



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

PAULA MARIA MELO DA SILVA

**PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DE CATALISADOR HETEROGÊNEO  
ÁCIDO BASEADO EM ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO  
PARA SÍNTESE DE BIODIESEL**

BELÉM  
2021

PAULA MARIA MELO DA SILVA

**PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DE CATALISADOR HETEROGÊNEO  
ÁCIDO BASEADO EM ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO  
PARA SÍNTESE DE BIODIESEL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Pará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Leyvison Rafael Vieira da Conceição

BELÉM  
2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD  
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará  
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

D111p da Siva, Paula Maria Melo.  
Preparação e avaliação de catalisador heterogêneo ácido  
baseado em óxido de grafeno funcionalizado para síntese do  
biodiesel / Paula Maria Melo da Siva. — 2021.  
68 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Me. Leyvison Rafael Vieira da Conceição  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará,  
Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Programa de Pós-  
Graduação em Química, Belém, 2021.

1. Óxido de grafeno. 2. Molibdênio. 3. Catalise  
heterogênea ácida. 4. Biodiesel. 5. Transesterificação. I.  
Título.

---

CDD 546

PAULA MARIA MELO DA SILVA

**PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DE CATALISADOR HETEROGÊNEO  
ÁCIDO BASEADO EM ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO NA  
SÍNTESE DE BIODIESEL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Pará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Leyvison Rafael Vieira da Conceição.

Data de apresentação: 24 / 09 / 2021.

**Conceito:** APROVADO.

**BANCA EXAMINADORA**



---

Prof. Dr. Leyvison Rafael Vieira da Conceição  
(PPGQ/ICEN – UFPA – Orientador)



---

Prof. Dr. Geraldo Narciso da Rocha Filho  
(PPGQ/ICEN – UFPA – Membro)



---

Prof. Dr. Alex de Nazaré de Oliveira  
(DCET – UNIFAP – Membro)

## AGRADECIMENTOS

Desenvolver o trabalho de mestrado é uma longa jornada, que inclui uma trajetória de desafios, tristezas, incertezas, aprendizado, alegrias, perdas e muita persistência. E quem diria que teria uma pandemia pelo caminho, mas apesar de todo o processo que o pesquisador está destinado a desenvolver, reúne contributos de várias pessoas, indispensáveis para encontrar o melhor rumo para cada momento da caminhada.

Agradecer acima de tudo aquele que nunca deixou de segurar as minhas mãos. Obrigada, Deus! Dedico especialmente a minha Mãe que partiu sem compartilhar muitos momentos comigo ainda nessa vida, e ao meu pai, a quem sigo lutando dia após dia. E a minha segunda família que construí no mestrado, LCO e LAPAC, em especial ao Rogério, o qual contribuiu de diversas formas para a concretização desta dissertação.

Minha gratidão, ao professor Dr. Leyvison Rafael, a oportunidade de tê-lo como orientador de mestrado. Tenho a satisfação de citá-lo como um dos responsáveis pela minha formação profissional. Agradeço pela confiança, pela amizade, conselhos e paciência. O senhor é um exemplo de simplicidade, compreensão e competência. Todos que trabalham com o senhor admiram sua dedicação e amor ao trabalho, sempre preocupado com a realização da pesquisa.

Aos meus amigos de Mestrado Ana Paula Luz e Matheus Arrais, que caminharam comigo, agradeço o apoio, conselhos preciosos, disponibilidade de ajudar, encorajamento e principalmente pela amizade e companheirismo, o qual contribuiu para o meu aperfeiçoamento. Merece também destaque, a CAPES pelo suporte financeiro para a realização deste trabalho.

Por fim, mesmo com todas as dificuldades que a Universidade pública vem sofrendo, defender a ciência é um ato político, em que a produção científica vem sendo atacada. Meu muito obrigada Universidade Federal do Pará (UFPA), por esses 7 anos de conhecimento e amadurecimento como ser humano. Muito orgulho de ser formada pela UFPA, a maior do Norte.

A todos o meu sincero e profundo Muito Obrigada!

“Descobrir consiste em olhar para o que todo mundo está vendo e pensar uma coisa diferente”.

(Roger Von Oech)

## RESUMO

O presente estudo tem por objetivo a síntese de um catalisador heterogêneo ácido derivado de óxido de grafeno, aplicado na reação de transesterificação do óleo de soja para a obtenção de biodiesel. O suporte catalítico de óxido de grafeno foi sintetizado a partir da oxidação do grafite para produzir um eficiente catalisador heterogêneo ácido e o trióxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ) como fase ativa. A síntese do suporte e do catalisador foi confirmada por meio das técnicas de caracterização de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), Análise Termogravimétrica (TG/DTG), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (EDS) e Difração de Raios-X (DRX). A otimização dos testes catalíticos das reações de transesterificação teve como parâmetros avaliados a temperatura na faixa de 120–160 °C, o tempo entre 1–5 h, a concentração do catalisador compreendida em 10% (m/m) e razão molar óleo/álcool no intervalo de 25:1–45:1. Os estudos reacionais evidenciaram como ponto ótimo a temperatura de 140 °C, tempo de 5 h, concentração do catalisador 6% (m/m) e razão molar de 35:1, conduzindo à obtenção de um biodiesel com teor de éster acima de 90%. O catalisador também manteve sua atividade catalítica mesmo no sétimo ciclo reacional. Logo, os resultados obtidos demonstram que o catalisador óxido de grafeno suportado a base  $\text{MoO}_3$  trata-se de um novo e promissor catalisador heterogêneo ácido de elevada eficiência catalítica na reação de transesterificação para a síntese de biodiesel.

**Palavras chaves:** biodiesel; óxido de grafeno; óxido de molibdênio; catálise heterogênea ácida; transesterificação.

## ABSTRACT

The present study aims at the synthesis of a heterogeneous acid catalyst derived from graphene oxide, applied in the transesterification reaction of soybean oil to obtain biodiesel. The graphene oxide catalytic support was synthesized from graphite oxidation and the catalyst was functionalized by impregnation of molybdenum trioxide ( $\text{MoO}_3$ ) as the active phase. The synthesis of the support and the catalyst was confirmed through the characterization techniques of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Thermogravimetric Analysis (TG/DTG), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersion X-Ray Spectroscopy (EDS) and X-Ray Diffraction (DRX). The catalytic tests optimization of the transesterification reactions had as parameters evaluated the temperature in the range of 120–160 °C, the time between 1–5 h, the catalyst concentration comprised in 10% (m/m) and molar ratio oil/ alcohol in the range of 25:1–45:1. The reaction studies evidenced as an optimum point the temperature of 140 °C, time of 5 h, catalyst concentration 6% (m/m) and molar ratio of 35:1, leading to the obtainment of a biodiesel with an ester content above 90%. The catalyst also maintained its catalytic activity even in the seventh reaction cycle. Therefore, the results obtained demonstrate that the graphene oxide catalyst supported by  $\text{MoO}_3$  is a new and promising heterogeneous acid catalyst with high catalytic efficiency in the transesterification reaction for the biodiesel synthesis.

**Keywords:** biodiesel; graphene oxide; molybdenum oxide; heterogeneous acid catalysis; transesterification.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Etapas da reação de transesterificação. ....	19
Figura 2 – Estruturas alótropas de carbono. ....	22
Figura 3 – Diferentes formas de grafeno. ....	24
Figura 4 – Etapas envolvidas no processo para a obtenção do grafeno quimicamente reduzido a partir da oxidação do grafite. ....	26
Figura 5 – Fluxograma do processo de síntese do óxido do grafite. ....	29
Figura 6 – Fluxograma da etapa de esfoliação e produção óxido do grafeno. ....	30
Figura 7 – Espectro de FT-IR para grafite, OG, MoO <sub>3</sub> e MoO <sub>3</sub> /OG.....	34
Figura 8 – Difratoogramas de raios X do grafite, OG, MoO <sub>3</sub> , MoO <sub>3</sub> /OG.....	35
Figura 9 – Curvas TG/DTG para OG. ....	36
Figura 10 – Curvas TG/DTG para (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> 4.H <sub>2</sub> O .....	37
Figura 11 – Curvas TG/DTG para MoO <sub>3</sub> /OG. ....	38
Figura 12 – Micrografias MEV para o OG com ampliações em (a) 2000 vezes e (b) 5000 vezes. ....	38
Figura 13 – Micrografia MEV para o MoO <sub>3</sub> com ampliações em (a) 5000 vezes, (b) 10000 vezes .....	39
Figura 14 – Micrografias para o catalisador MoO <sub>3</sub> /OG com ampliações em 5000 vezes (a), (b) e (c) MEV, e (d), (e) e (f) BSE. ....	40
Figura 15 – Análise EDS para o OG (a) Composição elementar, e (b), (c) e (d) Mapeamento elementar de superfície. ....	42
Figura 16 – Análise EDS para o catalisador MoO <sub>3</sub> /OG (a) Composição elementar, e (b), (c), (d) e (e) Mapeamento elementar de superfície. ....	43
Figura 17 – Influência da temperatura reacional na reação de transesterificação (Tempo: 3 h, concentração do catalisador de 6% (m/m) e razão molar de 35:1).....	45
Figura 18 – Influência do tempo reacional na reação de transesterificação (Temperatura de 140 °C, concentração do catalisador de 6% (m/m) e razão molar de 35:1). ....	46
Figura 19 – Influência da concentração do catalisador na reação de transesterificação (Temperatura de 140 °C, tempo reacional de 5 h e razão molar de 35:1). ....	47

Figura 20 – Influência da razão molar metanol: óleo na reação de transesterificação (Temperatura de 140 °C, tempo reacional de 5 h e concentração do catalisador de 6%). .....	49
Figura 21 – Estudo de reutilização do catalisador (140° C por 5 h com a razão molar metanol:óleo de 35:1 e concentração de catalisador 6% em peso).....	51
Figura 22 – Micrografias para o catalisador MoO <sub>3</sub> /OG reutilizado com ampliações em 20000 vezes (a), e (b) BSE. ....	52
Figura 23 – Análise EDS para o catalisador MoO <sub>3</sub> /OG reutilizado (a) Composição elementar, e (b), (c), (d) e (e) Mapeamento elementar de superfície. ....	53
Figura 24 – Análise de DRX para o catalisador MoO <sub>3</sub> /OG reutilizado. ....	54

## LISTA DE SIGLAS

**ANP** – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

**AGL** – Ácidos graxos livres

**EDS** – Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia

**FT-IR** – Infravermelho com Transformada de Fourier

**HMA** – Heptamolibdato de amônio

**MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura

**OG** – Óxido de grafeno

**MoO<sub>3</sub>/OG** – Trióxido de Molibdênio/ Óxido de Grafeno

**TG** – Análise Termogravimétrica

**TG/DTG** – Curva termogravimétrica e sua derivada

**TE** – Teor de éster

**DRX** – Difração de raios-X

## LISTA DE SÍMBOLOS

**CO** – Monóxido de Carbono

**CO<sub>2</sub>** – Dióxido de carbono

**C=O** – Carbonila

**-OH** – Hidroxila

**C-O-C** – Epóxi

**MoO<sub>3</sub>** – Trióxido de molibdênio

**%m/m** – Fração em massa

**RM** – Razão molar álcool metílico-óleo

**[ ]** – Concentração do catalisador

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>17</b>
<b>2.1 Objetivos geral .....</b>	<b>17</b>
<b>2.2 Objetivos específicos.....</b>	<b>17</b>
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>18</b>
<b>3.1 Biodiesel.....</b>	<b>18</b>
<b>3.2 Catalisadores heterogêneos.....</b>	<b>19</b>
3.2.1 Catalisadores à base de grafeno.....	19
3.2.2 Óxido de molibdênio (MoO <sub>3</sub> ).....	20
<b>3.3 Nanomateriais de carbono .....</b>	<b>21</b>
3.3.1 Grafeno .....	23
<b>3.4 Óxido de grafeno.....</b>	<b>25</b>
<b>3.5 Óxidos metálicos .....</b>	<b>26</b>
<b>4 METODOLOGIA.....</b>	<b>28</b>
<b>4.1 Materiais e reagentes.....</b>	<b>28</b>
<b>4.2 Preparação do catalisador .....</b>	<b>28</b>
<b>4.2.1 Oxidação do grafite .....</b>	<b>28</b>
4.2.2 Obtenção do óxido do grafeno (OG) .....	29
4.2.3 Formação de MoO <sub>3</sub> por precipitação.....	30
4.2.4 Preparação do catalisador MoO <sub>3</sub> /OG .....	30
<b>4.3 Caracterização do suporte e catalisador .....</b>	<b>31</b>
<b>4.4 Testes catalíticos .....</b>	<b>31</b>
4.4.1 Estudos dos parâmetros reacionais .....	31
<b>4.5 Análise de biodiesel.....</b>	<b>32</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>33</b>
<b>5.1 Caracterização do Grafite, OG, MoO<sub>3</sub> e do catalisador MoO<sub>3</sub>/OG.....</b>	<b>33</b>
<b>5.2 Testes catalíticos .....</b>	<b>44</b>
5.2.1 Influência da Temperatura.....	44
5.2.2 Influência do tempo .....	46
5.2.3 Influência da concentração do catalisador .....	47
5.2.4 Influência da razão molar .....	48

5.2.5 Reutilização do catalisador .....	50
<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>56</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>57</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O crescimento da população mundial tem aumentado a busca por produtos derivados de petróleo, utilizado principalmente como combustíveis para transportes e usina de energia elétrica, o petróleo é uma fonte de energia não renovável, o qual poderá se esgotar na natureza. Deste modo, modelos matemáticos propostos por cientistas estipulam que entre 2048 e 2050 o petróleo pode tornar-se escasso, e ao ponto de vista ambiental, a queima de combustíveis fósseis é uma das causas fundamentais do efeito estufa, pesquisas mostraram que em 2018, cerca de 23–29% do CO<sub>2</sub> total gerado foram resultado dos combustíveis usados no transporte que atingiu em média 40 ppm na atmosfera, levando a um aumento na temperatura média terrestre (TAVIZÓN *et al.*, 2020; RASHDAN; ZUBI; OKOUR, 2019).

Ademais, em 2020 surgiu a pandemia COVID-19 que representou a maior crise econômica e sanitária que o mundo já enfrentou em décadas, as indústrias de petróleo tiveram expressivas perdas econômicas, devido a diminuição da demanda mundial de combustíveis de petróleo, pois com as medidas preventivas de distanciamento social, como a interrupção de transporte, ocasionou uma redução de combustível fóssil em 60%, levando uma diminuição dos gases do efeito estufa (SARKAR; DEBNATH; REANG, 2021).

Com a redução expressiva dos transportes na pandemia, alguns países epicentro da contaminação do covid-19, como a China a poluição do ar reduziu cerca de 30%, ocasionando um impacto positivo na melhoria da qualidade do ar. Além disso, a poluição do ar é conhecida por ter uma forte associação com a alta incidência de infecções respiratórias, logo, é importante utilizar energias para o meio de transporte que sejam limpas e menos dependentes de combustíveis fósseis (SARKAR; DEBNATH; REANG, 2021; RASHDAN; ZUBI; OKOUR, 2019; MANSUY, 2020).

Portanto, a sociedade deve retardar os efeitos negativos da emissão de gases do efeito estufa por meio de desenvolvimento de tecnologias e ações sustentáveis, é importante utilizar fontes de energias renováveis. O uso de biomassa tem chamado a atenção dos cientistas como fonte alternativa, renovável e limpa para reduzir o impacto ambiental. Contudo, o desenvolvimento de biocombustíveis vem ganhando espaço por ser uma opção viável, econômica, limpa (TAVIZÓN *et al.*, 2020).

