104

LISTA DE SIGLAS

a_0	Parâmetro da célula unitária para estruturas hexagonais
$a_0^{\text{Cúbico}}$	Parâmetro da célula unitária para estruturas cúbicas
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ANOVA	Análise de Variância
BET	Brunauer, Emmett e Teller, autores do método de BET
BJH	Barret, Joyner e Halenda, autores do método BJH
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
DMA	Anton Paar Density Master
D_p	Diâmetro de poros
DTG	Derivada da análise termogravimétrica
DRX	Difração de Raios X
EDX	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X
EM/ISO	Aprovado pela organização internacional para padronização
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
GL	Graus de Liberdade
$Ia3d$	Grupo de simetria ao qual se inserem estruturas com simetria cúbica
ICDD	International Center for Diffraction Data®
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
KIT-6	"Korea Advanced Institute of Science and Technology"-6
LACCBIO	Laboratório de Catálise, Caracterização e Biocombustíveis
M4S1	Família dos materiais silicatos mesoporos
MCM-41	<i>Mobil Composition Matter of number 41</i>
MCM-48	<i>Mobil Composition Matter of number 48</i>
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MoO_3	Trióxido de molibdênio
NBR	Norma brasileira
P123	Copolímero tribloco ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$)
$P6mm$	Grupo de simetria ao qual se inserem estruturas com simetria hexagonal
PEO	Poli(Oxido de Etileno)
PPO	Poli(Oxido de Propileno)
pH	Potencial hidrogeniônico
QM	Quadrado médio ajustado

SBA-15	Santa Bárbara Amorphous n° 15
S_{BET}	Área específica do sólido calculada pela equação BET.
SQ	Soma do quadrado
TAG	Triacilglicerídeos
TEOS	Tetraetilortosilicato
TG	Análise Termogravimétrica
TMOS	Tetrametilortosilicato
TPOS	Tetrapropilortosilicato
UFMG	Universidade Federal de Campina Grande
V_{T}	Volume total de poros
ZrO_2	Óxido de Zircônio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 OBJETIVOS	21
1.1.1 <i>Objetivo Geral</i>	21
1.1.2 <i>Objetivos Específico</i>	21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1 BIODIESEL.....	22
2.1.1 <i>Contexto histórico do Biodiesel</i>	22
2.1.2 <i>Tecnologias de produção de Biodiesel</i>	24
2.1.2.1 Pirólise (Craqueamento Térmico)	24
2.1.2.2 Transesterificação.....	25
2.1.2.3 Esterificação	27
2.1.3 <i>Matérias-primas para produção de biodiesel</i>	28
2.1.3.1 Óleo de soja.....	29
2.2 CATÁLISE	29
2.2.1 <i>Produção de biodiesel via catálise homogênea</i>	30
2.2.2 <i>Produção de biodiesel via catálise heterogênea</i>	31
2.3 MATERIAIS POROSOS.....	32
2.4 PENEIRA MOLECULAR KIT-6.....	33
2.4.1 <i>Síntese da peneira molecular KIT-6</i>	34
2.4.1.1 Direcionador orgânico.....	35
2.4.1.2 Síntese ácida.....	36
2.4.1.3 Álcool.....	37
2.4.1.4 Fonte de sílica.....	38
2.5 INCORPORAÇÃO DE HETEROÁTOMOS AO KIT-6	38
2.5.1 <i>Propriedades físico-químicas do molibdênio</i>	39
2.5.2 <i>Propriedades físico-químicas do zircônio</i>	41
2.6 DELINEAMENTO BOX-BEHNKEN	42
2.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	44
2.7.1 <i>Difração de raios X (DRX)</i>	44
2.7.2 <i>Análise termogravimétrica e termodiferencial (TG, DTG)</i>	45
2.7.3 <i>Adsorção física de N₂</i>	45
2.7.4 <i>Espalhamento Raman</i>	48

2.8 ESTADO DA ARTE	50
3 METODOLOGIA.....	53
3.2 SÍNTESE E ATIVAÇÃO DA PENEIRA MOLECULAR KIT-6.....	54
3.2.1 Síntese da peneira molecular KIT-6.....	54
3.2.2 Ativação da peneira molecular KIT-6.....	56
3.3 SÍNTESE DIRETA E ATIVAÇÃO DO CATALISADOR $x\text{Mo-KIT-6}$	56
3.3.1 Síntese direta do suporte $x\text{Mo-KIT-6}$	56
3.3.2 Ativação do catalisador $x\text{Mo-KIT-6}$	58
3.4 SÍNTESE E ATIVAÇÃO DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO	58
3.5 INCORPORAÇÃO DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO NO CATALISADOR $x\text{Mo-KIT-6}$..	59
3.6 CARACTERIZAÇÕES DOS PRECURSORES CATALÍTICOS E CATALISADORES	60
3.6.1 Análise termogravimétrica (TG/DrTG)	60
3.6.2 Difractometria de raios X	61
3.6.3 Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX).....	62
3.6.4 Espectroscopia Raman.....	62
3.6.5 Adsorção física de N_2	62
3.7 AVALIAÇÃO CATALÍTICA: REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	64
3.7.1 Planejamento experimental Box-Behnken	65
3.8 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS TRANSESTERIFICADOS	67
3.8.1 Cromatografia gasosa.....	67
3.8.2 Densidade.....	69
3.8.3 Viscosidade.....	69
3.8.4 Índice de acidez.....	70
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	71
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO	71
4.1.1 Análise Termogravimétrica.....	71
4.1.2 Difractometria de Raios X	72
4.1.3 Espectroscopia Raman.....	75
4.1.4 Adsorção Física de N_2	79
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR $x\text{Mo-KIT-6}$	80
4.2.1 Análise Termogravimétrica.....	80
4.2.2 Difractometria de Raios X	82
4.2.3 Espectroscopia Raman.....	85
4.2.4 Adsorção Física de Nitrogênio	87

4.2.5 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX).....	90
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO DIÓXIDO DE ZIRCÔNIO (ZrO ₂)	90
4.3.1 Difractometria de Raio X.....	90
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES γ ZrO ₂ /20Mo-KIT-6	93
4.4.1 Difractometria de Raio X.....	93
4.4.2 Adsorção física de N ₂	95
4.4.3 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX).....	97
4.5 AVALIAÇÃO CATALÍTICA – REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	98
4.5.1 Análise cromatográfica (teor de ésteres metílicos).....	98
4.5.2 Densidade, viscosidade e índice de acidez.....	100
4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS	102
5 CONCLUSÃO.....	108
REFERÊNCIAS	110

1 INTRODUÇÃO

Os biocombustíveis apresentam-se como fonte de energia alternativa com potencial e cada vez mais importantes para auxiliar no suprimento futuro da maior demanda energética. Entre eles, o biodiesel tornou-se mais atraentes nos últimos tempos devido à sua facilidade de produção a partir de matéria-prima de óleo vegetal disponíveis (RATHORE; NEWALKAR; BADONI, 2016).

O biodiesel pode ser produzido pela reação de transesterificação/esterificação de triglicerídeos obtidos de fontes renováveis como óleo vegetal, gordura animal e microrganismo que reagem com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador. Possui propriedades semelhantes às do diesel de origem fóssil, porém é atrativo por minimizar as emissões de gases poluentes, ser renovável e sustentável (REZANIA *et al.*, 2019; WONG *et al.*, 2019).

A transesterificação é o processo mais comumente usados na produção de biodiesel (MORAES *et al.*, 2020). No processo industrial utiliza-se catalisadores homogêneos, no entanto, esses catalisadores apresentam: alto custo no processo de separação do catalisador; gera grandes quantidades de água residual durante a purificação dos produtos; produção do subproduto glicerol de baixo grau (DE LUNA *et al.*, 2017). Embora não seja muito utilizado na industrial, os catalisadores heterogêneos não são corrosivos, podem ser regenerados e causam menos problemas no descarte. O processo é, portanto, contínuo. Catalisadores heterogêneos podem ser projetados para exibir maior atividade, seletividade e tempos de vida mais longos (LIANG *et al.*, 2013).

Os catalisadores metálicos podem ser suportados em sílica mesoporosa para elevar sua área superficial. Os materiais mesoporosos favorecem uma melhor disponibilidade de sítio ativo que promove a transferência de massa, além disso, tem estrutura de poros regulares, área superficial específica superior a 800 m²/g, espessura da parede do poro com cerca de 6 nm, estabilidade térmica, facilidade de separação e regeneração (LI *et al.*, 2020; SÁNCHEZ FABIA *et al.*, 2020).

A peneira molecular KIT-6 desenvolvida pela *Korea Advanced Institute of Science and Technology* é um material de sílica mesoporosa de poros grandes e uniformes que podem ser ajustáveis de 4 a 12 nm, com estrutura cúbica *Ia3d*, formada por um sistema de redes tridimensionais bicontínuas e interpenetrantes de canais que facilitam o contato direto e acesso aberto de moléculas hóspedes sem bloqueio dos poros (KLEITZ; CHOI; RYOO, 2003; KLEITZ; YANG; THOMMES, 2007). Contudo, o KIT-6 apresenta baixa atividade catalítica,

devido à ausência de sítios superficiais ativos. Sendo necessário a incorporação de íons metálicos na estrutura da sílica mesoporosa (LIU *et al.*, 2016), tais como o Mo e o Zr.

Compostos de molibdênio são catalisadores importantes na indústria, aplicados nas reações de metátese de olefinas, epoxidação, hidrodessulfurização, hidroformilação e processos químicos e foto-oxidação (YOUNG, 2003). As variações nos estados de oxidação do metal, permitem a manipulação da estrutura de cristal, morfologia, vacância de oxigênio e dopantes, para controlar a engenharia de estados eletrônicos (SILVA; SILVA; MATOS, 2018).

O óxido de ZrO_2 apresenta três formas cristalinas: monoclinica, tetragonal e cúbica. Têm potencialmente uma grande variedade de aplicações industriais que podem favorecer a produção de combustíveis, especialmente no que diz respeito à produção de combustíveis líquidos como gasolina de alta octanagem ou biodiesel (YAN *et al.*, 2019).

Com base nesse contexto, este trabalho tem como finalidade sintetizar de forma hidrotérmica direta a peneira-molecular KIT-6 com diferentes teores de molibdênio, escolher o catalisador que apresenta as melhores propriedades cristalinas e texturais e incorporá-lo com diferentes concentrações de óxido de zircônio (ZrO_2) e utilizar o planejamento experimental Box-Behnken para definir a matriz de experimentos para determinar o ponto ótimo da reação de transesterificação do óleo de soja.

A partir do desenvolvimento deste trabalho, pretende-se obter biodiesel a partir da reação de transesterificação do óleo de soja, fazendo uso do catalisador heterogêneo do tipo $yZrO_2/xMo$ -KIT-6 e quantificar os ésteres obtidos pelo método EN 14103. Este trabalho visa colaborar, de modo científico, com o estado da arte no uso de catalisadores heterogêneos para obtenção do biodiesel utilizando a reação de transesterificação do óleo de soja. Vale ressaltar que, o catalisador a ser desenvolvido para ser utilizado neste trabalho difere dos demais encontrados na literatura, pois trata-se de um catalisador em que o trióxido molibdênio é sintetizado hidrotérmicamente via micro-ondas, obtendo-se a sua fase ortorrômbica a partir da ativação térmica à 400 °C, para em seguida ser inserido na rede da estrutura porosa do KIT-6 por síntese hidrotérmica direta, avaliando-se diferentes razões molares Si/Mo (10, 20 e 30). O catalisador sintetizado com melhores características cristalográficas e texturais, foi impregnado com diferentes teores de ZrO_2 , sendo este metal obtido por precipitação do $Zr(OH)_4$ e ativado à 700 °C para obtenção de sua fase monoclinica.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Desenvolver um catalisador a partir da modificação da peneira molecular KIT-6 com molibdênio e zircônio, para aplicação na reação de transesterificação do óleo de soja.

1.1.2 Objetivos Específico

- Obter o catalisador $x\text{Mo-KIT-6}$ com diferentes proporções de molibdênio através do método de síntese direta;
- Determinar as condições térmicas de ativação do catalisador $x\text{Mo-KIT-6}$ sintetizado, pela análise termogravimétrica (TG);
- Investigar as propriedades cristalinas dos catalisadores $x\text{Mo-KIT-6}$ obtidos com diferentes proporções de molibdênio, por meio das técnicas de DRX;
- Avaliar a influência das diferentes proporções de molibdênio nas propriedades texturais dos catalisadores obtidos;
- Definir o catalisador que obteve as melhores propriedades texturais para posterior impregnação com diferentes teores de óxido de zircônio (ZrO_2);
- Identificar as propriedades cristalinas e texturais dos catalisadores $y\text{ZrO}_2/x\text{Mo-KIT-6}$;
- Definir a matriz de experimentos usando o Box-Behnken;
- Caracterizar os ésteres metílicos obtidos a partir da reação de transesterificação do óleo de soja através das análises cromatográficas, densidade, viscosidade e índice de acidez;
- Investigar a influência das variáveis independentes (teor de ZrO_2 , razão álcool:óleo e concentração de catalisador) sobre a variável resposta (rendimento de ésteres metílicos) e determinar as melhores condições experimentais a partir do planejamento Box-Behnken.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIODIESEL

O biodiesel é um combustível biodegradável, não tóxico e essencialmente livre de enxofre e aromáticos. É obtido através de fontes renováveis como óleos vegetais e gorduras animais que passam por processos químicos de transesterificação ou esterificação. O biodiesel pode substituir parcial ou totalmente o óleo diesel usado em motores automotivos ou geradores de energia e calor, pois possui propriedades semelhantes ao diesel de petróleo, e se destaca por ter emissões de escapamento mais baixas (DEMIRBAS, 2005).

O biodiesel é definido como sendo um combustível composto de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, resultante da transformação química de óleos vegetais ou de gorduras animais. É um biocombustível renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil (ANP, 2008; BRASIL, 2005).

2.1.1 Contexto histórico do Biodiesel

Rudolf Diesel (1858–1913), que patenteou o motor à diesel em 1892, investigou o uso de óleos vegetais puros como combustíveis a partir do uso do óleo de amendoim. Inicialmente esses testes mostraram um desempenho satisfatório, no entanto, havia a preocupação de que seus custos mais elevados em comparação com o combustível de petróleo impediriam seus usos predominantes, assim como problemas causados ao motor devido as propriedades físico-químicas dos óleos vegetais, pois apresentam alta viscosidade e baixa volatilidade que resulta na combustão incompleta, formação de depósitos de carbono nos sistemas de injeção, diminuição da eficiência de lubrificação, obstrução nos filtros de óleo e sistemas de injeção, comprometimento da durabilidade do motor e formação de acroleína (DE LUNA *et al.*, 2017; LEUNG; KOO; GUO, 2006).

Apesar das desvantagens, em épocas de crise, como durante a Segunda Guerra Mundial, os óleos vegetais foram utilizados como combustíveis de emergência. Por exemplo, o Brasil proibiu a exportação do óleo de algodão para substituí-lo por óleo diesel importado (ANONYMOUS, 1943). A China produziu combustíveis em substituição à gasolina e querosene a partir do processo de craqueamento do óleo de tungue e outros óleos vegetais (CHANG; WAN, 1947; CHENG, 1945). Na Índia pesquisadores investigaram a utilização de

uma variedade de óleos vegetais para desenvolvimento como combustível doméstico (CHOWHURY *et al.*, 1942). Nos anos pós Segunda Guerra Mundial, devido à preocupação com a escassez de combustível, os Estados Unidos desempenharam um papel na inspiração de um projeto de "combustível duplo" na Universidade do Estado de Ohio, no qual o óleo de semente de algodão (HUGUENARD, 1951) e o óleo de milho (LEM, 1952), e suas misturas com combustível diesel convencional, foram investigados. As perspectivas de crise energética sempre tornam-se força motriz para o desenvolvimento de combustíveis à base de óleo vegetal (SONGSTAD *et al.*, 2011).

O pesquisador Walton (WALTON, 1938) recomendou em seu artigo que os óleos vegetais poderiam ter mais eficiência como combustível ao remover o glicerol dos triglicerídeos, operando os motores apenas com o ácido graxo obtido. Foi através dessa declaração que pesquisadores da Bélgica conduziram investigações com o óleo de palma e outros óleos vegetais, realizando a transesterificação metálica e etélica catalisada por ácido sulfúrico. Esse experimento concedeu a patente belga 422.877 em 31 de agosto de 1937 para Chavanne da Universidade de Bruxelas (CHAVANNE, 1938). Chavanne aplicou o resultado de sua pesquisa ao fazer rodar o primeiro ônibus "movido a biodiesel" no ano de 1938, na linha comercial de passageiros entre as cidades de Louvain e Bruxelas, no entanto, esse combustível só passaria a ser conhecido como biodiesel a partir do artigo publicado em 1988 por Wang (WANG, 1988) (DABDOUB; BRONZEL; RAMPIN, 2009; KNOTHE, 2010).

No Brasil, a primeira patente requerida de um processo de transesterificação foi descrita em 1980 através do documento "*Processo de produção de combustíveis a partir de frutos ou sementes de oleaginosas*" PI- 8007957 (PARENTE, 1980). O uso de hidróxido de sódio (ou potássio) como catalisador alcalino e de ácidos, como o sulfúrico ou o clorídrico, foi descrito com o objetivo de produzir um combustível, de maneira semelhante à proposta feita por Chavanne (DABDOUB; BRONZEL; RAMPIN, 2009).

Após uma nova crise energética na década de 1970, os óleos vegetais foram lembrados como alternativas ao combustível petrodiesel. Novas pesquisas passaram a ser desenvolvidas nas décadas de 70 e 80 em todo o mundo para viabilizar o uso do biodiesel, o que resultou na necessidade de estabelecer uma padronização desse biocombustível para fins comerciais. Assim surgiram as primeiras normas como a austríaca Ö-Norm C1190 (1992) e o padrão alemão DIN 51606, que foi substituído pelo padrão europeu EN 14214 (2003), assim como também foi criado o padrão ASTM D6751 (2002) nos Estados Unidos (KNOTHE, 2010). Em 2008 foi a vez do Brasil criar a sua resolução a ANP 07/2008 (ANP, 2008).

Os primeiros estudos para criação de uma política para o biodiesel no Brasil iniciaram em 2003, com a criação da Comissão Executiva Interministerial do Biodiesel (CEIB) e do Grupo Gestor (GG) pelo governo federal. Em dezembro de 2004, o governo brasileiro deu início ao Programa Nacional de Produção de Biodiesel (PNPB - Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel). Trata-se de um programa interministerial, criado para implementação, de forma sustentável, técnica e econômica, a produção e uso do biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda. Este programa tem como objetivo utilizar o biodiesel para substituir, parcial ou totalmente, o óleo diesel de petróleo que abastece veículos leves, caminhões, tratores e geradores. Em 2008, a mistura de biodiesel no Brasil foi legalmente estabelecida em todo o território nacional. Iniciando a obrigatoriedade da adição de 2% de biodiesel ao diesel. Com o amadurecimento do mercado brasileiro, esse percentual foi sucessivamente ampliado pelo CNPE até alcançar o percentual de 12% em 2020 (ANP, 2020; KUSS *et al.*, 2015; SUAREZ; MENEGHETTI, 2015).

2.1.2 Tecnologias de produção de Biodiesel

Inicialmente óleos vegetais foram testados em motores diesel, porém mudanças na tecnologia possibilitaram o desenvolvimento de motores menores, no qual o combustível é adicionado a partir de pequenos injetores, exigindo combustíveis com menor viscosidade para se evitar o entupimento dos sistemas de injeção através da deposição de carbono que acontece devido a combustão incompleta. Por esse motivo se faz necessário a aplicação de técnicas para reduzir a viscosidade do óleo vegetal, tais como: pirólise, transesterificação e esterificação (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014).

2.1.2.1 Pirólise (Craqueamento Térmico)

A pirólise é a conversão de uma estrutura química orgânica em outra por meio de calor e consiste na quebra das moléculas do óleo vegetal ou gordura, levando à formação de uma mistura de compostos químicos com propriedades semelhantes às do diesel, gases e gasolina de petróleo, que podem ser usados diretamente em motores convencionais. Esta reação é realizada a altas temperaturas, acima de 350°C, na presença ou ausência de catalisador, portanto, o craqueamento pode ser térmico ou catalítico. Este processo tem sido pesquisado

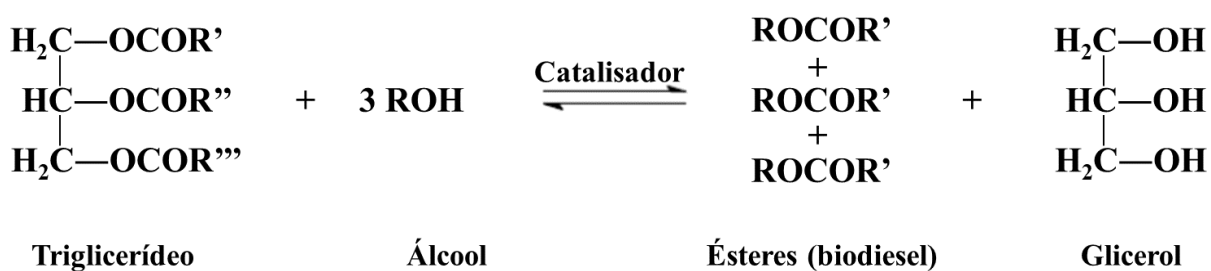
por mais de 100 anos, especialmente nos países onde não há depósitos de petróleo (RAMOS *et al.*, 2011; TAPANES *et al.*, 2013).

A decomposição térmica dos triglicerídeos produz alcanos, alcenos, alcadienos e compostos aromáticos com grupos ácidos carboxílicos. As frações líquidas dos óleos vegetais decompostos termicamente se aproximam do combustível diesel. O óleo pirolisado apresenta viscosidade, ponto de fulgor e fluidez mais baixos do que o combustível diesel, porém apresenta valores caloríficos equivalentes. No entanto o número de cetano é menor em comparação com o óleo diesel. Os óleos vegetais pirolisados contêm quantidades aceitáveis de enxofre, teor de água, valores de corrosão do cobre, sedimentos, cinzas, resíduos de carbono e ponto de fluidez inaceitáveis (ATABANI *et al.*, 2013).

2.1.2.2 Transesterificação

A transesterificação, também denominada alcoólise, é um procedimento comum e amplamente utilizado para a produção de biodiesel. Descreve uma importante classe de reações orgânicas onde um éster reage com álcool em excesso e é transformado em outro éster através da troca do resíduo alcoxila. Esta reação é reversível e pode ser acelerada consideradamente e ter seu rendimento aumentado utilizando um catalisador. Na transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal, um triglicerídeo reage com um álcool de cadeia curta, sendo os mais utilizados o metanol e o etanol, na presença de um catalisador que pode ser uma base, ácido forte ou enzima produzindo uma mistura de ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol, conforme pode ser observado na Figura 1. O processo geral é uma sequência de três reações consecutivas, na qual mono e diglicerídeos são formados como intermediários (AMBAT; SRIVASTAVA; SILLANPÄÄ, 2018; GERIS *et al.*, 2007)

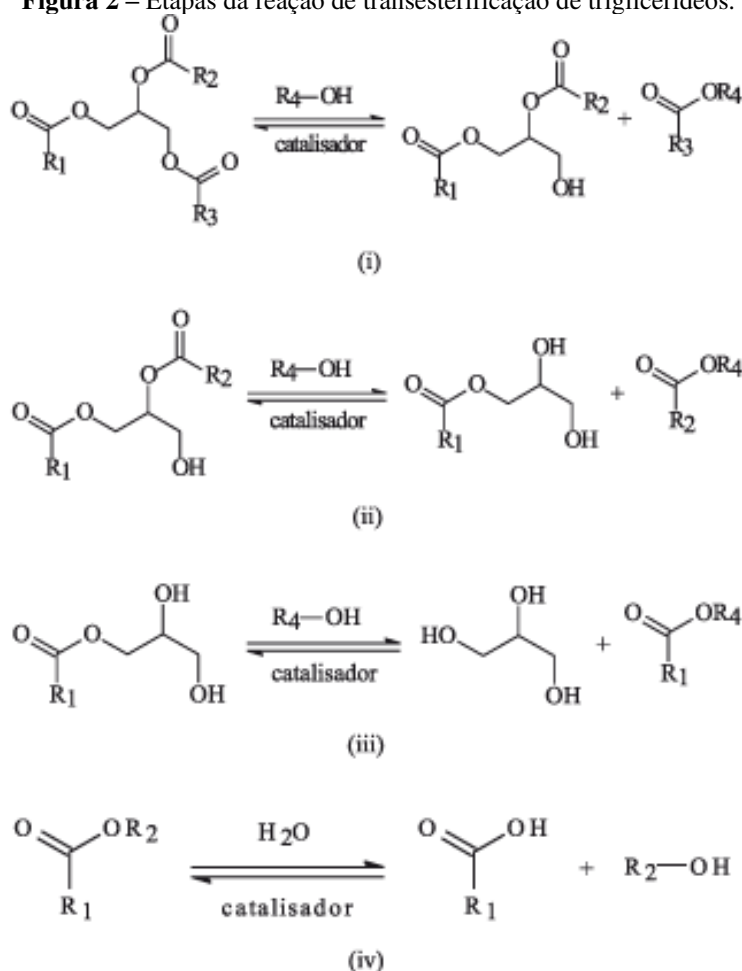
Figura 1 – Reação de transesterificação de triglicerídeos.



Fonte: Do autor (2023).

A reação de transesterificação é composta de três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados diglicerídeos e monoglicerídeos como intermediários (ver reações i a iii da Figura 2). Em cada etapa, a reação consome um mol de álcool e produz um mol de éster. Apesar da estequiometria geral da equação requerer três mols do mono-álcool para cada mol de triglicerídeo, a reversibilidade das reações i, ii e iii (Figura 2) exige um excesso de álcool no meio reacional para promover um aumento do rendimento em mono-álcoois. Em geral, o desempenho da reação é influenciado por vários parâmetros como o tipo de álcool, teor de ácidos graxos livres, razão molar de álcool e óleo e teor de água. Sabe-se, ainda, que na presença de água é também verificado o equilíbrio entre os diferentes ésteres e seus respectivos ácidos graxos e álcoois (glicerina e/ou mono-álcoois), conforme ilustrado na reação iv da Figura 2. Dentre os vários tipos de catalisadores estudados para a reação de transesterificação, os mais tradicionais são as bases e ácidos de Brønsted, sendo os principais exemplos os hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos e os ácidos sulfúrico, fosfórico, clorídrico e organossulfônicos (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014; SUAREZ *et al.*, 2007).

Figura 2 – Etapas da reação de transesterificação de triglicerídeos.



Fonte: SUAREZ *et al.* (2007).

Por sua vez, o álcool é considerado o agente de transesterificação e este pode conter até oito átomos de carbono em sua cadeia. Entre os álcoois que podem ser usados no processo de transesterificação estão o metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico. No entanto, devido ao baixo custo e suas vantagens físicas e químicas, os álcoois metílico (metanol) e etílico (etanol) figuram entre os principais agentes de transesterificação e são os mais frequentemente empregados no processo (MA; HANNA, 1999).

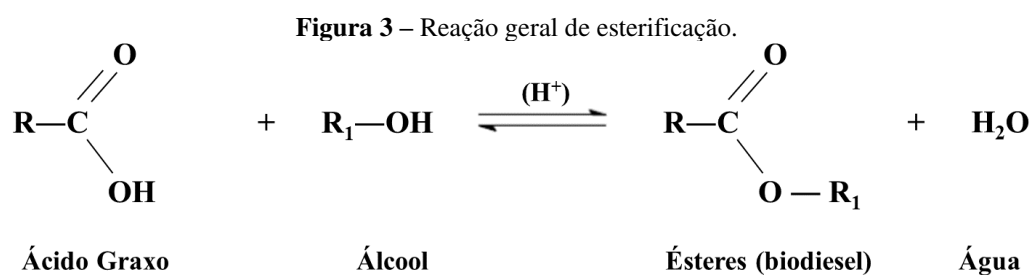
A reação de transesterificação pode ser influenciada por algumas variáveis operacionais relevantes que afetam consideravelmente o processo, tais como: temperatura, tempo, pressão, proporção de álcool para óleo, concentração e tipo de catalisador, intensidade de mistura e tipo de matéria-prima (WAN GHAZALI *et al.*, 2015).

2.1.2.3 Esterificação

A reação de esterificação tem sido amplamente empregada para a produção de biodiesel utilizando matérias-primas residuais, esta reação difere da transesterificação por partir de ácidos carboxílicos de cadeia longa (ácidos graxos) ao invés de triglicerídeos, mas se assemelham ao utilizar álcoois de baixo peso molecular, como o metanol e o etanol. Apenas catalisadores ácidos podem ser utilizados para a reação de esterificação, uma vez que o uso de catalisadores básicos levaria à neutralização dos mesmos pela acidez da matéria-prima, gerando sabões (BARRETO; GONZALEZ, 2008; OLIVEIRA *et al.*, 2010).

A esterificação de ácidos graxos é uma rota viável por apresentar algumas vantagens em comparação à transesterificação, como: menor exigência de pureza das matérias-primas e (ii) a maior simplicidade da etapa de purificação do biodiesel, o que acarreta em menores custos. Porém, quando a matéria-prima conter uma mistura de triglicerídeos e ácidos graxos em teores significativos, ocorrerá uma reação paralela de hidrólise do triéster devido à presença de água, formando ácidos graxos e glicerol (SUAREZ *et al.*, 2015).

A reação de esterificação envolve a reação de ácidos carboxílicos de cadeia longa (ácido graxo) com álcool, na presença de um catalisador ácido produzindo um éster e água (RÖNNBACK *et al.*, 1997), conforme é representado na Figura 3. Normalmente utiliza-se ácidos inorgânicos homogêneos, como o ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido fosfórico, sendo o ácido sulfúrico mais empregado (LIU; LOTERO; GOODWIN, 2006; RÖNNBACK *et al.*, 1997).



Fonte: Do autor (2023).

2.1.3 Matérias-primas para produção de biodiesel

Em termos globais, existem mais de 350 culturas oleaginosas identificadas como fontes potenciais para a produção de biodiesel. A ampla gama de matérias-primas disponíveis para a produção de biodiesel representa um dos fatores mais significativos de produção de biodiesel. Tanto quanto possível, a matéria-prima deve atender a dois requisitos principais: baixos custos de produção e grande escala de produção. A disponibilidade de matéria-prima para a produção de biodiesel depende do clima regional, das localizações geográficas, das condições locais do solo e das práticas agrícolas de qualquer país (ATABANI *et al.*, 2012).

Por ser um país extenso, o Brasil apresenta uma ampla diversidade de matérias-primas para a produção de biodiesel. Os óleos vegetais mais comumente usados são os óleos de soja, milho, mamona, girassol, amendoim, algodão, palma (UCHOA, 2017). Entre as diversas matérias-primas utilizadas no Brasil para a produção de biodiesel, a soja se destaca pelo fato de ser uma oleaginosa facilmente explorada e cultivada, isso ocorre devido suas condições edafoclimáticas. O Brasil é considerado um grande produtor mundial desse grão, desse modo, possibilitou a entrada dos óleos vegetais como fonte de matérias-primas para a produção dos biocombustíveis e conseqüentemente fortaleceu a implantação do regime de mistura de biodiesel ao diesel no Brasil (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

O metanol é geralmente empregado na produção de biodiesel devido à simplicidade do processo, ou seja, tempo de reação reduzido, separação espontânea da glicerina dos ésteres metílicos e alta conversão dos triacilglicerídeos em ésteres. Além disso, tem um custo menor e é utilizado em pequeno excesso no processo. Entretanto, apresenta algumas desvantagens: alta toxicidade, sintetizado de fontes não renováveis e o país não têm autossuficiência na sua produção (ALVES, 2018).

O uso do etanol, mesmo com as suas desvantagens técnicas (separação difícil do biodiesel/glicerina) e econômicas (alto custo) torna-se atrativo, sob o ponto de vista

estratégico e ambiental. O Brasil é o maior produtor mundial desse álcool, o qual possui como características favoráveis, baixa toxicidade e produção a partir de fontes renováveis (cana de açúcar) (ALVES, 2018).

2.1.3.1 Óleo de soja

A soja (*Glycine max*) é uma planta da família Fabaceae, sendo considerada uma das principais fontes de proteína e óleo vegetal do mundo. É considerado um grão muito versátil que dá origem a produtos e subprodutos muito usados pela agroindústria, indústria química e de alimentos (SLUSZZ; MACHADO, 2006).

A soja domina o mercado mundial tanto de proteína vegetal como de óleo comestível. E o Brasil ocupa o primeiro lugar de maior produtor de soja do mundo, com uma produção estimada pela EMBRAPA de aproximadamente 135,409 milhões de toneladas (safra 2020/2021), que vem a suprir o seu mercado interno e ainda exportar para diversos países do mundo.

A soja é uma oleaginosa predominante na produção do biodiesel por atender parâmetros básicos. O primeiro é o domínio tecnológico, visto que o Brasil é um dos líderes no desenvolvimento de pesquisas e geração de conhecimento sobre a soja tropical. O segundo é a escala de produção requerida, uma vez que menos de 20% da produção nacional de soja é suficiente para atender às demandas correntes do programa. Por fim, cita-se a logística, que é facilitada pela ampla distribuição espacial da cultura, pois a soja é uma das únicas matérias-primas com produção em todas as regiões brasileiras (LAVIOLA *et al.*, 2016).

Com relação à composição de ácidos graxos a soja apresenta, ácido linoléico (55,3%), ácido oléico (23,6%), ácido palmítico (12,7%), ácido linolênico (4,5%) e esterárico (3,9%). Os ácidos graxos, insaturados particularmente o linoléico e o oléico, e o linolênico, são os que se destacam da fração lipídica do óleo de soja, por serem facilmente oxidados sendo o número de insaturações nas moléculas correspondentes, um fator decisivo para a velocidade da reação (BELTRÃO, 2008)

2.2 CATÁLISE

A catálise é a chave para as transformações químicas, pois muitos processos industriais requerem a utilização de catalisadores em suas reações. A definição de catalisador

aceita até hoje deve-se a Ostwald (1895): "um catalisador acelera uma reação química sem afetar a posição do equilíbrio." Os catalisadores são substâncias capazes de direcionar e acelerar reações químicas termodinamicamente possíveis. Em teoria, um catalisador ideal não seria consumido, mas este não é o caso na prática. Devido a reações concorrentes, o catalisador sofre alterações químicas, e a sua atividade torna-se mais baixa (desativação do catalisador). Assim, os catalisadores devem ser regenerados ou eventualmente substituídos (HAGEN, 2005).

Os catalisadores são geralmente classificados em três grupos principais: catalisador homogêneo, catalisador heterogêneo e biocatalisador. Ambos os catalisadores homogêneos e heterogêneos são classificados em dois grupos, catalisadores ácidos e básicos. Na produção de biodiesel é necessária a utilização de um catalisador apropriado para acelerar o processo de reação. A utilização de catalisadores homogêneos proporciona uma taxa de conversão elevada, sendo o tipo mais utilizado na industrial pelo seu baixo custo, porém ocorrem algumas reações secundárias indesejadas (tais como saponificação hidrólise e corrosão), tornando-as desfavoráveis para produção de biodiesel. Além disso, o catalisador forma uma única fase com o produto e não pode ser reaproveitado, e para separá-lo é necessária uma grande quantidade de água para purificar o biodiesel. Por isso, investigações com catalisadores heterogêneos têm sido realizados, pois podem ser removidos facilmente ao final da reação (SOLTANI *et al.*, 2017).

2.2.1 Produção de biodiesel via catálise homogênea

Na catálise homogênea, o catalisador encontra-se na mesma fase que os reagentes, o que garante uma melhor interação entre os componentes reacionais, maiores rendimentos em menor tempo e temperatura. Nos processos industriais, o catalisador é uma base forte de Brønsted, usualmente, hidróxidos ou alcóxidos de sódio ou potássio. Nos casos em que são usados hidróxidos, ocorre a reação prévia dessas bases com o álcool, gerando o alcóxido correspondente e uma molécula de água (SUAREZ *et al.*, 2015). Os alcóxidos de metais alcalinos como o CH_3ONa , são catalisadores básicos mais reativos, pois conseguem converter 98% dos triglicerídeos em ésteres em 30 minutos de reação com 0,5% de catalisador (GARCIA, 2006).