Uma alternativa de energia limpa e renovável que pode substituir o petróleo, é o biodiesel, um tipo de biocombustível composto principalmente de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME), ou ésteres etílicos de ácido graxo (FAEE), esses combustíveis têm vantagem de ser biodegradável, renovável, baixa toxicidade, alto valor energético, melhor lubrificação em relação ao diesel de petróleo. Para melhorar qualidade do biodiesel é necessário realizar estudos

sobre as condições de processo e funcionalidade de catalisadores (TAVIZÓN *et al.*, 2020).

A otimização das variáveis do processo de produção de biodiesel geralmente é feita de modo univariado, neste método fixam-se os fatores que estão sendo estudados em um certo nível, menos um deles. Este último é então variado até que se encontre a melhor resposta, passando então esta condição a ser fixada e um novo fator sofre variação (PUGAZHENDHI *et al.*, 2020; JAMIL *et al.*, 2020).

Para a produção do biodiesel pode-se fazer o uso da reação de transesterificação, o qual molécula de triglicerídeos reage com álcool na presença de um catalisador. O metanol e o etanol são os álcoois comumente utilizados para este tipo reação. Condições amenas de reação proporcionam uma efetiva separação das fases da reação e a velocidade de reação utilizando metanol é duas vezes superior à do etanol, logo, fazem do metanol o álcool mais utilizado, aliado ao seu baixo custo e disponibilidade industrial (RAMOS *et al.*, 2019).

O uso de catalisadores no processo de transesterificação acelera a taxa de reação e consequentemente aumenta o rendimento do biodiesel. Ao longo dos anos foram estudados diferentes tipos de catalisadores para o processo de transesterificação de diferentes fontes de matéria prima, existem quatro grupos principais de catalisadores: homogêneos, heterogêneos, biocatalisadores e os nanocatalisadores (AKUBUDE; NWAIGWE; DINTWA, 2019).

Dessa forma, a seleção de um catalisador depende da magnitude do teor de ácidos graxos livres presentes na matéria. Comumente os catalisadores homogêneos são selecionados para a produção de biodiesel, entretanto são tóxicos, altamente inflamável e corrosivos por natureza, além de produzir sabões como subprodutos e grande quantidade de efluentes que exige tecnologia de processamento adicionais e custo para o descarte adequado (ABDULLAH *et al.*, 2017). Ao contrário, os catalisadores heterogêneos ácidos, possuem uma tecnologia que reduz custos e facilita a viabilidade em processos produtivos devido os catalisadores sólidos ácidos apresentarem vantagens como o fácil manuseio e recuperação por processos simples de filtração, além de apresentarem acessibilidade aos sítios reacionais, sendo catalisadores de alta performance, seu uso permite produtos de alto rendimento (BOEY *et al.*, 2012).

Os catalisadores baseados em óxido de metal de transição, resina de troca iônica, catalisador a base de carbono e zeólitas estão entre os disponíveis para uma catalise ácida. Dentre os óxidos metálicos de transição, encontra-se o trióxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ) que apresenta capacidade promissora como catalisador heterogêneo para diversos tipos de reação. Estudos realizados em uma reação de transesterificação processada utilizando catalisador  $\text{MoO}_3$  calcinado a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , à temperatura reacional de  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , 45:1 de razão molar álcool:óleo, 5% de dosagem de catalisador e tempo reacional de 4 h, obteve-se 98% de conversão em ésteres para

o biodiesel produzido a partir do óleo de soja refinado, o qual apresentou um alto desempenho (ABDULLAH *et al.*, 2017; PINTO *et al.*, 2019).

Os catalisadores sólidos ácidos podem ser dispersos em materiais de suporte com alta área superficial, a fim melhorar a eficiência catalítica desses catalisadores. Materiais à base de carbonos como o grafeno, é um suporte promissor devido à sua maior área superficial em comparação com outros materiais de carbono (TAN *et al.*, 2017). Dentre as diferentes formas de grafeno, cita-se o óxido de grafeno (OG), material composto por uma folha bidimensional de grafeno contendo aleatoriamente heteroátomos em sua estrutura e grupos oxigenados (hidroxilas, epóxi, carbonila e carboxilas), mesmo com a presença de diferentes defeitos em sua estrutura, apresentam excelentes propriedades, como por exemplo: boa transmitância óptica, elevada área superficial, módulo de Yang e boa condutividade térmica e elétrica (ADEEL *et al.*, 2018).

A composição e estrutura do OG variam conforme o método de oxidação que é utilizado. Há pelo menos cinco metodologias diferentes para realizar a síntese do OG: Brodie, Hofmann, Hummers, Tour e Staudenmaier, dentre os quais o mais utilizado é o método de Hummers, sendo basicamente constituído no meio reacional na combinação do  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{NaNO}_3$ . O tratamento químico do grafite produz camadas de óxido de grafeno, que inclui oxidação e esfoliação em água ou solvente orgânico adequado. A preparação do óxido de grafeno inclui a primeira separação das camadas de grafite seguida pela oxidação que aumenta a distância entre as camadas. Essa distância depende muito da extensão da oxidação para produzir o grupo funcional oxigenado nas folhas do OG (ADEEL *et al.*, 2018).

Óxidos de metais de transição tem sido aplicado como catalisadores pela sua alta estabilidade, baixo custo e fácil síntese, estudos foram conduzidos com a aplicação direta do óxido ou ancorada a um suporte para melhorar o catalisador (REN *et al.*, 2008). Os compostos de molibdênio são caracterizados por uma notável versatilidade como catalisadores, fato que pode ser explicado por apresentarem diferentes estados de oxidação, variando  $\text{Mo}^{+6}$  a  $\text{Mo}^0$  (NAVAJAS *et al.*, 2020).

Pesquisas com  $\text{MoO}_3$  suportado com alumina foram realizados por Navajas *et al.* (2020) na reação de transesterificação e esterificação. Avaliou-se que  $\text{MoO}_3$  é muito ativo na reação, entretanto sofre severa lixiviação do molibdênio sem o suporte. Contudo, o molibdênio suportado apresenta fase ativa eficiente, estabilidade, além de diminuir da lixiviação do catalisador, porém pesquisas devem ser feitas para desenvolver catalisadores a base de molibdênio suficientemente estável que diminua o processo de lixiviação e aumente o rendimento do biodiesel, e com isso o molibdênio e seus compostos têm recebido pouca atenção

nessa área de pesquisa até o momento.

Neste sentido, esta pesquisa tem por objetivo sintetizar um catalisador heterogêneo de óxido de grafeno suportado por  $\text{MoO}_3$  ( $\text{MoO}_3/\text{OG}$ ), para introduzir um novo catalisador de natureza ácida e investigar sua capacidade catalítica na reação de transesterificação para produção de biodiesel a partir de óleo de soja.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivos geral**

Desenvolver um catalisador heterogêneo ácido baseado em óxido de grafeno (OG) suportado  $\text{MoO}_3$  e verificar sua eficiência utilizando-o na reação de transesterificação para produção de biodiesel.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Sintetizar óxido de grafeno pelo método de Hummers;
- Sintetizar o catalisador  $\text{MoO}_3/\text{OG}$ ;
- Realizar a caracterização do suporte e do catalisador por meio das técnicas de FT-IR, TG/DTG, MEV, EDS e DRX;
- Otimizar as condições reacionais: temperatura, tempo, concentração do catalisador e razão molar de óleo/álcool pelo método univariado;
- Caracterizar físico-quimicamente o biodiesel após o processo de transesterificação por meio das análises de Teor de éster;
- Avaliar a reutilização do catalisador.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Biodiesel

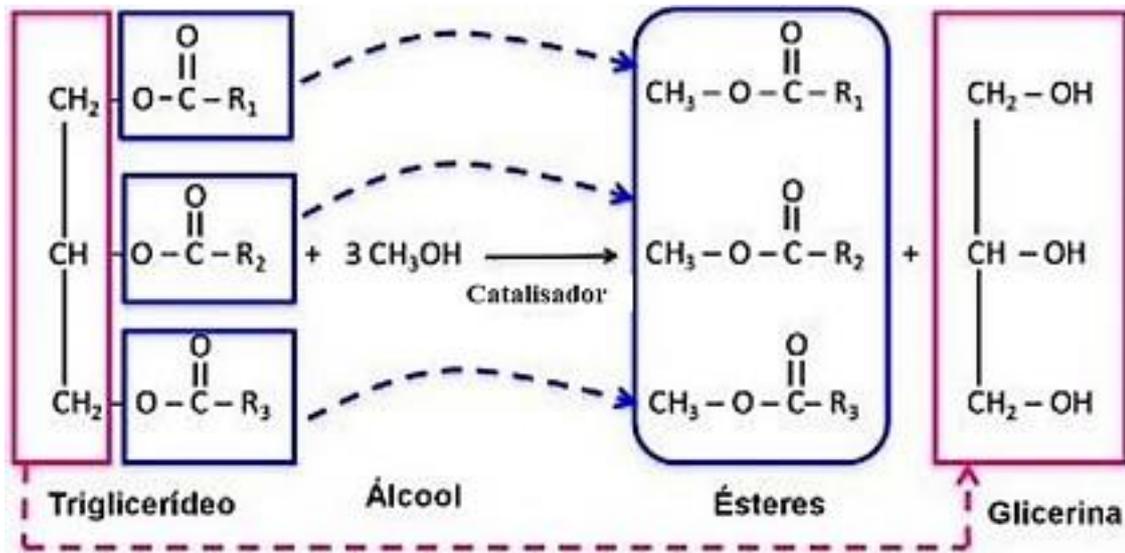
No decorrer dos anos a busca por combustíveis alternativos tem chamado a atenção, devido às limitações dos recursos fósseis tradicionais, alto preço do petróleo bruto, além da preocupação dos gases do efeito estufa. Logo, o biodiesel, uma fonte biodegradável e renovável de energia, consistindo em ésteres monoalquílicos de ácidos graxos livres (AGL) derivados de fontes de óleos vegetais e gordura animal.

Em 1911, os óleos vegetais foram usados pela primeira vez como combustível para um motor diesel inventado por Rudolph Diesel e verificou que os motores poderiam ser alimentados com óleos vegetais. Após esse estudo, houve um interesse renovado em óleos vegetais e gordura animal, pois oferecem vantagens como, alto número de cetano, limpo, alto ponto de fulgor, baixa viscosidade, alta lubrificação, biodegradável e emite menos monóxido de carbono em comparação aos combustíveis fósseis convencionais, além de ser usado puro ou misturado (LAOSUTTIWONG *et al.*, 2018, MOHOD *et al.*, 2017, LANI *et al.*, 2017).

De acordo com a ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), os biocombustíveis são derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo de gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia. Os dois biocombustíveis líquidos usados no Brasil são o etanol obtido a partir da cana-de-açúcar, e em escala crescente, biodiesel, que é produzido a partir de óleos vegetais ou de gordura de animal e adicionado ao diesel de petróleo em proporções variáveis (ANP, 2020).

A transesterificação é um dos métodos mais utilizáveis comercialmente para produzir biodiesel, a reação é exemplificada na Figura 1 é um processo que envolve uma reação entre o éster (triacilglicerídeos) e o álcool para formar novos ésteres e álcool. O álcool mais utilizado para esse tipo de reação é o metanol, devido ao seu baixo preço e disponibilidade. Na transesterificação de triacilglicerídeos em ésteres alquílicos de ácidos graxos, ocorrem três reações reversíveis consecutivas, nas quais os diacilglicerídeos e os monoacilglicerídeos são os principais produtos intermediários, para essas reações é necessário empregar um catalisador que pode ser ácido, básico ou enzimático. Ainda, os catalisadores ácidos e básicos podem ser classificados como homogêneo ou heterogêneo (LIMA; RONCONI; MOTA, 2016).

Figura 1 – Etapas da reação de transesterificação.



Fonte: Adaptado de Ramos *et al.* (2019).

### 3.2 Catalisadores heterogêneos

Os catalisadores heterogêneos ácidos ou básicos como relata Lourinho e Brito (2014), são amplamente conhecidos como uma solução promissora e atraente para a transesterificação de óleos vegetais para produzir biodiesel. Ao contrário dos catalisadores homogêneos, os heterogêneos atuam em uma fase diferente da mistura de reação, e uma das suas principais vantagens é a fácil separação do biodiesel, recuperação do catalisador e sua reutilização, deste modo, apresenta maior eficiência e menor custos de produção.

Uma síntese de biodiesel usando catalisadores sólidos é, portanto, ecológica e não implica o consumo de grande água durante a purificação do biodiesel. Outra vantagem, é o fato de se produzir glicerina com alto teor de pureza (LIMA; RONCONI; MOTA, 2016). No entanto, pelo simples fato de serem sólidos, não provocam corrosão nos equipamentos. A atividade catalítica desses catalisadores é bastante variável, dependendo muito das características da superfície e da composição química do sólido. Deve-se destacar que já foram descritos diversos catalisadores heterogêneo que apresentam atividades muito parecidas com os catalisadores homogêneos, os quais conseguem bons rendimentos em tempos e temperaturas comparáveis (DALLOGLIO *et al.*, 2014).

#### 3.2.1 Catalisadores à base de grafeno

Nos últimos anos, tem sido estudado diversos tipos de catalisadores heterogêneos em reação de transesterificação. Entre os mais comumente usados estão óxidos ou sulfetos de

metal, zeólitas, heteropoliácido, óxidos básicos, bases orgânicas, resinas de troca iônica, entretanto esses catalisadores sejam promissores para a produção de biodiesel, ainda sofrem de inúmeras desvantagens, por exemplo, fácil desativação, alto custo, baixa estabilidade térmica, até mesmo efeitos prejudiciais ao meio ambiente devido à presença de certos metais. Diante disso, materiais a base de carbono podem ser facilmente obtidos usando métodos simples e economicamente viáveis, tem propriedades estruturais e químicas ajustáveis e mostram um grande potencial catalíticos (GAIDUKEVIC *et al.*, 2018).

Dessa forma, diferentes materiais de carbono, entre eles o grafeno e seus derivados têm atraído atenção recentemente de pesquisadores, pois a sua utilidade na catalise resulta das seguintes características: elevada área superficial, teórica (até 2630 m<sup>2</sup>/g), elevada estabilidade química, térmica, óptica e eletroquímica, que podem potencialmente melhorar a vida de um catalisador. Além disso, a elevada mobilidade de elétrons do grafeno facilita a transferência de elétrons durante as reações catalíticas. O grafeno quimicamente modificado como o óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido, pode ser obtido em grande escala a um custo relativamente baixo usando grafite como material de partida (GAIDUKEVIC *et al.*, 2018; SUN; WANG; SU, 2013).

Ademais, pesquisas realizadas com catalisadores ácidos a base de grafeno é muito escassa. Estudos realizador por Santos *et al.* (2019) desenvolveu um catalisador ácido heterogêneo baseado em óxido de grafeno reduzido sulfonado para produção de biodiesel, ao estudar as condições de temperatura 80 °C, tempo 3 h, razão molar 20:1, e dosagem do catalisador de 3%, obteve-se um rendimento de teor de éster de 97%, o catalisador se mostrou extremante eficiente na pesquisa.

Diante disso, os catalisadores ácidos a base de grafeno apresenta alto desempenho e boa estabilidade na reação de transesterificação, o que os torna catalisadores promissores para a produção de biodiesel, no entanto, embora os métodos de preparação do catalisador de carbono ácido sejam relativamente simples, ainda é um desafio obter matérias com alta densidade de centros catalíticos a fim de evitar que os sítios ativos sejam lixiviados da estrutura do carbono (NONGBE *et al.*, 2019).

### 3.2.2 Óxido de molibdênio (MoO<sub>3</sub>)

Os metais de transição encontrados no grupo V, VI e VII, em particular o composto de molibdênio (VI), são amplamente utilizados como catalisadores em diversos processos da indústria petroquímica. O óxido de molibdênio possui uma ampla aplicabilidade dentre os sólidos catalíticos, devido a sua versatilidade de suas propriedades redox e ampla aplicação em

processos catalíticos industriais. Normalmente, é utilizado suportado em sólidos de elevada área superficial, como por exemplo os mais comuns: alumina, sílica, sílica-alumina e zircônia, o qual esses suportes melhoram a atividade, seletividade, estabilidade e resistência mecânica nas reações catalíticas utilizando como fase ativa o molibdênio. Ademais, o  $\text{MoO}_3$  pode adquirir diferentes estruturas polimórficas estáveis, tais como ortorrômbica ( $\alpha\text{-MoO}_3$ ) e a hexagonal ( $\text{h-MoO}_3$ ) (SILVA, 2018; BRAGA *et al.*, 2015).

Portanto, o potencial catalítico dos catalisadores de molibdênio está principalmente relacionada aos seus diversos estados de oxidação, no qual estudos revelam que de acordo com o grau de redução de óxidos de molibdênio,  $\text{Mo}^{+6}$ ,  $\text{Mo}^{+5}$ ,  $\text{Mo}^{+4}$ ,  $\text{Mo}^{+3}$ ,  $\text{Mo}^{+2}$  e  $\text{Mo}^0$ , presentes na superfície do sólido, estes podem contribuir de forma diferenciada nos processos catalíticos (BRAGA *et al.*, 2015).

Desta forma, a inserção de oxigênio em hidrocarbonetos é catalisada por  $\text{Mo}^{+6}$ , dismutação de olefina envolve  $\text{Mo}^{+4}$  como centros ativos,  $\text{Mo}^{+3}$  é um importante centro ativo para reações de hidrogenação, enquanto que para reações de hidrogenólise é requerido molibdênio em estado de oxidação zero (Mo), ainda mais recente esses catalisadores tem sido avaliados nas reações de esterificação e transesterificação para produção de ésteres alquílicos de ácidos graxos, esses são alguns exemplos de aplicabilidade, todavia, depende do tipo de suporte e do método de impregnação, o seu estado de oxidação varia influenciando na reatividade e seletividade óxido de Mo (BRAGA *et al.*, 2015).

### 3.3 Nanomateriais de carbono

A nanociência e a nanotecnologia consistem no fato das propriedades dos materiais como: óticas, magnéticas, elétricas, catalíticas, entre outros, não dependem só da sua composição e da sua estrutura, mas também do seu formato e tamanho. Devido ao avanço da nanociência e da nanotecnologia, os materiais de carbono merecem destaques por serem considerados versáteis, não tóxicos, garantindo baixo risco no manuseio e armazenamento, além da própria riqueza e diversidade do carbono, que é o elemento químico considerado símbolo da vida e está presente em milhares de compostos (KOZÁK *et al.*, 2016).

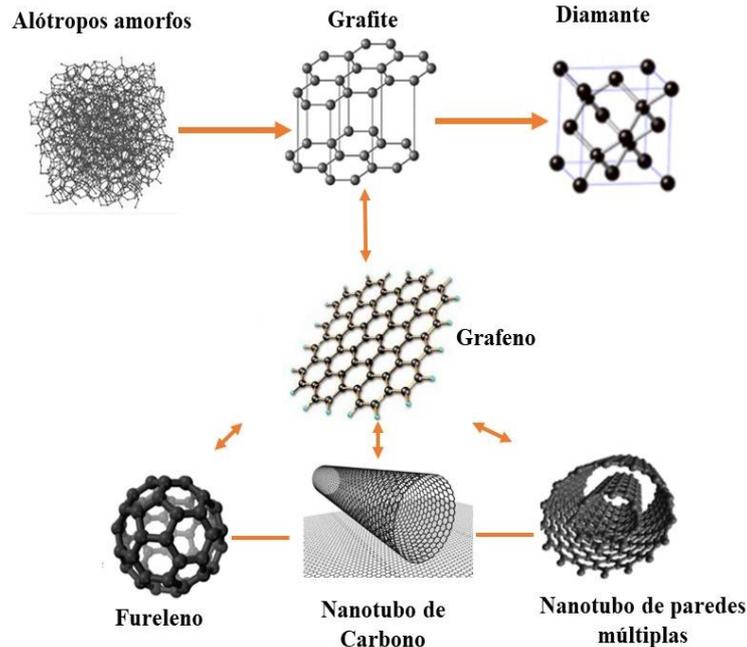
O carbono como elemento químico, gera grande interesse por causa do grande número de compostos com diferentes estruturas e propriedades derivadas. Entre suas diferentes formas alotrópicas de carbono, estão os materiais mais duros e os macios que estão presentes na natureza, como o grafite e o diamante. Entretanto, novos alótropos de carbono foram descobertos recentemente, entre eles o fulerenos, nanotubos de carbono e nanofibras de carbono, o último carbono alótropo descoberto foi o grafeno como mostrado na Figura 2

(LAVIN-LOPEZ *et al.*, 2016).

O fenômeno que representa alguns elementos químicos que se diferenciam em algumas formas é denominado de alotropia, o qual o carbono possui naturalmente três alótropos que são classificados como: carbono amorfo, grafite e diamante. Vale ressaltar, que os elétrons de valência de uma natureza única e a capacidade do carbono de se ligar covalentemente a outro átomo de carbono, o torna o elemento químico com o maior número de alótropo em comparação a outros elementos (OKWUNDU; ANIEKWE; NWANNO, 2018).

A diversidade de materiais que o carbono pode formar, está ligada à sua capacidade de hibridização desse elemento, logo, as distintas hibridações em decorrência dos números de átomos vizinhos a um átomo de carbono em questão, o qual o carbono assume configurações  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ , resultando em estruturas do tipo cadeia, planares e arranjos tetraédricos respectivamente. Isto irá afetar diretamente a propriedade elétrica do material, uma vez que a hibridização  $sp^2$  permite transporte de elétrons entre átomos e a hibridização  $sp^3$  não (OKWUNDU; ANIEKWE; NWANNO, 2018).

Figura 2 – Estruturas alótropas de carbono.



Fonte: Adaptado de Okwundu, Aniekwe e Nwanno (2018).

O grafite é um precursor do grafeno e o mesmo pode ser encontrado naturalmente na crosta terrestre e o Brasil é o terceiro maior produtor mundial, atrás apenas da China e da Índia. O grafite trata-se de um sólido cristalino de estrutura lamelar, no qual o átomo de carbono

possui hibridização  $sp^2$ , ligando-se a outros 3 átomos do mesmo elemento, formando folhas bidimensionais. A estrutura tridimensional do grafite consiste em camadas empilhadas mantidas por forças de Van der Waals, e cada camada do grafite compreende a um plano hexagonal de átomos de carbono (GURZEDA *et al.*, 2020; OKWUNDU; ANIEKWE; NWANNO, 2018).

O interesse industrial no grafite tem crescido bastante, recentemente, pois trata-se da maior fonte de matéria prima, e a menos custosa, para a obtenção do grafeno. Embora o óxido de grafite tenha sido sintetizado pela primeira vez em 1859 pelo pesquisador Brodie, o interesse desse material ressurgiu durante a última década devido ao seu valor econômico acessível e a produção em grande escala de materiais a base de grafeno (MUZYKA *et al.*, 2017).

Bem como, a oxigenação introduzida no grafite no processo de oxidação faz com que diminua as forças de van der Walls entre as folhas grafíticas, logo, o óxido de grafite pode ser facilmente esfoliado por ultrassom ou tratamento térmico afim de produzir óxido de grafeno ou óxido de grafeno reduzido. Os óxidos de grafeno funcionalizados reduzidos mostram uma promissora aplicabilidade nas áreas de biomedicina, armazenamento de energia, compósitos, catalisadores entre outros, devido as suas características físico-químicas, assim mostra o estudo de muitos pesquisadores (MUZYKA *et al.*, 2017).

### 3.3.1 Grafeno

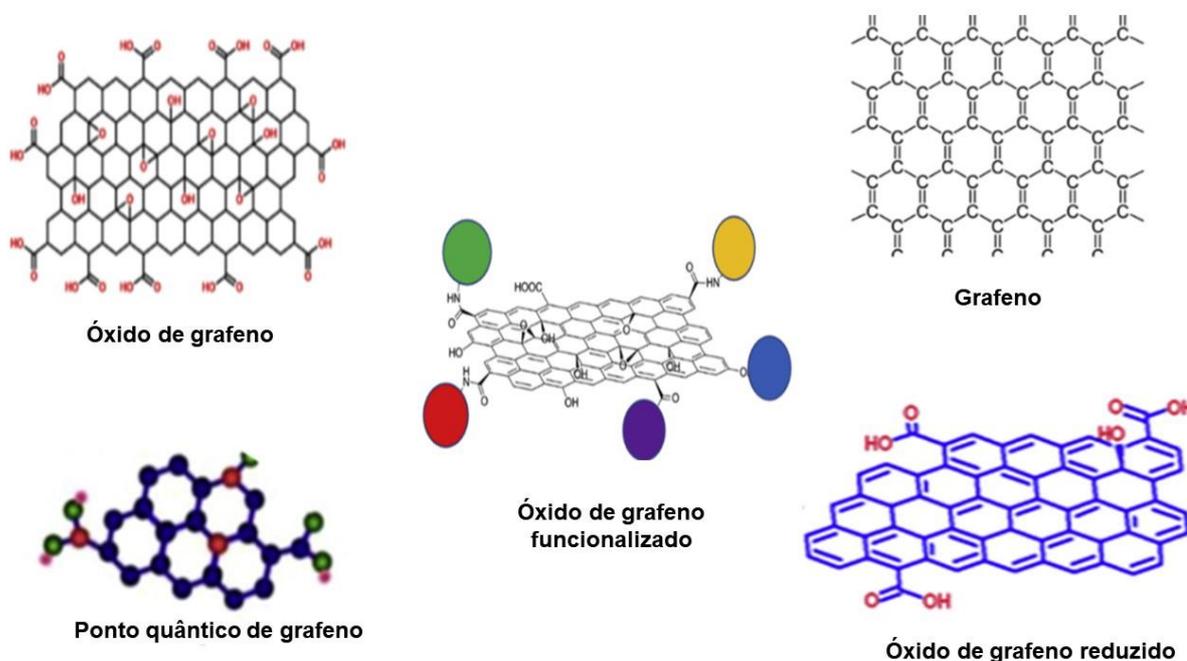
O grafeno é tratado como uma das mais maravilhosas conquistas no campo da ciência e da tecnologia, sua única camada hexagonal de grafite cristalina o torna a forma mais simples de um dos alótropos cristalinos mais importantes do átomo de carbono, com uma distância de ligação C-C de 0,142 nm. Vale ressaltar que existem várias formas de grafeno, entre eles: nanofitas, nanopartículas, nanoplacas e grafeno 3D, cada forma exibe aplicabilidades incríveis (TIWARI *et al.*, 2020).

Além disso, estruturalmente o grafeno consiste basicamente em uma folha bidimensional formada por hexágonos de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ , em que os átomos de carbono fazem 3 ligações covalentes um com os outros (ligações tipo  $\sigma$ ) formando um ângulo de  $120^\circ$ . O outro orbital  $2p_z$ , que é perpendicular ao plano do grafeno, forma a ligação  $\pi$ . Os elétrons desse orbital  $p_z$  estão mais fracamente ligados ao átomo e podem, assim, se locomover na rede cristalina ou serem excitados para níveis eletrônicos mais energéticos (TIWARI *et al.*, 2020, WU, 2016).

Destaca-se o grafeno como material promissor por apresentar uma ampla gama de aplicações devido suas excelentes propriedades eletrônica, ópticas, térmicas e mecânicas. Dada

sua grande área superficial específica, alta capacidade de adsorção, vários nanomateriais baseadas em grafeno são preparados e aplicados na catalise. (KUMAR *et al.*, 2015). O grafeno é uma folha bidimensional de átomos de carbono de camada única quimicamente ligada em uma configuração hibridada, com padrão hexagonal (anel benzênico), o qual mostra muitas propriedades atrativas como excelente condutividade térmica ( $900 \pm 45 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), grande área superficial teórica ( $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), alta mobilidade intrínseca de elétrons ( $\sim 200\,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), alto módulo de Yong ( $\pm 1 \text{ TPa}$ ), e transparência óptica ( $\pm 97,7\%$ ). (KUMAR *et al.*, 2015, HU *et al.*, 2017). Existem diferentes formas de grafeno e estão representadas na Figura 3.

Figura 3 – Diferentes formas de grafeno.



Fonte: Adaptado de Tiwari *et al.* (2020).

O grafeno e seus derivados podem ser usados como substratos valiosos para interagir com várias espécies, o que possibilita servir como suporte de catalisador, ou catalisador por si só, e os mesmo são de considerável interesse na área da catalise devido as propriedades estruturais e eletrônicas exclusivas do grafeno e seus nanomateriais. Na última década, esses materiais foram usados em diversas reações e mostraram desempenho promissor incluindo hidrogenação seletiva, tratamento de água e purificação de ar, redução de  $\text{CO}_2$ , síntese de Fischer-Tropsch etc, o qual as reações são utilizadas catalisadores eficientes a base de grafeno (HU *et al.*, 2017).

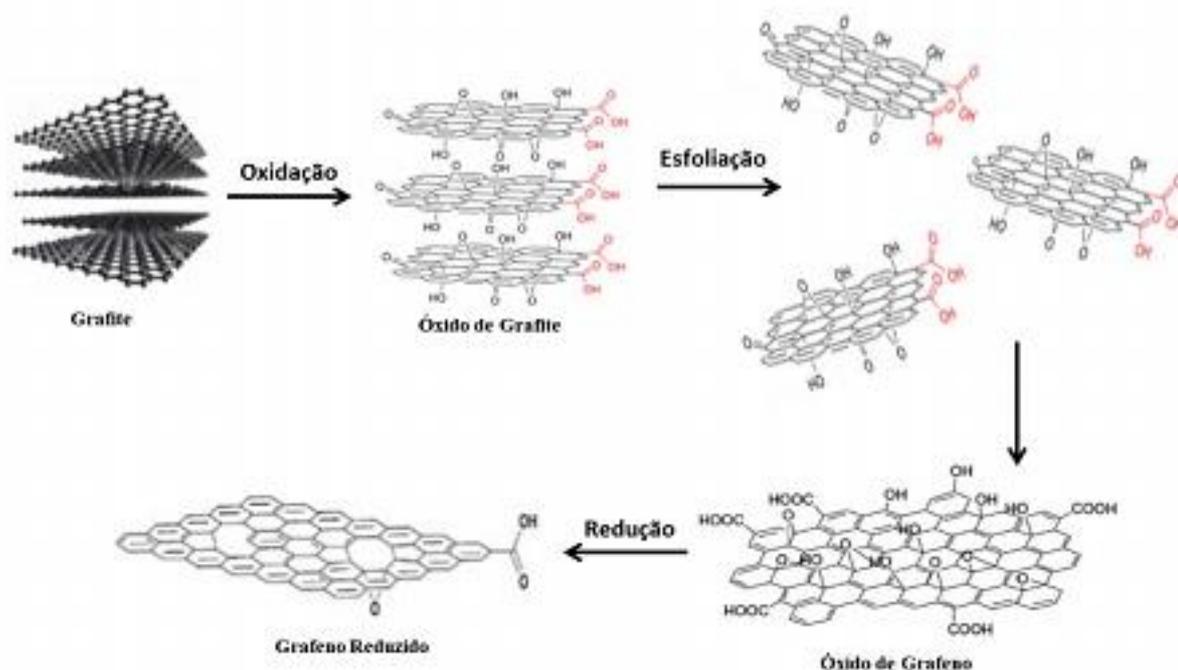
### 3.4 Óxido de grafeno

O grafite é um material 3D organizado e construído por milhões de camada de grafeno, o qual por meio de um processo de oxidação, os grupos funcionais contendo oxigênio são ligados à superfície do grafite, convertendo o grafite em óxido de grafite, seguindo uma etapa de sonicação, produz-se o óxido de grafeno (OG), de uma ou poucas camadas (LIN *et al.*, 2016). O óxido de grafite possui em seu plano de átomos de carbono grupos funcionais contendo oxigênio, como: carbonil, carboxil, epóxi e hidroxil. (THAKUR; KARAK, 2015).