A principal limitação da rota alcalina é a qualidade das matérias-primas, pois faz-se necessário ter valores relativamente baixos de ácidos graxos livres (<0,5%) e água (<2,0%). A reação de transesterificação de óleos vegetais, em meio alcalino, é susceptível a formação de

sabão tanto pela neutralização dos ácidos graxos livres quanto pela saponificação dos glicerídeos e/ou dos ésteres monoalquílicos formados. Essas reações secundárias são indesejáveis, pois consomem parte do catalisador diminuindo o rendimento e dificultando o processo de separação do glicerol e a purificação do biodiesel aumentando os custos operacionais na produção (COSTA, 2011; GARCIA, 2006; MA *et al.*, 2021; SUAREZ; MENEGHETTI, 2015).

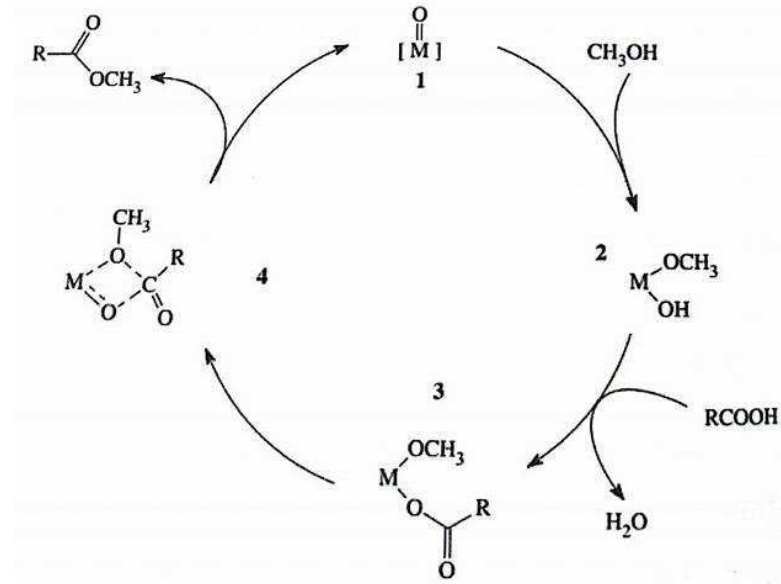
2.2.2 Produção de biodiesel via catálise heterogênea

O processo considerado ideal para a produção de biodiesel deveria não desativar nem consumir o catalisador, que ao mesmo tempo deveria ser fator determinante para eliminar a necessidade de numerosas etapas de purificação dos produtos finais. O emprego de catalisadores sólidos com intuito de aprimoramento do processo de produção de biodiesel é considerado como alternativa mais promissora (DOMINGOS, 2010).

A acidez de Lewis está comumente associada aos sistemas não próticos resultantes da interação com metais, particularmente os de transição, por meio da capacidade de seus orbitais d incompletos em receber elétrons. Neste caso, é desejável, que os sítios de Lewis tenham a capacidade de interagir com a carbonila de triacilgliceróis e/ou ácidos graxos de modo a potencializar a ação de um nucleófilo (ataque nucleofílico) sobre o carbono da carbonila e, depois de realizado o ciclo catalítico, que a acidez do sítio de Lewis não seja forte o suficiente para dificultar a dessorção das moléculas graxas da superfície. No caso dos sítios ácidos de Brønsted-Lowry, o ato de ceder prótons muitas vezes é acompanhado por fenômenos de lixiviação da espécie catalítica. Neste contexto, o aspecto heterogêneo do catalisador é discutível, pois, mesmo que possa ser recuperado e reutilizado várias vezes a reação catalisada por ácidos de Brønsted-Lowry é realizada em meio homogêneo (MORENO; RAJAGOPAL, 2009).

Óxidos metálicos têm sido utilizados como catalisadores heterogêneos ácidos para produção de biodiesel em reação de esterificação de ácidos graxos, cujo mecanismo está representado na Figura 4. O óxido metálico reage com o álcool como um ácido de Lewis e um eletrófilo ao mesmo tempo, levando a um intermediário no qual um alcóxido e um hidróxido permanecem coordenados ao metal. A seguir, o ácido graxo reage com o hidróxido, formando água e um grupo carboxilato, o qual permanecerá coordenado ao metal. Então, um ataque do alcóxido ao carbono da carboxila levará à formação de uma molécula de éster, regenerando o óxido (SUAREZ; MENEGHETTI, 2015).

Figura 4 – Proposta de mecanismo com catalisador heterogêneo ácido.



Fonte: SUAREZ *et al.* (2015).

2.3 MATERIAIS POROSOS

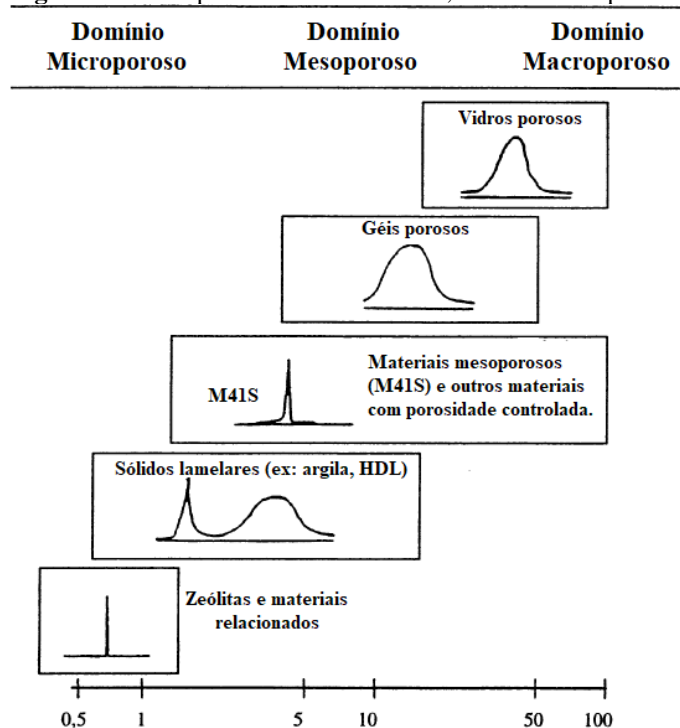
A definição mais generalizada de um material poroso é um material de rede contínua e sólida, preenchido através de vazios. Um material pode ser reconhecido como poroso se seus vazios internos podem ser preenchidos com gás, às vezes, os vazios podem ser preenchidos com um líquido ou até mesmo um sólido. A porosidade fornece materiais com menor densidade e maior área de superfície em comparação com materiais densos. Para a maioria das aplicações industriais, incluindo separação, catálise e biorreatores, materiais porosos podem desempenhar um papel fundamental (PAL; BHAUMIK, 2013).

Com base na nomenclatura da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), os materiais porosos podem ser classificados em três tipos pelo seu tamanho, conforme apresentado na Tabela 1 e exemplificado na Figura 5 (SOLER-ILLIA *et al.*, 2002).

Tabela 1 – Classificação dos materiais porosos.

Classificação	Microporosos	Mesoporosos	Macroporosos
Diâmetro de poro	$d_p \leq 2 \text{ nm}$	$2 < d_p < 50 \text{ nm}$	$d_p \geq 50 \text{ nm}$

Fonte: SOLER-ILLIA *et al.* (2002).

Figura 5 – Exemplos de materiais micro, meso e macroporoso.

Fonte: Adaptado de SOLER-ILLIA *et al.* (2002).

As peneiras moleculares são materiais porosos que podem ser aplicados como suporte catalítico nas reações químicas. O conceito de peneira molecular foi criado em 1932 por McBain e se aplica a sólidos porosos capaz de absorver seletivamente moléculas cujo tamanho permite sua entrada nos canais. A estrutura porosa de uma peneira molecular baseia-se em uma extensa rede de íons oxigênio contendo átomos coordenados tetraedricamente (MORAIS, 2012).

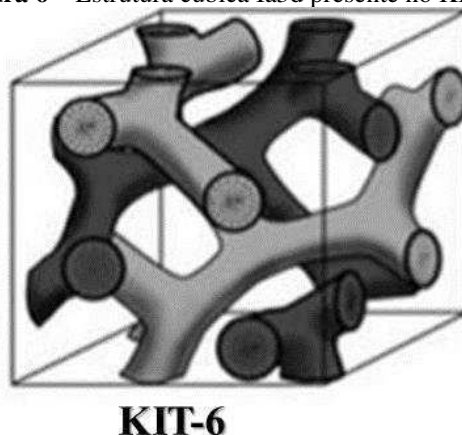
2.4 PENEIRA MOLECULAR KIT-6

Em 2003, Kleitz e colaboradores reportaram ter sintetizado pela primeira vez um material cúbico a base de sílica, através da utilização do copolímero tribloco (P123 - EO₂₀PO₇₀EO₂₀) como agente direcionador de estrutura e do butanol que age como codirecionador, em meio fracamente ácido. Este material recebeu a denominação de KIT-6 em referência a sua descoberta ter se dado no Instituto Avançado de Ciência e Tecnologia da Coreia ("*Korea Advanced Institute of Science and Technology*"-6) (KLEITZ; CHOI; RYOO, 2003; XU; WANG; GUAN, 2014).

O KIT-6 tem recebido considerável atenção devido à estrutura simétrica *Ia3d* cúbica tridimensional com rede bicontínua interpenetrante de canais (Figura 6), semelhantes ao

MCM-48 (MCM: Mobil Composite of Matter), porém com maior diâmetro de poro. Sua rede de canais fornece espaços altamente abertos para acesso direto às espécies hóspedes sem bloqueio de poros, facilitando a dispersão do catalisador e a difusão mais rápida de reagentes e produtos durante a reação. Além disso o KIT-6 possui alta estabilidade hidrotérmica, superfície específica elevada, diâmetros de poros grandes, que pode variar entre 4 a 12 nm, e paredes de poros espessas por volta de 4 a 6 nm. Assim, o projeto e a fabricação de catalisadores utilizando o KIT-6 são extremamente desejáveis, pois suas características o torna superior às outras estruturas mesoporosas com canais unidimensionais ou bidimensionais (ASLAM *et al.*, 2015; BOULAOUED *et al.*, 2012; FALAHATI *et al.*, 2012; KUMARESAN *et al.*, 2010).

Figura 6 – Estrutura cúbica Ia3d presente no KIT-6.



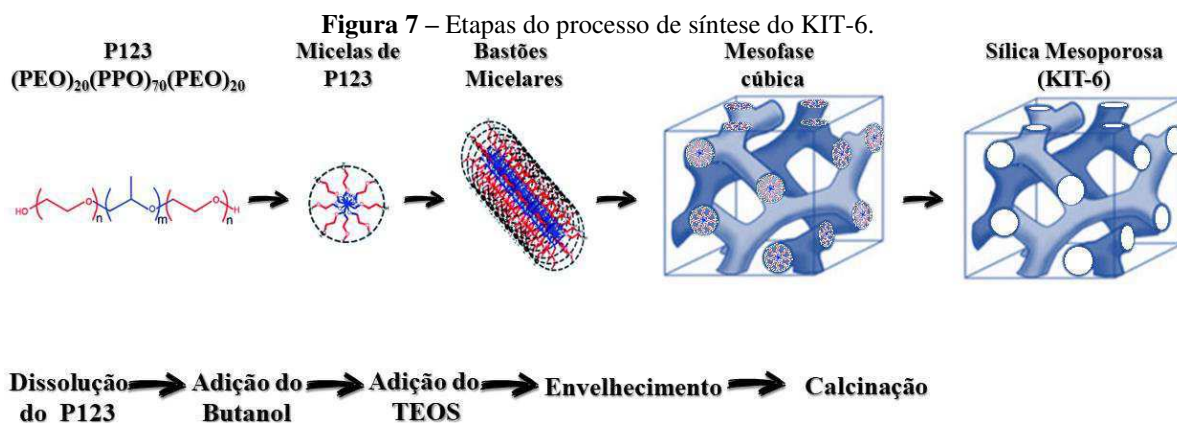
Fonte: Adaptado de FERNANDES *et al.* (2015)

Os microporos complementares, com diâmetro de 1,8 nm, forma a interconexão entre os dois sistemas de poros principais do KIT-6 num determinado ponto plano especial. O tamanho dos poros e o volume de microporos, podem ser ajustados varando-se as temperaturas de calcinação (QIAN *et al.*, 2012).

2.4.1 Síntese da peneira molecular KIT-6

A síntese do KIT-6 acontece em meio levemente ácido com HCl, seguindo rota hidrotérmica, utilizando o tetraetilortosilicato (TEOS) como fonte de silício, o copolímero tribloco Pluronic P123 como direcionador orgânico e o butanol como co-direcionador de estrutura (KLEITZ; CHOI; RYOO, 2003). A Figura 7 ilustra as etapas do processo de síntese

da peneira molecular KIT-6. Cada um desses reagente tem um papel fundamental na síntese desta peneira molecular, influenciando a formação de sua estrutura típica.



Fonte: Adaptado de KHAN *et al.* (2020); XIAO *et al.* (2019)

Até o momento, os artigos sobre o ajuste de mesoestruturas e outras propriedades físicas do KIT-6 são extremamente limitados, em grande parte porque o processo de síntese do KIT-6 precisa ser estritamente controlado para garantir a formação da mesoestrutura cúbica do tipo $Ia3d$, em vez da $p6mm$ ou mesofases mistos de $Ia3d$ & $P6mm$. KIM *et al.*, (2005) relatou que a uma quantidade fixa de TEOS, aumentar a quantidade de butanol resulta em uma transição de uma mesofase hexagonal 2D para a mesofase cúbica $Ia3d$, seguindo para uma fase distorcida. Além disso, mantendo a quantidade de butanol e TEOS fixa, variando a quantidade de HCl, percebeu-se que o aumento de ácido produz a transição da fase cúbica para a hexagonal. Aparentemente, a fase cúbica é formada em baixas concentrações de HCl e uma certa faixa de concentração de butanol definida. Portanto, não há muito espaço para alterações no sistema de modelos quaternários TEOS/P123/butanol/HCl_(aq.) para ajustar as mesoestruturas ou morfologias de partículas do KIT-6 sem comprometer a mesoestrutura $Ia3d$ (WANG *et al.*, 2014).

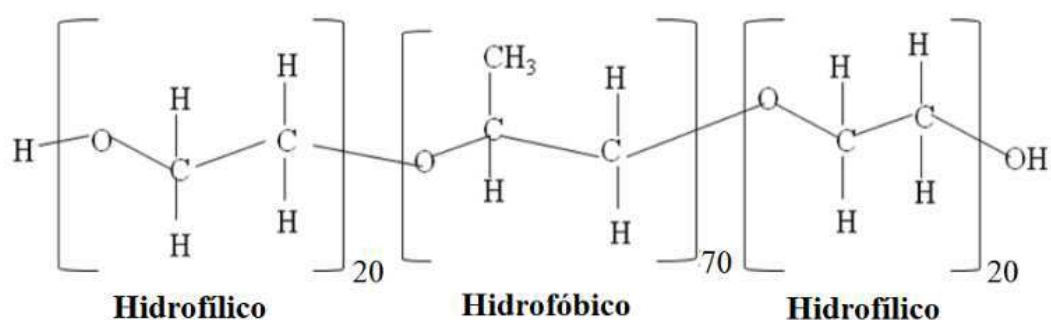
2.4.1.1 Direcionador orgânico

Os agentes direcionadores de estrutura são compostos de caráter anfifílico, isto é, eles são constituídos de uma extremidade hidrofílica e outra hidrofóbica que podem ser classificados como aniônicos, catiônicos, e não iônicos (WAN; ZHAO, 2007b). A utilização dos direcionadores orgânicos é um dentre os vários métodos existentes para a criação de poros em materiais. Os direcionadores, também denominados templates ou surfactantes, permitem a

criação de materiais com uma variedade de redes de poros, com diferentes tamanhos e morfologias definidas, os quais podem produzir canais que permeiam o material. Em solução aquosa, as moléculas do surfactante se agrupam para formar micelas ou cristais líquidos, que assim podem ser utilizados como estrutura central para sintetizar materiais mesoporosos bem ordenados. (SCHWANKE *et al.*, 2016).

Na síntese do KIT-6 o direcionador orgânico mais usado é o poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) ($\text{EO}_m\text{-PO}_n\text{-EO}_m$), sendo mais conhecido por P123 (BOULAOUED *et al.*, 2012; DUAN *et al.*, 2015; KLEITZ; YANG; THOMMES, 2007), cuja estrutura é mostrada na Figura 8.

Figura 8 – Estrutura química do $(\text{PEO}_{20}\text{-PPO}_{70}\text{-PEO}_{20})$.



Fonte: Adaptado de SOLER-ILLIA *et al.* (2003)

Existem vários copolímeros triblocos não iônicos sob a marca Pluronic com diferentes massas moleculares. Todos eles consistem em cadeias de óxido de polietileno hidrofílico (EO) e cadeias de óxido de polipropileno hidrofóbico (PO). A notação para um copolímero tribloco Pluronic começa com uma letra seguida por dois ou três números. A letra descreve a aparência do polímero: F (flocos), P (pasta) ou L (líquido). Os primeiros um ou dois números multiplicados por 300 indica o peso molecular do bloco PPO e o último número da fração em peso de PEO. Assim, P123 é uma pasta com ~ 3600 g/mol de PPO e 30% em peso de PEO (JOHANSSON, 2010).

2.4.1.2 Síntese ácida

A síntese de sílica mesoporosa é acelerada pela redução dos valores de pH da solução. O pH tem a função de controlar a hidrólise e a taxa de condensação da sílica. Uma alta concentração de ácido leva a uma rápida taxa de precipitação. Por outro lado, a baixa concentração de ácido favorece uma taxa de condensação lenta de espécies de silicato.

Quando o ácido forte HCl atua como um catalisador, o valor ótimo de pH é inferior a 1. Quanto maior a concentração de H⁺, geralmente mais hidrofílico é o copolímero em bloco. Isso ocorre porque as porções PEO de copolímeros em bloco são prontamente protonizadas em meio fortemente ácido. HCl altamente concentrado (> 4 M) não é, entretanto, recomendado, porque produtos de baixa qualidade são frequentemente obtidos. Em contraste, o uso de baixa concentração ácida (0,5 M HCl) e aditivo de n-butanol retarda a taxa de condensação dos inorgânicos e pode facilmente render uma mesoestrutura 3D cúbica altamente ordenada (WAN; ZHAO, 2007b).

A hidrólise do TEOS é possível de forma otimizada, ou seja, em maior velocidade, em pH de síntese igual a 2. Já foi mostrado que valores de pH de síntese altos (como acima de 4,7), aceleram a reação de condensação da sílica, e dificultam uma boa formação estrutural do material final, gerando materiais com porosidade mal ordenada. Dessa forma, materiais à base de sílica mesoporosa não são obtidos por meio de síntese em pH acima de 4,7. No caso da sílica mesoporosa ordenada cúbica, sua obtenção ocorre em sínteses ligeiramente ácidas, ou seja, em concentração moderada de ácido (JIN; WANG; CUI, 2008).

2.4.1.3 Álcool

O comportamento do surfactante também pode ser influenciado pela presença de álcoois, pois as propriedades estruturais das micelas são sensíveis à sua adição. Quanto mais longa a cadeia do álcool, mais ele se comporta como um óleo. Isso significa que o álcool se localiza no núcleo da micela, o que resulta em um aumento do tamanho da micela. Quando a cadeia do álcool é curta, ele atua como um co-solvente. Por fim, para a cadeia média, dependendo do comprimento da cadeia do álcool, eles podem se comportar como co-solvente ou como co-tensoativo em função do comprimento da cadeia. Para a síntese de sílica mesoporosa usando surfactante não iônico, o álcool pode ajustar a mesoestrutura de forma eficiente através da modificação da curvatura da superfície das micelas. Em concentração baixa, as moléculas de álcool penetram nas micelas do surfactante e atuam como um co-surfactante (BLIN; DU; STÉBÉ, 2012).

O butanol é conhecido por atuar como um cosoluto em sistemas de copolímero em bloco-água, que co-miceliza com o copolímero em bloco e estabiliza as interfaces apolar-polares, determinando a curvatura interfacial micelar. Na formação da mesofase cúbica *Ia3d*, as moléculas de butanol interpenetram nas micelas do P123, diminuem os volumes hidrofílicos em relação aos volumes hidrofóbicos, induzindo a transformação das

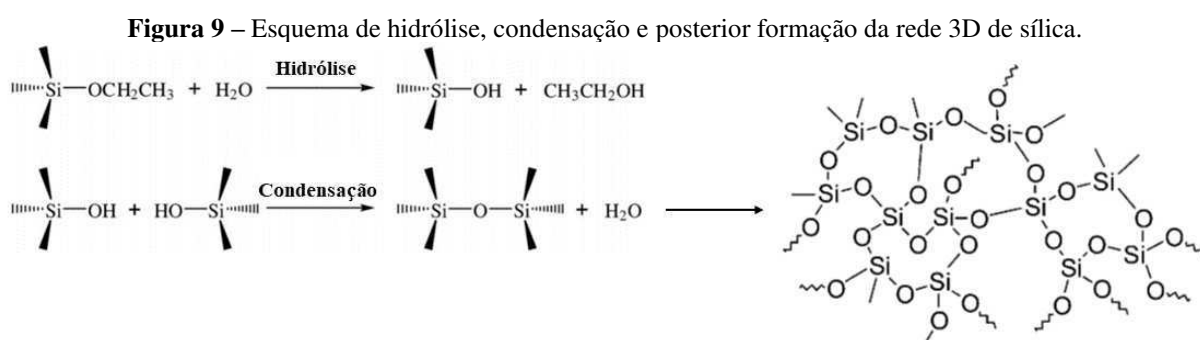
mesoestruturas de simetria $P6mm$ para a simetria $Ia3d$. Dessa maneira, o butanol influencia o comportamento das micelas do surfactante, sendo bastante fundamental na formação do KIT-6 (RUTHSTEIN *et al.*, 2008).

2.4.1.4 Fonte de sílica

A fonte de sílica tem a função de ser o material base da qual será formada as paredes do material poroso. Vários tipos de precursores de sílica podem ser utilizados para obter a sílica mesoporosa. Os mais comuns são os alcóxidos, especialmente o ortosilicato de tetrametileno (TMOS) ou o ortosilicato de tetraetilo (TEOS), mas outros alcóxidos com cadeias de alquil mais longas podem ser usados (JOHANSEN, 2010).

Numa síntese típica de KIT-6 utiliza-se o ortosilicato de tetraetilo (TEOS), de forma molecular $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Esse precursor apresenta como principais vantagens, quando comparado a outras fontes de sílica, o baixo custo e menor toxicidade (FERNANDES, 2017).

O TEOS é comumente hidrolisado em condições fortemente básicas para se obter um gel de síntese. Entretanto, ele também pode ser hidrolisado em meio ácido, como é o caso da síntese do KIT-6. Os precursores de silicatos gerados em meio ácido, são menores que os gerados em meio básico. O esquema de hidrólise e condensação, e a formação da rede 3D da sílica são mostrados na Figura 9.



Fonte: Adaptado de SENGUPTA *et al.* (2005); WEN *et al.* (2010)

2.5 INCORPORAÇÃO DE HETEROÁTOMOS AO KIT-6

Materiais mesoporosos apresentam elevada área específica, sendo esta uma das razões para seu uso como suporte de metais que tenham atividade catalítica e/ou na adsorção seletiva. Assim como os demais materiais mesoporosos a base de silício, a peneira molecular KIT-6 possui uma estrutura eletronicamente neutra e tem apenas poucos sítios ácidos de

Brønsted e Lewis (XU; WANG; GUAN, 2014), dessa forma, a adição de metais melhora seu desempenho catalítico e de adsorção, mas a incorporação desses metais na estrutura do material ainda apresenta muitos desafios. A maior dificuldade está em manter as propriedades estruturais do material (SCHWANKE *et al.*, 2016).

A introdução de heteroátomos em uma estrutura mesoporosa pode ser realizada a partir de alguns tipos de procedimento: pela incorporação de forma direta, no qual o heteroátomo é introduzido durante o processo de síntese do suporte; pelo método de impregnação, que ocorre após o suporte ter sido sintetizado e o metal é introduzido a partir de uma solução; e pelo método de troca iônica.

A incorporação pelo método hidrotérmico ou síntese direta consiste na condensação do precursor do íon metálico junto com o precursor da espécie de silício na presença do surfactante antes da etapa de síntese hidrotérmica. O objetivo que se pretende é substituir isomorficamente na rede da sílica os átomos de silício pelos correspondentes íons metálicos (QUINTELLA, 2009a).

A técnica de impregnação parte-se de uma solução do metal com concentração suficiente para atingir determinado teor sobre um suporte, variando o tempo, a temperatura e o pH para adsorver a fase ativa, tal que após a secagem e calcinação o metal esteja fixado e estável. O suporte pode ser inerte ou parcialmente ativo, mas com propriedades bem definidas. Quando a impregnação é feita com uma solução para preenchimento dos poros, conhecendo-se previamente o volume dos mesmos, denomina-se impregnação seca. Quando o suporte é um material pulverizado (pó), o volume necessário é significativamente maior que o volume dos poros e a impregnação é chamada impregnação úmida (SCHMAL, 2011).

2.5.1 Propriedades físico-químicas do molibdênio

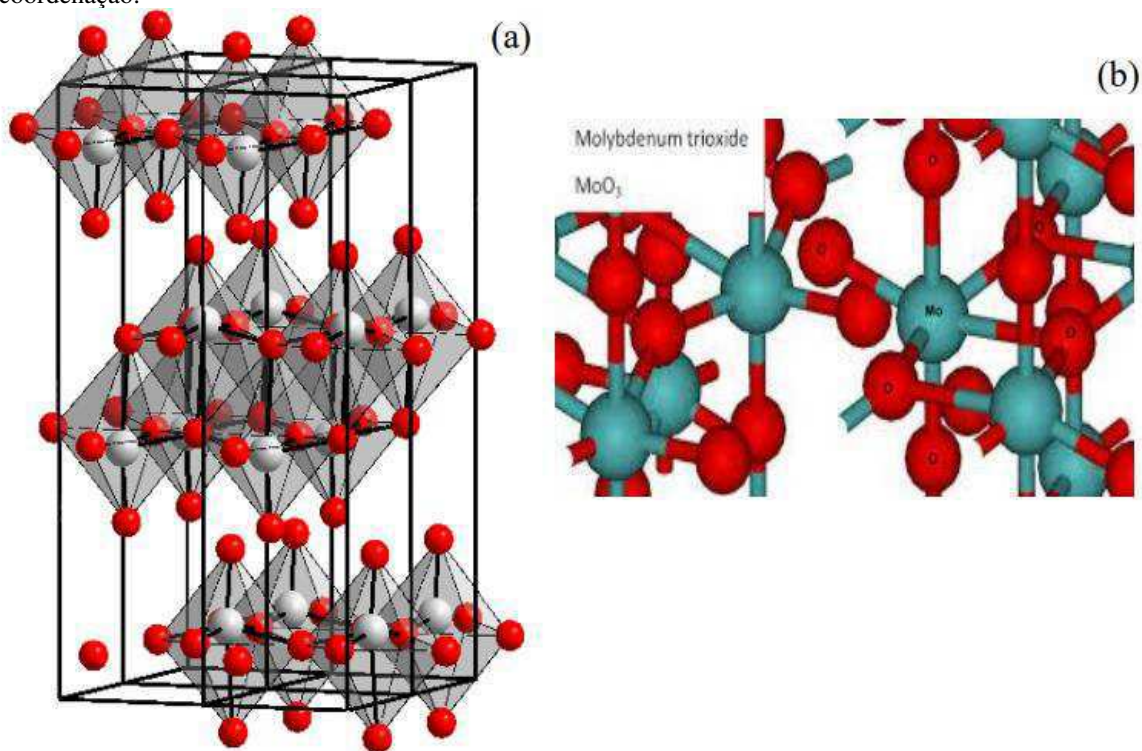
O molibdênio (Mo) é um metal de transição pertencente ao grupo 6B, seus estados de oxidação vão de II a VI, sendo o mais estável o VI. O molibdênio não ocorre na natureza como um metal livre, mas existe em vários estados de oxidação em minerais. A maioria dos compostos de molibdênio tem baixa solubilidade em água, mas o íon molibdato MoO_4^{2-} é solúvel e se forma quando minerais contendo molibdênio interagem com água e oxigênio (TALLKVIST; OSKARSSON, 2015).

Materiais contendo molibdênio possuem ampla relevância na catálise heterogênea, onde o metal é utilizado como catalisadores em diversos processos da industrial petroquímica. Normalmente, é utilizado suportado em sólidos de elevada área superficial, tais como

alumina, sílica, sílica-alumina e zircônia, melhorando sua atividade, seletividade, estabilidade e resistência mecânica nas reações catalíticas (LIU *et al.*, 2014; ŠUSTEK *et al.*, 2015).

O óxido de molibdênio (MoO_3) é um semicondutor do tipo *n*, cuja condutividade é devida a vacâncias de oxigênio (EL-SALAMONY; GOBARA; YOUNIS, 2017). Existem em três estruturas cristalinas principais: ortorrômbica ($\alpha\text{-MoO}_3$), monoclinica ($\beta\text{-MoO}_3$) e hexagonal ($h\text{-MoO}_3$). Como um óxido de metal típico em camadas o $\alpha\text{-MoO}_3$ é a fase mais estável das estruturas, com uma estrutura de cristal ortorrômbica em camadas bidimensional (GONZÁLEZ *et al.*, 2018). A estrutura do $\alpha\text{-MoO}_3$ é apresentado na Figura 10.

Figura 10 – Poliedros que formam a estrutura do $\alpha\text{-MoO}_3$ (a) representação trigonal e (b) representação dos átomos de coordenação.



Fonte: Agência Europeia dos Produtos Químicos (2016).

Devido a suas atrativas propriedades eletrônicas, estruturais e de superfície (ASSIS *et al.*, 2021), o MoO_3 foi avaliado para muitas aplicações, como sensores de gás (BASYOONI *et al.*, 2020; ÇIFTYÜREK; SABOLSKY; SABOLSKY, 2016), dispositivos fotoelétricos (PARK; LEE; KIM, 2018; SI *et al.*, 2018), armazenamento de energia (HUO *et al.*, 2020; SAHOO *et al.*, 2018), dispositivos ópticos (GOUMEIDANE *et al.*, 2017) e catalisadores (HUANG; LIU; CHANG, 2020; NGUYEN; QIAN, 2018).

Os catalisadores de trióxido de molibdênio (MoO_3) estão associados a processos de redução e oxidação, uma vez que o alto estado de oxidação deste tipo de metal pode possibilitar a sua atuação tanto como sítios ácidos de Lewis quanto de Brønsted-Lowry e na literatura é relatado que a introdução de molibdênio nos/sobre os suportes catalíticos podem promover uma maior atividade catalítica na produção de biodiesel, que pode ser atribuído a interação favorável que ocorre entre o Mo e o suporte (CHEN *et al.*, 2020).

Mohebbi *et al.* (MOHEBBI; ROSTAMIZADEH; KAHFOROUSHAN, 2020) sintetizou através da técnica hidrotérmica o nanocatalisador β -ZSM-5 com alto teor de sílica ($\text{Si/Al} = 200$ e impregnou com diferentes porcentagens de MoO_3 (5, 15, 25 e 35%). Os nanocatalisadores foram aplicados na reação de esterificação do ácido oléico. A conversão de 98% em ésteres metílicos, foi obtida utilizando o nanocatalisador β -ZSM-5 com 25% de MoO_3 , com temperatura de reação de 160 °C, tempo de reação de 6 h, concentração de catalisador no meio reacional de 3% em massa e razão molar metanol:ácido oléico de 20:1.

Almeida *et al.* (DE ALMEIDA *et al.*, 2014), sintetizaram os óxidos TiO_2 e SnO_2 pelo método do complexo metal-quitosana, e em seguida os impregnou com 50% de MoO_3 por via úmida. Os catalisadores obtidos foram testados na esterificação de ácidos graxos na presença de metanol. Os catalisadores de TiO_2 e SnO_2 impregnados com MoO_3 apresentaram rendimentos de 80% e 90% em FAME, respectivamente, com 6 horas de reação e temperatura de 160 °C.

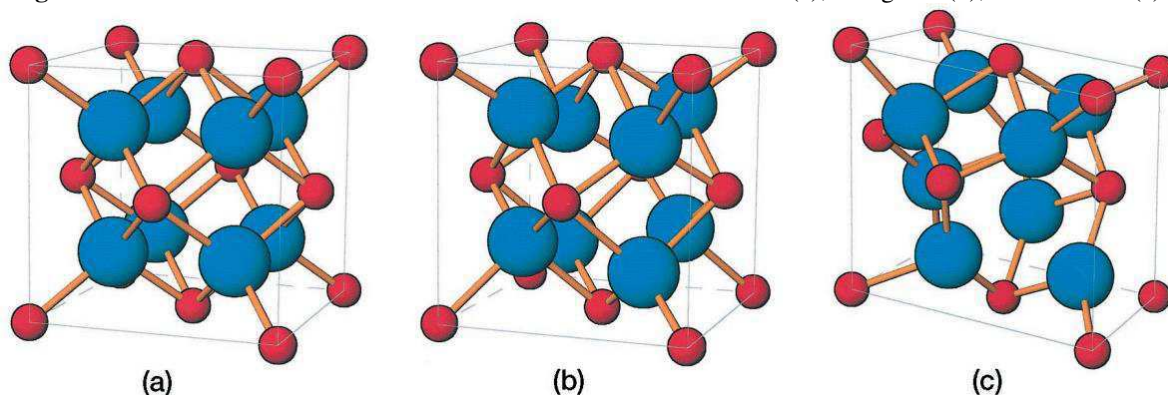
2.5.2 Propriedades físico-químicas do zircônio

O dióxido de zircônio é um óxido metálico com caráter anfótero, e dependendo do método de obtenção e do meio reacional aplicado, pode se comportar como ácido ou base de Lewis de acordo com os sítios positiva ou negativamente carregados, podendo atuar também como agente redutor ou oxidante (JIANG *et al.*, 2014; STOŠIĆ *et al.*, 2012).

Também denominado de zircônia, esse óxido possui três formas estáveis de cristalização: monoclínica ($m\text{-ZrO}_2$), tetragonal ($t\text{-ZrO}_2$) e cúbica ($c\text{-ZrO}_2$), com os respectivos grupos espaciais $P2_1/c$, $P4_2/mnc$ e $Fm3m$ (ZHANG *et al.*, 2019). Em condição ambiente de temperatura e pressão, o ZrO_2 cristaliza na fase monoclínica, e permanece estável até atingir a temperatura de 1170 °C, acima dessa temperatura ocorre a mudança para a fase tetragonal, permanecendo estável até temperaturas em torno de 2370 °C, quando sofre nova transformação para uma fase de estrutura cristalina cúbica, e assim se mantém até o ponto de fusão, por volta de 2680 °C (KWON *et al.*, 2017; SIDDIQUI *et al.*, 2012).

A Figura 11 apresenta as três fases cristalográficas do óxido de zircônia.

Figura 11 – Estruturas cristalinas do óxido de zircônio nas fases: cúbica (a); tetragonal (b); monoclinica (a).



Fonte: HANNINK; KELLY; MUDDLE (2004).

Essas formas cristalográficas podem sofrer transformações entre si dependendo do método de preparação, da temperatura de ativação e da presença de espécies que podem estabilizar uma destas fases. Segundo os seguintes trabalhos relatados na literatura (CERRATO *et al.*, 1997; LIANG *et al.*, 2003), a zircônia pode sofrer transformações entre as fases tetragonal e monoclinica na faixa de temperatura entre 300 e 1200 °C (SOUZA, 2007).

A fase cristalina depende da temperatura de calcinação do óxido de zircônia. À medida que a amostra é calcinada, grupos Zr-OH se condensam para formar a estrutura de Zr-O-Zr. Após esse tratamento térmico, a zircônia amorfa é transformada, primeiro, numa fase tetragonal metastável. A fase tetragonal é convertida a fase monoclinica termodinamicamente favorecida a temperaturas maiores que 600 °C, com isso, ocorre uma redução da sua área superficial (ZALEWSKI; ALERASOOL; DOOLIN, 1999).

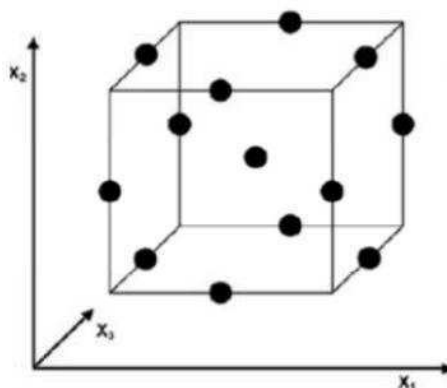
2.6 DELINEAMENTO BOX-BEHNKEN

O planejamento Box-Behnken surgiu a partir das desvantagens associadas ao planejamento fatorial completo quando trabalhado com muitos fatores ($n > 2$), não o considerando como um estudo exploratório. Este planejamento é utilizado para a otimização de três ou mais variáveis, onde seu modelo consiste na repetição do ponto central, almejando medir a variabilidade experimental, mais um conjunto de pontos fatoriais ancorados no ponto central definindo a região de interesse (NETO *et al.*, 2005).

É um tipo de experimento de superfície de resposta utilizado para analisar experimentos com $k \geq 3$ fatores. Tendo como principal vantagem a redução do número de

experimentos para analisar um maior número de fatores. Segundo LIMA e FILHO (2010) o DBB possui uma característica importante, pois é considerado um delineamento esférico por apresentar “pontos arestas” (Figura 12), assim todos os pontos estão a uma distância $\sqrt{2}$ do centro do planejamento. SILVA e MARTINS (2014), descreve o DBB como sendo um delineamento em blocos incompletos para tratamentos não estruturados, com $2k$ onde k = número de fatores. Em cada bloco os tratamentos são substituídos por níveis $-a_i$ ou $+a_i$, com $i = 1, 2$ e os tratamentos ausentes são fixos em 0.

Figura 12 – Representação geométrica do Delineamento Box-Behnken.



Fonte: LOURES (2011).

O número de experimento (N) utilizado para a elaboração do modelo Box-Behnken é definido por $N = 2k(k-1) + C0$. Para comparação, a equação para o número de experimentos para composto central é $N = 2k + 2k + C0$ (BOX; BEHNKEN, 1960). Onde k é o número de fatores e $C0$ é o número de repetições do composto central.

As principais características e vantagens do planejamento Box-Behnken são:

- É aplicado quando o número de fatores é igual ou superior a três;
- Os intervalos entre os níveis de fatores estudados são uniformes;
- Todos os fatores são estudados a três níveis (-1, 0, +1);
- Não há ensaios onde as variáveis estejam todas em condições extremas, ou seja, todas em seu nível positivo ou todas em seu nível negativo;
- Redução do número de experimentos em relação ao planejamento fatorial completo;
- Os Designs são disponíveis para permitir o uso dos blocos de forma que a estimativa dos parâmetros de regressão pelos efeitos de fator não é afetados pelo blocos (BOX; BEHNKEN, 1960; LOURES, 2011).

2.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

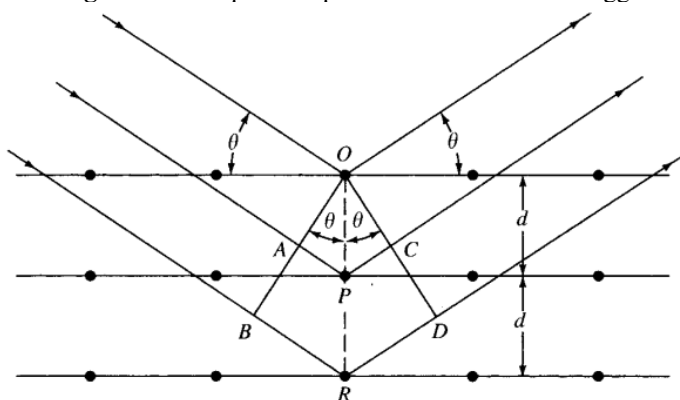
2.7.1 Difração de raios X (DRX)

A caracterização por difração de raios X pode ser considerada como uma das técnicas mais importantes na caracterização de peneiras moleculares, pois fornece informação do tipo de material formado. Quando a radiação incide em uma amostra, vai interagir com os elétrons, produzindo espalhamento. Essas interferências podem ser do tipo construtivas ou destrutivas; e como as distâncias entre os centros de espalhamento são semelhantes em ordem de grandeza do comprimento da onda da radiação, vai ocorrer o fenômeno de difração (HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A; CROUCH, 2009).

A difração de raios X não se aplica somente à determinação da estrutura dos materiais. É utilizada frequentemente no laboratório para fazer a identificação de fases em amostra de material desconhecido, para análise quantitativa de fases, para a determinação do tamanho de cristalitos e da cristalinidade de um material (SCHMAL, 2011).

Na Figura 13 é ilustrada a lei de Bragg, onde se ilustra o comportamento da radiação ao incidir num cristal em determinado ângulo (θ), e ao sofrer espalhamento como resultado da interação da radiação com átomos localizados em O, P e R (SCHWANKE *et al.*, 2016).

Figura 13 – Esquema representativo da Lei de Bragg.



Fonte: HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A; CROUCH (2009).

O método empregado para a análise de raios X dos materiais mesoporosos do tipo SBA-15 é o método do pó proposto por Settle (1997). O método consiste basicamente em uniformizar a amostra de modo a torná-la um pó fino e homogêneo. Quando esse pó é colocado no porta amostra do equipamento um grande número de pequenos cristalitos é orientado em todas as direções possíveis. Dessa forma, quando um feixe de raios X atravessa

o material, um número significativo de partículas está orientado de tal forma que a condição de Bragg para a reflexão de cada possível distância interplanar seja obedecida. A identificação das fases ocorre quando se observa a obtenção de três a cinco picos referentes aos planos (2 1 1), (2 2 0), (3 3 2), (210) e (300), na faixa de 0,5 a 3,0°. Estes planos são, segundo a literatura (KLEITZ; CHOI; RYOO, 2003), característicos de estruturas hexagonais dos materiais SBA-15 (QUINTELLA, 2009b).

2.7.2 Análise termogravimétrica e termodiferencial (TG, DTG)

A termogravimetria é uma técnica quantitativa na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada. Nas curvas de TG registra-se a perda de massa da amostra, à medida que a mesma é submetida a aquecimento. A primeira e principal informação que a análise termogravimétrica fornece para os materiais mesoporosos à base de sílica é a temperatura necessária para que todo direcionador estrutural seja removido do catalisador, sendo essa informação utilizada no processo de calcinação. Este processo é realizado após a síntese e secagem do catalisador (SCHWANKE *et al.*, 2016).

A curva da primeira derivada da perda de massa em função do tempo ou da temperatura (DTG) representa a velocidade da perda de massa e essa curva mostra a temperatura em que ocorre a taxa máxima de velocidade (SCHMAL, 2011).

2.7.3 Adsorção física de N₂

Quando duas fases imiscíveis são postas em contato, sempre ocorre que a concentração de uma substância numa fase é maior na interface do que no seu interior. A esta tendência de acumulação de uma substância sobre a superfície de outra damos o nome de adsorção. Podem-se distinguir duas classes de interação entre as moléculas do meio fluido e as do sólido, conforme a natureza das forças envolvidas, adsorção física e adsorção química (CIOLA, 1981).

Na adsorção física, também denominada de fisissorção, os efeitos atrativos que ocorrem entre o adsorvente e o adsorvato são relativamente fracos, envolvendo principalmente interações de Van der Waals, sendo um processo reversível, não específico, que ocorre normalmente com a deposição de mais de uma camada de adsorbato. Na adsorção

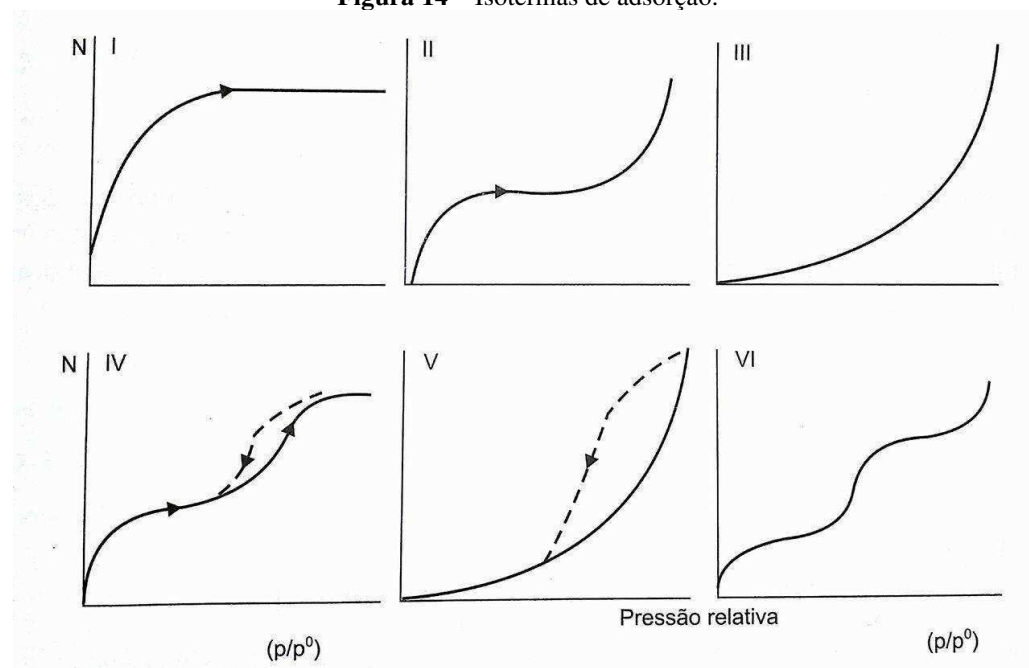
física podem formar-se camadas mononucleares sobrepostas e a força de adsorção vai diminuindo à medida que o número de camadas aumenta (CIOLA, 1981).

Os métodos de adsorção são importantes para a determinação de áreas superficiais, áreas metálicas, volume e distribuição de poros de materiais sólidos porosos ou não, aplicados na catálise heterogênea. Com estes métodos, pode-se determinar a textura do catalisador e a área ativa de metais suportados (SCHMAL, 2011).

A principal característica das peneiras moleculares é sua seletividade, proporcionada pela presença de diferentes tipos e tamanhos de poros. A adsorção física de gases é utilizada para caracterizar diferentes materiais micro e mesoporosos. A fisissorção de um gás em materiais porosos envolve forças de Van der Waals, que levam à condensação de um vapor e interações entre as fases: sólida e vapor condensado (fluido) e fluido-fluido (SCHWANKE *et al.*, 2016).

A isoterma de adsorção é representada pela quantidade de gás adsorvido no equilíbrio em função da pressão parcial P/P_0 , para uma temperatura constante. Para caracterização textural da SBA-15, a técnica mais utilizada é a adsorção de N_2 a 77K, onde isotermas de adsorção são geradas a partir de dados experimentais e estão relacionadas à quantidade de gás adsorvido a uma dada pressão, ou pressão relativa (P/P_0) (GREGG, S. J; SING, 1982; SCHMAL, 2011). A maioria das isotermas de adsorção pode ser agrupada em 6 tipos característicos, conforme apresentado na Figura 14.

Figura 14 – Isotermas de adsorção.



Fonte: SCHMAL (2011).

As isotermas de adsorção dessorção de nitrogênio para cada material específico, segundo CIOLA (1981); QUINTELLA (2009); SCHMAL (2011), podem ser descritas como:

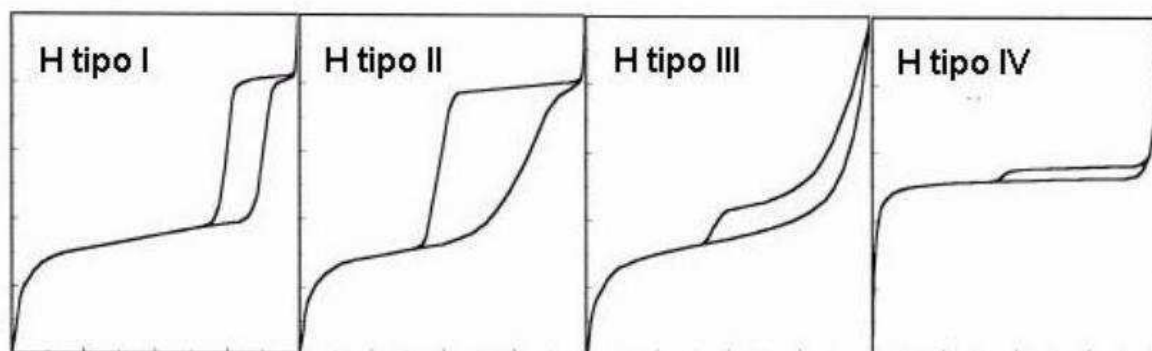
- Isoterma do tipo (I): É característica de materiais microporosos, geralmente observada em zeólitas e carvão ativado. A adsorção se dá a baixas pressões devido à forte interação entre as paredes porosas e o adsorbato. Este processo é indistinguível do processo de formação da monocamada. Uma vez que os microporos são preenchidos a adsorção continua na superfície externa, seguindo o comportamento descrito para sólidos macro ou mesoporos.
- Isoterma do tipo (II): Representa a fisissorção em múltiplas camadas sobre superfícies planas (geralmente não porosas). Neste tipo de isoterna a baixas pressões relativas ocorre a formação de uma monocamda de moléculas adsorvidas. São encontradas quando a adsorção ocorre em materiais porosos ou com poros de grande diâmetro. O ponto de inflexão ocorre quando a primeira camada de cobertura ficar completa. Em pressões altamente relativa ocorre adsorção na multicamada até que na saturação seu número será infinito.
- Isoterma do tipo (III): São caracterizadas, principalmente por calores de adsorção inferiores ao calor de liquefação do adsorbato. Conforme a adsorção procede, a adsorção adicional é facilitada porque a interação do adsorbato com a camada adsorvida é maior do que a adsorção com a superfície do adsorvente.
- Isoterma do tipo (IV): É a mais frequente em catalisadores heterogêneos, representando adsorção em multicamada e condensação capilar em materiais mesoporosos. Neste caso ocorre inicialmente a cobertura de uma monocamada. O segundo degrau de adsorção indica a adsorção na faixa dos mesoporos. Normalmente esse tipo de isoterma apresenta um "loop" de histerese, ou seja, a isoterma não segue o mesmo caminho para a adsorção e dessorção.
- Isoterma do tipo (V): São características de interações fracas gás-sólido existindo pouca interação entre o adsorvente e o adsorbato, como no tipo III. Entretanto, o tipo V está associado a estruturas porosas que produzem o mesmo degrau que nas isotermas do tipo IV.
- Isoterma do tipo (VI): Mostra o comportamento de materiais não porosos, energeticamente não uniformes. Ocorrem em materiais ultramicroporosos.

A histerese é um fenômeno que resulta da diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido. Este processo ocorre em diferentes valores de pressão relativa e sua forma é determinada principalmente pela geometria dos poros (GREGG, S. J; SING, 1982).

Os materiais do tipo SBA-15 possuem isotermas do tipo IV, característica de materiais mesoporosos, e apresenta a presença de histerese do tipo H1, associada a condensação capilar e dessorção em mesopores cilíndricos com a extremidade aberta (SCHWANKE *et al.*, 2016).

Segundo a IUPAC as histereses observadas em isotermas do tipo IV por adsorção de nitrogênio com P/P_0 de 0 a 1 se dividem em quatro tipos (Figura 15). As histereses do tipo I e II são características de materiais com sistema de poros cilíndricos, ou feitos a partir de agregados ou aglomerados, de partículas esferoidais. Em ambos os casos os poros podem ter tamanho uniforme (H tipo I) ou tamanho não uniforme (H tipo II). As histereses do tipo III e IV são usualmente encontradas em sólidos formados a partir de agregados de partículas formando poros de diferentes geometrias, como por exemplo: pratos ou partículas cúbicas, com tamanho uniforme (H tipo III) e não uniforme (H tipo IV).

Figura 15 – Perfil das histereses de adsorção de nitrogênio.



Fonte: QUINTELLA (2009).

2.7.4 Espalhamento Raman

O espalhamento Raman é um dos vários meios de caracterizar materiais através da interação luz-matéria, sendo esta uma das poucas técnicas não destrutivas. Quando a radiação eletromagnética incide em um meio material, essa interage com a matéria, sendo que um dos fenômenos observados pode ser o espalhamento da luz. O fenômeno conhecido como efeito Raman foi descrito pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman no ano de 1928. O

famoso artigo no qual descreve o efeito Raman foi publicado na revista Nature em 1928 (RAMAN; KRISHNAN, 1928).

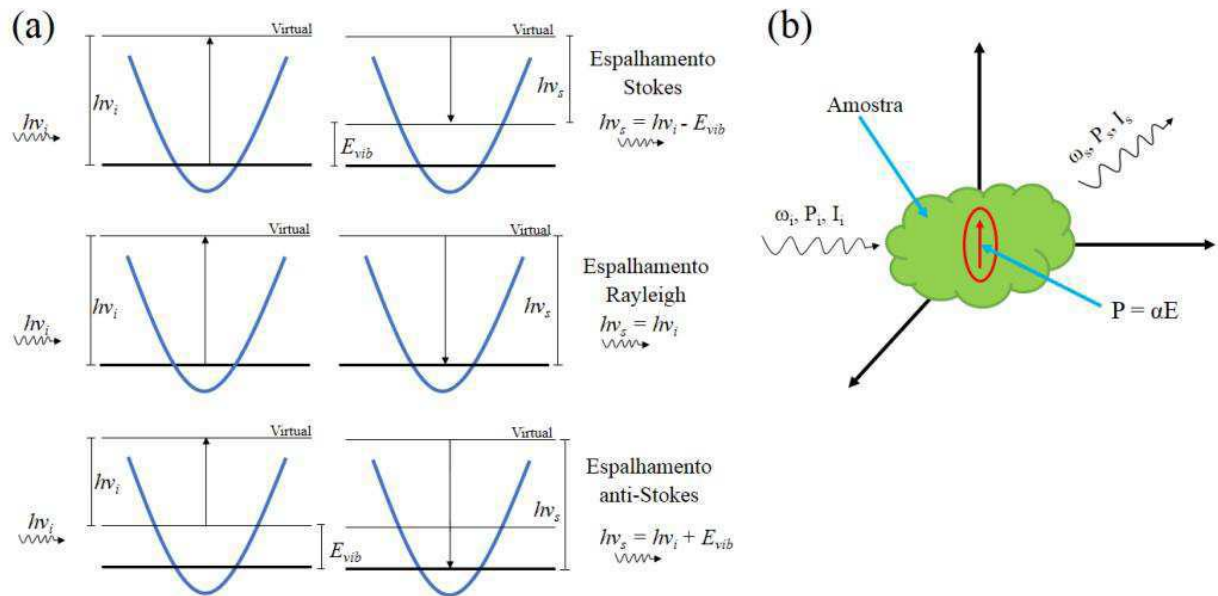
Trata-se de uma técnica que usa uma fonte monocromática de luz a qual, ao atingir um objeto, é espalhada por ele, gerando luz de mesma energia ou de energia diferente da incidente. O espalhamento pode ser classificado como elástico (Rayleigh) ou inelástico (Raman). No espalhamento inelástico o fóton espalhado possui energia diferente do fóton incidente, indicando interação da luz com a matéria. Esta diferença de energia do fóton corresponde a diferença de energia entre dois estados vibracionais do sistema em análise. Além disso, o espalhamento inelástico é incoerente por não haver correlação entre as fases da radiação incidente e espalhada. Observando o espalhamento inelástico ou Raman, temos que a energia do fóton incidente E_i e a energia do fóton espalhado E_s são dadas por $E_i = \hbar\omega_i = h\nu_i$ e $E_s = \hbar\omega_s = h\nu_s$, respectivamente (FARIA; SANTOS; GONÇALVES, 1997).

Uma molécula no estado fundamental que é colidida por fótons de energia E_i , passa para um estado virtual e decai em seguida para um estado vibracional excitado emitindo um fóton de energia E_s , onde $E_s < E_i$. A diferença de energia será a diferença entre a energia do fóton incidente e o espalhado é exatamente igual a energia de um modo vibracional, essa situação denominamos espalhamento *Stokes*. Quando a molécula já se encontra em um estado excitado e após a interação ela vai para um estado virtual e posteriormente decai para o estado fundamental, esta diferença de energia é cedida ao fóton, $E_s > E_i$, temos então o espalhamento *anti-Stokes* (ver Figura 16 (a)) (MOURA, 2018).

A descrição clássica do espalhamento Raman mostra uma polarização induzida na molécula por um campo elétrico oscilante de uma luz monocromática, com isso a atividade está ligada a variação do momento de dipolo induzido pelo campo elétrico da radiação incidente, como mostrado na Figura 16 (b) (MOURA, 2018).

A diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia com que átomos presentes na área estudada estão vibrando e essa frequência de vibração permite descobrir como os átomos estão ligados, ter informação sobre a geometria molecular, sobre como as espécies químicas presentes interagem entre si e com o ambiente, entre outras coisas. É por esse motivo que essa ferramenta permite inclusive a diferenciação de polimorfos, isto é, substâncias que tem diferentes estruturas e, portanto, diferentes propriedades, apesar de terem a mesma fórmula química, como os óxidos de molibdênio (MoO_3) porém com diferentes estruturas cristalinas (ortorrômbica e hexagonal) (CLARK; DINES, 1986).

Figura 16 – (a) Diagrama e níveis dos mecanismos de espalhamento Stokes, Rayleigh e anti-Stokes. (b) Modelo clássico da interação entre a radiação monocromática eletromagnética e a matéria. Frequência $\omega_{i,s}$, polarização $P_{i,s}$ e intensidade $I_{i,s}$ da luz incidente e espalhada.



Fonte: MOURA (2018).

2.8 ESTADO DA ARTE

Mohebbi, Rostamizadeh e Kahforoushan (2020) sintetizaram através da técnica hidrotérmica o nanocatalisador β -ZSM-5 com alto teor de sílica ($Si/Al = 200$) e impregnou com diferentes porcentagens de MoO_3 (5, 15, 25 e 35%). Os nanocatalisadores foram aplicados na reação de esterificação do ácido oléico. A conversão de 98% em ésteres metílicos foi obtida utilizando o nanocatalisador β -ZSM-5 com 25% de MoO_3 , à 160 °C, por 6 h de reação, concentração de catalisador no meio reacional de 3% em massa e razão molar metanol:ácido oléico de 20:1.

ALMEIDA *et al.* (2014) sintetizaram os óxidos TiO_2 e SnO_2 pelo método do complexo metal-quitosana, e em seguida os impregnou com 50% de MoO_3 por via úmida. Os catalisadores obtidos foram testados na esterificação de ácidos graxos na presença de metanol. Os catalisadores de TiO_2 e SnO_2 impregnados com MoO_3 apresentaram rendimentos de 80% e 90% em FAME, respectivamente, com 6 horas de reação e temperatura de 160 °C.

BOULAOUED *et al.* (2012) sintetizaram a peneira molecular KIT-6 pelo método convencional e em seguida impregnou o suporte com Mo, Fe e com a liga metálica Mo-Fe pelo método sólido-sólido, no qual os precursores metálicos são misturados sem a utilização de solvente, por moagem manual em um almofariz. A concentração dos metais foi variada em 0,3 e 1,5 mol. Os catalisadores foram avaliados na reação de metilciclopentano, que foi

realizada pelo método de pulso sob pressão atmosférica a 450 °C. A ordem total da conversão foi 1,5Mo-1,5Fe/KIT-6 (0,75%), 1,5Fe/KIT-6 (0,71%), 1,5Mo-0,3Fe/KIT-6 (0,29%), 0,3Fe/KIT-6 (0,26%) e 1,5Mo/KIT-6(0%).

Ghohe, Tayebbe e Amini (2019) obtiveram pelo método de síntese direta o catalisador Nb-Zr-KIT-6, no qual os precursores de nióbio e zircônio foram adicionados, na proporção de Nb/Si e Zr/Si = 5, juntamente com a fonte de sílica (TEOS). Os catalisadores foram aplicados na síntese de cumarinas benzilpirazolil. 5 mg do catalisador proporcionou o rendimento de 45% após 20 min de reação e após avaliaram a utilização de 40 mg do catalisador, e os rendimentos obtidos foram quase estequiométricos de 1,2-dihidro-4-((4-hidroxi-2-oxo-2H-cromen-3-il)(fenil)metil)-5-metil-2-fenilpirazol-3-ona.

Ramanathan *et al.* (2013) relatam ter sintetizado pela primeira vez pelo método hidrotérmico o catalisador KIT-6 com o precursor propóxido de zircônio (IV) adicionado diretamente ao gel de síntese. Foi avaliado as razões Si/Zr = 10, 20, 30 e 100. Com o material caracterizado foi possível garantir a integridade da estrutura pela análise de DRX a baixo ângulo, porém a maior quantidade de zircônio (Si/Zr = 10) teve efeito prejudicial na formação da estrutura. O aumento de zircônio provocou o aumento do parâmetro de célula unitária, indicando que a incorporação de Zr foi bem sucedida. A análise de adsorção-dessorção de N₂ indicou um aumento da área superficial com o aumento do conteúdo de Zr, todos os materiais exibiram isotermas do Tipo IV com loop de histerese H1, que é indicativo de sólidos mesoporosos. O catalisador também foi caracterizado pelas técnicas de UV-Vis, TEM e NH₃-TPD.

Miranda *et al.* (2015) avaliaram a influência da zircônia tetragonal e monoclinica sulfatada na reação de inversão de sacarose e na esterificação de glicerol. A fase tetragonal foi obtida a partir da precipitação das soluções de oxiclreto de zircônio e acetato de cálcio com hidróxido de amônio, sendo calcinado a 600 °C. A fase monoclinica foi obtida utilizando apenas a solução de oxiclreto de zircônio sendo calcinado a 400 °C. Os suportes de zircônia foram sulfatada em uma solução de H₂SO₄ (1 M) e calcinado a 400 °C. Para a reação de inversão de sacarose a zircônia sulfatada na fase tetragonal obteve maior conversão, atingindo 94% em 6h de reação. Para a reação de esterificação do glicerol, a zircônia sulfata na fase monoclinica apresenta maior eficiência, atingindo conversão de 98,4% em um tempo de reação de 4 h.

Pereira (2017) obteve o óxido de zircônio na fase tetragonal e monoclinica e em seguida sulfatou essas duas fases. As fases ativas foram impregnadas por via úmida à peneira molecular MCM-41 com diferentes proporções mássicas (10, 20, 30, 40, 50%). Os

catalisadores foram caracterizados por DRX, BET, FTIR e MEV, com os quais foi possível identificar a formação da estrutura mesoporosa e hexagonal da MCM-41 e as diferentes fases do óxido de zircônio. O potencial catalítico destes catalisadores foi avaliado na reação de transesterificação do óleo de soja por rota metílica. O catalisador de óxido de zircônio sulfatado na fase tetragonal com 40% da fase ativa, apresentou maior rendimento de ésteres metílicos com 83,8%.

3 METODOLOGIA

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Caracterização Catalise e Biocombustível (LACCBIO), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ) da Universidade Federal de Campina Grande, onde realizou-se os procedimentos experimentais para a obtenção dos catalisadores e os testes catalíticos na produção de biodiesel e suas caracterizações.

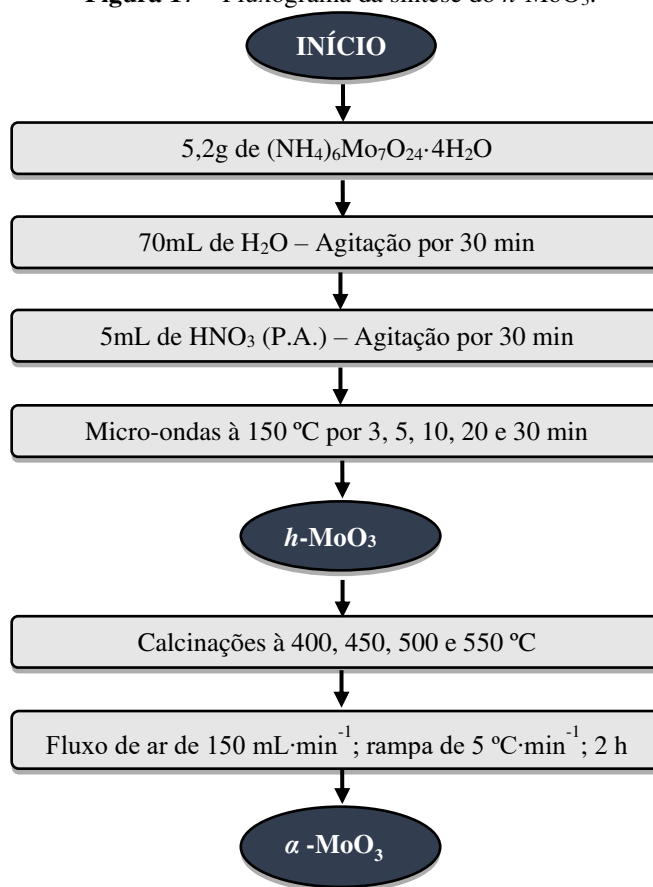
3.1 SÍNTESE DO TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO (α -MoO₃)

A síntese do trióxido de molibdênio em sua fase ortorrômbica (α -MoO₃) inicia-se com a obtenção de sua fase hexagonal (h -MoO₃), que foi realizada pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas com adaptação da metodologia proposta por CHITHAMBARARAJ *et al.*, (2013). Um estudo cinético foi realizado para determinar o melhor tempo de cristalização dos nanobastões de h -MoO₃ no micro-ondas, fixando a temperatura de 150 °C.

Para a estrutura hexagonal, inicialmente 5,2 g de heptamolibdato de amônio tetra-hidratado ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) foram dissolvidos em 70 mL de água deionizada, com agitação magnética por 30 min em temperatura ambiente. Posteriormente 5 mL de ácido nítrico P.A. foram adicionados à solução para a precipitação do molibdênio e a solução foi agitada por mais 30 min, formando-se uma suspensão turva. A suspensão resultante foi transferida para cubetas de vidro e levadas para aquecimento hidrotérmico sob radiação de micro-ondas à 150 °C com tempos de cristalização de 3, 5, 10, 20 e 30 min. Para fins de comparação, também foi realizada a síntese hidrotérmica convencional em estufa à 80 °C por 24 h. O h -MoO₃ resultante foi lavado com água deionizada para remoção do excesso de HNO₃ e centrifugado para a separação da fase aquosa.

Para obtenção da estrutura ortorrômbica, o h -MoO₃ foi tratado termicamente em um forno de calcinação com atmosfera de ar com fluxo de 150 mL·min⁻¹, iniciando da temperatura ambiente com taxa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹. Foi realizado um estudo para a determinação da melhor temperatura de calcinação variando-se a temperatura em 400, 450, 500 e 550 °C. O sólido permaneceu na temperatura final por 2 h. Na Figura 17 é apresentado o fluxograma da síntese do h -MoO₃ e α -MoO₃.

Figura 17 – Fluxograma da síntese do *h*-MoO₃.



Fonte: Do autor (2023).

3.2 SÍNTESE E ATIVAÇÃO DA PENEIRA MOLECULAR KIT-6

3.2.1 Síntese da peneira molecular KIT-6

A síntese da peneira molecular KIT-6 foi realizada em condições ácidas, através do método hidrotérmico proposto tradicionalmente por KLEITZ; CHOI; RYOO (2003). A amostra de KIT-6 foi preparada a partir de um gel que apresenta a seguinte composição molar:



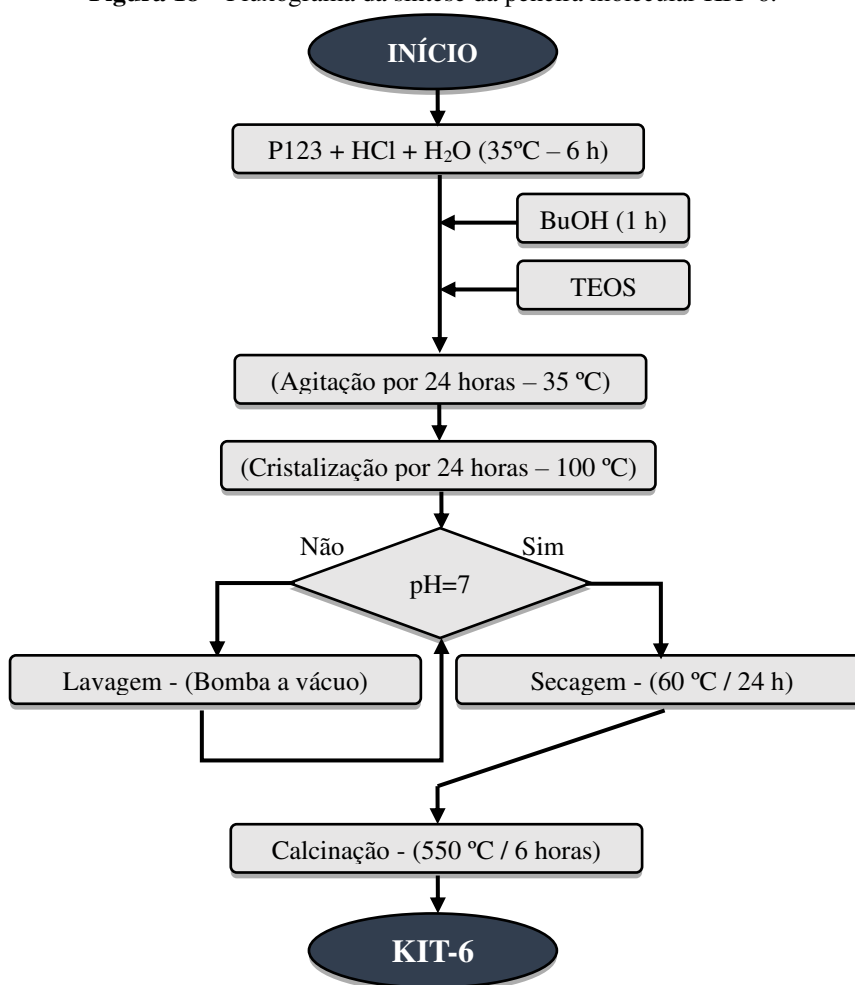
Para a obtenção de 250 g de gel, o procedimento da síntese da KIT-6 iniciou-se com a solubilização do agente direcionador de estrutura, onde 6 g de Pluronic P123 e 9,92 mL de ácido clorídrico (36,5%), foram misturados em 217 mL de água deionizada sob agitação contínua à 35 °C pelo período de 6 h. À esta solução, foi adicionado 6 g do co-direcionador de estrutura, n-butanol (P.A.), no qual permaneceu sob agitação por mais 1 h. Posteriormente,

13,82 mL da fonte de sílica, o TEOS, foi gotejado no meio reacional que se manteve em agitação por 24 h à 35 °C.

Após esse período, o gel de síntese homogeneizado foi transferido para cadinhos de teflon, sendo encapsulados em autoclaves de aço inoxidável e levados para a estufa para o processo de tratamento hidrotérmico à uma temperatura de 100 °C por 24 h, onde o sistema permaneceu em condições estáticas.

Formado o núcleo, o material obtido foi resfriado a temperatura ambiente e em seguida lavado com água deionizada em um sistema de filtração à vácuo para a remoção do excesso de direcionador orgânico, até que a solução filtrada atinja pH neutro. O material foi levado para a estufa e seco a 60 °C durante 24 h. A sequência de etapas do processo de síntese da peneira molecular KIT-6 é apresentada no fluxograma da Figura 18.

Figura 18 – Fluxograma da síntese da peneira molecular KIT-6.