A expansão da estrutura lamelar do grafite ocorre devido à funcionalização química causada pela etapa de oxidação, a qual promove a inserção de variados grupos funcionais entre as camadas lamelares. Desta forma, as camadas contendo grupos oxigenados, as torna hidrofílicas e podem ser esfoliadas em água quando expostas a ultrassom adequado (LIN *et al.*, 2016, THAKUR; KARAK, 2015). O grafite é um material lamelar, contendo átomos de carbonos com hibridização  $sp^2$  em que as folhas se mantêm em uma estrutura de empilhamento por meio de interações  $\pi$ - $\pi$  (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013, PEI; CHEN, 2015).

O oxido de grafeno é obtido utilizando um forte agente oxidante em meio ácido, seguido de um processo de esfoliação. Na etapa de oxidação, o grupo oxigenado entre as folhas do grafite conduz à um aumento da distância interplanar e ao enfraquecimento das interações  $\pi$ - $\pi$ . Posteriormente, o grafite oxidado pode ser submetido então a um processo mecânico, conhecido como esfoliação, em que as folhas são separadas originando o óxido de grafeno. Esse material é constituído por folhas bidimensionais contendo carbonos hibridados  $sp^2$  e  $sp^3$  além de grupos oxigenados como carbonila (C=O), hidroxila (O-H) e epóxido (C-O-C). O óxido do grafeno reduzido é obtido pela reação de redução (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013, PEI; CHEN, 2015). Esse processo descrito é representado na Figura 4.

Figura 4 – Etapas envolvidas no processo para a obtenção do grafeno quimicamente reduzido a partir da oxidação do grafite.



Fonte: Adaptado de Zabin (2013).

É importante notar que o óxido de grafite e óxido de grafeno são diferentes entre si, enquanto o óxido de grafite é um sistema multicamada, o óxido de grafeno é um sistema de uma ou poucas camadas, a separação entre camadas do óxido do grafite é de  $6,35 \text{ \AA}$ , no entanto, quando essas camadas são esfoliadas, ocorre um aumento de  $6,35 \text{ \AA}$  para  $11,6 \text{ \AA}$ , o espaçamento entre as camadas depende da quantidade de água acumulada na estrutura. Quanto ao grande número de funcionalidades de oxigênio ligados a lâmina do óxido de grafeno adotam um caráter anfifílico, sendo suas bordas predominantemente hidrofílicas, e seu plano basal hidrofóbico, dispersando o óxido de grafite em água, as suas propriedades como por exemplo, a condutividade elétrica, diferem significativamente do grafeno, ou seja, as características podem ser alteradas pela funcionalização com base em aplicações específicas (TIWARI; SAHOO; WANG; HUCZKO, 2020)

### 3.5 Óxidos metálicos

Os óxidos inorgânicos têm sido amplamente investigados como catalisadores para produção de biodiesel, sendo a maioria das vezes comum o uso de óxidos simples ou mistos, que podem ser obtidos pela calcinação de um sal na presença do óxido de interesse. A estrutura de óxidos metálicos é composta de íons metálicos positivos (cátions) que se comportam como ácido de Lewis (acceptor de elétrons) e íons de oxigênio negativos (ânions) que se comportam

como base de Lewis (COSTA, 2011).

A importância dos catalisadores a base de óxido de metal está na sua efetiva catalise em diferentes reações, como por exemplo: catalise ácido-base, reação de oxidação, fotocatalise, conversão de biomassa, aplicações em células de combustíveis ou sensores, entre outros desse modo, alguns óxidos metálicos fornecem atividades catalíticas mais altas devido ao seu grande número de sítios ácidos ativos, aumentando assim a área da superfície para catálise e consequentemente essas propriedades aumentam o rendimento e reduzem o tempo da reação (VÉDRINE, 2017). Um catalisador baseado em óxido metal, é ideal para reações de transesterificação e esterificação, por apresentarem propriedades ácidas de Brønsted e/ou Lewis, porosidade única ou propriedades texturais, e superfície hidrofóbica, por outro lado, a desativação, envenenamento e lixiviação dos sítios ácidos no meio da reação devem ser evitados (VASIC *et al.*, 2020).

O molibdênio forma uma serie de óxidos, o qual o trióxido,  $\text{MoO}_3$ , e o dióxido,  $\text{MoO}_2$ , e os mistos são usualmente estudados em processos catalíticos por serem mais comuns e mais estáveis. O trióxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ) é um sólido branco que apresenta estrutura em camadas, quando aquecido sublima facilmente tornando-se amarelo, devido ao aparecimento de defeitos na rede cristalina. Esse óxido é um dos mais importantes do grupo dos metais de transição, possui propriedade de trocar facilmente de oxigênio de rede em reações de oxidação catalítica podendo apresentar tanto sítios ácidos de Lewis o quanto de Brønsted (SILVA, 2014).

Ainda, o  $\text{MoO}_3$  é conhecido por apresentar vários polimorfo que são divididos em cinco fases: uma fase ortorrômbica  $\alpha\text{-MoO}_3$  termodinamicamente estável, quatro fases metaestáveis, sendo três monoclinicas  $\beta\text{-MoO}_3$ ,  $\text{MoO}_3\text{-II}$  e  $\text{MoO}_3\text{-III}$ , e uma hexagonal  $h\text{-MoO}_3$ , além das fases de  $\text{MoO}_3$  hidratadas, como fórmula geral  $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . A obtenção da fase particular do óxido de molibdênio micro e nanoestruturado é altamente dependente do processo de síntese e das condições de crescimento. As características químicas e físicas dos óxidos de molibdênio os tornam versáteis e altamente ajustáveis para incorporação em sistemas ópticos, eletrônicos, catalíticos, biológicos e energéticos (SILVA, 2018).

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Materiais e reagentes

A preparação do catalisador proposto neste trabalho, envolve a síntese do suporte de óxido de grafeno, seguida da impregnação com o  $\text{MoO}_3$ . No processo de oxidação do grafite, utilizou-se grafite (Exodo<sup>®</sup>), ácido-sulfúrico 98% (Exodo<sup>®</sup>), permanganato de potássio (Exodo<sup>®</sup>), nitrato de sódio (Synth<sup>®</sup>), água destilada e peróxido de hidrogênio 30% (Anitrol<sup>®</sup>). Na síntese do  $\text{MoO}_3$  e nas reações de transesterificação utilizou-se metanol (Dinâmica<sup>®</sup>). Para quantificação dos ésteres metílicos foi utilizado o padrão interno heptadecanoato de metila (Sigma-Aldrich<sup>®</sup>), e como solvente cromatográfico o heptano ( $\text{C}_7\text{H}_{16}$ ) 95% da marca Dinâmica Química Contemporânea LTDA<sup>®</sup>.

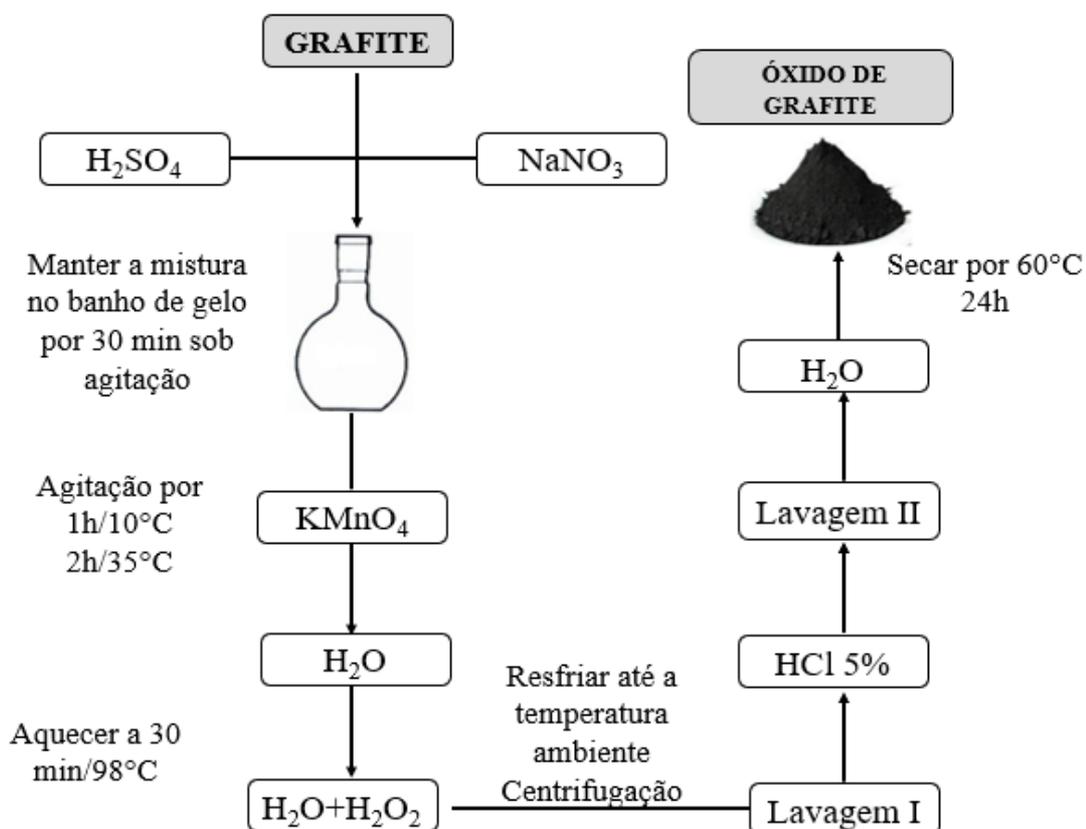
### 4.2 Preparação do catalisador

#### 4.2.1 Oxidação do grafite

A obtenção de óxido de grafite foi realizada pelo método de Hummers. Em um balão de fundo chato de 1 L adicionou-se 5 g de grafite, 5 g de  $\text{NaNO}_3$  e 120 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, em um banho de gelo sob agitação constante, por um período de 30 min. Em seguida foram adicionados lentamente ao sistema 30 g de  $\text{KMnO}_4$  mantendo a agitação constante a uma temperatura de 10 °C por um período de 1 h. Transcorrido este tempo, a solução foi submetida a um aquecimento de 35 °C, com agitação constante, por 2 h (SOUZA *et al.*, 2018).

Em seguida adicionou-se 230 mL de água destilada lentamente ao sistema. Posteriormente, a mistura foi aquecida em banho maria sob agitação a uma temperatura de 98 °C por 30 min. Após este processo, foi acrescido na solução 700 mL de água e 50 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Em seguida, a solução foi mantida em temperatura ambiente por 3 h. A solução então foi centrifugada à 1000 rpm por 10 min e lavada com 200 mL de HCl (5%) e sucessivamente com água destilada até obter pH ~6 a fim de remover íons manganês, íons sulfatos e qualquer outro íon residual. Após a centrifugação e lavagem, o óxido de grafite foi seco em estufa a 60 °C por 24 h (SOUZA *et al.*, 2018). A Figura 5 ilustra o fluxograma com as etapas detalhadas do processo de síntese do óxido do grafite.

Figura 5 – Fluxograma do processo de síntese do óxido do grafite.

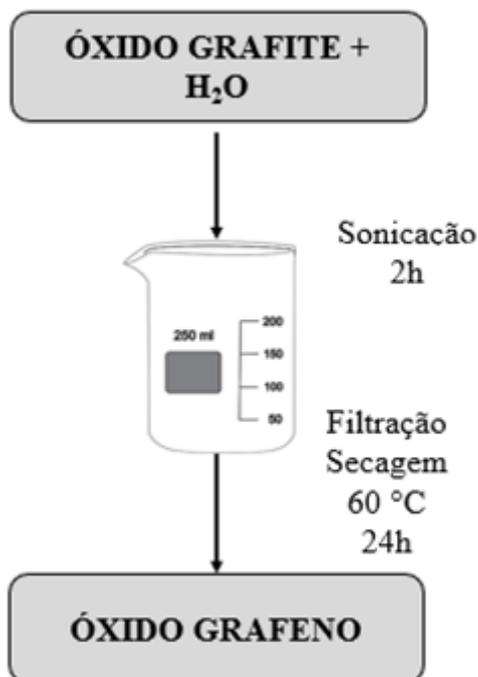


Fonte: autora.

#### 4.2.2 Obtenção do óxido do grafeno (OG)

Em um béquer foram pesados 1 g de óxido de grafite obtido no processo anterior, o qual foi disperso em 250 mL de água destilada. A solução foi colocada no banho ultrassônico uma frequência 40 KHz por 2 h. Em seguida a solução foi filtrada com o auxílio de um sistema a vácuo contendo funil de Büchner e papel filtro faixa branca. Posteriormente a solução foi seca em estufa a 60 °C no período de 24 h. Essa segunda etapa é exemplificada na Figura 6.

Figura 6 – Fluxograma da etapa de esfoliação e produção óxido do grafeno.



Fonte: autora.

#### 4.2.3 Formação de MoO<sub>3</sub> por precipitação

Para a formação de MoO<sub>3</sub>, utiliza-se o precursor, heptamolibdato de amônio, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>27</sub>4H<sub>2</sub>O diluído em aproximadamente 60 mL de água destilada. Inicialmente a solução foi conduzida ao banho ultrassônico na frequência 40 KHz, no qual permaneceu por 30 min e em seguida foi colocada em agitação vigorosa por 1 h. Após esse processo, o material foi seco em uma temperatura de 100 °C por um período de 24 h e posteriormente calcinado à 550 °C por 4 h.

#### 4.2.4 Preparação do catalisador MoO<sub>3</sub>/OG

O (OG) foi impregnado como suporte para o trióxido de molibdênio MoO<sub>3</sub> com teor de 10% de metal. Em um béquer o OG foi submetido a banho ultrassônico com aproximadamente 50 mL de água destilada por um período de 2 h, em seguida na solução contendo o suporte, adicionou-se, MoO<sub>3</sub>, a solução foi submetida a 2 h no banho ultrassônico sob frequência 40 KHz. Após o término, a mistura resultante foi colocada em agitação por 2 h a uma temperatura de 30 °C. A solução foi levada à estufa por 24 h à 100 °C.