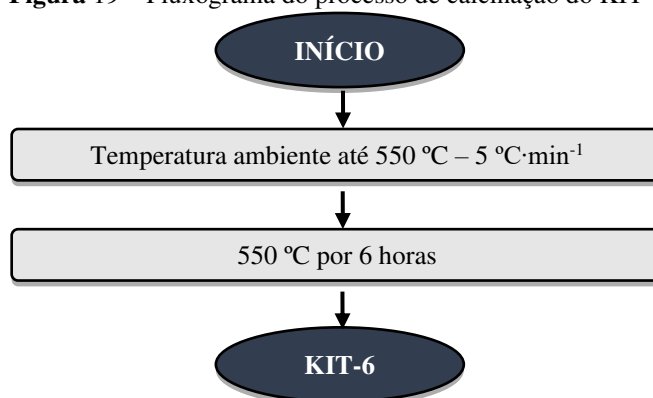
Fonte: Do autor (2023).

3.2.2 Ativação da peneira molecular KIT-6

A ativação da peneira molecular KIT-6 foi realizada através do processo de calcinação em forno com temperatura controlada. Essa técnica é empregada para remoção total do direcionador orgânico e da água fisissorvida dos poros da peneira molecular mesoporosa.

Nesse processo, uma quantidade do material sintetizado foi colocada em um reator e submetido ao processo de calcinação em um forno, iniciando na temperatura ambiente até a temperatura programada de 550 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹, em atmosfera de ar a uma taxa de fluxo de 150 mL·min⁻¹, permanecendo sob essas condições por 6 horas. O fluxograma descrevendo o processo de ativação da peneira molecular KIT-6 por calcinação está representado na Figura 19.

Figura 19 – Fluxograma do processo de calcinação do KIT-6.



Fonte: Do autor (2023).

3.3 SÍNTESE DIRETA E ATIVAÇÃO DO CATALISADOR $x\text{Mo-KIT-6}$

3.3.1 Síntese direta do suporte $x\text{Mo-KIT-6}$

Nesse método a peneira molecular KIT-6 foi incorporada com o molibdênio pelo método de síntese direta, no qual o precursor de molibdênio é condensado junto com a fonte de sílica (TEOS). O processo foi realizado a partir do método hidrotérmico proposto por (KLEITZ; CHOI; RYOO, 2003), com modificações devido à adição da solução contendo a quantidade desejada do $\alpha\text{-MoO}_3$. As amostras de $x\text{Mo-KIT-6}$ preparadas, onde x representa a quantidade de mols de Mo (Tabela 2), apresentam a seguinte composição molar:

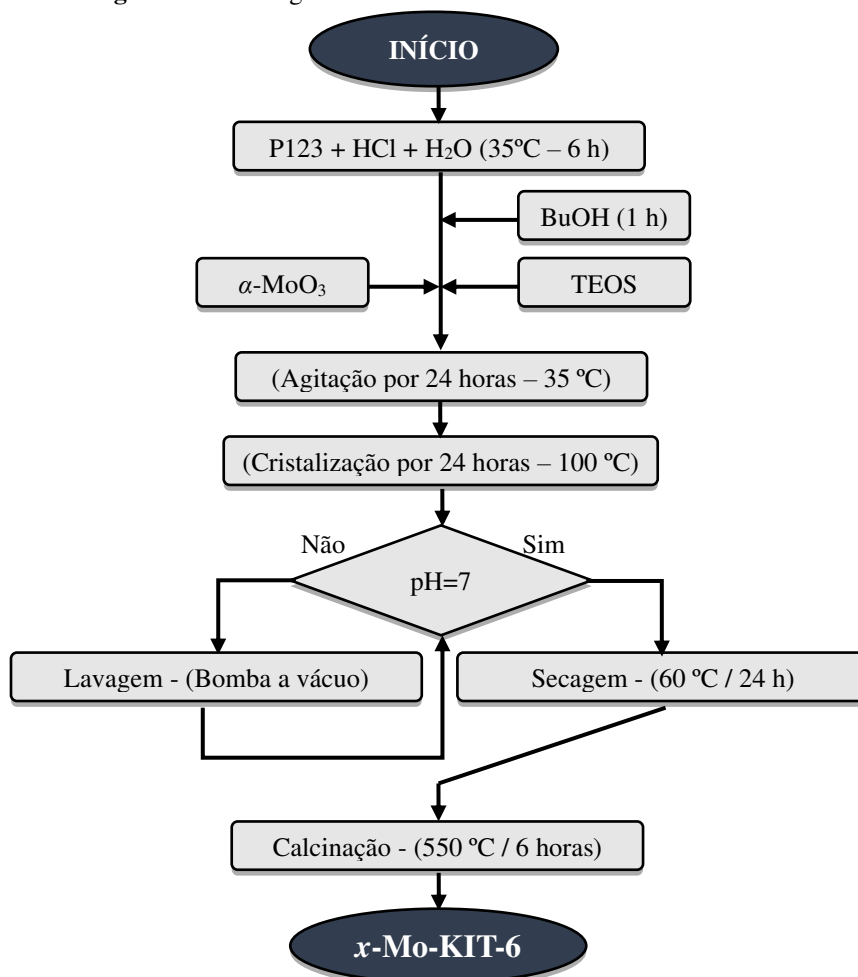
1 Si: $x\text{Mo}$: 0,017 P123: 1,83 HCl: 195 H₂O: 1,31 BuOH

Tabela 2 – Nomenclatura utilizada para os catalisadores.

Peneira Molecular	Razão molar Si/Mo	Quantidade de Mo (mol)
10Mo-KIT-6	10	0,100
20Mo-KIT-6	20	0,050
30Mo-KIT-6	30	0,033

Fonte: Do autor (2023).

O procedimento de síntese iniciou-se analogamente ao preparo do KIT-6 puro, usando o surfactante P123 e n-butanol como uma mistura direcionadora de estrutura, em condição levemente ácida adquirida pelo HCl. Porém a diferença neste método ocorreu na etapa do gotejamento do TEOS, pois uma solução de 30mL contendo a quantidade de α -MoO₃ referente a razão Si/Mo desejada, foi gotejada simultaneamente com a fonte de sílica. Os processos posteriores da síntese ocorreram como descrito para a síntese do KIT-6. A sequência de etapas para a síntese dos catalisadores x Mo-KIT-6 está descrita no fluxograma da Figura 20.

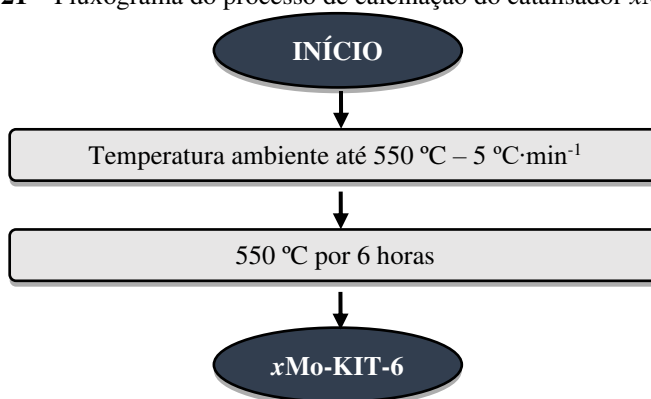
Figura 20 – Fluxograma da síntese do catalisado x Mo-KIT-6.

Fonte: Do autor (2023).

3.3.2 Ativação do catalisador *x*Mo-KIT-6

A ativação do catalisador *x*Mo-KIT-6 foi realizada através do processo de calcinação em um forno com temperatura programada, iniciando da temperatura ambiente até a temperatura de 550 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹, em atmosfera de ar a uma taxa de fluxo de 150 mL·min⁻¹, permanecendo sob essas condições por 6 horas (Figura 21).

Figura 21 – Fluxograma do processo de calcinação do catalisador *x*Mo-KIT-6.



Fonte: Do autor (2023).

3.4 SÍNTESE E ATIVAÇÃO DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO

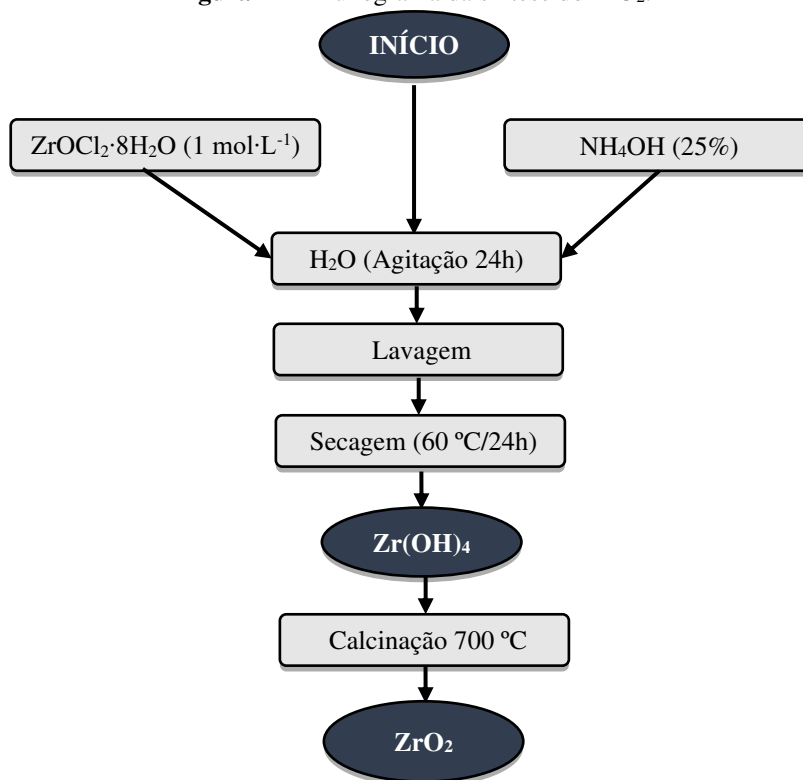
O procedimento para obtenção do óxido de zircônio (ZrO₂), iniciou-se com a hidrólise do oxicloreto de zircônio(IV) octa-hidratado (ZrOCl₂·8H₂O) em solução aquosa de hidróxido de amônio (NH₄OH) conforme a metodologia descrita por CORMA *et al.* (1994). O processo de síntese foi realizado gotejando-se simultaneamente uma solução de ZrOCl₂·8H₂O (1 mol.L⁻¹) e outra de NH₄OH (25%) em um becker contendo 50 mL de água deionizada, o gel resultante permaneceu sob agitação à temperatura ambiente por 24 horas, e estabilizou-se o pH da solução entre 9 e 10 a partir da adição de NH₄OH em excesso.

Após esse processo, o gel obtido foi lavado com água deionizada em um sistema de filtração a vácuo para completa remoção dos cloretos. O sólido resultante foi seco em estufa com temperatura de 60 °C por um período de 24 horas. O material obtido neste processo foi o hidróxido de zircônio (Zr(OH)₄).

A partir do processo de ativação térmica do Zr(OH)₄ é possível obter o ZrO₂ em duas fases cristalinas diferentes, de acordo com a temperatura de calcinação utilizada: tetragonal (550 °C) ou monoclinica (700 °C). Para este trabalho foi sintetizado o ZrO₂ em sua fase monoclinica. O Zr(OH)₄ foi ativado a partir do processo de calcinação com temperatura de

700 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹, fluxo de ar sintético com vazão de 100 mL·min⁻¹ e permaneceu nestas condições por 3 horas. O fluxograma representado na Figura 22 descreve as sequências de etapas para obtenção do ZrO₂ em sua fase monoclinica.

Figura 22 – Fluxograma da síntese do ZrO₂.



Fonte: Do autor (2023).

3.5 INCORPORAÇÃO DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO NO CATALISADOR xMo-KIT-6

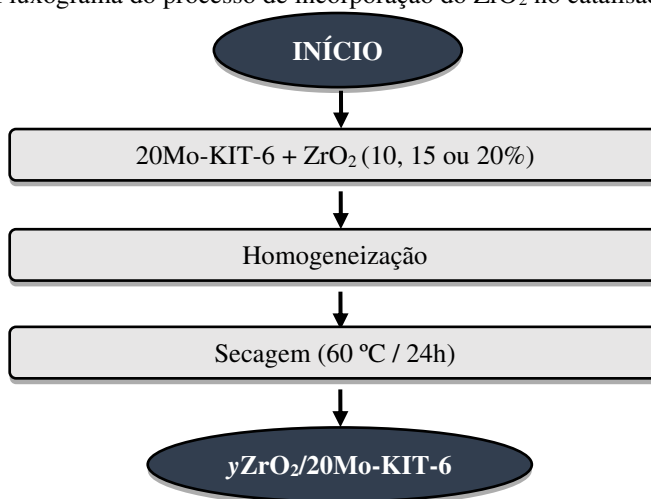
Como resultado das análises texturais que será apresentado no item 4.2.3, foi definido que o catalisador 20Mo-KIT-6 apresentou melhores propriedades texturais, por ter maior área superficial (S_{BET}) e maior diâmetro de poro, sendo assim, este foi o catalisador escolhido para a impregnação com o óxido de zircônio.

A incorporação do óxido de zircônico ao catalisador 20Mo-KIT-6 foi realizada através do método de impregnação por saturação de volume de poro (impregnação seca), impregnando-se os seguintes percentuais: 10%, 15% e 20% no catalisador.

O processo iniciou-se com a secagem do catalisador em estufa à 60 °C por 24 h. Em seguida, o ZrO₂ foi incorporado ao catalisador a partir de uma solução aquosa contendo a quantidade equivalente ao percentual desejado, até atingir o ponto de umidade incipiente, ou seja, o volume de água deionizada é igual ao volume total de poros do material obtido pela

adsorção física de N_2 . Após a impregnação, o material é seco em estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h. O catalisador final foi denominado $y\text{ZrO}_2/20\text{Mo-KIT-6}$, onde $y = 10, 15$ e 20 , referente ao percentual de ZrO_2 impregnado. O procedimento para a incorporação do metal é apresentado no fluxograma da Figura 23.

Figura 23 – Fluxograma do processo de incorporação do ZrO_2 no catalisador $x\text{Mo-KIT-6}$.



Fonte: Do autor (2023).

3.6 CARACTERIZAÇÕES DOS PRECURSORES CATALÍTICOS E CATALISADORES

3.6.1 Análise termogravimétrica (TG/DrTG)

A termogravimetria é uma técnica quantitativa na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada. Nas curvas de TG registra-se a perda de massa da amostra, à medida que a mesma é submetida a um aquecimento. A principal informação que a análise termogravimétrica fornece para os materiais mesoporosos à base de sílica é a temperatura necessária para que todo direcionador estrutural seja removido do catalisador, sendo essa informação utilizada no processo de calcinação. Este processo é realizado após a síntese e secagem do catalisador (SCHWANKE *et al.*, 2016).

A análise térmica foi utilizada para determinar as condições de calcinação, visando uma rápida eliminação do direcionador sem comprometer a estrutura ordenada do material. A análise térmica foi realizada utilizando um Thermogravimetric Analyzer TGA-51 Shimadzu acoplado a um computador monitorado pelo Software TA-60 WS Collection Monitor. As amostras serão analisadas na escala de 25 a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, a uma taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e uma taxa de fluxo de ar sintético de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.6.2 Difractometria de raios X

A difratometria de raios X tem como objetivo determinar as fases cristalinas presentes no sólido e os parâmetros de arranjo cúbico. Para a difratometria de raios X será utilizado o equipamento SHIMADZU XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, operando à uma tensão de 40 kV, uma de corrente 30 mA, tempo por passo de 0,60 s e varredura de $2\theta = 0,5^\circ$ à 80° .

A Lei de Bragg será utilizada para a determinar os parâmetros cristalográficos, distância interplanar e parâmetros de rede, segundo a Equação 1.

$$n \lambda = 2 d_{(hkl)} \text{sen } \theta \quad (1)$$

Em que:

- n (ordem de reflexão) = 1;
- λ (comprimento de onda) = 1,5418 Å;
- $d_{(hkl)}$: distância interplanar (hkl); hkl: índice de Miller.

Conhecendo-se a distância interplanar relativa ao plano (2 1 1), é possível calcular a_0 (parâmetro do arranjo cúbico da estrutura mesoporosa), apresentada na Equação 2.

$$a_0 = d_{211} \cdot 6^{1/2} \quad (2)$$

A espessura da parede (W_t), para um material que possui estrutura cúbica, é determinado por meio da Equação 3.

$$W_t = \frac{a_0}{2} - d_p \quad (3)$$

A identificação das fases cristalinas obtidas através dos difratogramas foi comparada com os dados relativos à posição e intensidade dos picos de difração com o conjunto de dados de padrões fornecidos pelo Centro Internacional para Dados de Difração (ICDD – *International Center for Diffraction Data*) com o uso de cartões JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

O tamanho do cristalino foi determinado a partir da razão entre a área integrada do pico referente à fase cristalina e a área referente à fase tetragonal e monoclinica do óxido de zircônio, pelo programa Cristalito versão 1.0.0 Beta. O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir da reflexão de maior intensidade do pico (1 0 1) da fase tetragonal e (-1 1 1) e (1 1 1) da fase monoclinica.

3.6.3 Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX)

O espectrômetro de fluorescência de raios X é um instrumento que determina quantitativamente e semiquantitativamente os elementos presentes em uma determinada amostra. O espectro obtido consiste numa série de picos representativos do tipo e da quantidade relativa de cada elemento na amostra. A determinação da composição química do catalisador $x\text{MoO}_3\text{-KIT-6}$ e $y\text{ZrO}_2/20\text{Mo-KIT-6}$ foi realizada através da espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva, modelo EDX-7000, da marca Shimadzu, analisados com uma corrente de 30 μA , voltagem de 50 kV, um colimador de 10 mm e uma atmosfera e pressão de ar.

3.6.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada por um espectrômetro Renishaw inVia Raman com um comprimento de onda do laser de excitação de 532 nm (potência do laser de 5% e 3 acumulações).

3.6.5 Adsorção física de N_2

A determinação da área superficial das amostras foi realizada pelo método de fisissorção de nitrogênio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) e tem como objetivo a determinação das propriedades texturais, tais como áreas superficiais, áreas metálicas, volume e distribuição de poros de materiais sólidos porosos ou não, aplicados na catálise heterogênea (LEOFANTI *et al.*, 1998).

Os materiais foram caracterizados por adsorção física de N_2 à 77 K utilizando o equipamento Quantachrome modelo NOVAtouch LX2. A adsorção e dessorção foi analisada pelo método BET e a distribuição de poros foi determinada pelo método BJH.

a) Área Superficial BET

Uma das maneiras de se determinar a área superficial total de sistemas porosos é através do método de adsorção gasosa. Basicamente, as técnicas de adsorção envolvem a determinação da quantidade de gás necessária para formar uma camada monomolecular na superfície analisada. O número de moléculas necessário para formar esta única camada pode

ser calculado através do volume de gás (V_m) requerido para recobrir inteiramente a superfície do sólido (LOWELL; SHIELDS, 1991).

Conhecendo-se a área (S) ocupada por molécula do gás adsorvente, a área superficial (S_w) do material estudado pode ser determinada pela Equação 4.

$$S_w = \frac{V_m \cdot S \cdot N}{M} \quad (4)$$

Onde N é o número de Avogrado e M é o volume molecular do gás.

A área específica S_{BET} é tomada como o valor mais provável da área que mede a superfície de um grama de sólido, sendo definida como a área superficial recoberta por uma molécula de gás multiplicada pelo número de moléculas contidas em V_m (LOWELL; SHIELDS, 1991). Assim sendo, tomando-se o valor de V_m nas condições normais de temperatura (273 K) e pressão (760 mmHg) e considerando-se a adsorção do nitrogênio a 77 K, tem-se a Equação 5:

$$S_{BET}(m^2/g) = 4,35 \cdot V_m \quad (5)$$

b) Distribuição de Tamanho de Poros

A distribuição de tamanhos de poro é um parâmetro muito importante para o estudo da estrutura porosa, já que está intimamente relacionado à área total do sólido. A distribuição de tamanhos ou de volumes de poro em função do diâmetro de poro pode ser calculada a partir da pressão relativa na qual os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação de um gás (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001). Este fenômeno é descrito pela Equação 6 de Kelvin (SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, 1993).

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{(2\gamma\omega_m\cos\theta)}{RT r_c} \quad (6)$$

Onde:

- r_c = Raio para os poros cilíndricos (a distância entre paredes para poros em forma de fenda);
- γ = A tensão superficial;
- ω_m = Volume molar do adsorvato;
- θ = Ângulo de contato entre o sólido e a fase condensada;
- R = Constante universal dos gases;
- T = Temperatura absoluta;
- P = Pressão crítica de condensação.

3.7 AVALIAÇÃO CATALÍTICA: REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Os catalisadores $\gamma\text{ZrO}_2/20\text{Mo-KIT-6}$ foram avaliados na reação de transesterificação, que foi realizada em um reator PAAR modelo 4848 de alta pressão do tipo batelada. A transesterificação ocorreu através da reação entre o metanol e o óleo de soja na presença do catalisador. As condições de reações adotadas comum a todos os ensaios estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Condições operacionais para a reação de transesterificação do óleo de soja.

Variáveis Fixas	Condições
Temperatura (°C)	150
Tempo (h)	3
Rotação (rpm)	500
Pressão (psi)	Autógena

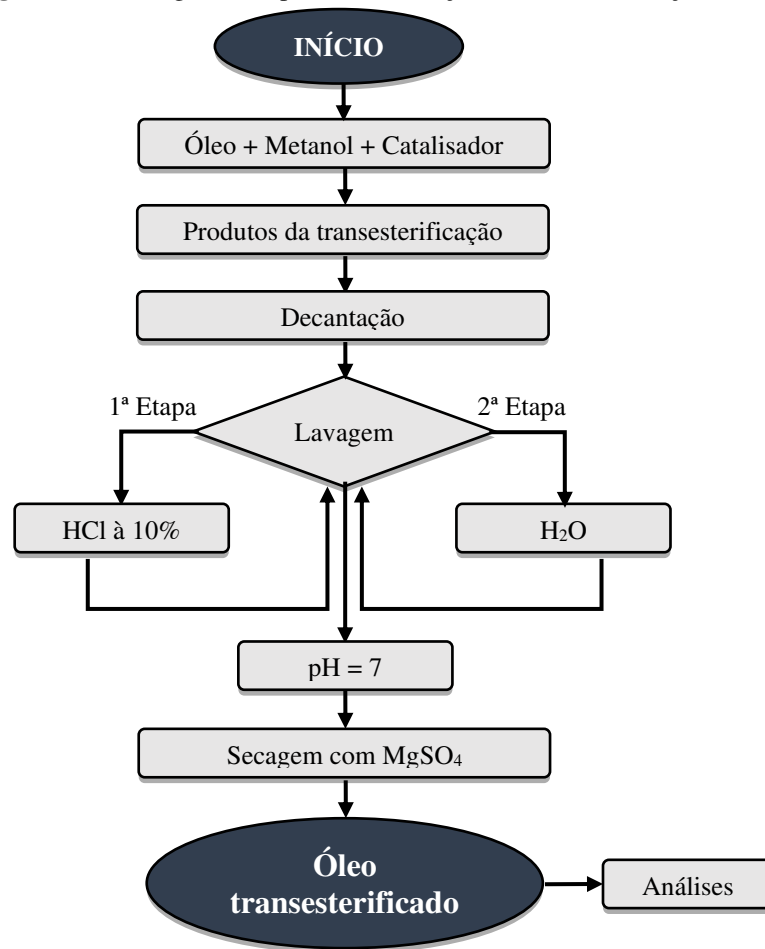
Fonte: Do autor (2023).

As variáveis independentes foram estudadas a partir de um delineamento Box-Behnken para determinar as condições favoráveis para a produção de biodiesel via transesterificação metílica do óleo de soja e são apresentadas na Tabela 3.

O processo da reação de transesterificação iniciou-se com a adição do álcool (metanol), óleo de soja e o catalisador no reator, a partir da estequiometria da reação determinou-se as quantidades necessárias de cada reagente. O reator foi fechado com segurança e as condições de operações desejadas foram programadas no equipamento, dando-se assim, início a reação de transesterificação. Completado o tempo reacional, os produtos obtidos foram transferidos para um funil de decantação, onde permaneceram em repouso por aproximadamente 20 horas, tempo necessário para que houvesse a completa separação das fases. Posteriormente, a fase mais densa, glicerina e catalisador, foram removidos, restando apenas o éster metílico e o óleo não reagido.

A próxima etapa realizada foi a lavagem do biodiesel, para a remoção de possíveis excessos de álcool e catalisador. A primeira lavagem foi feita com uma solução de ácido clorídrico 10% (HCl), adicionou-se 15 mL dessa solução ao óleo obtido, retirou-se a fase aquosa após 15 minutos, esse procedimento é repetido mais uma vez. Em seguida o processo continua com água deionizada, repetindo-se a lavagem até que o pH atinja valor igual a 7. A amostra seguiu para secagem, onde permaneceu em contato com o sulfato de magnésio (MgSO_4). O biodiesel foi centrifugado e encaminhado para análise. As etapas do processo de transesterificação são representadas no fluxograma da Figura 24.

Figura 24 – Fluxograma do processo de reação de transesterificação.



Fonte: Do autor (2023).

3.7.1 Planejamento experimental Box-Behnken

Para avaliar a otimização do processo de obtenção do biodiesel a partir da reação de transesterificação do óleo de soja, utilizando o catalisador $\gamma\text{ZrO}_2/20\text{Mo-KIT-6}$, por rota metílica, foi aplicado como matriz de planejamento o delineamento Box-Behnken. Constituído de três nível (+1, 0 e -1), para a estimativa do erro experimental foi utilizado 3 pontos centrais (0), totalizando 15 experimentos.

O software *Minitab® 19.1* foi usado para projetar e analisar os dados experimentais, executando a regressão e a análise gráfica. Os dados experimentais obtidos de todo o conjunto de experimentos foram analisados por meio da seguinte equação polinomial de segunda ordem (Equação 7).

$$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j X_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} X_j^2 + \sum_{i=1}^{j-1} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (7)$$

Em que,

- Y = Rendimento em ésteres metílicos;
- k = é o número de fatores estudados e otimizados no experimento;
- i, j = coeficientes linear e quadrático;
- X_i, X_j = são as variáveis independentes não codificadas;
- β_0 = coeficiente de regressão;
- ε = erro experimental.

O planejamento teve como variáveis operacionais de entrada (variáveis independentes originais): a razão molar álcool:óleo; concentração de catalisador no meio reacional; e o teor de ZrO_2 no catalisador. Como variável resposta foi investigado o rendimento em ésteres metílicos. A análise de variância (ANOVA) foi realizada adotando o valor de $\alpha = 0,05$, que corresponde ao intervalo de confiança de 95%, para validar o modelo. Além disso, o efeito das variáveis independentes e suas interações no rendimento em ésteres metílicos também foram estudados por meio da ANOVA. Os fatores e níveis experimentais foram determinados com base nos ensaios realizados nos trabalhos de CARDOSO *et al.*, (2022) e FIGUEIREDO *et al.* (2022), que foram desenvolvidos no Laboratório de Caracterização Catálise e Biocombustível (LACCBIO).

Na Tabela 4 são apresentadas as variáveis operacionais de entrada e seus níveis reais e codificados. Na Tabela 5 são apresentados os níveis reais das variáveis operacionais de entrada para os 15 experimentos.

Tabela 4 – Faixa experimental e níveis reais e codificados das variáveis independentes.

Variáveis	Símbolo	Níveis		
		-1	0	+1
Teor de Óxido de Zircônio	A	10	15	20
Razão álcool:óleo	B	1:10	1:15	1:20
Concentração de catalisador (%)	C	3	4	5

Fonte: Do autor (2023).

Tabela 5 – Matriz de ensaios do Delineamento Box-Behnken incluindo os pontos centrais.

Ensaio	Variáveis					
	A	B	C	Teor de Óxido de Zircônio	Razão álcool:óleo	Concentração de catalisador (%)
1	-1	-1	0	10	10:1	4
2	+1	-1	0	20	10:1	4
3	-1	+1	0	10	20:1	4
4	+1	+1	0	20	20:1	4
5	-1	0	-1	10	15:1	3
6	+1	0	-1	20	15:1	3
7	-1	0	+1	10	15:1	5
8	+1	0	+1	20	15:1	5
9	0	-1	-1	15	10:1	3
10	0	+1	-1	15	20:1	3
11	0	-1	+1	15	10:1	5
12	0	+1	+1	15	20:1	5
13	0	0	0	15	15:1	4
14	0	0	0	15	15:1	4
15	0	0	0	15	15:1	4

Fonte: Do autor (2023).

3.8 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS TRANSESTERIFICADOS

3.8.1 Cromatografia gasosa

Na cromatografia gasosa, os componentes de uma amostra vaporizada são separados em consequência de sua partição entre uma fase móvel gasosa e uma fase estacionária líquida ou sólida contida dentro da coluna. Ao realizar-se uma separação por cromatografia gasosa, a amostra é vaporizada e injetada na coluna cromatográfica. A eluição é feita por um fluxo de fase móvel gasosa inerte, os gases são hidrogênio, nitrogênio e ar sintético. Em contraste, com muitos outros tipos de cromatografia, a fase móvel não interage com as moléculas do analito; sua única função é transportar o analito através da coluna. Na cromatografia gás-líquido baseia-se na partição do analito entre a fase móvel gasosa e uma fase líquida imobilizada na superfície de um material sólido inerte de recheio ou nas paredes de um tubo capilar (SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, 2006).

A cromatografia gasosa foi realizada com a finalidade de determinar os percentuais de ésteres metílicos de ácidos graxos do óleo transesterificado, seguindo a norma EN ISO 14103. Para isso, foi utilizado o equipamento cromatógrafo a gás, da marca Shimadzu, modelo GC 2010 Plus, acoplado com detector de ionização em chama (FID), injetor split/splitless, autoinjeter AOC20i e coluna RTX-WAX com dimensão de 30 m de comprimento, 0,32 de diâmetro e 0,25 µm de espessura do filme (Restek Corporation). O equipamento operou com

as seguintes condições: FID em 250 °C, temperatura inicial da coluna em 210 °C e final de 250 °C, velocidade linear do H₂ em 30 cm·s⁻¹ e injeção em modo split na razão de 1:50.

A percentagem dos ésteres metílicos foi obtida a partir do método por comparação ao padrão interno (heptadecanoato de metila (CH₃(CH₂)₁₅COOCH₃ – Sigma Aldrich) 1 mg·mL⁻¹ em n-heptano (C₇H₁₆ – Sigma Aldrich), e área normalizada pelo programa GC Solution Postrum. Para a identificação dos picos de ésteres foi utilizado um mix de padrão de ésteres. A comparação foi feita pelos tempos de retenção de ésteres do biodiesel e os tempos de retenção do mix de padrões de C14, C17 e C24. O percentual de ésteres metílicos é determinado pela Equação 8:

$$y_m^c = \frac{(\sum A) - Ahm}{Ahm} \cdot \frac{Chm \cdot Vhm}{m} \cdot 100 \quad (8)$$

Em que,

- $\sum A$ = Soma das áreas dos picos;
- Ahm = Área do heptadecanoato de metila;
- Chm = Concentração em mg.L⁻¹ do heptadecanoato de metila;
- Vhm = Volume em mL de heptadecanoato de metila;
- m = Massa em mg da amostra.

A partir da análise cromatográfica, foi possível calcular rendimento de ésteres metílicos a partir do teor de éster na mistura final com o óleo não reagido de acordo com a Equação 9.

$$X_a = \frac{y_m^c \cdot \frac{W_A}{3W_c}}{100 - y_m^c + y_m^c \left(\frac{W_a}{3W_c} \right)} \quad (9)$$

Em que:

- y_m^c = Teor de ésteres em fração mássica;
- W_A = Massa molar do óleo;
- W_c = Massa molar do éster.

3.8.2 Densidade

A densidade é um parâmetro exigido para biodiesel, pois afeta o início da injeção, a pressão de injeção, e as características de pulverização do combustível, de modo que influencia no desempenho do motor de combustão e emissões de escape. Muitas características de desempenho, tais como número de cetano e de valor de aquecimento, estão relacionadas com a densidade. No biodiesel, a densidade é diretamente proporcional ao comprimento da cadeia carbônica dos ésteres. Porém, o número de insaturações presentes na molécula, assim como a presença de impurezas como o álcool ou substâncias adulterantes influenciam nesse valor (ATABANI *et al.*, 2013; SINGH *et al.*, 2019a).

Os dados de densidade foram utilizando um densímetro digital da marca Anton Paar Density Master DMA 4100 M. O densímetro digital é formado por um tubo de amostra oscilante em forma de U e um sistema para excitação eletrônica, frequência contínua e visor. O resultado de densidade foi realizado com precisão de $5 \times 10^{-5} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a temperatura de 20 °C. De acordo com a norma EN ISO 3675/12185 (ASTMD1298), a especificação do biodiesel deve atender o limite entre 850 a 900 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a temperatura de 20 °C

3.8.3 Viscosidade

A viscosidade é uma propriedade que influencia na operação de injeção do combustível no motor, principalmente em baixas temperaturas, que ocasionam o aumento da viscosidade que afeta a fluidez do combustível. Para os óleos vegetais e animais puros a viscosidade é 10 a 15 vezes maior que a viscosidade do óleo diesel (em torno de 3,0 mm^2/s) e mesmo quando transesterificados este valor embora diminua bastante ainda é aproximadamente o dobro do óleo diesel, proveniente dos seus altos pesos moleculares (DEMIRBAS, 2005; SINGH *et al.*, 2019b).

A determinação da viscosidade dos óleos transesterificados foi realizada pelo equipamento Densímetro DMA 4100M + Lovis, na qual faz escoar, sob a ação da gravidade, uma quantidade controlada da amostra através do tubo capilar de vidro, a uma temperatura de 40 °C. Anota-se o tempo necessário ao escoamento, que posteriormente é corrigido conforme o fator do tubo. Quanto maior for o tempo necessário ao escoamento, mais viscoso é o produto.

3.8.4 Índice de acidez

O índice de acidez de um óleo vegetal (ou gordura animal) corresponde à quantidade (em miligramas) de base (KOH ou NaOH) necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em 1 g da amostra e segundo a norma EN ISO 14104 (ASTMD664), o índice de acidez deve estar abaixo de 0,5 mg KOH/g (SAKTHIVEL *et al.*, 2018).

Para a realização do teste de índice de acidez, pesou-se 1 gramas da amostra de biodiesel, em seguida, em um erlenmeyer adicionou-se 12,5 mL da solução de éter etílico + álcool etílico, na proporção 2:1. Agitou-se a mistura e adicionou-se 4 gotas do indicador fenolftaleína. Titulou-se a mistura com hidróxido de potássio (KOH) à 0,05M, até a mudança de coloração. A partir do volume de KOH gasto na titulação calcula-se o índice de acidez pela Equação 10:

$$IA = \frac{(Va - Vb) \cdot Cb \cdot Mbase}{P} \quad (10)$$

Em que,

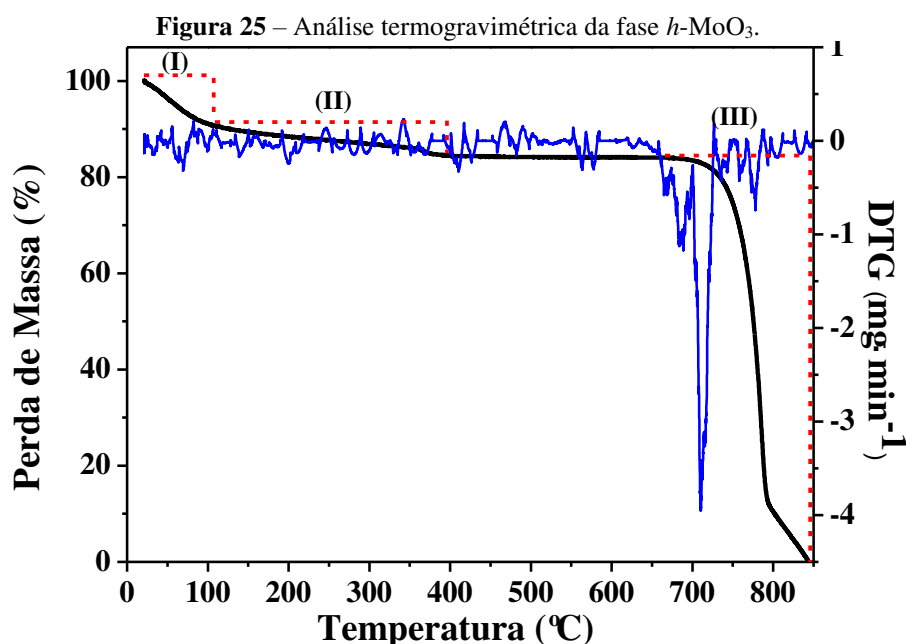
- IA = Índice de acidez (mg de KOH/g de óleo);
- Va = volume de KOH gasto na titulação (mL);
- Vb = volume de KOH gasto na prova em branco (mL);
- Cb = concentração da base ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$);
- $Mbase$ = Massa molar da base ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
- P = peso da amostra (g).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO

4.1.1 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada para determinar a temperatura na qual o trióxido de molibdênio em sua fase hexagonal realiza a transição para a fase ortorrômbica e a estabilidade térmica do α -MoO₃. A Figura 25 apresenta a curva termogravimétrica do h -MoO₃.