### 4.3 Caracterização do suporte e catalisador

A morfologia do catalisador foi estudada em microscópio modelo VEGA 3 LMU da TESCAN<sup>®</sup> por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A composição química elementar de superfície foi realizada por Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (EDS) em equipamento de Sistema de microanálise, modelo AZTec Energy X-Act, com resolução de 129 eV, da marca Oxford<sup>®</sup>. A espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) foi realizada para elucidação qualitativa dos grupamentos funcionais utilizando equipamento marca BRUKER, modelo Verterx 70 V, o qual as medidas foram em ambiente utilizando ATR. A estabilidade térmica dos materiais foi investigada na faixa de temperatura de 25 – 1000 °C (razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>) com fluxo de 50 mL min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub> em cadinho de alumina em equipamento Shimadzu<sup>®</sup> modelo DTG-60H. As análises de DRX foram realizadas em Difrátômetro de Raios-X Empyrean, da PANalytical, com Goniômetro  $\theta$ - $\theta$ , tubo de raios-x cerâmico de anodo de Co ( $K\alpha_1 = 1, 78901 \text{ \AA}$ ), foco fino longo de 1800W e filtro  $k\beta$  de Fe. O detector utilizado é de área, do tipo PIXel3D 2 x 2, com scanning em modo linear (1D), active length 3,3473° 2 $\theta$  (number of active channels = 255).

### 4.4 Testes catalíticos

As reações de transesterificação foram realizadas a partir do óleo de soja e metanol, utilizando como catalisador o MoO<sub>3</sub>/OG no sistema de Reator Múltiplo modelo 5000 da marca Parr. Foram utilizados 12 g de óleo de soja sob agitação constante de 700 rpm seguindo um estudo para as variáveis: temperatura, tempo, concentração de catalisador e razão molar metanol:óleo. Para avaliar magnitude da performasse catalítica do catalisador MoO<sub>3</sub>/OG, foi realizado um teste em branco e outro teste utilizando somente o suporte (OG), as reações foram conduzidas sob às condições dos pontos médios das variáveis estudadas neste trabalho. Os produtos de reação foram centrifugados para retirada do catalisador, lavados com 500 mL de água destilada à 80 °C para retirada de álcool e glicerol residual, e secos em estufa à 60 °C por 48 h. Após estes procedimentos, os produtos foram armazenados em frascos âmbar e reservados para análises posteriores.

Para o processo de reutilização do catalisador é necessário lavá-lo sucessivas vezes com álcool metílico e centrifugá-lo, após esta etapa colocar para secar na estufa a 50 °C por 24 h.

#### 4.4.1 Estudos dos parâmetros reacionais

Realizou-se o estudo univariado dos fatores temperatura, tempo, concentração de

catalisador e razão molar metanol:óleo, com o objetivo de otimizar o processo de reação de transesterificação. Todos os intervalos estudados foram baseados em testes e dados relatados na literatura (PINTO *et al.*, 2019; CHENG *et al.*, 2016; MOHEBBI *et al.*, 2020) para síntese de biodiesel com catalisadores de natureza e especificidades semelhantes ao proposto neste estudo. Inicialmente as reações foram efetuadas, fixando-se as variáveis tempo em 3 h, concentração do catalisador em 6% (m/m) e razão molar metanol:óleo em 35:1. A temperatura foi avaliada nos pontos de 120, 130, 140, 150 e 160 °C. A melhor condição de temperatura foi fixa para avaliar o intervalo de tempo em 1, 2, 3, 4 e 5 h. O melhor tempo fixou-se o mesmo e variou-se a concentração do catalisador na faixa de 2, 4, 6, 8 e 10% (m/m). A partir da avaliação dos melhores parâmetros de temperatura, tempo e concentração do catalisador, a razão molar metanol:óleo foi avaliada em 25:1, 30:1, 35:1, 40:1 e 45:1.

#### 4.5 Análise de biodiesel

A análise de teor de éster dos biodieseis obtidos nos testes catalíticos foram determinadas por cromatografia gasosa utilizando heptano como solvente e heptadecanoato de metila como padrão cromatográfico em um cromatógrafo a gás (CG) modelo CG-2010 Shimadzu<sup>®</sup> equipado com detector de ionização de chama (FID), coluna capilar TG WASMS (30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro e 0,25 µm de filme), fase móvel utilizando o gás Hélio com fluxo de 1 mL min<sup>-1</sup>, volume de injeção de 1 µL, com programação de temperatura inicial do forno de 170 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, até 250 °C (mesma temperatura do FID e injetor) de acordo com metodologia adaptada da norma europeia EN14103 (SILVA *et al.*, 2007). O teor de ésteres metílicos (TE) foi calculado pela Equação 1, conforme segue:

$$TE (\%) = \left[ \frac{(\sum A_T) - A_{PI}}{A_{PI}} \times \frac{C_{PI}}{C_{B100}} \right] \times 100 \quad (1)$$

Onde:  $\sum A_T$  é a somatória das áreas totais dos picos;  $A_{PI}$  é a área do pico do padrão interno (heptadecanoato de metila);  $C_{PI}$  é a concentração da solução do padrão interno e  $C_{B100}$  é a concentração final da solução do biodiesel pós-diluição.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização do Grafite, OG, MoO<sub>3</sub> e do catalisador MoO<sub>3</sub>/OG.

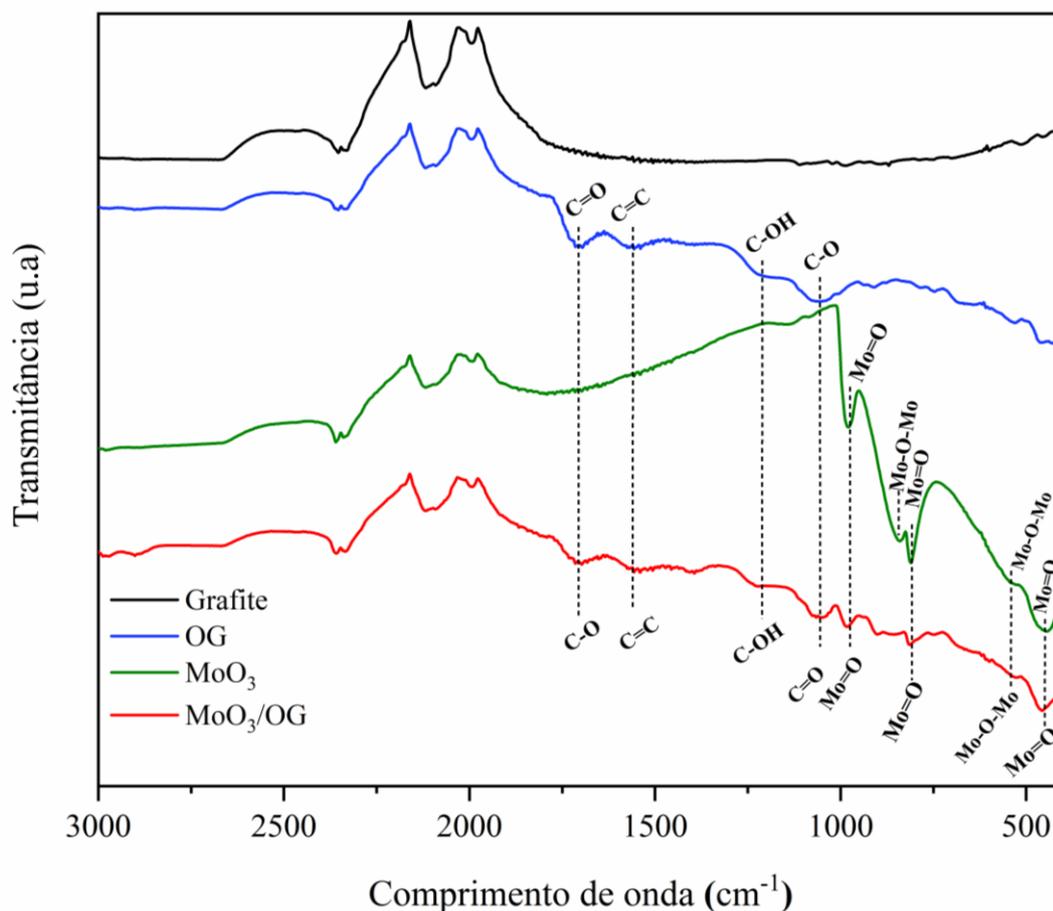
Segundo Zhao *et al.* (2015) a análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) é usada para identificação de funcionalização covalente ou não covalente que absorvem frequências específicas, quando expostas a região do infravermelho.

A Figura 7 mostra os espectros de FT-IR do grafite, OG, MoO<sub>3</sub> e catalisador MoO<sub>3</sub>/OG. No espectro FT-IR do grafite (linha preta) observa-se a ausência de bandas vibracionais significativas (BERA; CHANDRAVATI; GUPTA; MAJI, 2018). Enquanto no espectro FT-IR do OG (linha azul) o modo de vibração em 1718 cm<sup>-1</sup> está relacionada à vibração de estiramento entre átomos de carbono e oxigênio em C=O (MAOUCHE *et al.*, 2020). A banda assinalada em 1570 cm<sup>-1</sup> refere-se aos modos de estiramento C=C dos carbonos do tipo sp<sup>2</sup> que não sofreram oxidação, o qual pode estar relacionado aos segmentos aromáticos das redes de carbono do tipo sp<sup>2</sup> (VALENCIA, 2017).

E as bandas que aparece nas regiões em 1221 cm<sup>-1</sup> é atribuída as vibrações simétricas entre estiramentos dos grupos C–OH. Os modos de vibração observados entre 1059 cm<sup>-1</sup> são característica das vibrações dos estiramentos das ligações C–O dos grupos epóxi (MAOUCHE *et al.*, 2020; WU *et al.*, 2018; VALENCIA, 2017). O espectro de FT-IR do MoO<sub>3</sub> (linha verde) na Figura 7 evidencia as bandas de vibração na região de 982 cm<sup>-1</sup>, 810 cm<sup>-1</sup> e 451 cm<sup>-1</sup>, relativas ao estiramento Mo=O, ao passo que as bandas vibracionais em 841 cm<sup>-1</sup> e 540 cm<sup>-1</sup>, correspondem à modos de estiramento característicos em Mo–O–Mo (RAZA *et al.*, 2020; GOWTHAM *et al.*, 2018; XIA *et al.*, 2006). Estas bandas vibracionais sugerem que o MoO<sub>3</sub> foi formado pelo método de síntese proposto neste estudo.

O espectro de FT-IR do catalisador MoO<sub>3</sub>/OG (linha vermelha) apresenta bandas de estiramento para grupos oxigenados nas regiões típicas de 1718 cm<sup>-1</sup>, 1570 cm<sup>-1</sup>, 1221 cm<sup>-1</sup> e 1059 cm<sup>-1</sup>, características do OG, e modos de estiramentos em 982 cm<sup>-1</sup>, 810 cm<sup>-1</sup>, 540 cm<sup>-1</sup> e 451 cm<sup>-1</sup> correspondentes à Mo=O e Mo–O–Mo. Desta forma, sugere-se que os grupos presentes no OG, tais como hidroxilas e carbonilas, podem ter interagido por ligação de hidrogênio com o óxido de molibdênio, confirmando a presença de molibdênio na superfície do material pela análise de FT-IR.

Figura 7 – Espectro de FT-IR para grafite, OG, MoO<sub>3</sub> e MoO<sub>3</sub>/OG.



Fonte: autora.

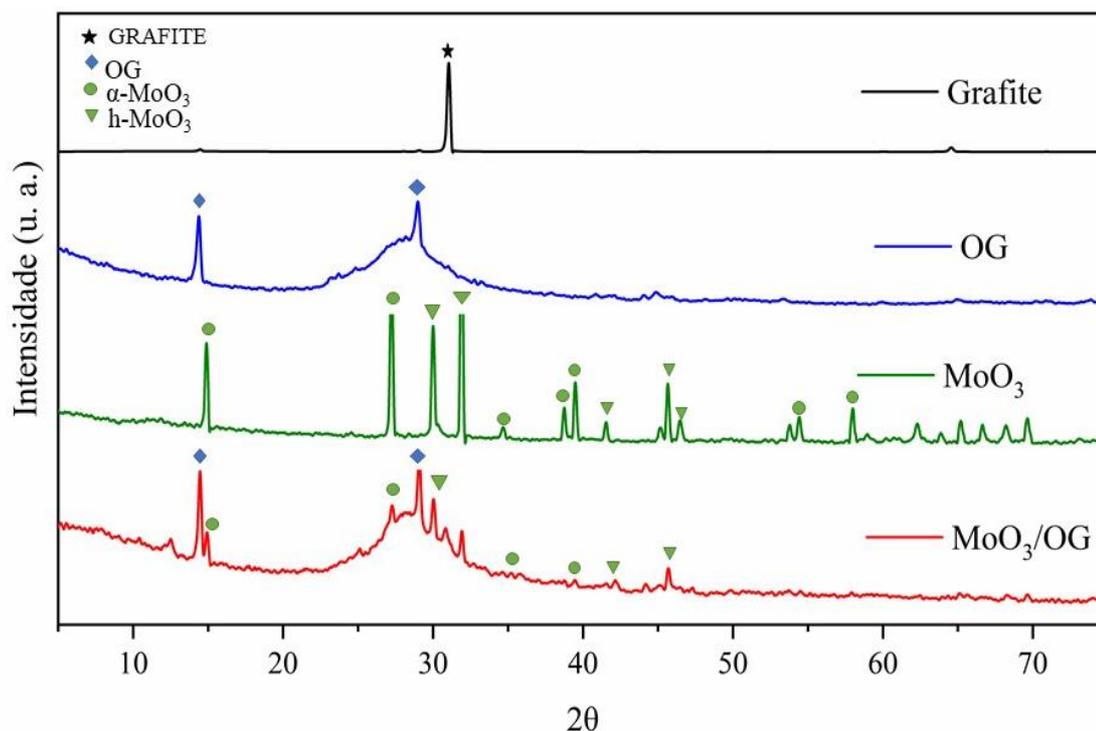
A Difração de raios X para o grafite, OG, MoO<sub>3</sub> e catalisador MoO<sub>3</sub>/OG são ilustrados na Figura 8. No grafite (Linha preta) mostra o pico em torno de 31°, referente a estrutura lamelar microcristalina que está empilhada de forma organizada, resultados semelhantes foram relatados por Dash *et al.* (2016).

Para o OG (Linha azul) aparece o pico em torno de 14° referente a introdução de grupos funcionais, como a hidroxila, carboxila durante processo de oxidação e o tratamento ultrassônico, no qual a estrutura cristalina segundo Wu *et al* (2018) é destruída e o espaçamento lamelar é aumentando com a inserção de grupos oxigenados (WU *et al.*, 2018; DASH *at al.*, 2016; SANTOS *et al.*, 2019). Além disso, pode-se observar outro pico em 28° que sugere que durante o processo de secagem do material para o preparo da amostra de DRX, algumas folhas de GO sofreram rápida oxidação, tendo como resultado o melhor ordenamento das camadas gráficas empilhadas, semelhante ao grafite (VALÊNCIA., 2017; SIBURIAN *et al.*, 2018).

Os picos de difração do MoO<sub>3</sub> (Linha a verde) são referentes as duas estruturas polimórficas estáveis, a fase hexagonal (h-MoO<sub>3</sub>) que estão dispostos em 29,7°, 30,7°, 45,5° e

46,4° e à fase ortorrômbica ( $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>) em 14,7°, 27,2°, 34,6°, 38,7°, 39°, 42°, 54,2° e 57,8°. (THANGASAMY *et al.*, 2018; BABU REDDY *et al.*, 2018; HUANG *et al.*, 2018).