Fonte: Do autor (2023).

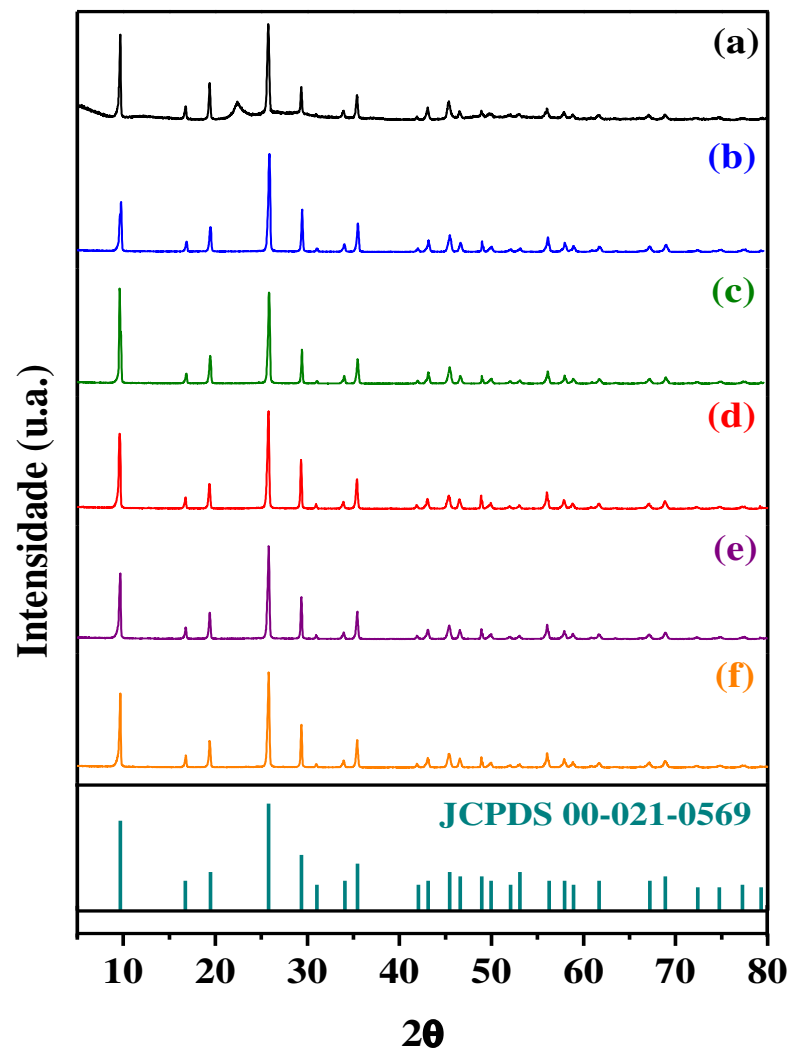
A partir da Figura 25 pode-se perceber 3 eventos distintos da perda de massa para a fase h -MoO₃. O primeiro evento ocorre na faixa de temperatura que vai de 22 a 106 °C, havendo uma perda de 8,8% em massa, que corresponde a perda de água de hidratação. A segunda perda de massa que vai da temperatura de 106 até 396 °C, com perda de 6,6% corresponde a perda de íons amônios presente no sal precursor e da água da região interna dos hexágonos formados. Observa-se que entre as temperaturas de 396 a 680 °C não há perda de massa, definindo-se, assim, que 400 °C é a temperatura ideal para que a fase α -MoO₃ seja formada. Percebe-se que a fase ortorrômbica é uma estrutura termodinamicamente mais

estável até atingir 680 °C, quando inicia o último evento, que vai até 845 °C, a perda é de 84,3% que indica o ponto de fusão do material e sua sublimação (FIGUEIREDO *et al.*, 2022).

4.1.2 Difractometria de Raios X

Os padrões de DRX do *h*-MoO₃ obtidos sob diferentes condições de síntese são apresentados na Figura 26.

Figura 26 – Difratogramas de raios X do *h*-MoO₃ sintetizados pelo método hidrotérmico convencional (a); e via micro-ondas por: 3 min (b); 5 min (c); 10 min (d); 20 min (e); 30 min (f).



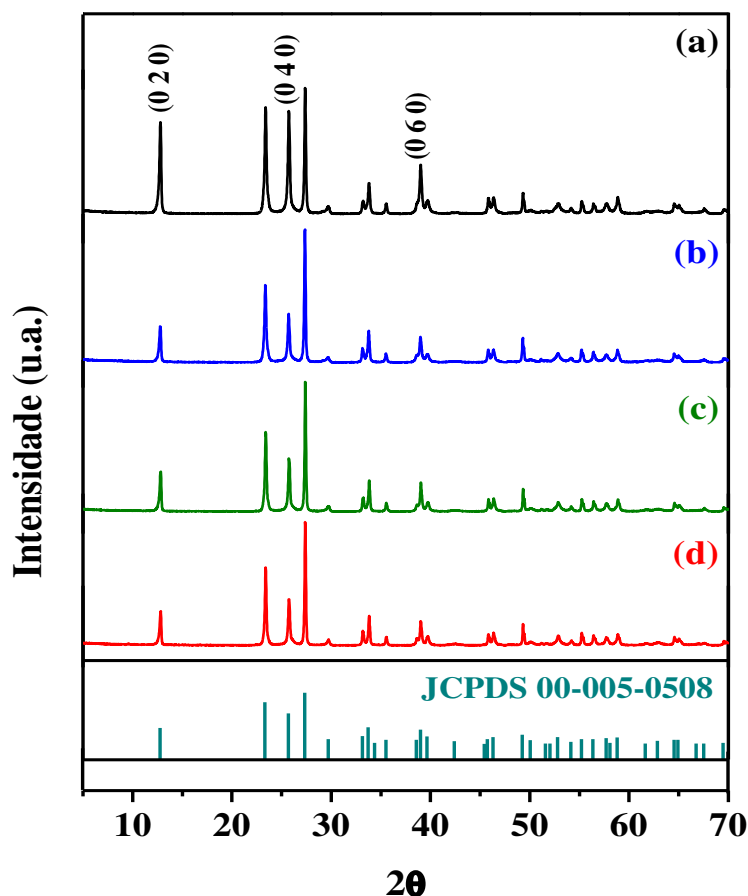
Fonte: Do autor (2023).

A partir da análise dos difratogramas apresentados na Figura 26, observa-se a formação das estruturas hexagonais do trióxido de molibdênio de acordo com a carta cristalográfica (JCPDS 00-021-0569). No processo de síntese hidrotérmica convencional (Figura 26 (a)), é possível, também, identificar um pico característico da fase ortorrômbica no plano (1 1 0). Pelos difratogramas das Figura 26 (b, c, d, e, f) foi possível identificar os picos

característicos da fase hexagonal do trióxido de molibdênio após a síntese por micro-ondas em todos os tempos reacionais, o que indica que após 5 minutos de reação há a estabilização da estrutura da fase hexagonal. Ao comparar a síntese hidrotérmica com o método de micro-ondas, percebe-se que a fase hexagonal é melhor cristalizada via micro-ondas.

Para que haja a formação da fase ortorrômbica do MoO_3 é necessário que a fase $h\text{-MoO}_3$ passe pelo processo de ativação térmica através da calcinação. Os padrões de DRX da fase ortorrômbica do trióxido de molibdênio calcinado em diferentes temperaturas é apresentado na Figura 27.

Figura 27 – Difratomogramas de raios X do $\alpha\text{-MoO}_3$ calcinados nas temperaturas de: 400 °C (a); 450 °C (b); 500 °C (c); 550 °C (d).



Fonte: Do autor (2023).

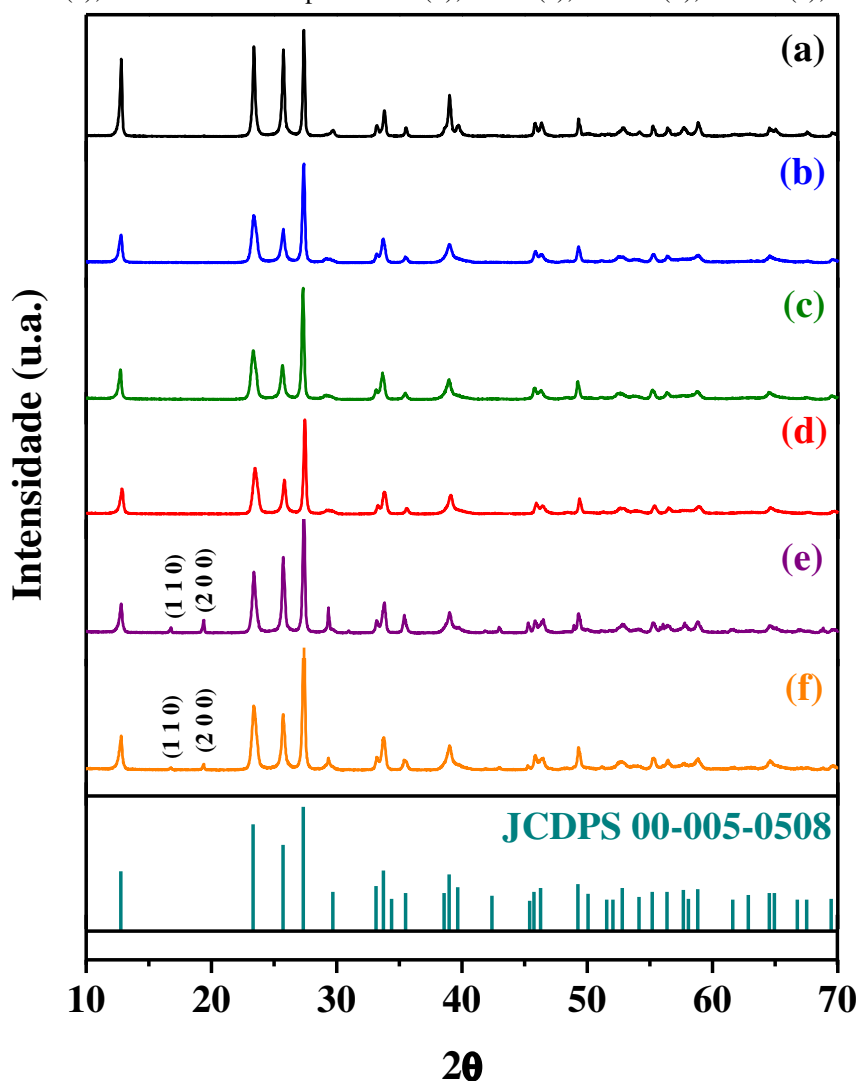
A calcinação da fase hexagonal favoreceu a transição para a fase ortorrômbica independente da temperatura que a amostra foi calcinada. A fase ortorrômbica é confirmada a partir da carta cristalográfica (JCPDS 00-005-0508) e não há nenhum indicativo da presença da fase hexagonal, de modo que a calcinação a partir de 400 °C já se mostra efetiva. Com relação a temperatura de calcinação, para a temperatura de 400 °C, os picos de difração associados aos planos (0 2 0), (0 4 0) e (0 6 0) apresentaram maior intensidade em

comparação as demais temperaturas, o que sugere a formação de uma estrutura em camadas, lamelas cristalinas ou, ainda, um comportamento de crescimento anisotrópico dos cristais (SHAHAB-UD-DIN *et al.*, 2018).

Os difratogramas da Figura 27 estão em concordância com a análise termogravimétrica apresentada na Figura 25, determinando que 400 °C é suficiente para a conversão do *h*-MoO₃ para o α -MoO₃, havendo a estabilização da fase ortorrômbica nas demais temperaturas acima de 400 °C.

Para observar o comportamento dos *h*-MoO₃ obtidos a partir de diferentes tempos de reação no micro-ondas, todos os materiais foram calcinados a 400 °C, para avaliar se há alguma modificação da estrutura devido ao maior tempo de reação. Os difratogramas deste estudo estão apresentados na Figura 28.

Figura 28 – Difratogramas de raios X dos α -MoO₃ calcinados a 400 °C, sintetizados pelo método hidrotérmico convencional (a); e via micro-ondas por: 3 min (b); 5 min (c); 10 min (d); 20 min (e); 30 min (f).



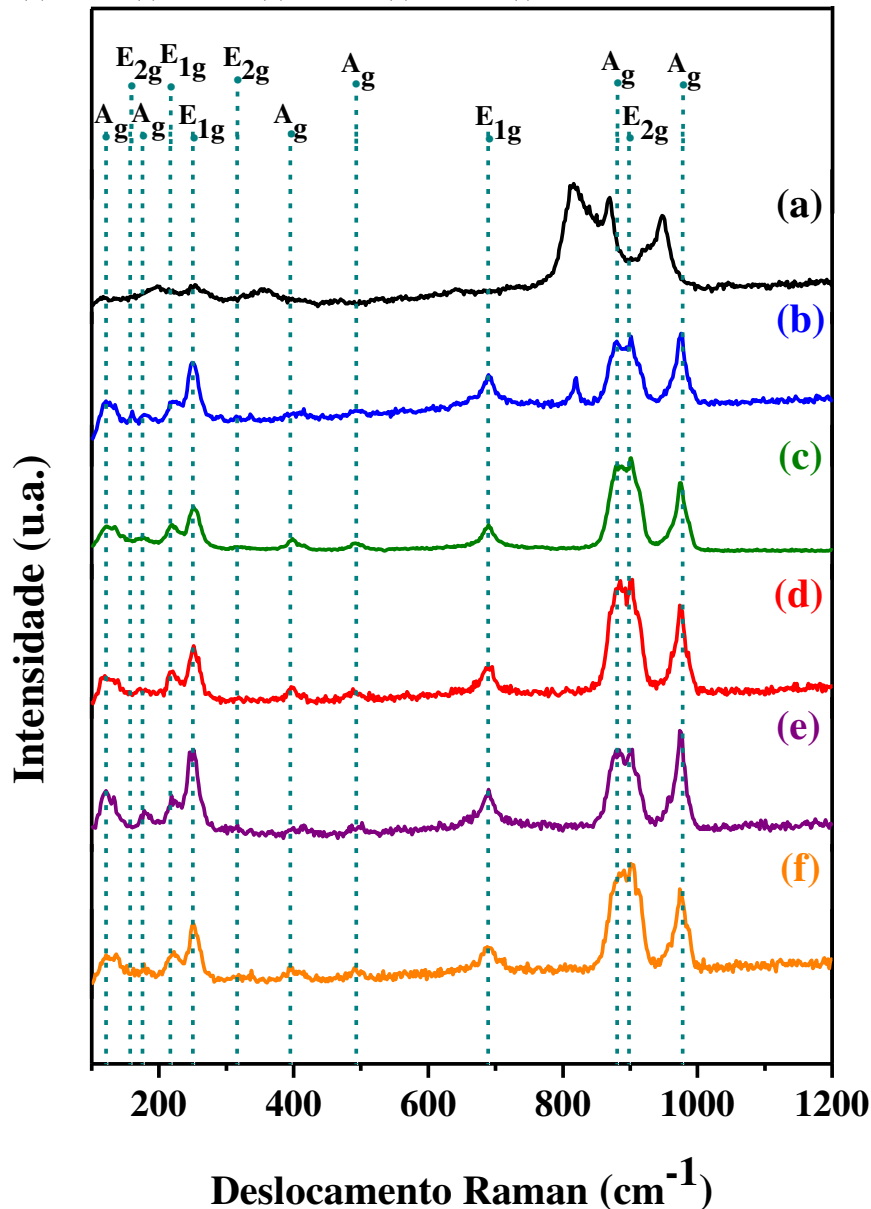
Pode-se perceber a partir da Figura 28, que após o tratamento térmico por calcinação à 400 °C, todos os *h*-MoO₃ transitaram para a estrutura ortorrômbica conforme comparação com a carta cristalográfica (JCDPS 00-005-0508). Porém, os *h*-MoO₃ sintetizados com 20 e 30 min e calcinados a 400 °C apresentaram ângulos de difração em 16,75° e 19,45° correspondendo aos índices de Miller (1 1 0) e (2 0 0), que são identificados pela carta (JCDPS 00-021-0569) como sendo característicos da fase hexagonal. Isso pode ser explicado devido a uma maior estabilidade da fase hexagonal devido ao maior tempo de cristalização no micro-ondas.

A transição do trióxido de molibdênio da fase hexagonal para a ortorrômbica ocorre devido a saída de íons amônio (NH₄⁺) e moléculas de H₂O da rede cristalina da *h*-MoO₃. A simetria hexagonal se assemelha aos polimorfos hidratados de MoO₃. Além disso, as moléculas de H₂O encontradas no MoO₃ hidratado estão fracamente ligadas ao octaedro MoO₆, e são estas moléculas responsáveis por acelerar a transição de fase na temperatura de calcinação à 400 °C. Para os *h*-MoO₃ sintetizados com 20 e 30 min, as moléculas de H₂O não estão apenas ligadas ao octaedro MoO₆, mas confinadas no local dos íons estabilizadores da estrutura, como os íons NH₄⁺, no centro do hexágono formado pela estrutura, sendo necessário uma temperatura de calcinação mais elevada para a completa transição para a fase ortorrômbica (MEDEIROS; FARIAS; SANTOS, 2021; KUMAR; LEE, 2015).

4.1.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman obtidos a partir da análise da fase hexagonal do trióxido de molibdênio sintetizados pelo método hidrotérmico convencional e assistindo por micro-ondas nos tempos de 3, 5, 10, 20 e 30 min são apresentados na Figura 29.

Figura 29 – Espectros Raman dos *h*-MoO₃ sintetizados por: método hidrotérmico convencional (a); e via micro-ondas por: 3 min (b); 5 min (c); 10 min (d); 20 min (e); 30 min (f).



Fonte: Do autor (2023).

A partir da Figura 29 observa-se que os modos que identificam a fase hexagonal do MoO₃ puderem ser constatadas para todas as amostras sintetizadas por micro-ondas, porém para o *h*-MoO₃ sintetizado pelo método hidrotérmico convencional as bandas de Raman identificadas se encontram em modos vibracionais diferentes do relatado na literatura, indicado pela linha tracejada, (MOURA *et al.*, 2018; SILVA; SILVA; MATOS, 2018), este efeito pode estar relacionado a defeitos no cristal sintetizado que provocam a desordenação da rede de longo alcance e causam o relaxamento das regras de seleção Raman. Esse resultado indica que o tempo ou a temperatura de cristalização no método hidrotérmico convencional não foi suficiente para a formação do óxido, existindo no material sólido resíduos do sal.

A atribuição de cada modo de vibração se encontra listada na Tabela 6. Observa-se que todas as bandas presentes nas amostras sintetizadas por micro-ondas foram devidamente atribuídas a fase hexagonal, com exceção da banda em 815 cm^{-1} obtido para o $h\text{-MoO}_3$ sintetizado por 3 min (Figura 29 (b)). Dentre os $h\text{-MoO}_3$ sintetizados, o realizado com 5 min de cristalização (Figura 29 (c)) apresentou mais bandas característica da fase hexagonal, estando em concordância com o resultado obtido pelo DRX (Figura 26 (c)) indicando que a síntese por micro-ondas com 5 min à $150\text{ }^\circ\text{C}$ apresenta-se como a condição mais favorável termodinamicamente. A partir dos cálculos realizados por Moura *et al.*, (2018), as bandas Raman em ~ 974 e 900 podem ser atribuídas como modos de estiramento simétricos e assimétrico de Mo=O. A banda em 690 cm^{-1} é atribuída ao modo de vibração em tesoura das ligações O-Mo-O. As bandas entre 500 e 350 cm^{-1} estão associadas a vibração de balanço e tesoura das ligações O-Mo-O. A banda em $\sim 315\text{ cm}^{-1}$ corresponde a uma vibração de torção, enquanto as bandas em $\sim 248\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 218\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas aos modos E_{1g} . As bandas observadas localizadas entre ~ 177 e $\sim 123\text{ cm}^{-1}$ são dominados principalmente por flexão de ângulo de ligação e torções no octaedro MoO_6 e estão associados aos modos de rede (CHEN; LI; TANG, 2016; MOURA *et al.*, 2018; SILVEIRA *et al.*, 2010).

Tabela 6 – Modos vibracionais Raman do $h\text{-MoO}_3$.

Modos	Atribuição	Ref. ^a	3 min	5 min	10 min	20 min	30 min
A_g	tw(MoO_6)	128	120	122	118	121	120
E_{2g}	δ (MoO_6)	156	159	-	-	-	-
A_g	δ (MoO_6)	180	178	177	-	178	-
E_{1g}	tw(MoO_2)	215	223	218	218	219	222
E_{1g}	tw(MoO_2)	243	248	252	252	250	250
E_{2g}	tw(MoO_2)	314	-	317	-	-	-
A_g	sc(MoO_2)	385	-	395	396	-	397
A_g	ρ (MoO_2)	488	-	492	487	493	-
E_{1g}	sc(MoO_2)	702	690	691	692	690	690
A_g	v_a (MoO_2)	843	882	883	885	882	890
E_{2g}	v_a (MoO_2)	882	900	900	902	903	903
A_g	v_s (MoO_2)	977	974	976	973	973	973

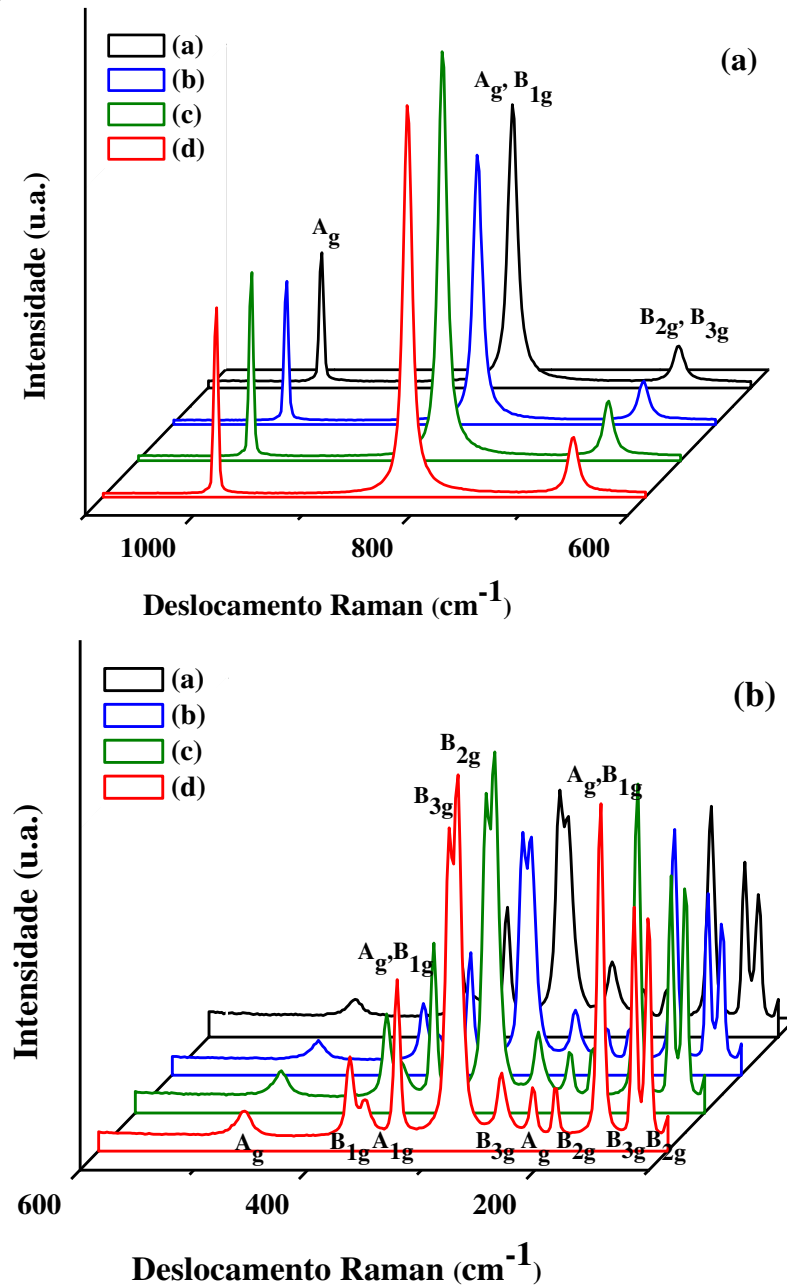
^a Moura *et al.*, 2018

Obs.: v – Estiramento; tw – twisting (balanço); δ – deformação; ρ – rocking (balanço); sc – scissor (tesoura).

Fonte: Do autor (2023).

Os espectros Raman obtidos a partir da análise da fase ortorrômbica do trióxido de molibdênio obtidos a partir da calcinação em diferentes temperaturas são apresentados na Figura 30.

Figura 30 – Espectros Raman dos α -MoO₃ calcinados à: 400 °C (a); 450 °C (b); 500 °C (c); e 550 °C (d).



Fonte: Do autor (2023).

A partir da Figura 30 (a), que mostra os espectros Raman na faixa de 1100 à 600 cm⁻¹, pode-se observar três modos vibracionais nas bandas ~994, ~819 e ~665 cm⁻¹ que correspondem a fase ortorrômbica, de alongamento assimétrico (A_g, ν_{as} Mo=O), e simétrico (A_g, ν_s Mo=O) das ligações duplas terminais Mo=O e vibrações de alongamento assimétrico (B_{2g}, B_{3g}, ν_{as} O-Mo-O) (CHEN; LI; TANG, 2016).

Na Figura 30 (b) observa-se os espectros Raman na faixa de 600 à 100 cm⁻¹, nessa faixa pode-se destacar as frequências relativas à fase ortorrômbica nas bandas ~158, ~284, ~337, ~379 e ~471 cm⁻¹ (KAMALAM; INBANATHAN; SETHURAMAN, 2018; SILVEIRA

et al., 2010). As bandas abaixo de $\sim 380 \text{ cm}^{-1}$ correspondem a deformação e modo translacional de rede (SILVA; SILVA; MATOS, 2018). Na Tabela 7 encontra-se listado a atribuição de cada modo vibracional para as diferentes amostras de $\alpha\text{-MoO}_3$.

Tabela 7 – Modos vibracionais Raman do $\alpha\text{-MoO}_3$.

Modos	Atribuição	Ref. ^a	Ref. ^b	400 °C	450 °C	500 °C	550 °C
B _{2g}	Deformação	116	116	116	116	117	117
B _{3g}	Deformação	129	128	128	129	128	129
A _g , B _{1g}	Deformação	159	156	158	158	158	158
B _{2g}	$\delta\text{OMo}_2(\text{tw})$	197	191	197	196	197	196
A _g	δOMo_2	216	218	218	218	217	218
B _{3g}	$\delta\text{OMo}_2(\text{tw})$	247	246	245	245	245	245
B _{2g}	$\delta\text{Mo=O}(\rho)$	285	286	283	284	284	284
B _{3g}	$\delta\text{Mo=O}(\rho)$	293	291	291	291	291	291
A _g , B _{1g}	$\delta_a\text{OMo}_3$	334	338	338	337	337	337
A _{1g}	$\delta\text{O=Mo}(\text{sc})$	366	366	364	366	365	363
B _{1g}	$\delta\text{O=Mo}(\text{sc})$	380	380	379	379	379	379
A _g	$\nu_a\text{OMo}_3$	473	472	471	471	471	471
B _{2g} , B _{3g}	νOMo_3	667	666	667	665	665	666
A _g	νOMo_2	823	818	819	819	819	820
A _g	$\nu\text{O=Mo}$	996	996	994	994	995	995

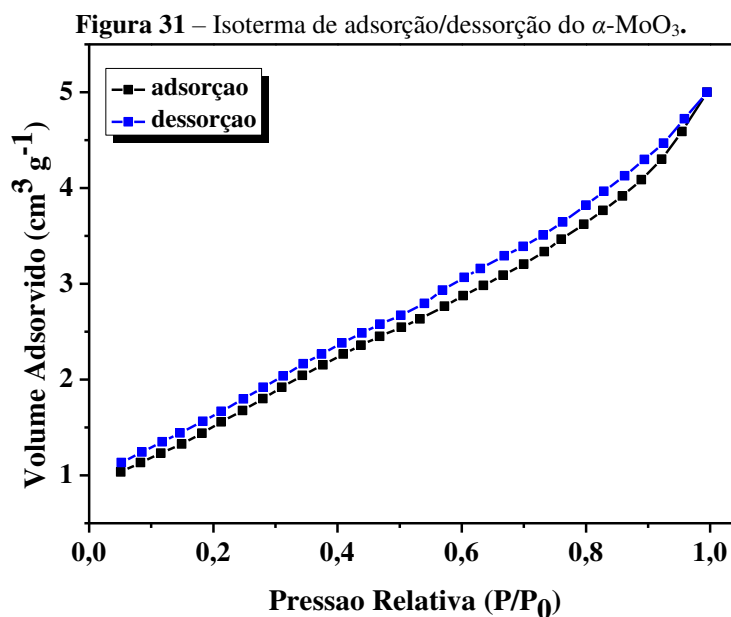
^a(DIETERLE; WEINBERG; MESTL, 2002) ^b(SEGUIN *et al.*, 1995)

Obs.: ν – Estiramento; ν_a – estiramento angular; tw – twisting (torção); δ – deformação; δ_a – deformação angular; ρ – rocking (balanço); sc – scissor (tesoura).

Fonte: Do autor (2023).

4.1.4 Adsorção Física de N₂

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ do $\alpha\text{-MoO}_3$, foram coletadas para se determinar as características texturais do óxido, tais como área superficial específica, volume e distribuição do tamanho de poros, e foi investigada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e pelo método Barret-Joyner-Halenda (BJH). A isoterma está ilustrada na Figura 31 e na Tabela 8 se encontram as informações sobre as propriedades texturais.



Fonte: Do autor (2023).

Tabela 8 – Propriedades texturais do α -MoO₃.

Amostra	S_{BET} (m ² /g)	Volume de Poro (cm ³ /g)	Diâmetro de Poro (Å)
α -MoO ₃	6,11	0,0064	27,37

Fonte: Do autor (2023)

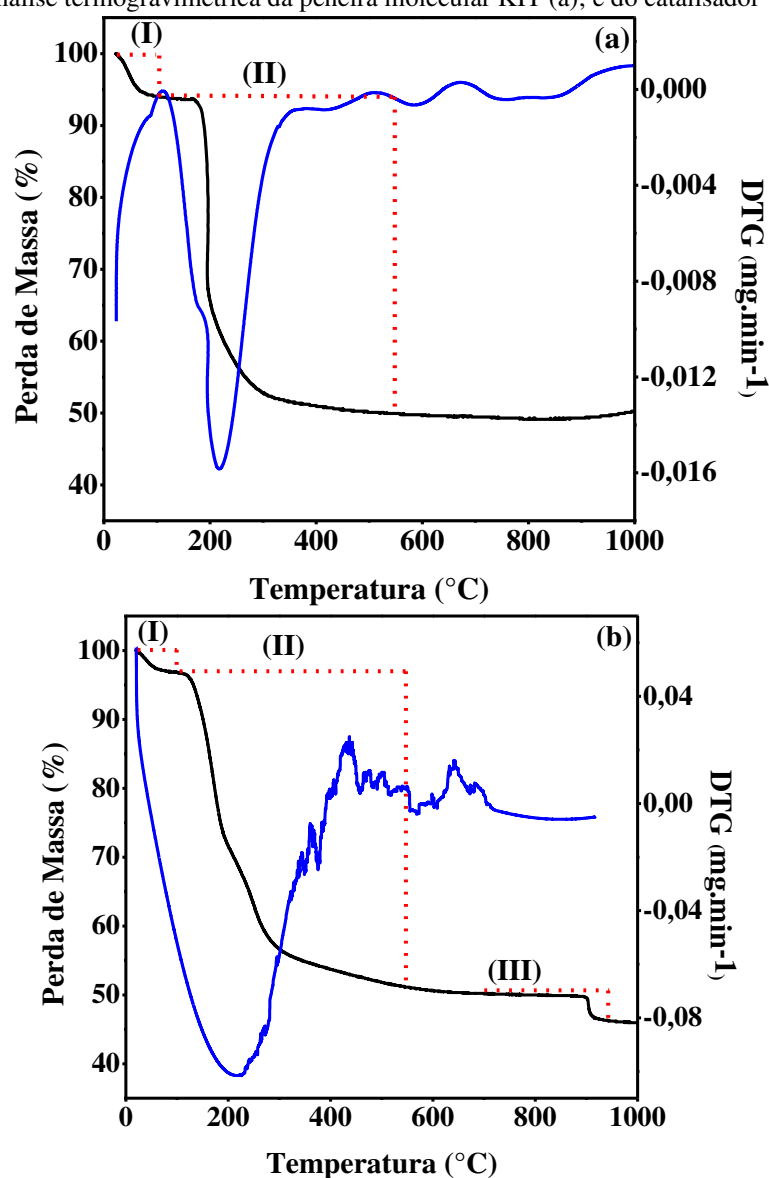
Observa-se a partir da Figura 31 que o α -MoO₃ exibiu perfil de isoterma do tipo III, de acordo com a IUPAC, com ausência do fenômeno de histerese, sendo característica da adsorção nas multicamadas. Este tipo de isoterma representa a adsorção em um sólido não-poroso. A partir da Tabela 6, pode-se observar características texturais com valores relativamente pequenos para a área de superfície específica, diâmetro e distribuição de volume de poros. O valor encontrado para o diâmetro de poros poderia classificar o α -MoO₃ como material mesoporoso, entretanto os poros observados neste sistema existe devido aos domínios interpartículas (SALES *et al.*, 2020).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR x Mo-KIT-6

4.2.1 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada para determinar a temperatura de calcinação da peneira molecular (KIT-6) e do catalisador do 10Mo-KIT-6 estabelecendo assim, a melhor condição de retirada do direcionador estrutural P123 dos poros do material obtido. A Figura 32 apresenta as curvas termogravimétricas.

Figura 32 – Análise termogravimétrica da peneira molecular KIT (a); e do catalisador 10Mo-KIT-6 (b).



Fonte: Do autor (2023).