Figura 8 – Difratomogramas de raios X do grafite, OG, MoO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>/OG.



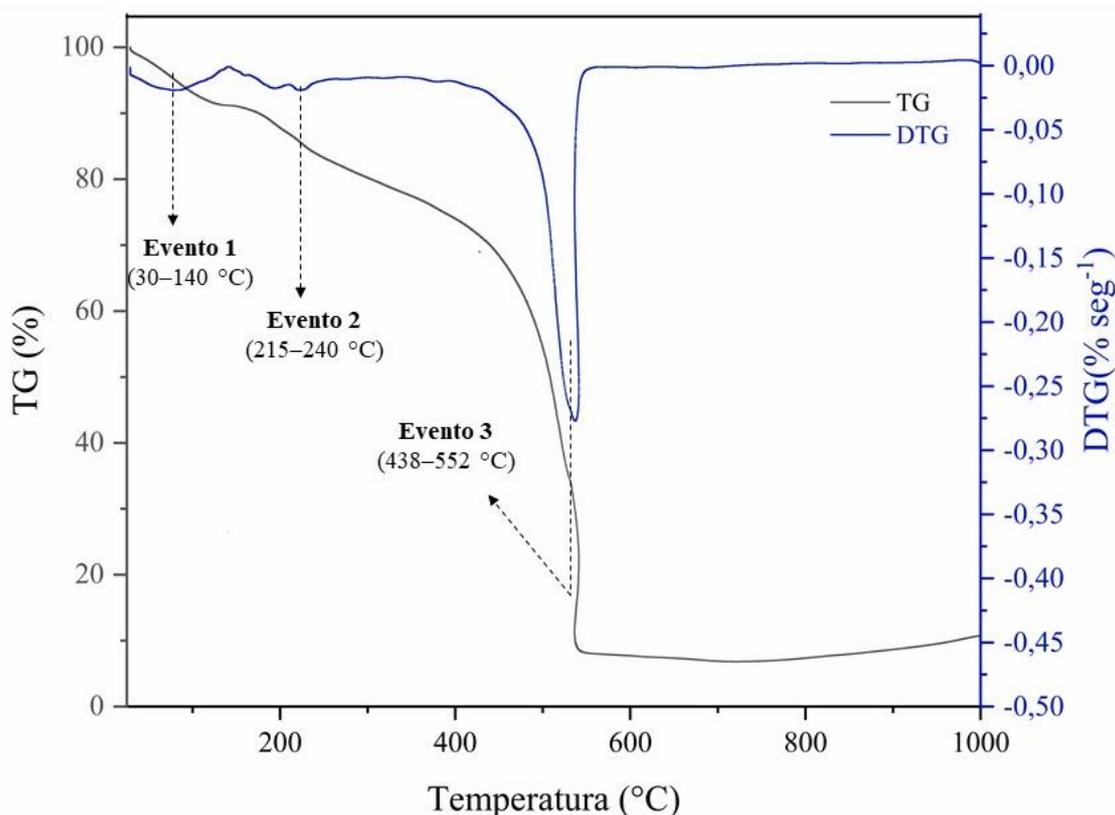
Fonte: autora.

Logo, o difratograma do catalisador MoO<sub>3</sub>/OG que é representado pela (Linha vermelha) mostra a presença de picos referentes a estrutura do óxido de grafeno em 14,4° e 28°. Bem como, picos observados em 14,6°, 24,2°, 30°, 34,6°, 39° e 42° característicos do MoO<sub>3</sub>. Dessa forma, sugere-se deposição de partículas de MoO<sub>3</sub> no suporte catalítico obteve êxito pelo processo de síntese proposto nesse trabalho.

As curvas TG/DTG para o (OG), ilustradas na Figura 9, exibem três eventos de perda de massa característicos. O evento 1 com perda de massa em torno de 9%, ocorre no intervalo de 30–140 °C devido à adsorção das moléculas de água nas bordas hidrofílica da rede de OG. Posteriormente, o segundo evento, na faixa de 215–240 °C, apresenta uma perda de 10% devido a decomposição de grupos funcionais oxigenados lábeis, tais como carbonil, carboxil, epóxi e hidroxil (BHARGAVA; KHAN, 2020; SANTOS *et al.*, 2019). O último evento de perda de massa cerca de 72% na faixa de temperatura de 438–552 °C, pode estar atribuído segundo Mehrabi *et al.* (2019) à remoção de grupos funcionais mais estáveis, e a liberação de CO e CO<sub>2</sub>

durante a formação de material carbonáceo. Além disso, observa-se que não ocorreu outras perdas de massa significativas acima da temperatura de 540 °C.

Figura 9 – Curvas TG/DTG para OG.



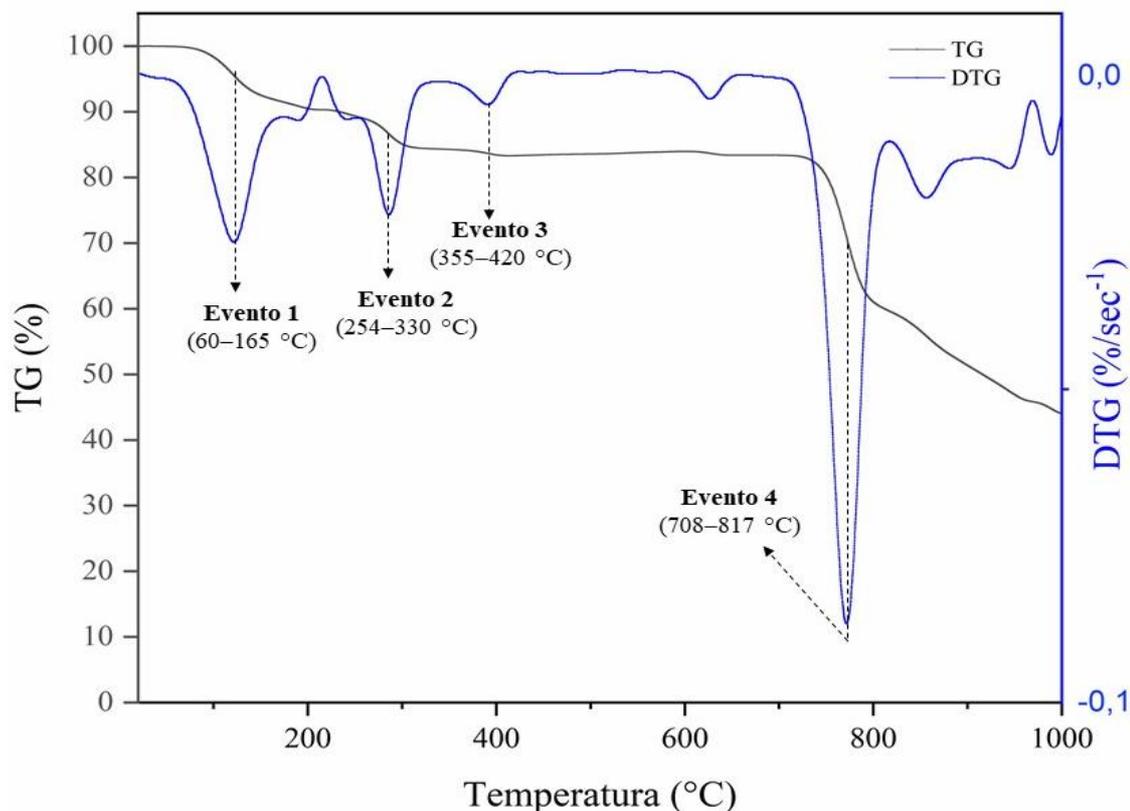
Fonte: autora.

A Figura 10 expõem as curvas TG/DTG em atmosfera de nitrogênio para o Heptamolibdato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O). As curvas TG/DTG demonstram quatro eventos de perda de massa do precursor ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O). O evento 1, representa cerca de 9% de perda de massa na faixa de temperatura 60–165 °C, e pode ser atribuído à perda de moléculas de água de cristalização fracamente ligadas à estrutura do composto.

O evento 2, ocorre na faixa de 254–330 °C e corresponde à perda em massa de 6,7%. Este evento pode estar relacionado a eliminação de água de cristalização e íons de amônio existentes no precursor. O evento 3, relacionado à faixa de temperatura entre 355–420 °C, representa uma perda de massa de 0,8%, e corresponde a perda adicional de íons amônio, uma vez que está ocorrendo a formação do MoO<sub>3</sub>.

No último evento (evento 4), ocorre a perda de 24% em massa na faixa de temperatura de 708–817 °C, e é referente ao ponto de sublimação do óxido de molibdênio (PINTO *et al.*, 2019; CHITHAMBARARAJ *et al.*, 2015; KAPNISTI *et al.*, 2015).

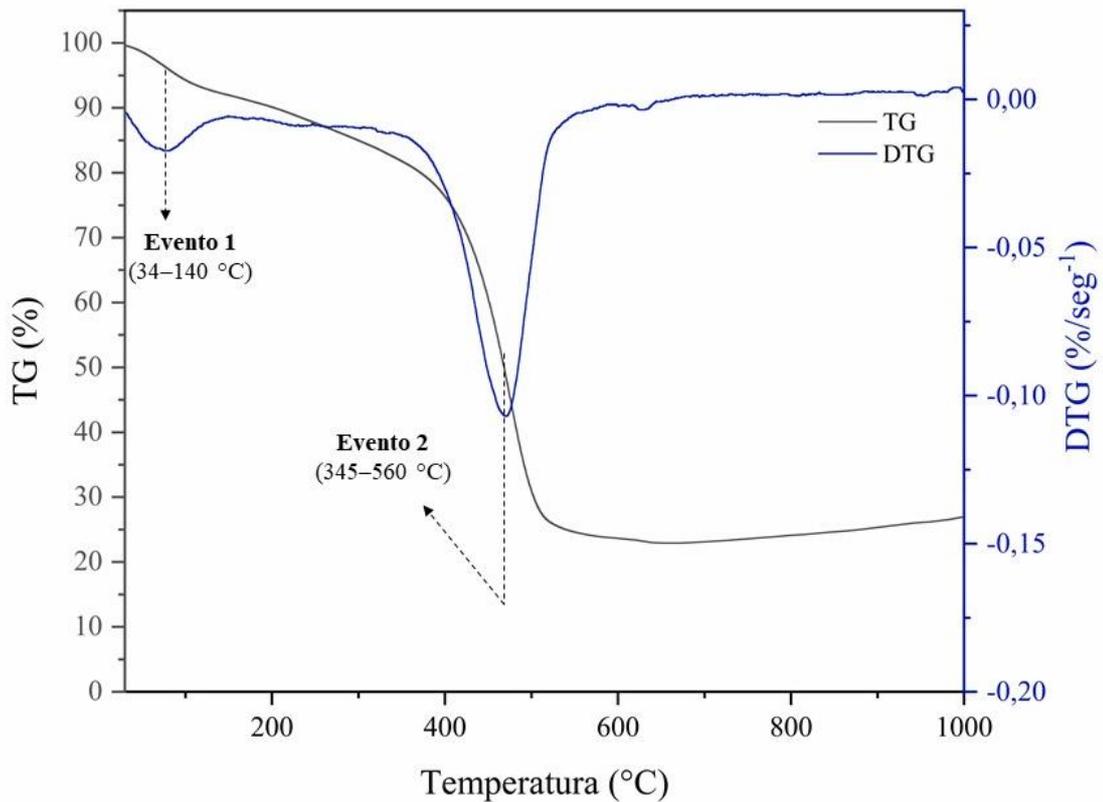
Figura 10 – Curvas TG/DTG para  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



Fonte: autora

A Figura 11 mostra as curvas TG/DTG do catalisador  $\text{MoO}_3/\text{OG}$ , na qual é possível verificar dois eventos significativos de perda de massa. A perda de 9% no evento 1, na faixa de temperatura de 34–140 °C, indica a remoção do vapor de água adsorvida. O evento 2 corresponde a perda de massa de cerca de 62%, nas faixas de 345–565 °C, referente à decomposição de grupos funcionais de carbonila como C–O, C=O, grupos epóxi, liberação de CO e  $\text{CO}_2$  durante a formação material carbonáceo e a presença  $\text{MoO}_3$ . Dados semelhantes foram relatados por Krishnamurthy e Veresha (2019), os quais observaram as mesmas perdas de massa nas faixas de temperatura correspondentes.

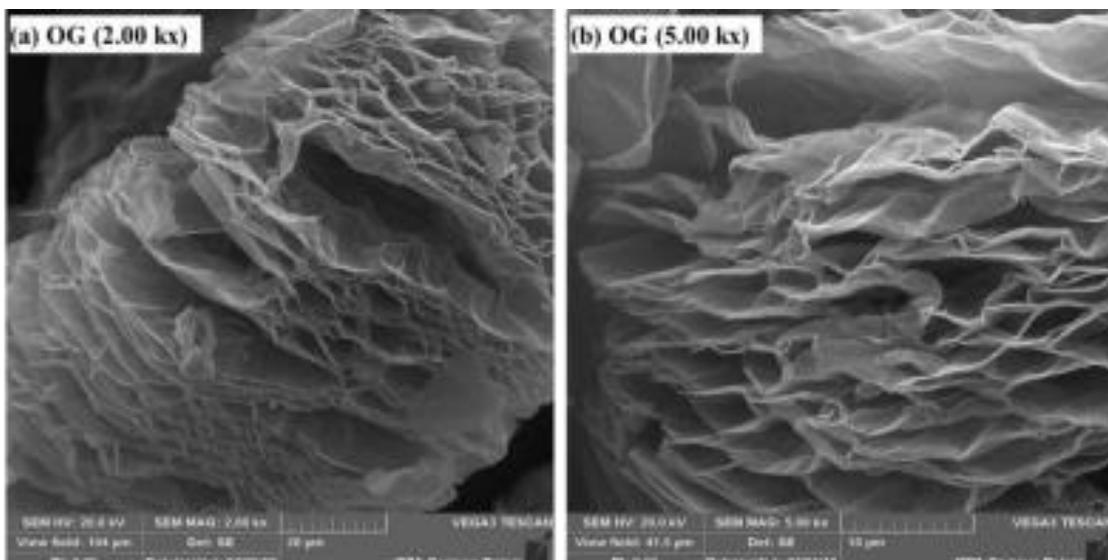
Figura 11 – Curvas TG/DTG para MoO<sub>3</sub>/OG.



Fonte: autora.

A Figura 12 mostra as micrografias MEV para o suporte OG. A Figura 12(a) representa a micrografia com ampliação de 2000 vezes, enquanto a Figura 12(b) corresponde a ampliação de 5000 vezes.

Figura 12 – Micrografias MEV para o OG com ampliações em (a) 2000 vezes e (b) 5000 vezes.

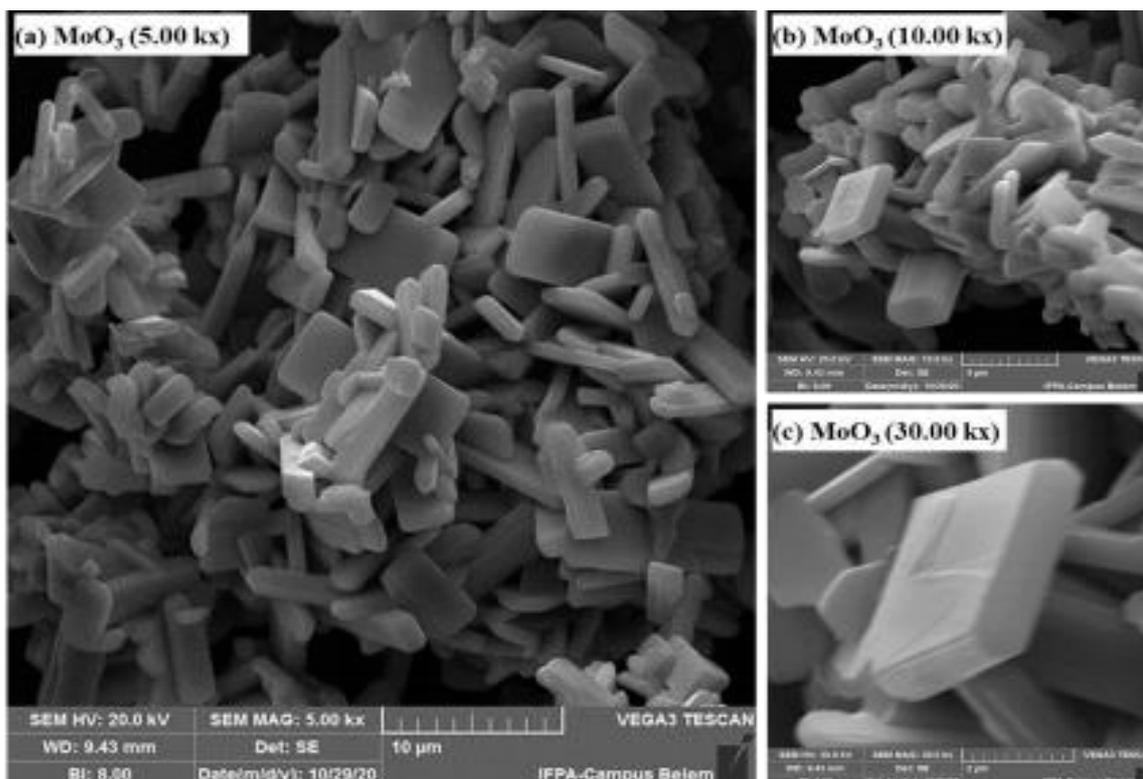


Fonte: autora.

Em ambas, observa-se que a morfologia do OG corresponde a estruturas de camadas lamelares múltiplas, espessas devido à presença de grupos funcionais oxigenados introduzidos na estrutura do grafite promovido pela esfoliação das folhas de óxido de grafeno obtidas pelo método de Hummers modificado, conforme relatado por Gaidukevič *et al.* (2018) e Oliveira *et al.* (2018). Além disso, a morfologia de superfície do OG mostra claramente a presença de rugas, concentradas principalmente nas bordas das folhas dos OG. Estas características, típicas para estes tipos de materiais, também foram verificadas por Zhang *et al.* (2016). Estas rugas são formadas pela estabilização do arranjo atômico após a ocorrência de tensões angulares entre as ligações dos átomos de carbono durante o processamento do material (OLIVEIRA *et al.*, 2018).

Enquanto, a Figura 13 refere-se às micrografias MEV para o óxido de molibdênio. As Figuras 13(a) e 13(b), com ampliações de 5000 e 10000 vezes, respectivamente, sugerem que a morfologia do  $\text{MoO}_3$  é composta por um aglomerado de nanopartículas do cristal com estruturas semelhantes a hastes (nanobastões) com formatos característicos da fase ortorrômbica ( $\alpha\text{-MoO}_3$ ) e de tamanhos não uniformes (CHITHAMBARARAJ; YOGAMALAR; BOSE, 2016).

Figura 13 – Micrografia MEV para o  $\text{MoO}_3$  com ampliações em (a) 5000 vezes, (b) 10000 vezes e (c) 30000 vezes.

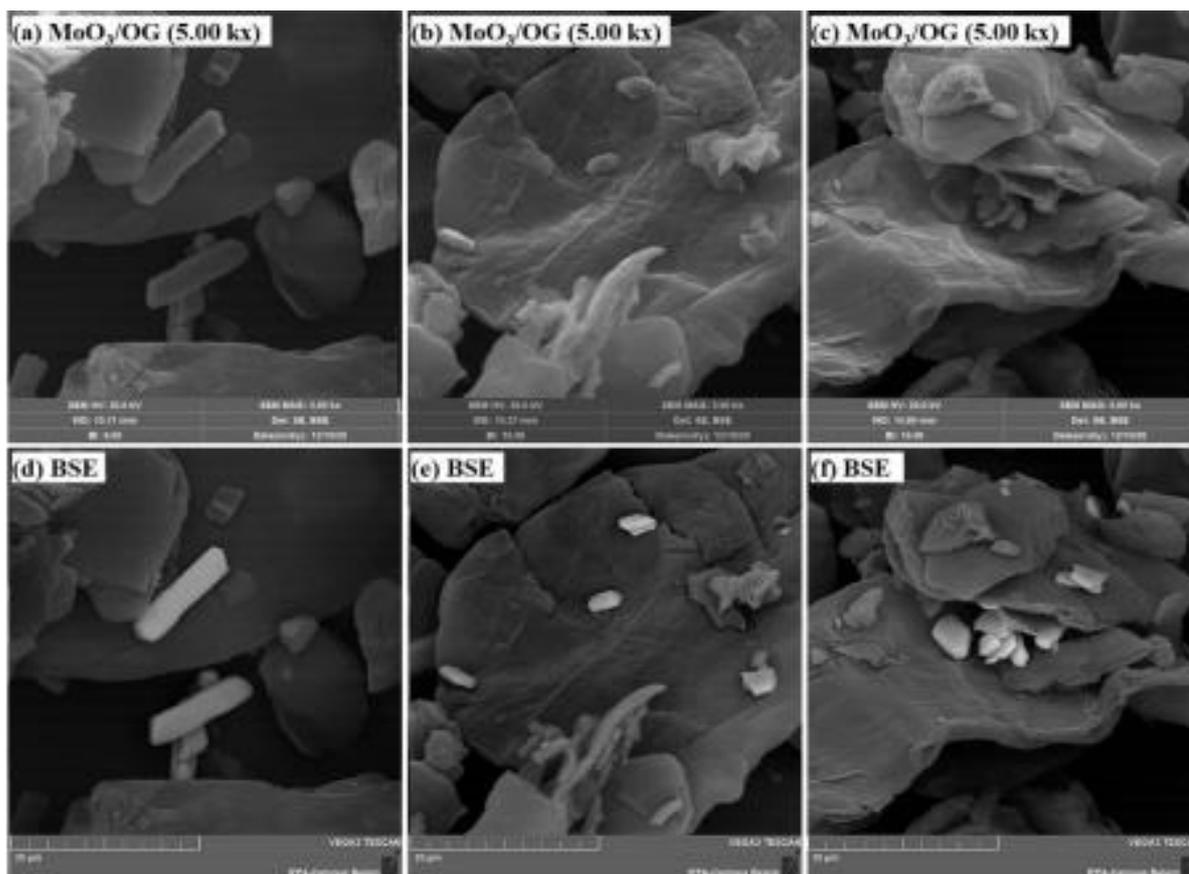


Fonte: autora.

A Figura 13(c), com ampliação de 30000 vezes, mostra em detalhes a morfologia de uma partícula do óxido de molibdênio na fase ortorrômbica ( $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>) obtida neste estudo. Vale ressaltar que a presença da fase ortorrômbica se deve a magnitude da temperatura usada na síntese do material, que neste estudo foi de 550 °C. Isto porque, de acordo com DHAGE *et al.* (2009) em sínteses de óxido de molibdênio empregando temperaturas acima de 400 °C ocorrem a transformação da fase hexagonal (h-MoO<sub>3</sub>) para a fase ortorrômbica ( $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>).

Estas características também foram observadas nos estudos realizados por Silva, Silva e Matos (2018), os quais verificaram a ocorrência da transformação de fases para o óxido de molibdênio de acordo com a temperatura usada na síntese do material. Os autores identificaram que ao empregar na síntese a temperatura de 300 °C, o óxido de molibdênio se apresentava na morfologia de microplacas na fase hexagonal (h-MoO<sub>3</sub>). Enquanto ao utilizar temperaturas de sínteses na faixa de 450 °C à 600 °C, a morfologia observada foi de hastes típicas de cristais da fase ortorrômbica ( $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>). As micrografias MEV para o catalisador MoO<sub>3</sub>/OG são mostradas na Figura 14.

Figura 14 – Micrografias para o catalisador MoO<sub>3</sub>/OG com ampliações em 5000 vezes (a), (b) e (c) MEV, e (d), (e) e (f) BSE.



Fonte: autora.

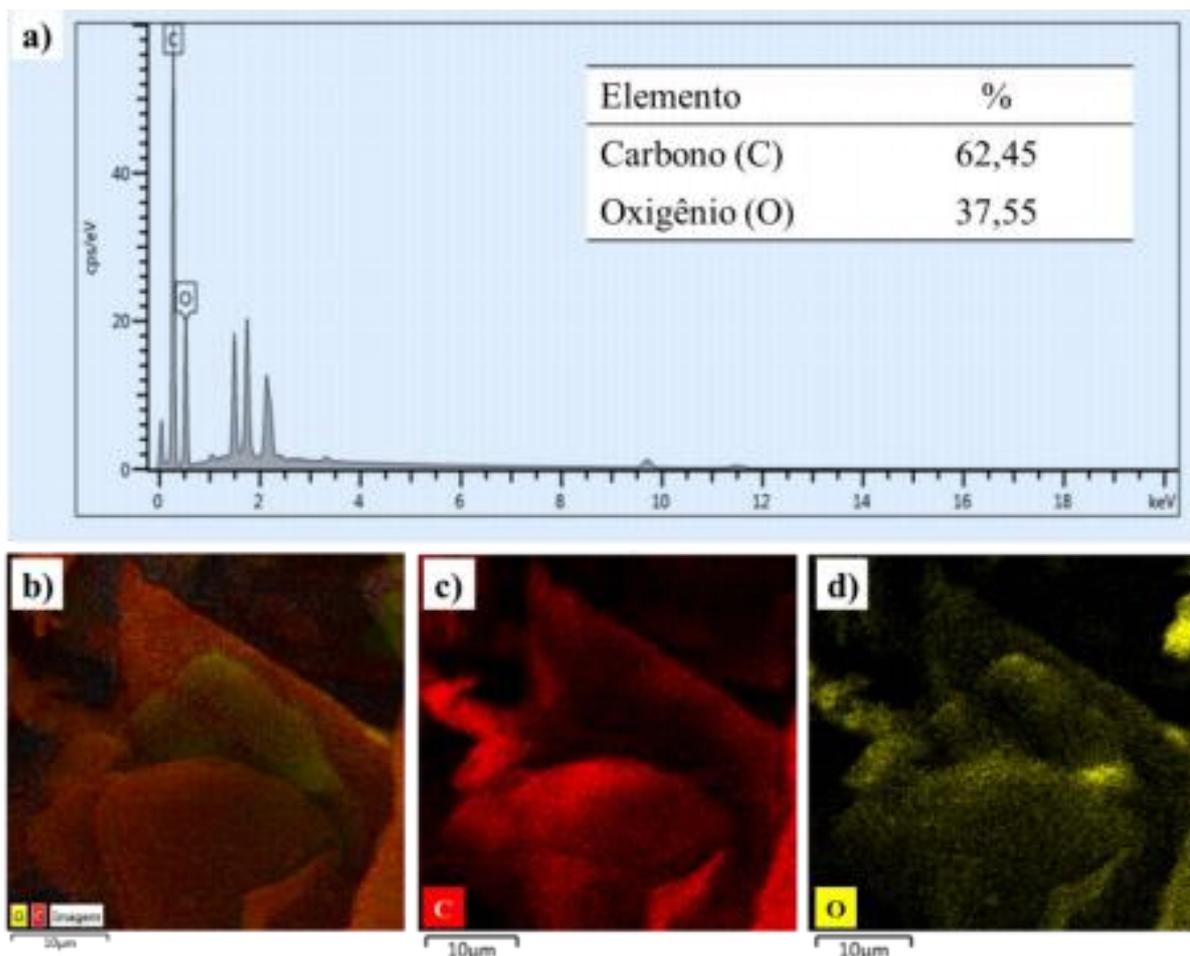
As Figuras 14(a), 14(b) e 14(c) foram coletadas com ampliações de 5000 vezes em três regiões distintas da superfície do catalisador  $\text{MoO}_3/\text{OG}$ . Para cada uma dessas regiões analisadas, foram coletadas micrografias BSE (*Back Scattered Electrons*) geradas pela emissão de elétrons retroespalhados e de grande importância na visualização das diferenças composicionais do catalisador. As micrografias BSE estão dispostas nas Figuras 14(d), 14(e) e 14(f) (DUARTE et al., 2003).

As micrografias MEV, evidenciadas pelas micrografias BSE, ilustradas na Figura 14, demonstram a presença de partículas equivalentes a hastes (bastões) (Figuras 13(a) e 14(d) e microplacas (Figuras 14(b), 13(c), 14(e) e 14(f)), referentes ao óxido de molibdênio na fase ortorrômbica ( $\alpha\text{-MoO}_3$ ). Ao se comparar as micrografias MEV e BSE, verifica-se que as imagens BSE também são representadas em tons de cinza, como nas imagens MEV, porém os tons claros correspondem às porções constituídas por elementos com número atômico médio relativamente maiores que aquelas com tons mais escuros (DUARTE *et al.*, 2003).

Isto, permite sugerirmos que as regiões mais claras registradas nas imagens BSE são correspondentes às partículas de  $\text{MoO}_3$ , enquanto as estruturas em folhas (em cinza escuro) correspondem ao OG. Em geral, é perceptível nas micrografias registradas que as partículas de óxido de molibdênio estão bem dispersas sobre as superfícies lisas do óxido de grafeno, mesmo as Figuras 14(c) e 14(f) demonstrarem a ocorrência de uma pequena agregação de  $\text{MoO}_3$  em região específica do catalisador.

As Figuras 15 e 16 mostram as composições e os mapeamentos superficiais dos elementos químicos por EDS presentes no OG e no catalisador  $\text{MoO}_3/\text{OG}$ , respectivamente. O espectro mostrado na Figura 15(a) mostra os principais elementos que compõem o OG, e tais elementos são evidenciados por um pico predominante correspondente ao Carbono (C) representando o valor de 62,5% da composição elementar, e por um pico referente ao oxigênio (O) correspondendo a um valor em torno de 37,5%. Isto se deve ao processo de oxidação que o grafite é submetido pelo método de Hummers, o qual favorece a formação de grupos oxigenados. Além disso, vale ressaltar que o espectro mostra picos não identificados que foram inibidos da análise quantitativa.

Figura 15 – Análise EDS para o OG (a) Composição elementar, e (b), (c) e (d) Mapeamento elementar de superfície.