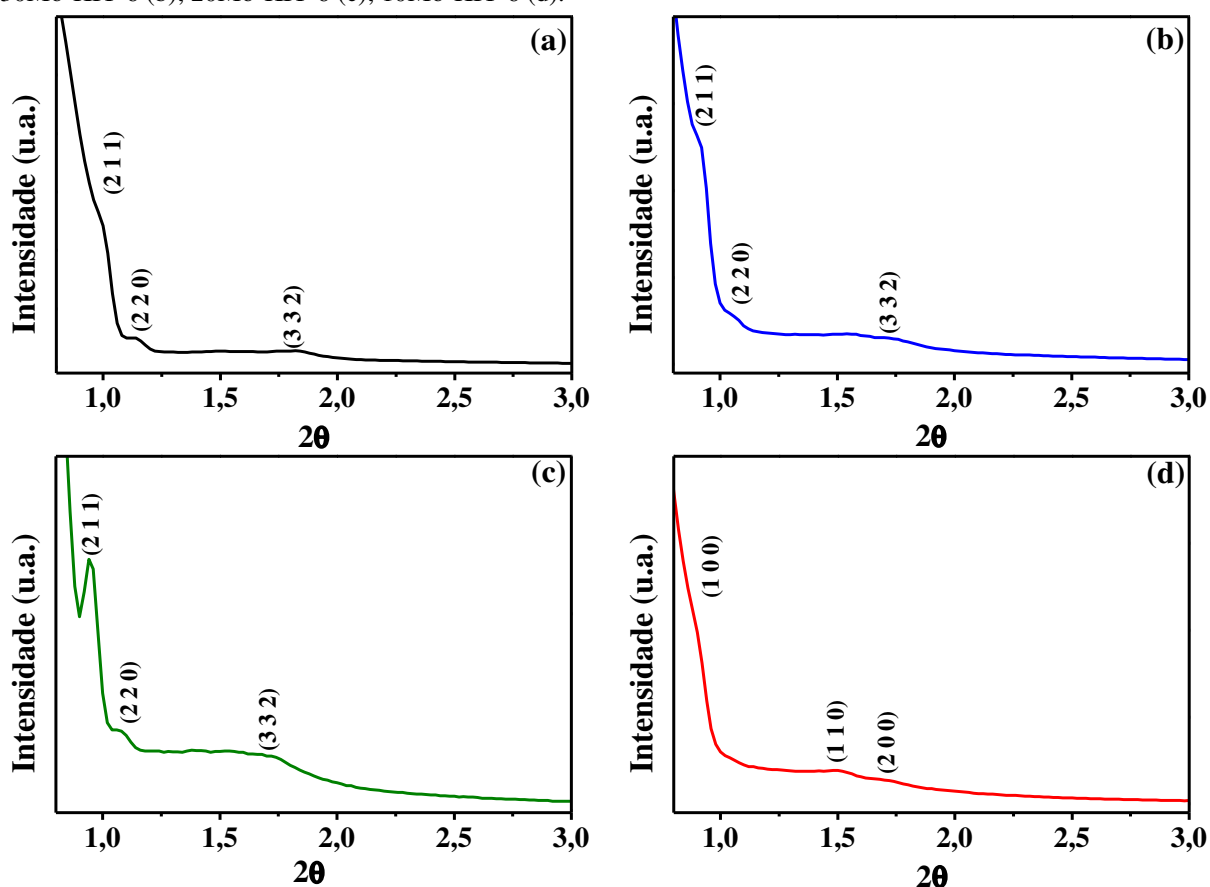
Pode-se observar a partir da análise termogravimétrica que para a peneira molecular KIT-6 (Figura 32 (a)) há duas faixas de temperatura onde se ocorre perda de massa, para o catalisador 10Mo-KIT-6 (Figura 32 (b)) ocorre três eventos de perda de massa. O primeiro evento (I), ocorre na faixa entre 22,5 até ~100 °C para ambos os materiais e corresponde a dessorção de água fisissorvida e da volatilização do co-direcionador de estrutura butanol, com perda de 5,79% para o KIT-6 e de 3,35% para o 10Mo-KIT-6; o segundo evento (II) de perda de massa, ocorre aproximadamente entre 100 à 550 °C, e é atribuída a decomposição do surfactante Pluronic P123 e água da região interna do material; para o 10Mo-KIT-6 pode haver a perda de amônia residual da composição do precursor do α -MoO₃. Para o KIT-6 a perda foi de 44,21% e para o 10Mo-KIT-6 foi de 45,41%. O terceiro evento (III) ocorre para o

catalisador 10Mo-KIT-6 iniciando na temperatura de 685 °C até 940 °C com perda de massa de 4,09% e corresponde a fusão e sublimação do molibdênio.

4.2.2 Difratometria de Raios X

A técnica de difração de raios X foi realizada para a peneira molecular KIT-6 e os catalisadores x Mo-KIT-6 para determinar a formação da estrutura cúbica característica desse tipo de material. Na Figura 33 estão apresentados os difratogramas da peneira molecular KIT-6 e dos catalisadores x Mo-KIT-6 com 2θ entre $0,7^\circ$ a 3° .

Figura 33 – Difratomogramas de raios X com $2\theta = 0,7$ a $3,0^\circ$ da peneira molecular KIT-6 (a); e dos catalisadores: 30Mo-KIT-6 (b); 20Mo-KIT-6 (c); 10Mo-KIT-6 (d).



Fonte: Do autor (2023).

Pode ser observado nas Figura 33 (a, b, c) a presença de três reflexões cujo os índices de Miller são (2 1 1), (2 2 0) e (3 3 2), que são característicos do KIT-6. O pico de maior intensidade (2 1 1), é indicativo da existência de uma estrutura mesoporosa tridimensional com grupo espacial $Ia3d$, típico de estruturas cúbicas. Os picos de menores intensidades (2 2 0) e (3 3 2) são indicativos de uma estrutura com elevada ordem estrutural com organização a

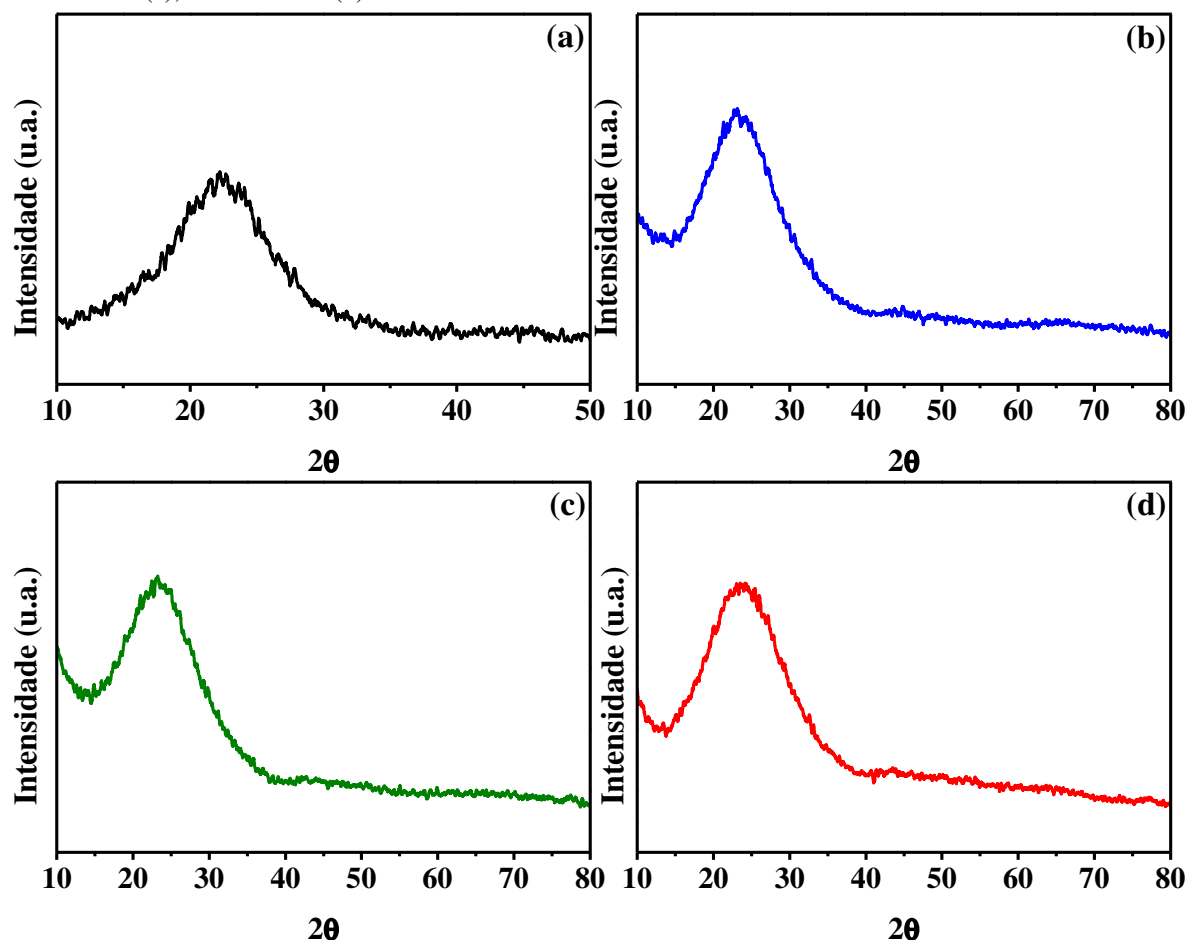
longo alcance dos poros (KLEITZ; CHOI; RYOO, 2003). A obtenção das três reflexões com intensidade dos picos bem definidos indicam o grau de organização dos poros e mostram que o α -MoO₃ não afetou negativamente a estrutura do KIT-6 nas razões Si/Mo = 20 e 30 (WANG; CHENG; CHAN, 2007).

O catalisador 10Mo-KIT-6 (Figura 33 (d)) apresentou três reflexões em ângulos diferentes dos demais catalisadores, apresentando índices de Miller (1 0 0), (1 1 0) e (2 0 0), essas reflexões são características de estrutura mesoporosa bidimensionais com grupo espacial *P6mm*, típico de estrutura mesoporosa hexagonal, a obtenção das três reflexões garantem a formação de um material organizado do tipo SBA-15 (ZHAO *et al.*, 1998).

Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que o uso de baixas concentrações de ácido são pré-requisitos para gerar efetivamente a obtenção da mesofase tridimensional cúbica do KIT-6, sendo necessário concentração de íons H⁺ abaixo de 0,5 M para retardar a taxa de condensação da sílica. É provável que uma maior adição de α -MoO₃ tem aumentado a acidez do meio reacional na síntese com razão Si/Mo = 10, acelerando o processo de hidrólise, o que levou a uma rápida taxa de condensação, o que direciona a síntese para a formação de um estrutura bidimensional hexagonal como a da SBA-15, por ter maior facilidade de obtenção do que a fase cúbica (KLEITZ *et al.*, 2010; WAN; ZHAO, 2007a). Estudos demonstraram que mudanças nos parâmetros de síntese pode provocar uma transição entre as mesofases, hexagonal e cúbica, envolvendo uma mesofase intermediária lamelar *modulada* (KLEITZ; YANG; THOMMES, 2007; LIU *et al.*, 2012).

Na Figura 34 estão apresentados os difratogramas da peneira molecular KIT-6 e dos catalisadores *x*Mo-KIT-6 com 2 θ entre 10 à 80°.

Figura 34 – Difratomogramas de raios X da peneira molecular KIT-6 (a); e dos catalisadores: 30Mo-KIT-6 (b); 20Mo-KIT-6 (c); 10Mo-KIT-6 (d).



Fonte: Do autor (2023).

A partir dos difratogramas de raios X da Figura 34, observa-se que ambos os materiais apresentaram um halo entre os ângulos de difração $2\theta = 15$ à 30° , sendo indicativo da região amorfa que é característica de materiais de sílica. Nos KIT-6 sintetizados hidrotérmicamente com o α -MoO₃ (Figura 34 (b, c, d), não foi possível identificar a presença de picos característicos do molibdênio, conforme a carta cristalográfica JCPDS 00-005-0508 (Figura 27). A ausência de quaisquer picos das fases de MoO₃ sugere que o metal foi bem disperso na estrutura mesoporosa do KIT-6. Na síntese direta, os átomos do Mo se ligam diretamente na estrutura da peneira molecular, substituindo os átomos de Si na rede cristalina (CARDOSO *et al.*, 2022; GARG *et al.*, 2016).

Os parâmetros cristalográficos da peneira molecular KIT-6 e dos catalisadores x Mo-KIT-6 estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros cristalográficos da peneira molecular KIT-6 e dos catalisadores xMo-KIT-6.

Suporte	2 θ	hkl	d ₂₁₁ (Å)	a ₀ (Å)
KIT-6	0,98	(2 1 1)	90,15	220,81
30Mo-KIT-6	0,92	(2 1 1)	96,02	235,20
20Mo-KIT-6	0,94	(2 1 1)	93,98	230,20
10Mo-KIT-6	0,89	(1 0 0)	99,26	114,61*

*Equação para estrutura hexagonal: $a_0 = 2d_{100}/3^{1/2}$

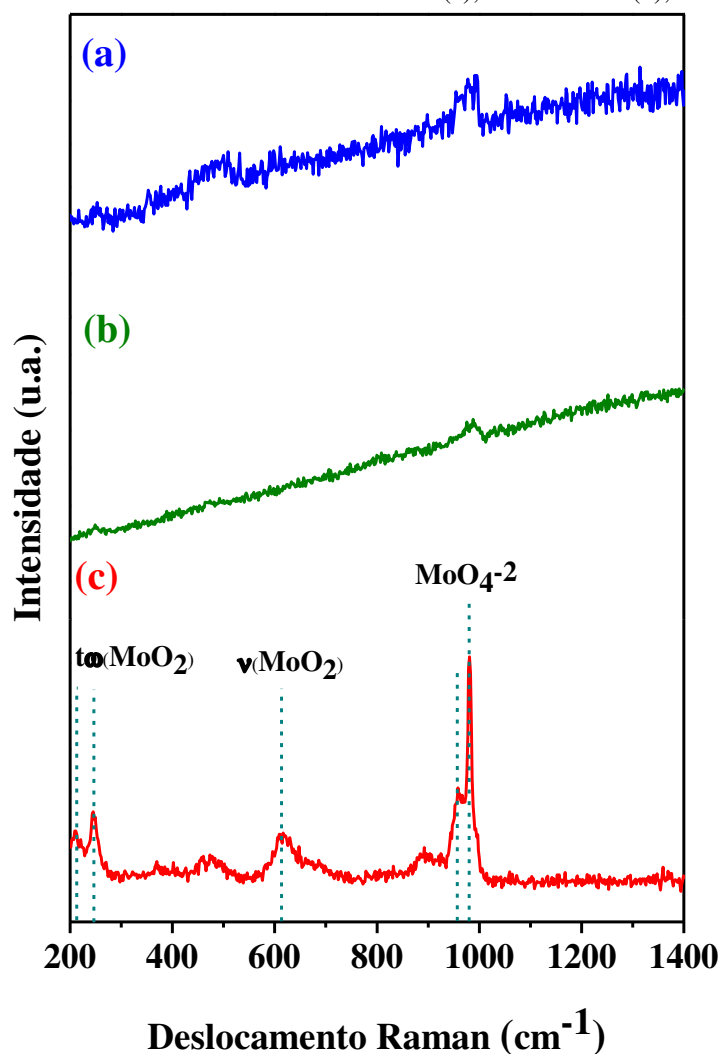
Fonte: Do autor (2023).

A partir dos parâmetros cristalográficos obtidos, é possível perceber que há um deslocamento do pico de difração principal (2 1 1) para a esquerda quando há a inserção das espécies de Mo na estrutura porosa, o que provoca o aumento do parâmetro de célula unitária (a_0). Isto é atribuído à incorporação de espécies de Mo na estrutura durante a automontagem do KIT-6, a inserção de um heteroátomo leva ao espessamento da parede do poro através do metal de transição promovendo a reticulação das paredes de sílica amorfa. O átomo de Mo ocupa a posição original do átomo de Si na estrutura do KIT-6, formando as ligações Mo-O-Si, e seu comprimento de ligação é maior que o das ligações Si-O-Si, devido ao seu maior raio atômico (LIU *et al.*, 2016). Como o 10Mo-KIT-6 apresentou estrutura hexagonal, este catalisador apresenta parâmetros cristalográficos diferente dos demais materiais KIT-6.

4.2.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman obtidos a partir dos catalisadores xMo-KIT-6 são apresentados na Figura 35.

Figura 35 – Espectros Raman dos catalisadores: 30Mo-KIT-6 (a); 20Mo-KIT-6 (b); 10Mo-KIT-6 (c).



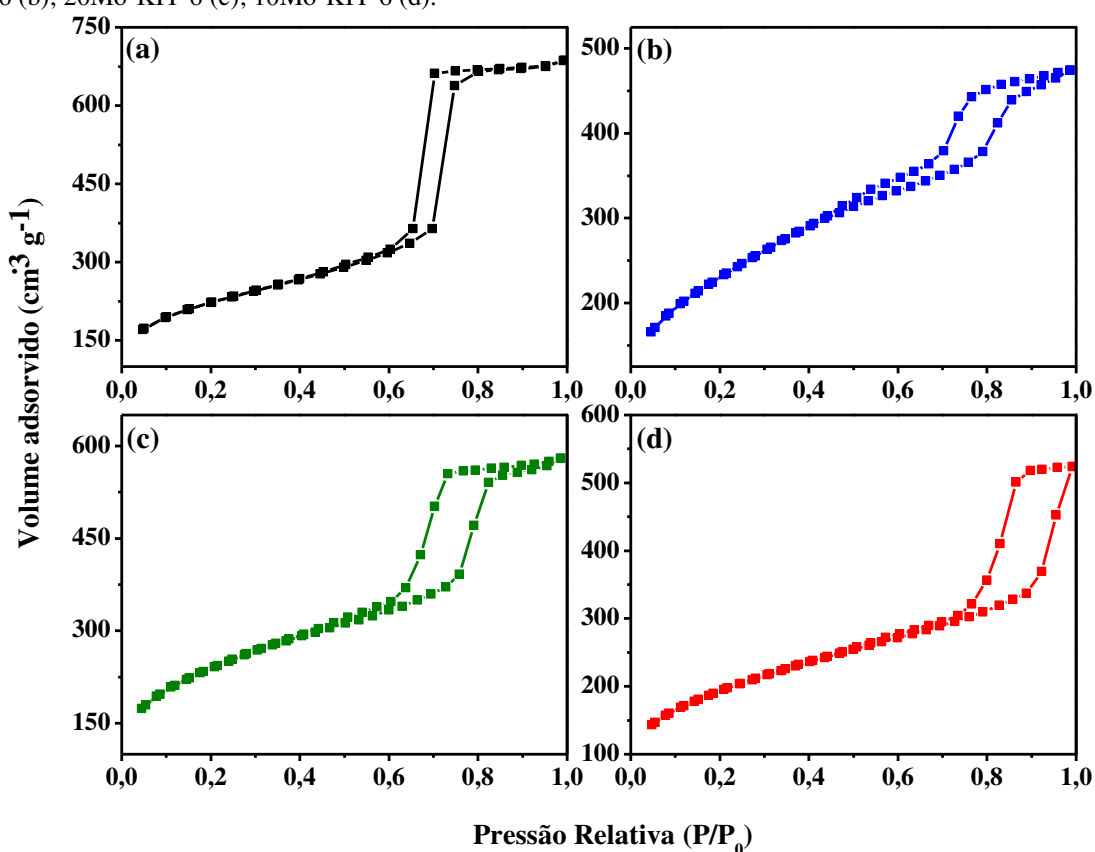
Fonte: Do autor (2023).

O equipamento utilizado para a análise de Espectroscopia Raman não identifica os modos de vibração das ligações de silicato, supondo-se que os catalisadores 30Mo-KIT-6 e 20Mo-KIT6 (Figura 35 (a, b)) apresentam apenas ligações de silicatos, o que indica que o α - MoO_3 foi inserido na rede cristalina de KIT-6, substituindo os átomos de Si, formando ligações Mo-O-Si. Para o catalisador 10Mo-KIT-6 (Figura 35 (c)), uma parte do α - MoO_3 adicionado ao gel de síntese não foi completamente inserida na estrutura mesoporosa, ficando adsorvida na superfície do KIT-6, isto pode ser explicado pela presença das bandas de vibração em 958 e 981 que são referentes ao molibdato (MoO_4^{2-}). As bandas de menor intensidade em 208, 244, 615 e 891 são referentes aos modos de vibração de balanço e estiramento das ligações do MoO_2 , indicando que essas espécies não se ligaram a estrutura do KIT-6 (LIU *et al.*, 2016).

4.2.4 Adsorção Física de Nitrogênio

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ do catalisador xMo-KIT-6 foram coletadas para se determinar as características texturais. Esta análise será necessária para determinar quais das razões Si/Mo apresentou melhor área de superfície específica pelo método BET, pois este será o catalisador utilizado para posterior impregnação com ZrO₂, que será utilizado no delineamento Box-Behnken. As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ dos catalisadores estão ilustradas na Figura 36.

Figura 36 – Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ da peneira molecular KIT-6 (a); e dos catalisadores: 30Mo-KIT-6 (b); 20Mo-KIT-6 (c); 10Mo-KIT-6 (d).



Fonte: Do autor (2023).

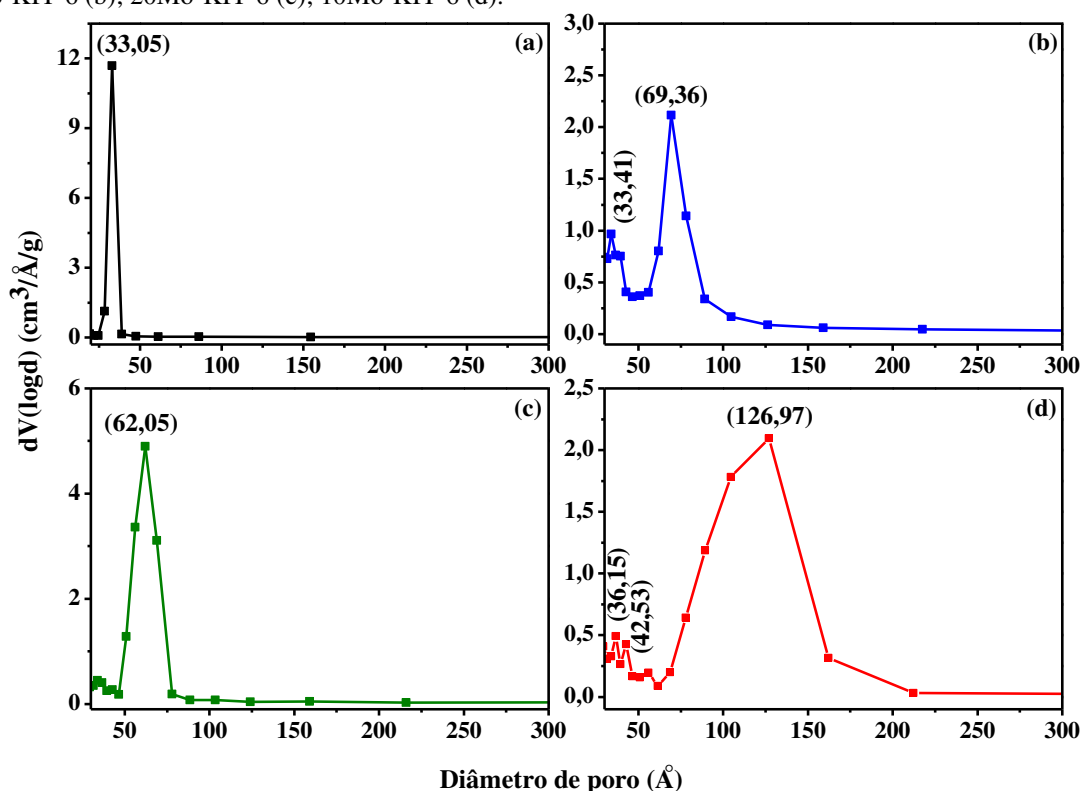
As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ indicaram que os catalisadores apresentam isotermas do tipo IV, que segundo a classificação das isotermas de Brunauer esse comportamento é característico de materiais mesoporosos (RUSSEL, 1944). Nas Figura 36 (a, b, c), observa-se a presença de “loop” de histerese do tipo H1, que é resultado da condensação capilar que ocorre dentro dos mesoporos do material, e é característica de materiais com sistema de poros cilíndricos, ou efeitos a partir de agregados ou aglomerados de partículas esferoidais (LEOFANTI *et al.*, 1998). O catalisador 10Mo-KIT-6 apresenta um “loop” de

histerese H3, característica atípica que é encontrada em sólidos formados a partir de agregados de partículas, que formam poros com diferentes geometrias, e a posição P/P_0 dos pontos de inflexão dessa isoterma foram deslocadas para valores mais altos, sugerindo um tamanho de poro relativamente mais amplo, que pode ser atribuído a maior quantidade de molibdênio, favorecendo maior número de ligação Mo-O que apresentam maior comprimento em comparação com Si-O (LI *et al.*, 2017).

Nas Figuras 36 (a, b, c) pode-se constatar a presença de três regiões distintas: a primeira, à baixa pressão relativa (P/P_0) < 0,6 corresponde à adsorção de N_2 na monocamada; a segunda no intervalo entre $0,6 < P/P_0 < 0,8$, ocorre a condensação capilar característica dos materiais mesoporosos, a curva apresenta “loop” de histerese do tipo H1; a terceira, $P/P_0 > 0,8$, há a adsorção nas multicamadas da superfície externa das partículas. Para a Figura 36 (d), observa-se a presença de duas regiões: a primeira com (P/P_0) < 0,48 correspondente à adsorção de N_2 na monocamada; e a segunda com (P/P_0) > 0,48, onde ocorre a condensação capilar com a presença do “loop” de histerese do tipo H3.

A Figura 37 apresenta a distribuição média do tamanho de poros do KIT-6 e dos catalisadores x Mo-KIT-6.

Figura 37 – Distribuição média do tamanho de poros da peneira molecular KIT-6 (a); e dos catalisadores: 30Mo-KIT-6 (b); 20Mo-KIT-6 (c); 10Mo-KIT-6 (d).



Fonte: Do autor (2023).

Os gráficos (Figura 37 (a, c)) indicam que para a peneira molecular KIT-6 e para o catalisador 20Mo-KIT-6 apresenta distribuição média de tamanho de poros unimodal, que indica uma uniformização dos mesoporos dos materiais. Para o catalisador 30Mo-KIT-6 (Figura 37 (b)), há uma distribuição de poro bimodal, ambas na faixa de mesoporos que podem indicar que os átomos de molibdênio podem ter formado aglomerados com estrutura de poros independente da rede do KIT-6. Já o catalisador 10Mo-KIT-6 Figura 37 (d)) apresenta distribuições de tamanhos média de poros independentes, que podem indicar a aglomeração dos átomos de molibdênio, como também pode ter havido a formação de partículas com estrutura cúbica do KIT-6, apesar de a estrutura predominantemente formada ter sido a da peneira molecular SBA-15, como mostrado no DRX (Figura 33 (d)) (ZHOU *et al.*, 2015).

As propriedades texturais da peneira molecular KIT-6 e dos catalisadores x Mo-KIT-6 estão expostas na Tabela 10.

Tabela 10 – Propriedades texturais da peneira molecular KIT-6 e dos catalisadores x Mo-KIT-6.

Suporte	S_{BET}^a (m^2/g)	S_{EXT} (m^2/g)	V_p^{micro} (cm^3/g)	V_p^{mes} (cm^3/g)	V_p^b (cm^3/g)	D_p^c (Å)	W_t^d (Å)
KIT-6	759,56	572,07	0,12	0,95	1,06	33,05	77,35
30Mo-KIT-6	835,83	601,74	0,10	0,48	0,58	69,36	48,24
20Mo-KIT-6	863,26	548,65	0,13	0,69	0,82	62,05	53,05
10Mo-KIT-6	694,62	451,14	0,11	0,61	0,72	126,97	-

^a: área de superfície específica determinada pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET).

^b: volume total de poros registrado em $P/P_0 = 0,99$.

^c: diâmetro de poro calculado pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

^d: espessura de parede (Å) = $(a_0/2) - D_p$.

Fonte: Do autor (2023).

Pode-se interpretar a partir dos dados expostos, que a adição do excesso de α -MoO₃ na síntese do KIT-6, com razão Si/Mo = 10, provocou a diminuição da área de superfície específica do material, com redução de 8,55% em relação a peneira molecular pura. Isto pode indicar que parte do α -MoO₃ incorporado na síntese ficou disperso na forma de molibdato (MoO₄²⁻) na superfície do catalisador, diminuindo sua área, o fato das ligações do (MoO₄²⁻) terem maior comprimento do que as ligações de Si-O-Si e Mo-O-Si da rede cristalina do catalisador, pode ter provocado o maior aumento do diâmetro médio de poros. A adição de menor quantidade de α -MoO₃ melhorou as propriedades texturais quando foi inserido quantidades referentes as razões molares Si/Mo = 20 e 30, com aumento relativo de 13,65% e 10,04% na área, indicado que o molibdênio foi inserido na rede cristalina.

Com relação ao diâmetro de poro, percebe-se que a adição de molibdênio na estrutura provocou um aumento significativo no diâmetro dos mesoporos, isto é atribuído aos átomos de Mo apresentarem raio atômico maior que o do Si, estando em concordância com os resultados cristalográficos apresentado no item 4.2.2.

A partir dos resultados obtidos nesta análise, pode-se concluir que o catalisador 20Mo-KIT-6 apresentou melhores propriedades cristalográfica e texturais, de modo que a razão Si/Mo = 20 foi favorável na síntese de um material cúbico bem estruturado e organizado, de modo que este catalisador foi escolhido para que seja realizada a impregnação com ZrO₂, para posterior avaliação catalítica na reação de transesterificação, utilizando como ferramenta de planejamento o delineamento Box-Behnken.

4.2.5 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX)

A técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios X é utilizada para a determinação da composição química semiquantitativa dos suportes xMo-KIT-6, os resultados desta análise estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Composição química em porcentagem mássica dos suportes xMo-KIT-6

Suporte	Si (%)	Mo (%)	Outros* (%)	Percentual teórico de Mo (%)
30Mo-KIT-6	96,56	3,31	0,13	10,22
20Mo-KIT-6	95,06	4,82	0,12	14,59
10Mo-KIT-6	86,61	13,11	0,28	25,46

*: Sc, Fe, Cr, Nb, Cu

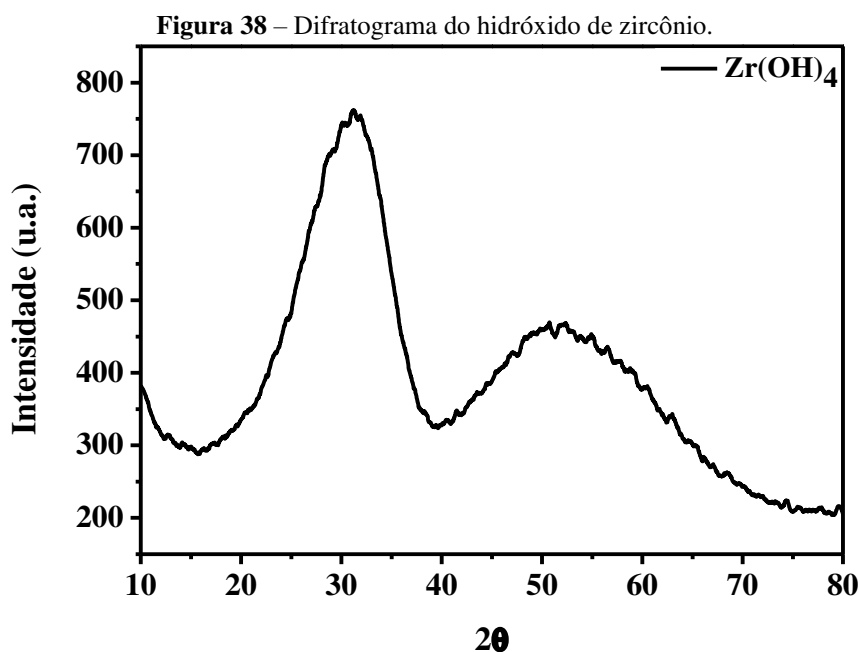
Fonte: Do autor (2023).

A partir dos dados apresentados na Tabela 11, pode-se perceber que a concentração de molibdênio determinada apresenta valores abaixo do percentual calculado teoricamente. Um dos fatores que pode influenciar a incorporação do molibdênio na estrutura da peneira molecular KIT-6 é a baixa solubilidade do MoO₃ em água.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO DIÓXIDO DE ZIRCÔNIO (ZrO₂)

4.3.1 Difractometria de Raio X

A análise por difratometria de raio X do hidróxido de zircônio (Zr(OH₄)) sintetizado por precipitação é apresentada na Figura 38.

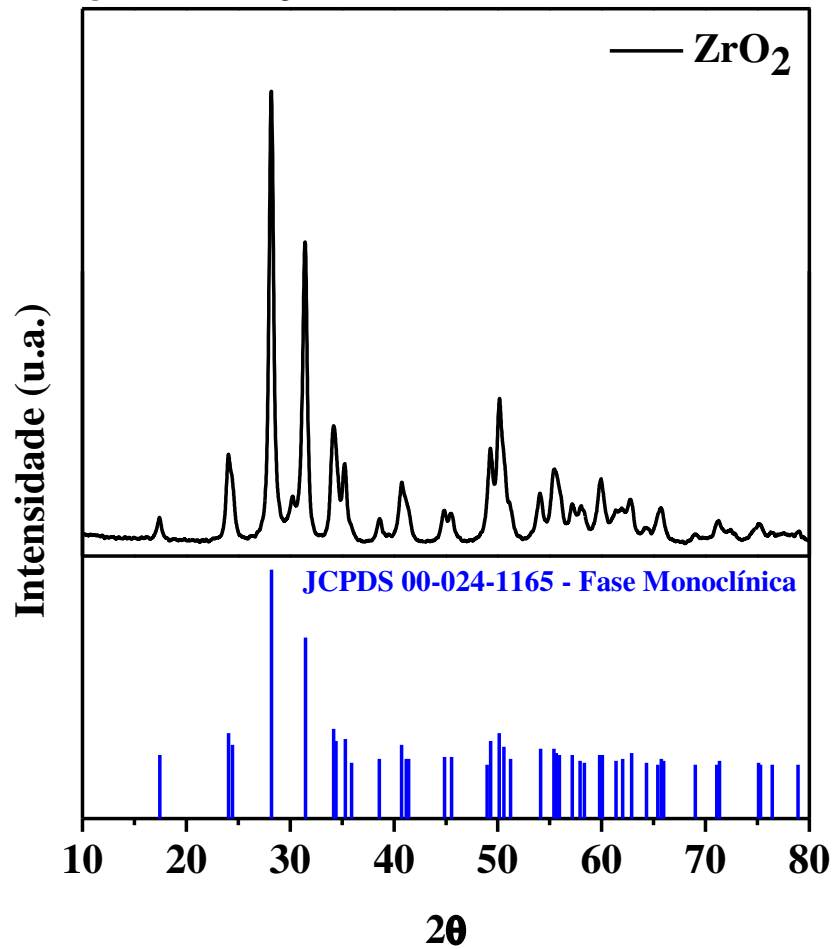


Fonte: Do autor (2023).

O difratograma apresentado na Figura 38 indica a formação da estrutura amorfa do hidróxido de zircônio que não passou pela ativação térmica, de modo que não há picos característico na forma de óxido. O material apresenta duas regiões amorfas, com dois halos no intervalo de $2\theta = 20$ à 39° e entre 40 à 67° . Para que o óxido de zircônio seja formado em sua estrutura cristalina, é necessário que o mesmo passe por um processo de ativação térmica para que haja a indução da transformação da fase amorfa para a fase monoclínica, a depender da temperatura de calcinação utilizada (LU *et al.*, 2011).

A Figura 39 apresenta o difratograma do ZrO_2 ativado termicamente sob temperatura de $700^\circ C$, temperatura preferível para a transformação da fase amorfa para monoclínica.

Figura 39 – Difratoograma do óxido de zircônio ativado à 700 °C.



Fonte: Do autor (2023).

A partir da Figura 39 foi possível identificar os picos característicos do ZrO_2 referente a fase monoclinica (—) através da carta cristalográfica nº 00-024-1165 do banco de dados da JCPDS. Pode-se observar a predominância da fase monoclinica, constatando que a temperatura e o tempo de calcinação foram suficientes para que houvesse a transformação do $Zr(OH)_4$ amorfo para fase do ZrO_2 monoclinico.

A partir desta análise é possível quantificar o tamanho dos cristalitos. Os resultados estão disponíveis na Tabela 11.

Tabela 112 – Tamanho de cristalito do ZrO_2 .

	TC (Å) ^a
ZrO₂	174,4

^a: tamanho de cristalito.

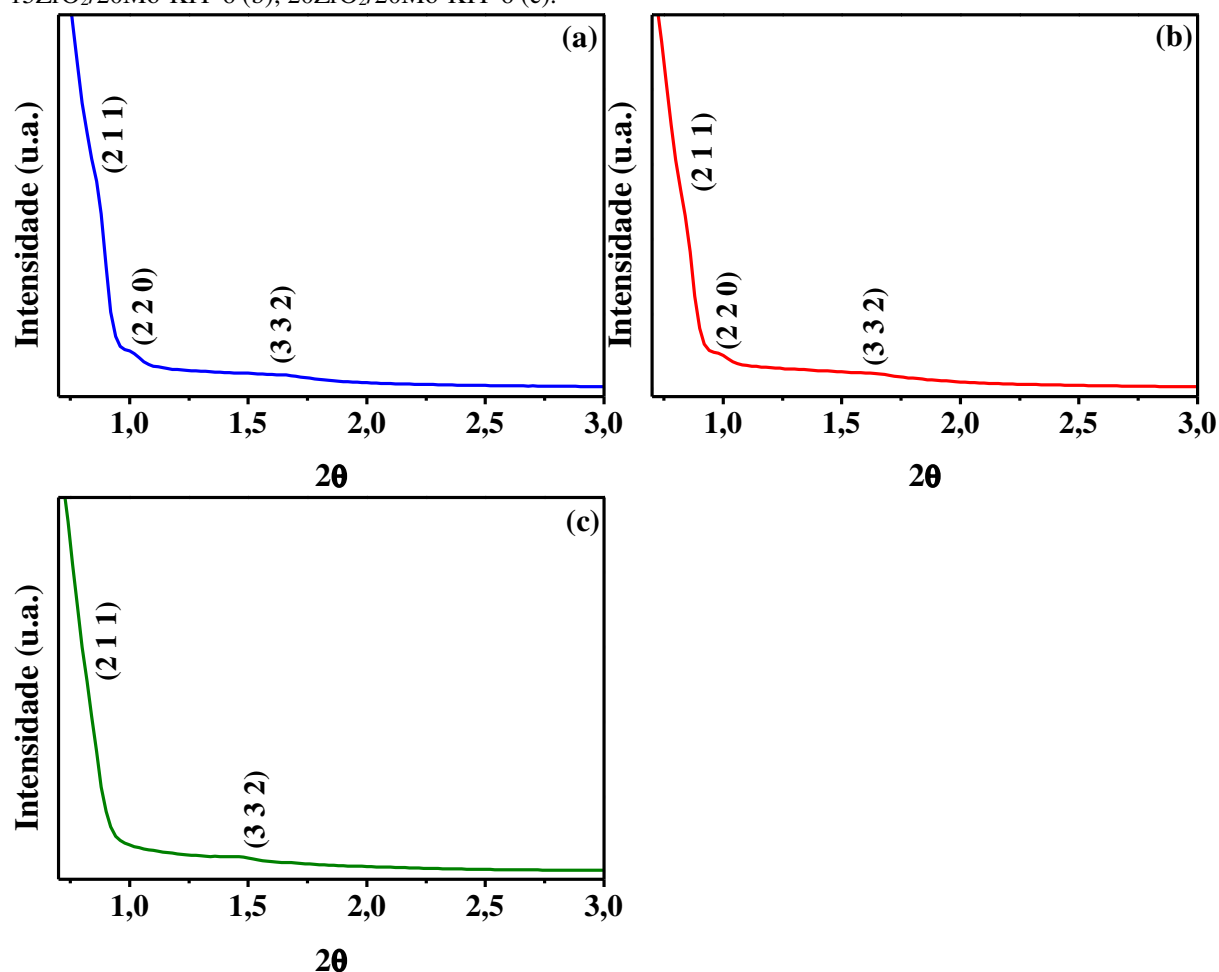
Fonte: Do autor (2023).

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES $\gamma\text{ZrO}_2/20\text{Mo-KIT-6}$

4.4.1 Difractometria de Raio X

A técnica de difração de raios X foi realizada para os catalisadores $\gamma\text{ZrO}_2/20\text{Mo-KIT-6}$ para determinar se a estrutura cúbica não sofreu alterações após a impregnação e para identificar os picos característicos do ZrO_2 . Na Figura 40 estão apresentados os difratogramas catalisadores $\gamma\text{ZrO}_2/20\text{Mo-KIT-6}$ com 2θ entre $0,7^\circ$ a 3° .

Figura 40 – Difratogramas de raios X com $2\theta = 0,7$ a $3,0^\circ$ dos catalisadores: $10\text{ZrO}_2/20\text{Mo-KIT-6}$ (a); $15\text{ZrO}_2/20\text{Mo-KIT-6}$ (b); $20\text{ZrO}_2/20\text{Mo-KIT-6}$ (c).



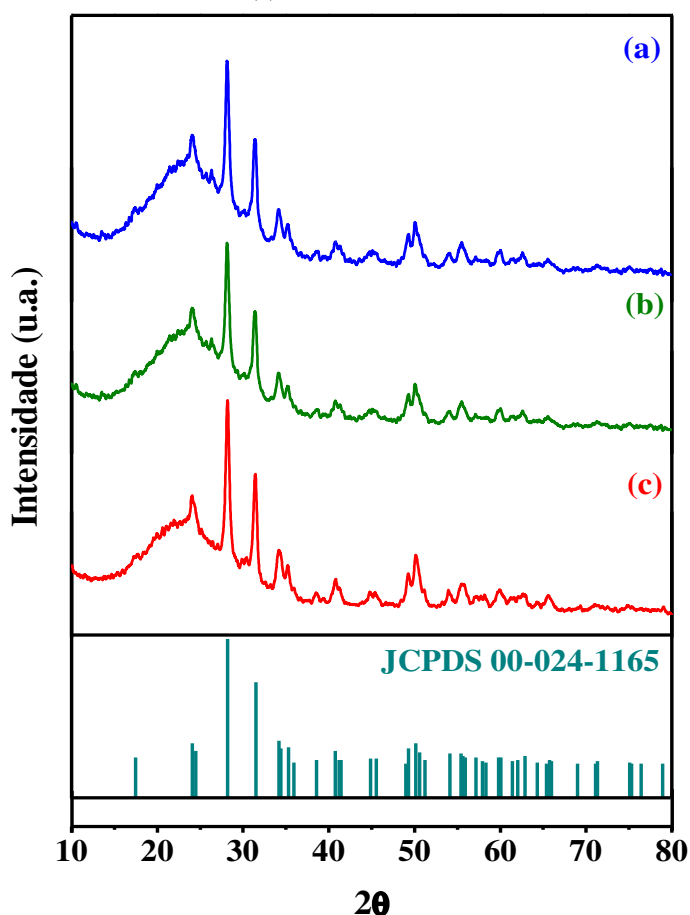
Fonte: Do autor (2023).

Através da análise de difratometria de raios X é possível constatar que a impregnação dos teores de 10 e 15% de ZrO_2 não modificaram a estrutura cúbica do KIT-6 (Figura 40 (a, b)), pois observa-se três reflexões com índices de Miller (2 1 1), (2 2 0) e (3 3 2), que são indicativos de uma estrutura mesoporosa tridimensional com grupo espacial $Ia3d$, típico de

estruturas cúbicas com uma estrutura de elevada ordenação e organização a longo alcance dos poros. Entretanto, a diminuição na intensidade da reflexão principal (2 1 1) Pode-se concluir que a impregnação com esses dois teores não modificou a estrutura mesoporosa, entretanto a diminuição da intensidade da reflexão (2 1 1) em relação ao catalisador 20Mo-KIT-6 (Figura 33 (c)) pode indicar a diminuição da cristalinidade do catalisador. Para a impregnação com 20% de ZrO_2 (Figura 40 (c)), foi identificado duas reflexões com índices de Miller (2 1 1) e (3 2 2), porém percebe-se que a reflexão de menor intensidade com índices de Miller (2 2 0) não foi identificada, isto indica que a estrutura cúbica tridimensional foi mantida, porém esta quantidade de ZrO_2 provocou a desorganização dos mesoporos da estrutura.

Na Figura 41 estão apresentados os difratogramas dos catalisadores $\gamma ZrO_2/20Mo-KIT-6$ com 2θ entre 10° a 80° .

Figura 41 – Difratogramas de raios X com $2\theta = 10$ a 80° dos catalisadores: 10 $ZrO_2/20Mo-KIT-6$ (a); 15 $ZrO_2/20Mo-KIT-6$ (b); 20 $ZrO_2/20Mo-KIT-6$ (c).



Fonte: Do autor (2023).

A partir dos difratogramas de raios X da Figura 41, observa-se que ambos os catalisadores impregnados com ZrO_2 apresentaram picos característicos da fase monoclinica

do ZrO_2 , conforme a carta cristalográfica JCPDS 00-024-1165. Não foi identificado nenhum pico correspondente a fase tetragonal do ZrO_2 de acordo com a carta nº 01-088-1007. Foi observado também que independente do teor impregnado, todos os catalisadores apresentaram as mesmas reflexões. Os parâmetros cristalográficos dos catalisadores $\gamma ZrO_2/20Mo-KIT-6$ estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Parâmetros cristalográficos dos catalisadores $\gamma ZrO_2/20Mo-KIT-6$.

Amostra	2θ	hkl	d_{211} (Å)	a_0 (Å)
20Mo-KIT-6	0,94	(2 1 1)	93,98	230,20
10ZrO ₂ /20Mo-KIT-6	0,88	(2 1 1)	100,39	245,89
15ZrO ₂ /20Mo-KIT-6	0,84	(2 1 1)	105,17	257,60
20ZrO ₂ /20Mo-KIT-6	0,82	(2 1 1)	107,73	263,89

*Equação para estrutura hexagonal: $a_0 = 2d_{100}/3^{1/2}$

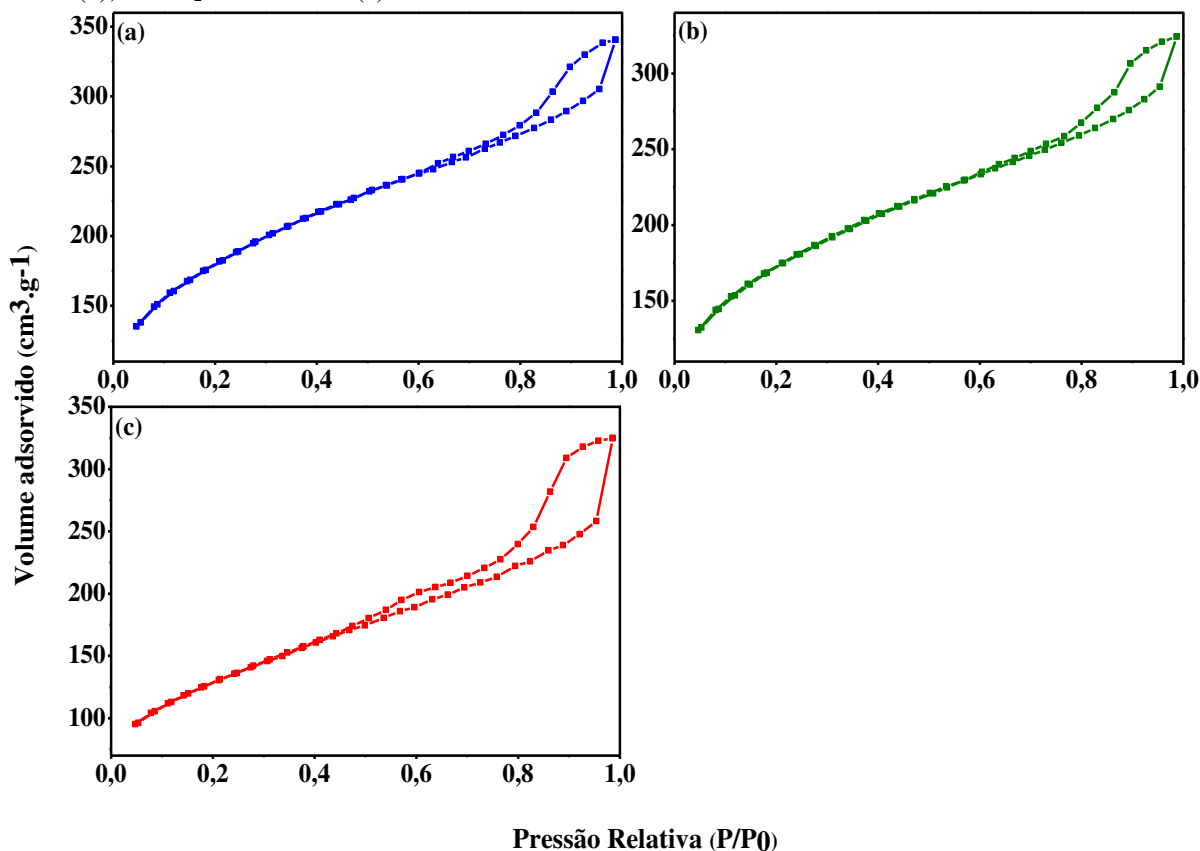
Fonte: Do autor (2023).

A partir dos parâmetros cristalográficos obtidos, é possível perceber que há um deslocamento do pico de difração principal (2 1 1) para a esquerda proporcional ao aumento do teor de ZrO_2 impregnado, o que provoca o aumento do parâmetro de célula unitária (a_0). Isto é atribuído à inserção do ZrO_2 por impregnação via úmida, que pode ter ocupado espaço no interior dos mesoporos do catalisador, provocando o espessamento da parede e promovendo a reticulação das paredes de sílica amorfa.

4.4.2 Adsorção física de N_2

Os catalisadores $\gamma ZrO_2/20Mo-KIT-6$ foram analisados pela técnica de adsorção física de N_2 para determinação dos seus parâmetros texturais. As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para os catalisadores estão ilustradas na Figura 42.

Figura 42 – Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos catalisadores: 10ZrO₂/20Mo-KIT-6 (a); 15ZrO₂/20Mo-KIT-6 (b); 20ZrO₂/20Mo-KIT-6 (c).



Fonte: Do autor (2023).

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ indicaram que os catalisadores (Figura 42) apresentam isotermas do tipo IV, com “loop” de histerese do tipo H3, que é resultado da condensação capilar que ocorre dentro dos mesoporos do material, e é característica de materiais com sistema de poros formados a partir de agregados de partículas, que formam poros com diferentes geometrias (LEOFANTI *et al.*, 1998). Este comportamento pode indicar que as espécies ativas de ZrO₂ podem ter formado aglomerados de partículas com arranjo de poros diferentes da organização cúbica do KIT-6.

Para ambos os catalisadores, observa-se a presença de duas regiões: a primeira com $(P/P_0) < 0,55$ correspondente à adsorção de N₂ na monocamada; e a segunda com $(P/P_0) > 0,55$, onde ocorre a condensação capilar com a presença do “loop” de histerese do tipo H3.

As propriedades texturais dos catalisadores γ ZrO₂/20Mo-KIT-6 estão expostas na Tabela 13.

Tabela 13 – Propriedades texturais dos catalisadores $\gamma\text{ZrO}_2/20\text{Mo-KIT-6}$.

Catalisador	S_{BET}^a (m^2/g)	S_{EXT} (m^2/g)	$V_{\text{p}}^{\text{micro}}$ (cm^3/g)	$V_{\text{p}}^{\text{mes}}$ (cm^3/g)	V_{p}^b (cm^3/g)	D_{p}^c (\AA)	W_t^d (\AA)
20Mo-KIT-6	863,26	548,65	0,13	0,69	0,82	62,05	77,35
10ZrO ₂ /20Mo-KIT-6	649,76	376,20	0,12	0,29	0,41	27,50	95,44
15ZrO ₂ /20Mo-KIT-6	624,39	352,82	0,12	0,28	0,40	27,46	101,34
20ZrO ₂ /20Mo-KIT-6	463,67	349,84	0,05	0,37	0,42	42,79	89,15

^a: área de superfície específica determinada pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET).

^b: volume total de poros registrado em $p/p_0 = 0,99$.

^c: diâmetro de poro calculado pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

^d: espessura de parede (\AA) = $(a_0/2) - D_p$.

Fonte: Do autor (2023).

A partir da análise textural, observa-se uma diminuição progressiva da área de superfície específica proporcional ao aumento da quantidade de ZrO₂ impregnado. Em comparação com o catalisador 20Mo-KIT-6, há um decréscimo de 24,73%, 27,63% e 46,29% ao impregnar, respectivamente, 10, 15 e 20% de ZrO₂. Pode-se perceber que ao impregnar os teores de 10 e 15% houve uma maior tendência de as moléculas de ZrO₂ ocuparem o interior dos mesoporos do catalisador, resultando na diminuição do volume de mesoporos e do diâmetro médio de poro. Para o teor de 20%, além dos mesoporos, parte das moléculas de ZrO₂ migraram para os microporos do catalisador, tendo a diminuição do volume de microporos e uma redução do volume de mesoporos menor em comparação com os outros teores, o que justifica para o catalisador 20ZrO₂/20Mo-KIT-6 ter tido uma menor redução do diâmetro médio de poros.

4.4.3 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX)

A composição química semiquantitativa dos catalisadores $\gamma\text{ZrO}_2/20\text{Mo-KIT-6}$ foi determinada pela técnica de EDX, os resultados desta análise estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Composição química em porcentagem mássica dos catalisadores $\gamma\text{ZrO}_2/20\text{Mo-KIT-6}$.

Catalisador	SiO ₂ (%)	ZrO ₂ (%)	MoO ₃ (%)	Outros (%)	Percentual teórico de ZrO ₂ (%)
10ZrO ₂ /20Mo-KIT-6	90,76	6,38	2,51	0,35	10
15ZrO ₂ /20Mo-KIT-6	87,35	9,86	2,43	0,36	15
20ZrO ₂ /20Mo-KIT-6	84,01	13,55	1,93	0,51	20

Fonte: Do autor (2023).

A partir dos dados apresentados na Tabela 15, pode-se ter a confirmação da impregnação do ZrO_2 sobre a estrutura do suporte mesoporoso, corroborando com os resultados obtido pelo DRX, que apresentou os picos característicos da fase monoclinica do ZrO_2 . Os resultados indicam que a concentração de óxido de zircônio apresenta valores abaixo do percentual calculado teoricamente.

4.5 AVALIAÇÃO CATALÍTICA – REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

4.5.1 Análise cromatográfica (teor de ésteres metílicos)

A Tabela 16 apresenta os rendimentos em ésteres metílicos da reação de transesterificação do óleo de soja utilizando os catalisadores $\gamma ZrO_2/20Mo-KIT-6$, seguindo as condições definidas no planejamento experimental Box-Behnken.

Tabela 16 – Resultados dos rendimentos em ésteres metílicos.

Ensaio	Variáveis			Rendimento (%)
	Teor de Óxido de Zircônio (A)	Razão álcool:óleo (B)	Concentração de catalisador (%) (C)	
1	10	10:1	4	50,39
2	20	10:1	4	50,57
3	10	20:1	4	62,13
4	20	20:1	4	49,52
5	10	15:1	3	57,14
6	20	15:1	3	46,12
7	10	15:1	5	43,30
8	20	15:1	5	49,16
9	15	10:1	3	49,29
10	15	20:1	3	55,32
11	15	10:1	5	51,55
12	15	20:1	5	59,32
13	15	15:1	4	40,53
14	15	15:1	4	44,41
15	15	15:1	4	51,60

Resolução ANP N° 45: Rendimento em ésteres (%): > 96,5

Fonte: Do autor (2023).

A partir dos dados de rendimento apresentado na Tabela 16, verifica-se que as variáveis operacionais adotadas para o planejamento experimental Box-Behnken não apresentaram influência significativa na reação de transesterificação, de modo que a faixa de

rendimento em ésteres metílicos na reação de transesterificação do óleo de soja variou dentro de uma pequena margem.

O maior rendimento foi obtido no ensaio 3, com 62,13% de ésteres metílicos, utilizando as seguintes condições: 10% de ZrO_2 ; razão álcool:óleo de 20:1; e 4% em massa de catalisador no meio reacional. Para que o óleo transesterificado esteja em conformidade com a resolução da ANP N° 45, seguindo o método EN 14103, é necessária uma porcentagem de rendimento em ésteres metílicos acima de 96,5% após o processo de purificação, nenhum dos ensaios realizados atingiu o teor desejado em uma única etapa. Isto pode ser justificado com base nos resultados da análise de adsorção/dessorção de N_2 (item 4.4.2), no qual pode-se verificar que a impregnação da ZrO_2 no catalisador 20Mo-KIT-6 reduziu significativamente o diâmetro de poro e o volume de mesoporos do catalisador, o que resultou em um efeito negativo para a reação de transesterificação do óleo de soja

Efeito do teor de óxido de zircônio (ZrO_2)

Diante dos resultados apresentados para o rendimento em ésteres, percebe-se que o teor de ZrO_2 não teve efeito significativo na reação de transesterificação. Fixando-se a razão álcool:óleo em 10:1 e a concentração de catalisador no meio reacional em 4%, ao estudar o teor de ZrO_2 não há uma variação no rendimento perceptível, ficando aproximadamente na margem de ~50%. Porém ao aumentar a razão álcool:óleo para 20:1, obtém-se o ponto máximo com rendimento de 62,13% utilizando o teor de ZrO_2 de 10% e 4% em massa de catalisador. Verifica-se uma diminuição no rendimento quando aumenta o teor de ZrO_2 para 20%, ao utilizar a razão álcool:óleo tanto de 20:1 quanto de 15:1. O que pode indicar que uma maior quantidade de ZrO_2 suportada no catalisador tem efeito prejudicial na reação de transesterificação, quando há uma maior concentração de álcool no meio reacional, provavelmente devido ao fato indicado pela análise textural, que mostrou que o ZrO_2 preencheu o volume de mesoporos e diminuiu o diâmetro de poro do catalisador 20Mo-KIT-6, dificultando a passagem das moléculas de triglicerídeo que resulta na diminuição do rendimento quando se usa maiores teores de ZrO_2 .

Efeito da razão álcool:óleo

Dentre as variáveis estudadas, a razão álcool:óleo foi a que se mostrou com maior influência sob o rendimento em éster metílico. Observa-se que todas as reações que

apresentaram razão álcool:óleo de 10:1, obtiveram rendimento próximo a 50%. Os ensaios feitos com razão álcool:óleo de 20:1 foram os que apresentaram rendimentos acima da faixa de 50%, sendo os melhores rendimentos para este planejamento experimental. Quando se utilizou 10% de ZrO_2 e concentração de catalisador de 4%, o aumento da quantidade de álcool no meio reacional de 10:1 para 20:1 provocou o aumento relativo do rendimento em 23,30%. No terceiro bloco de reação, foi fixado o teor de ZrO_2 em 15%, comparando as razões álcool:óleo de 10:1 e 20:1, ao utilizar 3% em massa de catalisador observa-se o aumento relativo do rendimento em 12,23%, já utilizando 5% de massa de catalisador o aumento foi de 15,07%.

Efeito da concentração de catalisador no meio reacional

Os resultados de rendimento analisados indicaram que a concentração de catalisador no meio reacional foi a variável que teve menos influência sob a variável resposta. Observando os ensaios 5 e 7, pode-se perceber que o aumento da concentração de catalisador na reação de 3 para 5% provocou a diminuição relativa de 24,22% no rendimento de ésteres metílicos, para este caso o aumento da massa de catalisador teve efeito prejudicial. Porém ao comparar os ensaios 6 com o 8, 9 com o 11, e o 10 com o 12, pode-se perceber que o aumento da concentração de catalisador no meio reacional favoreceu o aumento relativo do rendimento em 6,59%, 4,58% e 7,23%, respectivamente.

4.5.2 Densidade, viscosidade e índice de acidez

Na Tabela 17 estão apresentados os resultados das análises de densidade, viscosidade e índice de acidez dos óleos transesterificados.

Tabela 17 – Resultados das análises densidade, viscosidade e índice de acidez.

Ensaio	Densidade (kg/m ³)	Viscosidade à 40 °C (mm ² /s)	Índice de Acidez (mgKOH/g)
1	897,85	8,15	1,46
2	901,35	10,17	1,64
3	892,85	6,79	0,90
4	898,45	8,17	1,25
5	894,05	6,94	1,34
6	898,05	7,61	1,14
7	902,00	14,29	4,85
8	900,95	9,37	1,83
9	900,40	8,88	1,05
10	898,20	8,03	0,61
11	898,45	8,38	1,73
12	894,70	7,08	1,38
13	898,45	9,17	3,19
14	902,75	8,54	2,88
15	899,95	8,58	1,91

Resolução ANP N° 45: Densidade (kg·m⁻³): 850 – 900; Viscosidade cinemática (mm²·s⁻¹): 3,0 – 6,0; Índice de Acidez (mg·KOH·g⁻¹): < 0,50.

Fonte: Do autor (2023).

A densidade e a viscosidade constituem duas das principais propriedades fluidodinâmicas de um combustível no que diz respeito ao funcionamento de motores de injeção por compressão. O índice de acidez fornece a indicação do nível de degradação do combustível, uma acidez elevada pode causar corrosão no sistema de abastecimento de combustível e no motor de combustão interna (ATABANI *et al.*, 2013; SINGH *et al.*, 2019a). De acordo com a resolução ANP N° 45, e segundo as normas EN ISSO 367/12185 (ASTM D1298) e EN 14104 (ASTM D664), o biodiesel deve ter densidade entre 850 – 900 kg/m³, viscosidade cinemática entre 3,0 – 6,0 mm²/s e índice de acidez abaixo de 0,5 mg KOH/g.

Analisando os dados da Tabela 17, verifica-se que os ensaios 2, 7, 8, 9 e 14 apresentaram valores de densidade acima do padrão estabelecido, enquanto que nenhum dos ensaios apresentou valores de viscosidade dentro da conformidade. Nestes ensaios há uma maior concentração de mono- di- e triglicerídeos não convertidos, que eleva a densidade e a viscosidade dos óleos transesterificados por apresentarem moléculas maiores e mais densas (KNOTHE; RAZON, 2017).

Com relação ao índice de acidez, todos os ensaios apresentaram valores fora de conformidade. Isto pode estar associado tanto a quantidade de ácidos graxos livres, como também pode ser decorrente da lixiviação das espécies de ZrO₂. A lixiviação das espécies de óxido de zircônio e do trióxido de molibdênio que possa estar adsorvido sobre a superfície do

material, pode ter provocado o aumento do índice de acidez, devido suas características ácidas.

4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

O tratamento estatístico dos dados foi realizado para avaliar os efeitos das variáveis independentes (teor de óxido de zircônio (A), razão álcool:óleo (B), concentração de catalisador no meio reacional (C)) sobre a variável dependente (rendimento em ésteres metílicos), por meio da análise estatística com 95% de confiança e com nível de significância $\alpha = 0,05$. A Tabela 18 apresenta a análise de variância (ANOVA).

Tabela 18 – ANOVA para o planejamento experimental Box-Behnken.

Fonte de variação	Graus de Liberdade (GL)	Soma Quadrática (SQ)	Quadrado médio (QM)	Valor de F	Valor de P
Modelo	9	386,598	42,955	2,00	0,230
Linear	3	116,222	38,741	1,81	0,263
A	1	38,676	38,676	1,80	0,237
B	1	74,970	74,970	3,49	0,121
C	1	2,576	2,576	0,12	0,743
A ²	1	6,725	6,725	0,31	0,600
B ²	1	146,063	146,063	6,81	0,048
C ²	1	15,777	15,777	0,74	0,430
AB	1	40,896	40,896	1,91	0,226
AC	1	71,234	71,234	3,32	0,128
BC	1	0,757	0,757	0,04	0,858
Erro	5	107,295	21,459		
Falta de ajuste	3	44,196	14,732	0,47	0,736
Erro puro	2	63,098	31,549	*	*
Total	14	493,893			

Fonte: Do autor (2023).

Para os valores de P menores que o nível de significância ($\alpha = 0,05$), os fatores possuem significância e influenciam na variável resposta. A partir da Tabela 18, pode-se perceber que apenas o B² apresenta valor de $P < 0,05$, sendo a única variável significativa.

O valor apresentado no coeficiente de determinação ($R^2 = 78,28\%$), avalia a qualidade do ajuste obtido, indicando o quão próximo os dados estão da linha de regressão ajustada. Com o valor obtido de R^2 entende-se que o modelo não se ajustou bem aos dados, podendo-se dizer que o modelo não explica a variabilidade dos dados de resposta ao redor de sua média. Já o valor do coeficiente de correlação ($R = 8,85$), indicou correlação moderada entre os dados.

Os coeficientes de regressão e as constantes codificadas para prever o modelo quadrático completo para o rendimento em ésteres metílicos (%) são observados na Tabela 19.

Tabela 19 – Coeficientes do modelo quadrático completo previsto.

Termos	Coefficientes
Constante	45,51
A	-2,20
B	3,06
C	-0,57
A ²	1,35
B ²	6,29
C ²	2,07
AB	-3,20
AC	4,22
BC	0,44

Fonte: Do autor (2023).

Com o tratamento dos resultados, os efeitos das variáveis independentes sobre o rendimento em ésteres metílicos foram identificados e apresentados na equação de regressão em unidades codificadas (Equação 11).

$$R (\%) = 45,51 - 2,20A + 3,06B - 0,57C + 1,350A^2 + 6,29B^2 + 2,07C^2 - 3,20AB + 4,22AC + 0,44BC \quad (11)$$

Esta equação revela como os fatores individuais ou a interação entre dois fatores afetam o rendimento em ésteres metílicos através da reação da transesterificação do óleo de soja. Coeficientes de fator único na equação acima indicam o efeito do fator específico, enquanto coeficientes de dois fatores e termos de primeira ordem indicam a interação entre os dois fatores e um efeito linear, respectivamente. O sinal positivo representa um efeito sinérgico, enquanto um sinal negativo representa um efeito antagônico. Dentre os fatores e interações, apenas o B² teve efeito significativo sobre o rendimento, apresentando efeito sinérgico.

Os rendimentos de ésteres metílicos experimentais e previstos estão registrados na Tabela 20.

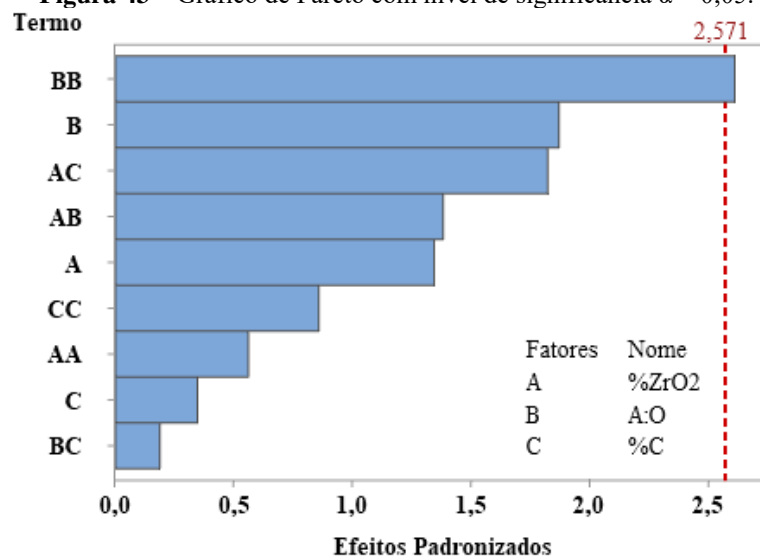
Tabela 20 – Dados experimentais e previstos do rendimento de ésteres metílicos.

Ensaio	Rendimento de ésteres metílicos (%)		
	Experimental	Previsto	Erro Residual
1	50,39	51,80	-1,41
2	50,57	51,80	-1,23
3	62,13	51,80	10,33
4	49,52	51,80	-2,28
5	57,14	51,80	5,34
6	46,12	51,80	-5,68
7	43,30	51,80	-8,50
8	49,16	51,80	-2,64
9	49,29	51,80	-2,51
10	55,32	51,80	3,52
11	51,55	51,80	-0,25
12	59,32	51,80	7,52
13	40,53	45,51	-4,98
14	44,41	45,51	-1,10
15	51,60	45,51	6,09

Fonte: Do autor (2023).

Como apresentado na Tabela 20 os valores de rendimento previstos se aproximaram dos valores obtidos experimentalmente, porém em alguns ensaios apresentam diferença entre os dados estando relacionado com os valores dos coeficientes de determinação (R^2) e correlação (R), que indicaram que o modelo não se ajustou bem aos dados.

O diagrama de Pareto ilustra a significância dos fatores em relação a probabilidade normal dos efeitos e está apresentado na Figura 43.

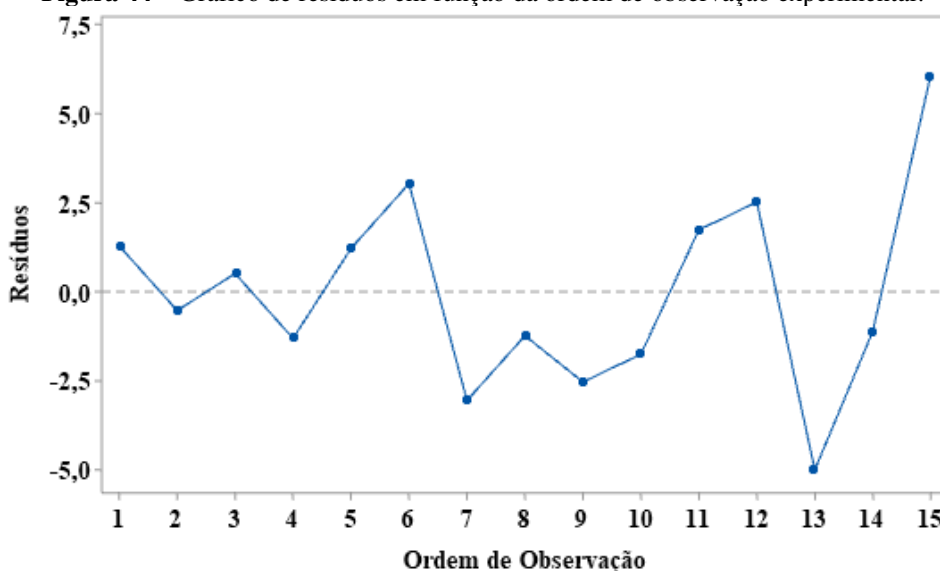
Figura 43 – Gráfico de Pareto com nível de significância $\alpha = 0,05$.

Fonte: Do autor (2023).

A partir da Figura 43 foi possível observar que o único fator que apresentou influência na variável resposta foi o quadrado da razão molar álcool:óleo (B^2), como já havia sido definido pelo valor de p inferior a 0,05 apresentado na Tabela 16.

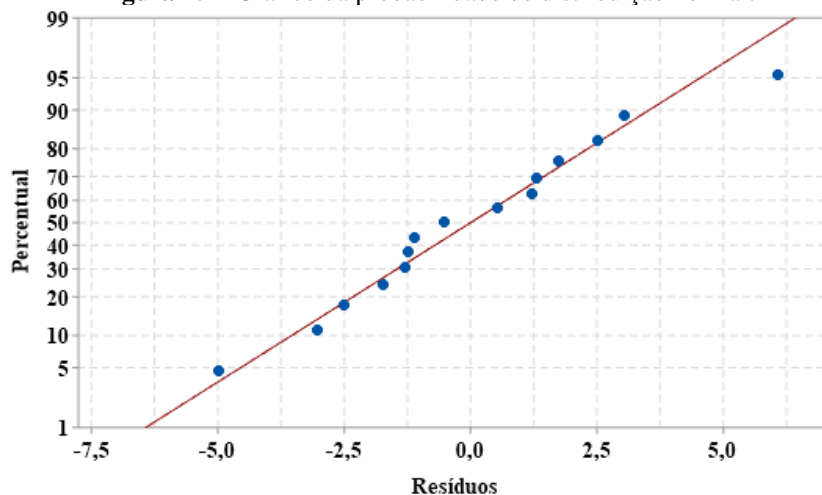
Os gráficos de resíduos estão apresentados na Figura 44 e Figura 45. Na Figura 44, observa-se a aleatorização da distribuição de pontos em torno da reta, indicando desvios tanto no lado positivo quanto no negativo e não é possível perceber nenhum comportamento tendencioso de crescimento ou decrescimento, ou algum padrão de repetição, provando que os resíduos estão distribuídos aleatoriamente e que são independentes entre si. Na Figura 45, os resíduos seguem aproximadamente uma reta, ou seja, apresentam distribuição normal.

Figura 44 – Gráfico de resíduos em função da ordem de observação experimental.



Fonte: Do autor (2023).

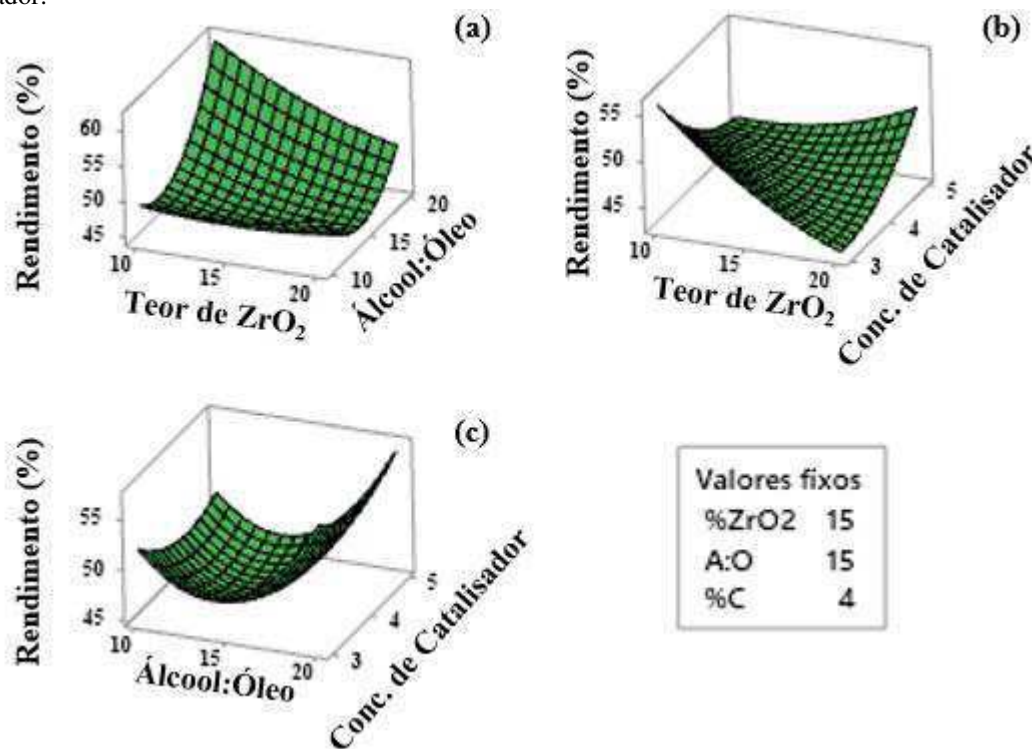
Figura 45 – Gráfico da probabilidade de distribuição normal.



Fonte: Do autor (2023).

Para explorar os efeitos individuais das variáveis do processo na resposta, assim como as interações correspondentemente, a Figura 46 ilustra os gráficos de superfície de resposta.

Figura 46 – Superfície de resposta do teor de ésteres em função do: teor de óxido de zircônio e da razão álcool:óleo (a); teor de óxido de zircônio e concentração do catalisador (b); razão álcool:óleo e concentração do catalisador.



Fonte: Do autor (2023).

A Figura 46 (a) indica o efeito da interação do teor de ZrO_2 e razão molar álcool:óleo, fixando-se a concentração de catalisador no meio reacional. A partir deste gráfico, verifica-se que o rendimento em ésteres metílicos tem tendência de aumento quando se tem maior quantidade de álcool na reação quando o teor de ZrO_2 é baixo, percebe-se que o aumento do teor de ZrO_2 é prejudicial para o rendimento.

A Figura 46 (b) apresenta o efeito da interação do teor de ZrO_2 e a concentração de catalisador no meio reacional. Conforme observado na figura, o aumento do teor de ZrO_2 prejudica a resposta, tendo-se menor rendimento com maiores quantidades de ZrO_2 . O aumento da concentração de catalisador no meio reacional só é favorável quando se há um maior teor de ZrO_2 . Este gráfico indica que é preferível utilizar menores quantidade ZrO_2 e de catalisador na reação de transesterificação utilizando este tipo de catalisador.

A Figura 46 (c) indica o efeito da interação entre a razão álcool:óleo e a concentração de catalisador no meio reacional, e pode-se perceber que a variação da concentração de

catalisador não tem quase efeito sobre a razão álcool:óleo, a tendência de aumento do rendimento acontece quando se aumenta a quantidade de álcool na reação, independente de qual concentração de catalisador seja utilizado.

5 CONCLUSÃO

A partir dos resultados de caracterização da peneira molecular KIT-6, dos óxidos metálicos MoO_3 e ZrO_2 e dos catalisadores $x\text{Mo-KIT-6}$ e $y\text{ZrO}_2/20\text{Mo-KIT-6}$ sintetizados, foi possível concluir que:

A fase hexagonal do MoO_3 , sintetizada pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas, foi confirmada pela carta cristalográfica nº 00-021-0569 através da análise de difratometria de raio X e pelas bandas vibracionais obtidas pela espectroscopia Raman, tendo-se o tempo de 5 min e a temperatura de 150 °C como a melhor condição de síntese. A partir da análise termogravimétrica, conclui-se que 400 °C é a melhor temperatura para conversão da fase hexagonal para a ortorrômbica. A partir dos difratogramas foi observado os picos característicos da fase ortorrômbica do MoO_3 confirmados pela carta cristalográfica nº 00-005-0508, a análise de espectroscopia Raman também confirmou a conversão para fase ortorrômbica a partir dos modos de vibrações característicos.

Os difratogramas da peneira molecular KIT-6 e dos catalisadores 20Mo-KIT-6 e 30Mo-KIT-6 apresentaram reflexões com índices de Miller (2 1 1), (2 2 0) e (3 3 2) característicos de um arranjo cúbico com geometria tridimensional $Ia\bar{3}d$. As isotermas de adsorção-dessorção apresentaram comportamento do tipo IV com "loop" de histerese H1, sendo característico de materiais mesoporosos com diâmetros médios de poros uniformes. O catalisador 10Mo-KIT-6, devido a maior acidez do gel de síntese, teve tendência a se organizar de forma hexagonal, obtendo característica da peneira molecular SBA-15. Foi concluído através destas técnicas de caracterização que o catalisador 20Mo-KIT-6 apresentou melhores parâmetros cristalográficos e texturais, sendo escolhido para a impregnação com ZrO_2 .

Foi confirmado o caráter amorfo do Zr(OH)_4 sintetizado por precipitação, e através da sua ativação térmica à 700 °C, foi convertido com 94,25% de fase predominante sendo a monoclinica, identificada pela análise de difratometria de raio X e tendo como parâmetro de identificação a carta cristalográfica nº 00-024-1165.

O catalisador 20Mo-KIT-6 impregnado com os teores de 10, 15 e 20% teve sua estrutura cúbica mantida, conforme análise de difratometria de raio X, observado pela

obtenção da reflexão com índice de Miller (2 1 1). Utilizando a carta cristalográfica nº 00-024-1165, identificou-se a partir dos difratogramas que as espécies de ZrO_2 na fase monoclinica foram incorporadas a estrutura cúbica mesoporosa. Através da análise de adsorção-dessorção de N_2 , observou-se as isotermas do tipo IV, com um "loop" de histerese H3, indicando com os catalisadores apresentaram estrutura mesoporosa com formação de poros de diferentes geometrias, concluindo-se que o ZrO_2 pode ter formado aglomerados com estrutura porosa independente do arranjo cúbico do KIT-6.

As variáveis operacionais adotadas para o planejamento experimental Box-Behnken não apresentaram influência significativa na reação de transesterificação. O ensaio que apresentou maior rendimento foi realizado utilizando 10% de ZrO_2 , razão álcool:óleo de 20:1, 4% em massa de catalisador, 150 °C e 3h, atingindo 62,13% de ésteres metílicos.

REFERÊNCIAS

ALVES, B. T. D. S. **Síntese direta do catalisador ceo2-sba-15 dopado com moo3 para aplicação na reação de transesterificação do óleo de soja.** p. 97, 2018.

AMBAT, I.; SRIVASTAVA, V.; SILLANPÄÄ, M. Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 90, n. February 2017, p. 356–369, 2018.

ANONYMOUS. Brazil uses vegetable oil for diesel fuel. **Chem. Metall. Eng.**, v. 50, p. 225, 1943.

ANP. Resolução ANP N^o7. **Diário Oficial da União, Brasil**, 2008.

ANP. **Biodiesel**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em: 11 maio. 2020.

ASLAM, S. et al. Rapid functionalization of as-synthesized KIT-6 with nickel species occluded with template for adsorptive desulfurization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 214, p. 54–63, 2015.

ASSIS, G. C. et al. Photocatalytic properties of SnO₂/MoO₃ mixed oxides and their relation to the electronic properties and surface acidity. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 407, n. October, p. 113035, 2021.

ATABANI, A. E. et al. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 4, p. 2070–2093, 2012.

ATABANI, A. E. et al. Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 18, p. 211–245, 2013.

BARRETO, E. J. F.; GONZALEZ, W. A. **Biodiesel e óleo vegetal in natura soluções energéticas para a Amazônia.** 1. ed. Brasília, DF: [s.n.].

BASYOONI, M. A. et al. Fast response of CO₂ room temperature gas sensor based on Mixed-Valence Phases in Molybdenum and Tungsten Oxide nanostructured thin films. **Ceramics International**, v. 46, n. 7, p. 9839–9853, 2020.

BELTRÃO, N. E. M. **Oleaginosas e seus produtos: vantagens e desvantagens para a produção de biodiesel.** Campina Grande - PB: Embrapa Algodão, 2008.

BLIN, J. L.; DU, N.; STÉBÉ, M. J. Alcohols solubilization in a nonionic fluorinated surfactant based system: Effect on the mesoporous silica characteristics. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 373, n. 1, p. 34–45, 2012.

BOULAOUED, A. et al. Mo/KIT-6, Fe/KIT-6 and Mo-Fe/KIT-6 as new types of heterogeneous catalysts for the conversion of MCP. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 155, p. 131–142, 2012.

BOX, G. E. P.; BEHNKEN, D. W. **Technometrics.** 2. ed. [s.l: s.n.].

BRASIL. LEI Nº 11.096, DE 13 de Janeiro de 2005. **Associação Brasileira de Mantenedoras de Ensino Superior**, p. 13–15, 2005.

CARDOSO, R. K. P. et al. Evaluation of the effect of Si/Mo and oil/alcohol ratios in the production of biodiesel from soybean oil. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 15, n. 9, p. 104074, set. 2022.

CERRATO, G. et al. A surface study of monoclinic zirconia (m-ZrO₂). **Surface Science**, v. 377–379, n. August 1996, p. 50–55, 1997.

CHANG, C.-C.; WAN, S.-W. China's Motor Fuels from Tung Oil. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 39, n. 12, p. 1543–1548, 1 dez. 1947.

CHAVANNE, C. G. **Procédé de transformation d'huiles végétales en vue de leur utilisation comme carburants (Procedure for the transformation of vegetable oils for their uses as fuels)**. Belgica, 1938.

CHEN, C. et al. Transesterification of rice bran oil to biodiesel using mesoporous NaBeta zeolite-supported molybdenum catalyst: Experimental and kinetic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 382, p. 122839, 2020.

CHEN, C. Z.; LI, Y.; TANG, X. D. Evidence of oxygen vacancy and possible intermediate gap state in layered α -MoO₃ single-crystal nanobelts. **Physica B: Condensed Matter**, v. 481, p. 192–196, 2016.

CHENG, F. W. China produces fuels from vegetable oils. **Chem. Metall. Eng.**, v. 52, p. 99, 1945.

CHITHAMBARARAJ, A. et al. Flower-like hierarchical h-MoO₃: New findings of efficient visible light driven nano photocatalyst for methylene blue degradation. **Catalysis Science and Technology**, v. 3, n. 5, p. 1405–1414, 2013.

CHOWHURY, D. H. et al. Indian vegetable fuel oils for diesel engines. **Gas Oil Power**, v. 37, p. 80–85, 1942.

ÇIFTYÜREK, E.; SABOLSKY, K.; SABOLSKY, E. M. Molybdenum and tungsten oxide based gas sensors for high temperature detection of environmentally hazardous sulfur species. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 237, p. 262–274, 2016.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1981.

CLARK, R. J. H.; DINES, T. J. Resonance Raman Spectroscopy, and Its Application to Inorganic Chemistry. *New Analytical Methods (27)*. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 25, n. 2, p. 131–158, fev. 1986.

CORMA, A. et al. Influence of preparation conditions on the structure and catalytic properties of SO₄²⁻/ZrO₂ superacid catalysts. **Applied Catalysis A, General**, v. 116, n. 1–2, p. 151–163, 1994.

COSTA, P. P. K. G. **Catalisadores químicos utilizados na síntese de biodiesel**. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2011.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 776–792, 2009.

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

DE LUNA, M. D. G. et al. Transesterification of soybean oil using a novel heterogeneous base catalyst: Synthesis and characterization of Na-pumice catalyst, optimization of transesterification conditions, studies on reaction kinetics and catalyst reusability. **Fuel**, v. 209, n. March, p. 246–253, 2017.

DE MEDEIROS, S. A. S. L.; FARIAS, A. F. F.; DOS SANTOS, I. M. G. Synthesis of molybdenum trioxide with different structures and microstructures by the modified pechini method: A new methodological approach. **Revista Virtual de Química**, v. 13, n. 2, p. 494–508, 2021.

DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 31, n. 5–6, p. 466–487, 2005.

DIETERLE, M.; WEINBERG, G.; MESTL, G. Raman spectroscopy of molybdenum oxides - Part I. Structural characterization of oxygen defects in MoO_{3-x} by DR UV/VIS, Raman spectroscopy and X-ray diffraction. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, n. 5, p. 812–821, 2002.

DOMINGOS, A. K. **Produção de biodiesel via catálise heterogênea**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

DUAN, A. et al. Synthesis of hierarchically porous L-KIT-6 silica-alumina material and the super catalytic performances for hydrodesulfurization of benzothiophene. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 763–773, 2015.

EL-SALAMONY, R. A.; GOBARA, H. M.; YOUNIS, S. A. Potential application of MoO₃ loaded SBA-15 photo-catalyst for removal of multiple organic pollutants from water environment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 18, n. May, p. 102–112, 2017.

FALAHATI, M. et al. The effect of functionalization of mesoporous silica nanoparticles on the interaction and stability of confined enzyme. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 50, n. 4, p. 1048–1054, 2012.

FARIA, D. L. A. DE; SANTOS, L. G. C.; GONÇALVES, N. S. Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico de luz: repetindo o experimento de Raman. **Química Nova**, v. 20, n. 3, p. 319–323, jun. 1997.

FERNANDES, F. R. D. et al. **Síntese de materiais mesoporosos: um estudo comparativo entre o SBA-15 e o KIT-6**. Anais do 5º Encontro Regional de Química & 4º Encontro Nacional de Química. São Paulo: Editora Edgard Blücher, nov. 2015. Disponível em: <<http://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/22100>>

FERNANDES, F. R. D. **Otimização da síntese do material mesoporoso KIT-6 e sua aplicação na captura se CO₂**. [s.l: s.n.].

FIGUEIREDO, J. S. B. et al. Preparation, characterization and evaluation of x -MoO₃/Al-SBA-15 catalysts for biodiesel production. **Materials for Renewable and Sustainable Energy**, v. 11, n. 1, p. 17–31, 2022.

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais**. Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas, 2006.

GARG, S. et al. Effect of ordered mesoporous Zr-SBA-15 support on catalytic functionalities of hydrotreating catalysts. Variation of molybdenum and promoter loadings. **Catalysis Today**, v. 261, p. 128–136, 2016.

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, out. 2007.

GONZÁLEZ, J. et al. Quantitative determination of oxygen defects, surface lewis acidity, and catalytic properties of mesoporous MoO₃/SBA-15 catalysts. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 263, p. 100–114, 2018.

GOUMEIDANE, F. et al. Influence of molybdenum oxide on structural, optical and physical properties of oxychloride glasses for nonlinear optical devices. **Ceramics International**, v. 43, n. 14, p. 11305–11311, 2017.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface área and porosity**. 2. ed. London: Academic Press Inc, 1982.

HAGEN, J. **Industrial Catalysis: A Practical Approach**. 2. ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2005.

HANNINK, R. H. J.; KELLY, P. M.; MUDDLE, B. C. Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 3, p. 461–487, 21 dez. 2004.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6. ed. Porto Alegre, RS: Bookman, 2009.

HUANG, P.; LIU, M.; CHANG, Q. L. MoO₃/Al-SBA-15 modified catalyst and its application in coal tar hydrocracking. **Ranliao Huaxue Xuebao/Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 48, n. 9, p. 1079–1086, 2020.

HUGUENARD, C. . **Dual fuel for diesel engines using cottonseed oil, M.S.** [s.l.] Ohio State University, 1951.

HUO, J. et al. Recent advances of two-dimensional molybdenum disulfide based materials: Synthesis, modification and applications in energy conversion and storage. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 24, 2020.

ISSARIYAKUL, T.; DALAI, A. K. Biodiesel from vegetable oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 446–471, 2014.

JIANG, W. et al. Preparation and photocatalytic performance of ZrO₂ nanotubes fabricated with anodization process. **Applied Surface Science**, v. 307, p. 407–413, 2014.

JIN, Z.; WANG, X.; CUI, X. A two-step synthesis of well-ordered cubic mesoporous silica materials under mildly acidic conditions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 108, n. 1–3, p. 183–192, 2008.

JOHANSSON, E. M. **Controlling the pore size and morphology of mesoporous silica [Elektronisk resurs]**. [s.l.: s.n.].

KAMALAM, M. B. R.; 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.

KHAN, S. et al. Electrochemical performance of nano-sized LiFePO₄-embedded 3D-cubic ordered mesoporous carbon and nitrogenous carbon composites. **RSC Advances**, v. 10, n. 51, p. 30406–30414, 2020.

KIM, T. W. et al. MCM-48-like large mesoporous silicas with tailored pore structure: Facile synthesis domain in a ternary triblock copolymer-butanol-water system. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 20, p. 7601–7610, 2005.

KLEITZ, F. et al. Probing adsorption, pore condensation, and hysteresis behavior of pure fluids in three-dimensional cubic mesoporous KIT-6 silica. **The Journal of Physical Chemistry**. p. 9344–9355, 2010.

KLEITZ, F.; CHOI, S. H.; RYOO, R. Cubic Ia3d large mesoporous silica: Synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes. **Chemical Communications**, v. 3, n. 17, p. 2136–2137, 2003.

KLEITZ, F.; YANG, C. M.; THOMMES, M. Structural characterization and systematic gas adsorption studies on a series of novel ordered mesoporous silica materials with 3D cubic Ia-3d structure (KIT-6). [s.l.] **Elsevier Masson SAS**, 2007. v. 165

KNOTHE, G. History of vegetable oil-based diesel fuels. In: **The Biodiesel Handbook**. Second Edi ed. [s.l.] Elsevier, 2010. p. 5–19.

KNOTHE, G.; RAZON, L. F. Biodiesel fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 58, p. 36–59, 2017.

KUMAR, V.; LEE, P. S. Redox Active Polyaniline-h-MoO₃ Hollow Nanorods for Improved Pseudocapacitive Performance. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 17, p. 9041–9049, 2015.

KUMARESAN, L. et al. Mesoporous Ti-KIT-6 molecular sieves: Their catalytic activity in the epoxidation of cyclohexene. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 41, n. 6, p. 670–675, 2010.

KUSS, V. V. et al. Potential of biodiesel production from palm oil at Brazilian Amazon. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1013–1020, 2015.

KWON, O. H. et al. Investigation of the electrical conductivity of sintered monoclinic zirconia (ZrO₂). **Ceramics International**, v. 43, n. 11, p. 8236–8245, 2017.

LAVIOLA, B. G. et al. **Potencial do pinhão-mansô e de palmeiras para a diversificação**

de matéria-prima na produção de biodiesel. **Biodiesel no Brasil: impulso tecnológico**, 2016.

LEM, R. F. A. **Dual Fuel for Diesel Engines Using Corn Oil with Variable Injection Timing**, M.S. [s.l.] Ohio State University, 1952.

LEOFANTI, G. et al. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1–3, p. 207–219, 1998.

LEUNG, D. Y. C.; KOO, B. C. P.; GUO, Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 2, p. 250–256, 2006.

LI, B. et al. One-pot synthesis of ordered mesoporous Cu-KIT-6 and its improved catalytic behavior for the epoxidation of styrene: Effects of the pH value of the initial gel. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, v. 38, n. 3, p. 518–528, 2017.

LI, L. et al. Decreasing the acid value of pyrolysis oil via esterification using ZrO₂/SBA-15 as a solid acid catalyst. **Renewable Energy**, v. 146, p. 643–650, 2020.

LIANG, C. et al. Synthesis and characterization of the acidic properties and pore texture of Al-SBA-15 supports for the canola oil transesterification. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, p. 785–794, 2013.

LIANG, J. et al. Characterization and synthesis of pure ZrO₂ nanopowders via sonochemical method. **Materials Research Bulletin**, v. 38, n. 1, p. 161–168, 2003.

LIMA, C. N.; FILHO, J. S. S. B. Escolha de Tratamentos Otimizados na Construção de Fatoriais Fracionários. **Revista Brasileira Biometria**, v. 38, n. 3, p. 1–14, 2010.

LIU, C. et al. Surfactant chain length effect on the hexagonal-to-cubic phase transition in mesoporous silica synthesis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 147, n. 1, p. 242–251, 2012.

LIU, H. et al. Synthesis, characterization and hydrodesulfurization properties of nickel-copper-molybdenum catalysts for the production of ultra-low sulfur diesel. **Fuel**, v. 129, p. 138–146, 2014.

LIU, Q. et al. Synthesis, characterization, and catalytic performances of potassium-modified molybdenum-incorporated KIT-6 mesoporous silica catalysts for the selective oxidation of propane to acrolein. **Journal of Catalysis**, v. 344, p. 38–52, 2016.

LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN, J. G. Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 245, n. 1–2, p. 132–140, 2006.

LOURES, C. C. A. **Estudo da aplicação de uv/fenton (fe²⁺/h₂o₂) no tratamento de efluentes de laticínios**. [s.l.] USP, 2011.

LOWELL, S.; SHIELDS, J. E. **Powder Surface Area and Porosity**. 3. ed. Dordrecht: Springer Netherlands, 1991.

LU, F. et al. Phase transformation of nanosized ZrO₂ upon thermal annealing and intense

radiation. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 15, p. 7193–7201, 2011.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review | Journal Series #12109, Agricultural Research Division, Institute of Agriculture and Natural Resources, University of Nebraska–Lincoln. 1. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 1, p. 1–15, 1999.

MA, X. et al. Current application of MOFs based heterogeneous catalysts in catalyzing transesterification/esterification for biodiesel production: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 229, p. 113760, fev. 2021.

MAHDIZADEH GHOHE, N.; TAYEBEE, R.; AMINI, M. M. Synthesis and characterization of mesoporous Nb–Zr/KIT-6 as a productive catalyst for the synthesis of benzylpyrazolyl coumarins. **Materials Chemistry and Physics**, v. 223, n. October 2018, p. 268–276, 2019.

MIRANDA M, C. D. et al. Superficial effects and catalytic activity of ZrO₂-SO₄²⁻ as a function of the crystal structure. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 398, p. 325–335, 2015.

MOHEBBI, S.; ROSTAMIZADEH, M.; KAHFOROUSHAN, D. Effect of molybdenum promoter on performance of high silica MoO₃/B-ZSM-5 nanocatalyst in biodiesel production. **Fuel**, v. 266, n. January, 2020.

MORAES, P. S. et al. Biodiesel produced from crude, degummed, neutralized and bleached oils of Nile tilapia waste: Production efficiency, physical-chemical quality and economic viability. **Renewable Energy**, v. 161, p. 110–119, 2020.

MORAIS, L. A. DE. **Avaliação da remoção de hidrocarbonetos aromáticos (BTEX) em águas**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 538–542, 2009.

MOURA, J. V. B. **Propriedades estruturais, vibracionais e morfológicas de microcristais de NaCe(MoO₄)₂ e nanobastões de h-MoO₃**. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2018.

MOURA, J. V. B. et al. Temperature-induced phase transition in h-MoO₃: Stability loss mechanism uncovered by Raman spectroscopy and DFT calculations. **Vibrational Spectroscopy**, v. 98, n. March, p. 98–104, 2018.

NASCIMENTO, T. L. et al. Avaliação do óleo e biodiesel de soja (glycine max) a partir de parâmetros físico-químicos. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 3, p. 12685–12694, 2020.

NETO, D. C. et al. Otimização da produção de etanol por *Zymomonas mobilis* na fermentação do melão da cana-de-açúcar. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológica**, v. 26, n. 1, p. 17–22, 2005.

NGUYEN, T. T.; QIAN, E. W. Synthesis of mesoporous Ti-inserted SBA-15 and CoMo/Ti-SBA-15 catalyst for hydrodesulfurization and hydrodearomatization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 265, n. October 2017, p. 1–7, 2018.

OLIVEIRA, C. F. et al. Esterification of oleic acid with ethanol by 12-tungstophosphoric acid

supported on zirconia. **Applied Catalysis A: General**, v. 372, n. 2, p. 153–161, 2010.

PAL, N.; BHAUMIK, A. Soft templating strategies for the synthesis of mesoporous materials: Inorganic, organic–inorganic hybrid and purely organic solids. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 189–190, p. 21–41, mar. 2013.

PARENTE, E. J. S. **Processo de produção de combustíveis a partir de frutos ou sementes de oleaginosas**. Brasil, 1980.

PARK, W. H.; LEE, G. N.; KIM, J. Reactive-sputtered transparent MoO₃ film for high-performing infrared Si photoelectric devices. **Sensors and Actuators, A: Physical**, v. 271, p. 251–256, 2018.

PEREIRA, C. E. **Incorporação da zircônia sulfatada a peneira molecular MCM-41 para ser utilizada na reação de transesterificação**. [s.l.] Universidade Federal de Campina Grande, 2017.

QIAN, L. et al. Influence of KIT-6's pore structure on its surface properties evaluated by inverse gas chromatography. **Chemical Engineering Journal**, v. 213, p. 186–194, 2012.

QUINTELLA, S. A. **Síntese, caracterização e propriedades catalíticas da peneira molecular nanoestruturada modificada com lantânio**. [s.l.] UFRN, 2009.

RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. A New Type of Secondary Radiation. **Nature**, v. 121, n. 3048, p. 501–502, mar. 1928.

RAMANATHAN, A. et al. Synthesis and characterization of Zirconium incorporated ultra large pore mesoporous silicate, Zr-KIT-6. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 167, p. 207–212, 2013.

RAMOS, L. P. et al. Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista Birutal de Química**, v. 3, n. 5, p. 385–405, 2011.

RATHORE, V.; NEWALKAR, B. L.; BADONI, R. P. Processing of vegetable oil for biofuel production through conventional and non-conventional routes. **Energy for Sustainable Development**, v. 31, p. 24–49, 2016.

REZANIA, S. et al. Review on transesterification of non-edible sources for biodiesel production with a focus on economic aspects, fuel properties and by-product applications. **Energy Conversion and Management**, v. 201, n. July, p. 112155, 2019.

RÖNNBACK, R. et al. Development of a kinetic model for the esterification of acetic acid with methanol in the presence of a homogeneous acid catalyst. **Chemical Engineering Science**, v. 52, n. 19, p. 3369–3381, 1997.

RUSSEL, W. W. The Adsorption of Gases and Vapors. Volume I: Physical Adsorption (Brunauer, Stephen). **Journal of Chemical Education**, v. 21, n. 1, p. 52, 1 jan. 1944.

RUTHSTEIN, S. et al. Molecular Level Processes and Nanostructure Evolution During the Formation of the Cubic Mesoporous Material KIT-6. n. 2, p. 2779–2792, 2008.

SAHOO, S. et al. Copper molybdenum sulfide: A novel pseudocapacitive electrode material

for electrochemical energy storage device. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 27, p. 12222–12232, 2018.

SAKTHIVEL, R. et al. A review on the properties, performance and emission aspects of the third generation biodiesels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, n. 5, p. 2970–2992, 2018.

SALES, H. B. et al. Development of sustainable heterogeneous catalysts for the photocatalytic treatment of effluents. **Sustainability (Switzerland)**, v. 12, n. 18, 2020.

SÁNCHEZ FABRA, E. M. et al. Na-Ce-modified-SBA-15 as an effective and reusable bimetallic mesoporous catalyst for the sustainable production of biodiesel. **Applied Catalysis A: General**, v. 604, n. July, 2020.

SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Análise da textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases. **Cerâmica**, v. 39, n. 259, p. 11–16, 1993.

SCHMAL, M. **Catálise heterogênea**. 1. ed. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

SCHWANKE, A. J. et al. **Materiais Mesoporosos: um caminho acessível**. 1. ed. Natal: Edufrn, 2016.

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

SENGUPTA, R. et al. Polyamide-6, 6 / in situ silica hybrid nanocomposites by sol – gel technique : synthesis , characterization and properties. v. 46, p. 3343–3354, 2005.

SHAHAB-UD-DIN et al. Hydrothermal synthesis of molybdenum trioxide, characterization and photocatalytic activity. **Materials Research Bulletin**, v. 100, n. November 2017, p. 120–130, 2018.

SI, K. et al. Improving photoelectric performance of MoS₂ photoelectrodes by annealing. **Ceramics International**, v. 44, n. 17, p. 21153–21158, 2018.

SIDDIQUI, M. R. H. et al. Effects of precursor on the morphology and size of ZrO₂ nanoparticles, synthesized by sol-gel method in non-aqueous medium. **Materials Research**, v. 15, n. 6, p. 986–989, 2012.

SILVA, C. A. A.; SILVA, C. F.; MATOS, J. M. E. Síntese, caracterização e aplicação do trióxido de molibdênio na fotocatalise de efluente têxtil sintético. **Cerâmica**, v. 64, n. 371, p. 454–465, 2018.

SILVA, C. B.; MARTINS, J. D. C. Aflatoxina em amendoim. **Aflatoxina em amendoim**, v. 9, 2014.

SILVEIRA, J. V. et al. Temperature dependent behavior of single walled MoO₃ nanotubes: A Raman spectroscopy study. **Vibrational Spectroscopy**, v. 54, n. 2, p. 179–183, 2010.

SINGH, D. et al. Chemical compositions, properties, and standards for different generation biodiesels: A review. **Fuel**, v. 253, n. March, p. 60–71, 2019.

- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. [s.l.] Thomson, 2006.
- SLUSZZ, T.; MACHADO, J. A. Características das potenciais culturas matérias-primas do biodiesel e sua adoção pela agricultura familiar. **An. 6. Enc. Energ. Meio Rural**, p. 10, 2006.
- SOLER-ILLIA, G. J. D. A. A. et al. Block copolymer-templated mesoporous oxides. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 8, n. 1, p. 109–126, mar. 2003.
- SOLER-ILLIA, G. J. DE A. A. et al. Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures. **Chemical Reviews**, v. 102, n. 11, p. 4093–4138, 1 nov. 2002.
- SOLTANI, S. et al. Recent progress in synthesis and surface functionalization of mesoporous acidic heterogeneous catalysts for esterification of free fatty acid feedstocks: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 141, p. 183–205, 2017.
- SONGSTAD, D. et al. Historical Perspective of Biofuels: Learning from the Past to Rediscover the Future. In: **Biofuels**. New York, NY: Springer New York, 2011. v. 45p. 1–7.
- SOUZA, A. M. G. P. DE. **Desenvolvimento de catalisadores bifuncionais de óxido de zircônio modificado por óxidos de tungstênio e molibdênio contendo platina para a reação de isomerização de n-parafinas**. [s.l.] UFRN, 2007.
- STOŠIĆ, D. et al. Influence of surface acid-base properties of zirconia and titania based catalysts on the product selectivity in gas phase dehydration of glycerol. **Catalysis Communications**, v. 17, p. 23–28, 2012.
- SUAREZ, P. A. Z. et al. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 667–676, jun. 2007.
- SUAREZ, P. A. Z. et al. O biodiesel. In: SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. (Eds.). **Parâmetros físico-químicos para os processos de produção de biodiesel**. Brasília, DF: CNPq, 2015. p. 216.
- ŠUSTEK, M. et al. Effects of structures of molybdenum catalysts on selectivity in gas-phase propylene oxidation. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, n. 11, p. 1900–1909, 2015.
- TALLKVIST, J.; OSKARSSON, A. **Molybdenum**. Fourth Edi ed. [s.l.] Elsevier, 2015. v. 1
- TAPANES, N. D. LA C. O. et al. BIODIESEL NO BRASIL: MATÉRIAS PRIMAS E TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO. **Acta Scientiae et Technicae**, v. 1, n. 1, 14 jun. 2013.
- TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808–818, 2001.
- UCHOA, A. F. J. Síntese de biodiesel por transesterificação do óleo da amêndoa da castanha do caju utilizando catálise heterogênea. . 2017, p. 96.

WALTON, J. The fuel possibilities of vegetable oils. **Gas Oil Power**, v. 33, p. 167–168, 1938.

WAN GHAZALI, W. N. M. et al. Effects of biodiesel from different feedstocks on engine performance and emissions: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 585–602, nov. 2015.

WAN, Y.; ZHAO. On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 7, p. 2821–2860, 1 jul. 2007.

WANG, R. Development of Biodiesel Fuel. **Taiyangneng Xuebao**, v. 9, p. 434–436, 1988.

WANG, W. et al. Synthesis of KIT-6 type mesoporous silicas with tunable pore sizes, wall thickness and particle sizes via the partitioned cooperative self-assembly process. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 194, p. 167–173, 2014.

WANG, X.; CHENG, S.; CHAN, J. C. C. Propylsulfonic acid-functionalized mesoporous silica synthesized by in situ oxidation of thiol groups under template-free condition. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 5, p. 2156–2164, 2007.

WEN, S. et al. Hierarchical electrospun SiO₂ nano fibers containing SiO₂ nanoparticles with controllable surface-roughness and / or porosity. v. 64, p. 1517–1520, 2010.

WONG, K. Y. et al. Biodiesel process intensification through catalytic enhancement and emerging reactor designs: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 116, n. March, 2019.

XIAO, J. et al. Synthesis of amidoxime-decorated 3D cubic mesoporous silica via self-assembly co-condensation as a superior uranium(VI) adsorbent. **Journal of Molecular Liquids**, v. 277, p. 843–855, 2019.

XU, L.; WANG, C.; GUAN, J. Preparation of acid-base bifunctional mesoporous KIT-6 (KIT: Korea Advanced Institute of Science and Technology) and its catalytic performance in Knoevenagel reaction. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 213, p. 250–255, 2014.

YAN, G. X. et al. Critical review on the active site structure of sulfated zirconia catalysts and prospects in fuel production. **Applied Catalysis A: General**, v. 572, n. December 2018, p. 210–225, 2019.

YOUNG, C. G. Molybdenum. In: **Comprehensive Coordination Chemistry II**. [s.l.] Elsevier, 2003. p. 415–527.

ZALEWSKI, D. J.; ALERASOOL, S.; DOOLIN, P. K. Characterization of catalytically active sulfated zirconia. **Catalysis Today**, v. 53, n. 3, p. 419–432, 1999.

ZHANG, K. et al. Photosensitive ZrO₂ suspensions for stereolithography. **Ceramics International**, v. 45, n. 9, p. 12189–12195, 2019.

ZHAO, D. et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. **Science**, v. 279, n. 5350, p. 548–552, 1998.

ZHOU, C. et al. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers Preparation ,

characterization and adsorption evaluation of spherical mesoporous Al-MCM-41 from coal fly ash. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 52, p. 147–157, 2015.