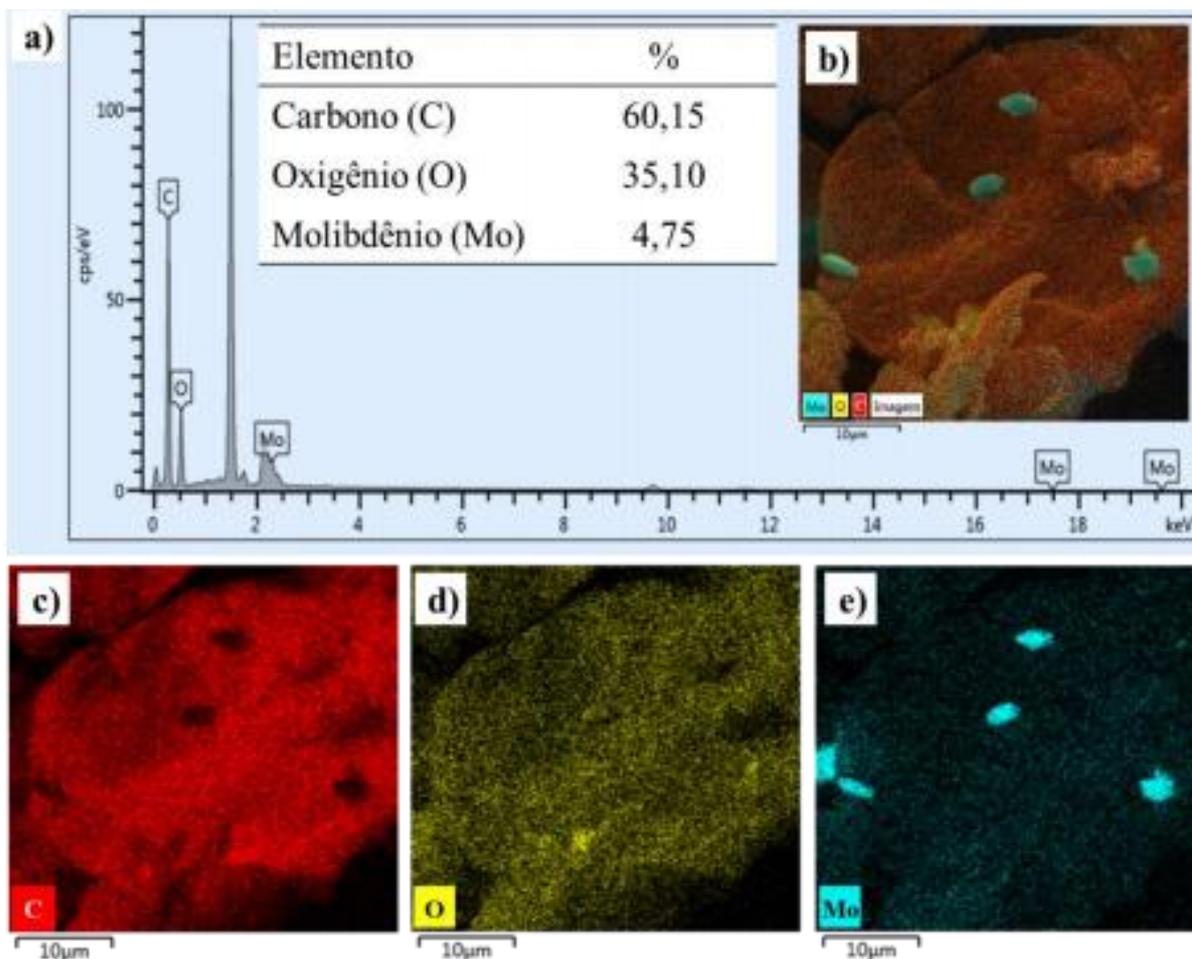
Fonte: autora.

A Figura 15(b), mostra o mapa em conjunto dos elementos presentes no OG, enquanto a Figura 15(c) e 15(d), mostram os mapas individuais dos elementos Carbono (C) (em vermelho) e Oxigênio (O) (em amarelo), respectivamente. Analisando os referidos mapas percebe-se que ambos os elementos estão distribuídos na superfície do suporte de forma homogênea.

A Figura 16(a) mostra a composição elementar do catalisador  $\text{MoO}_3/\text{OG}$ , e demonstra a presença de picos referentes à Carbono (C), Oxigênio (O) e Molibdênio (Mo) nas magnitudes em torno de 60,0%, 35,0% e 5,0%, respectivamente. A presença do elemento Molibdênio nesta análise EDS para o catalisador  $\text{MoO}_3/\text{OG}$ , sugere o sucesso do método utilizado na impregnação da fase ativa no suporte. Além disso, este fato sugere que o Molibdênio pode estar ancorado ao suporte, pois estudos realizados por Baranik *et al.* (2018) demonstram que grupos polares presentes no OG, são capazes de interagir por ligação de hidrogênio com óxidos metálicos. O mapa elementar sugere assim como o FT-IR que ocorreu a interação entre o

suporte e o óxido de molibdênio, pois em ambas as análises o elemento molibdênio está presente no suporte.

Figura 16 – Análise EDS para o catalisador MoO<sub>3</sub>/OG (a) Composição elementar, e (b), (c), (d) e (e) Mapeamento elementar de superfície.



Fonte: autora.

O mapa elementar de superfície dos elementos em conjunto para o catalisador MoO<sub>3</sub>/OG é mostrado na Figura 16(b). Analisando o referido mapa, é possível observar a presença dos três elementos que compõem o catalisador. O Carbono (C) representado pela coloração em vermelho, o Oxigênio (O) pela coloração em amarelo, e em destaque regiões coloração azul turquesa que representa a presença de Molibdênio (Mo). Todas estas distinções podem ser confirmadas analisando os mapas individuais dos elementos Carbono (C), Oxigênio (O) e Molibdênio (Mo) mostrados nas Figura 16(c), 16(d) e 16(e), respectivamente. Vale ressaltar que a Figura 16(e) evidencia que o Molibdênio (Mo) está amplamente presente sobre a superfície do OG, demonstrando boa dispersão. Além disso, o Molibdênio (Mo) também está presente na forma de pequenos aglomerados (hastes do cristal) dispersos na superfície do

suporte marcadamente destacado pela alta densidade da coloração em azul turquesa, tanto na Figura 16 (b), quanto na Figura 16(e).

## 5.2 Testes catalíticos

Inicialmente a fim de verificar a efetividade do suporte (OG) na reação de transesterificação, foi realizado um teste preliminar para elucidar a influência do suporte na conversão de triacilglicerídeos em ésteres metílicos. Esta reação com o suporte foi realizada sob as condições reacionais de temperatura de 140 °C, tempo 3 h, razão molar metanol: óleo 35:1 e 6% (m/m) de concentração suporte (OG).

Estas condições reacionais foram selecionadas por representarem os pontos médios dos intervalos estudados. Ao fim do teste, constatou-se que o biodiesel sintetizado empregando o OG como catalisador exibe um valor de teor de éster de ~1%, evidenciando que o OG é um material inerte cataliticamente na reação de transesterificação para produção de biodiesel. Os mesmos parâmetros foram utilizados para o teste em branco, o qual obteve-se um valor de aproximadamente de teor de éster de 5%.

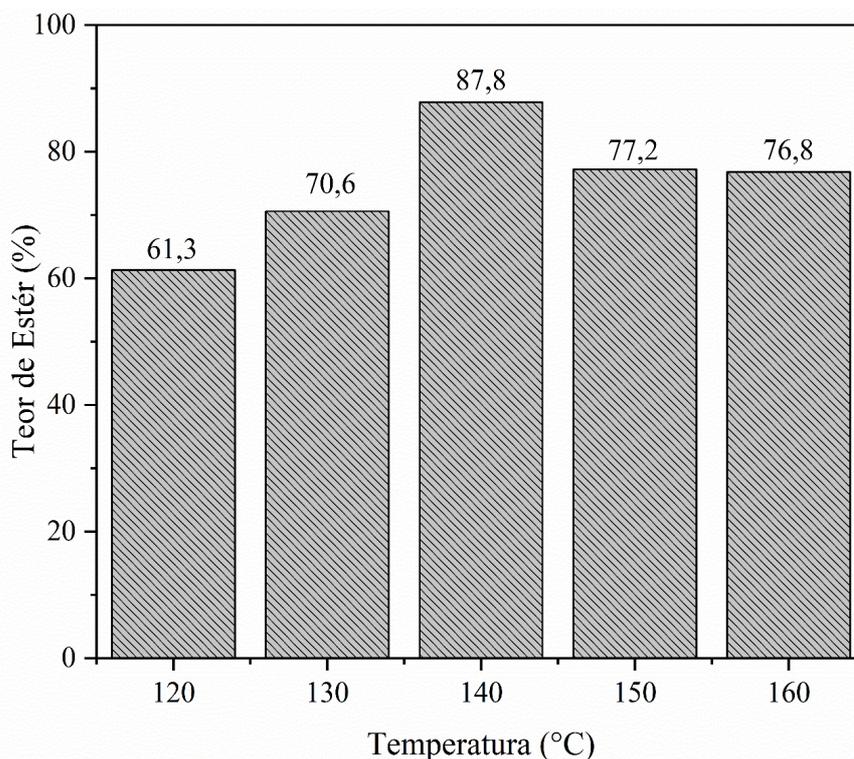
### 5.2.1 Influência da Temperatura

As reações de transesterificação de óleo de soja foram conduzidas em temperaturas que variam na faixa de 120-160 °C, mantendo-se constantes o tempo reacional em 3 h, concentração de catalisador em 6% (m/m) e a razão molar metanol:óleo em 35:1. Os resultados de teores de ésteres para os biodieseis obtidos nesta etapa de teste estão ilustrados na Figura 17.

Analisando o gráfico da Figura 17, observa-se um aumento gradual no teor de éster do biodiesel mediante o aumento da temperatura de reação de 120 °C até 140 °C, representando a elevação em teor de éster de 61,3% para 87,8%. Assim, o aumento da temperatura é favorável à conversão dos triacilglicerídeos em ésteres metílicos, fato que pode ser atribuído ao aumento das interações moleculares, acarretando uma maior miscibilidade do meio reacional promovido pelo aumento da temperatura no processo reacional (JUME *et al.*, 2020).

Além disso, em sistemas fechados como realizado neste estudo, a pressão interna (pressão vapor do metanol) se mostra um parâmetro importante para as reações de transesterificação, uma vez que influencia no processo. Isto está relacionado diretamente com a temperatura processada na reação, pois à medida que ocorre o incremento na temperatura reacional, ocorre o aumento da pressão interna proporcionado uma maior solubilidade dos triacilglicerídeos no meio reacional, e conseqüentemente promove um contato efetivo a nível molecular entre o álcool e o óleo, favorecendo a efetividade da reação (GIRARDIR, 2015).

Figura 17 – Influência da temperatura reacional na reação de transesterificação (Tempo: 3 h, concentração do catalisador de 6% (m/m) e razão molar de 35:1).



Fonte: autora.

No entanto, quando se emprega a temperatura reacional de 150 °C, o biodiesel apresenta teor de éster de 77,2%, ou seja, demonstra tendência decrescente. De acordo com os estudos realizados por Kuniyil *et al.* (2020), esta tendência pode estar relacionada com a ocorrência efetiva da separação entre as fases metanol e óleo devido ao emprego de temperaturas reacionais consideradas acima do ideal para o processo. Isto, proporciona uma diminuição de interação entre estas fases, e conseqüentemente ocorre a diminuição da conversão em ésteres.

Ao submeter a reação sob a temperatura de 160 °C, o biodiesel produzido não apresenta mudança significativa quanto ao valor do teor de éster, mantendo-se um valor de 76,8% de conversão. Estas tendências dos valores de teores de ésteres do biodiesel sintetizado empregando temperaturas acima de 150 °C podem estar relacionadas às limitações de equilíbrio na reação de transesterificação, como relatado por (JUME *et al.*, 2020).

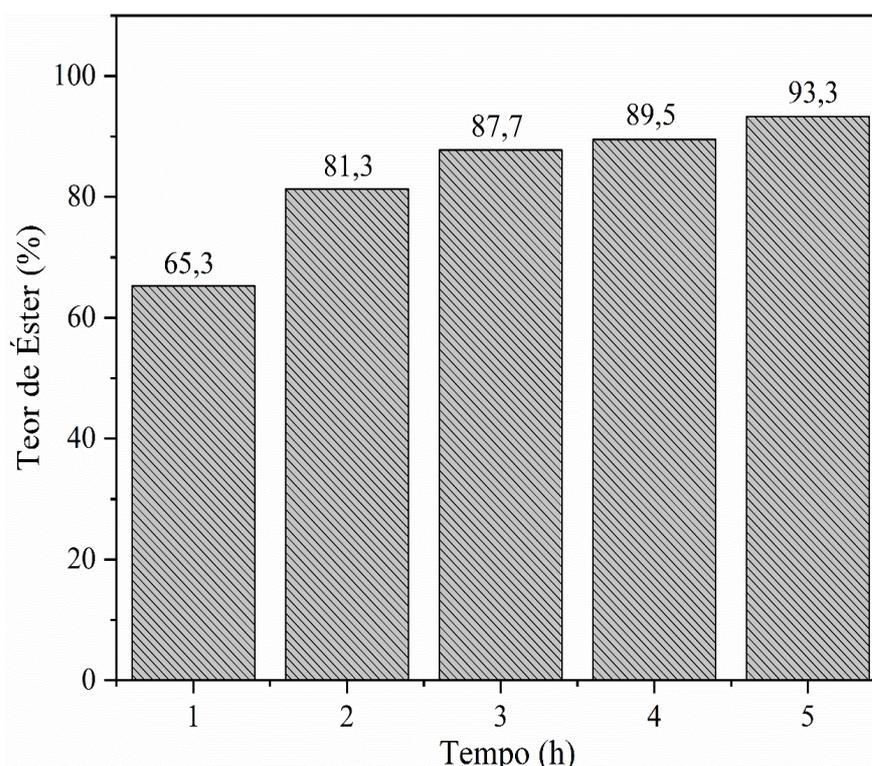
Portanto, nesta etapa dos testes catalíticos, a temperatura reacional de 140 °C demonstra ser a de maior efetividade no processo e a mais apropriada para a sequência do estudo, pois em estudos realizados Xie *et al.* (2011) utilizando o catalisador heterogêneo ácido SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, obteve resultados satisfatórios para conversão de ésteres metílicos de 81,7% em um faixa de temperatura de 180 °C, logo, isto demonstra que o catalisador baseado em óxido de grafeno

mostra-se eficiente diante a outros estudos.

### 5.2.2 Influência do tempo

Após o estudo da influência da temperatura que ficou determinada em 140 °C, fixou-se a concentração de catalisador em 6% (m/m) e razão molar de 35:1, variando o tempo da reação de 1 até 5 h, para avaliar o melhor de tempo de conversão de triacilgliceróis em éster. Este efeito pode ser verificado na Figura 18. O tempo é um parâmetro de grande relevância em processos reacionais, pois o aquecimento prolongado pode causar reversão da reação e degradar o catalisador heterogêneo (JUME *et al.*, 2020). Observa-se neste estudo que existe tendência crescente para a conversão de triacilgliceróis em éster à medida que o tempo aumenta, o valor de éster aumenta significativamente de 65,3% para 93,3%.

Figura 18 – Influência do tempo reacional na reação de transesterificação (Temperatura de 140 °C, concentração do catalisador de 6% (m/m) e razão molar de 35:1).



Fonte: autora.

De acordo com a Figura 18, a conversão no tempo de 1 h atingiu o menor o valor de éster de 65,3%. Isso provavelmente está relacionado à baixa miscibilidade das fases heterogêneas como já foi relatado por Sahani, Roy e Sharma (2020) nos seus estudos. Uma conversão significativa de 81,3% no tempo de 2 h representa uma elevada disponibilidade dos sítios ácidos na superfície do catalisador, conduzindo à uma maior interação com os reagentes

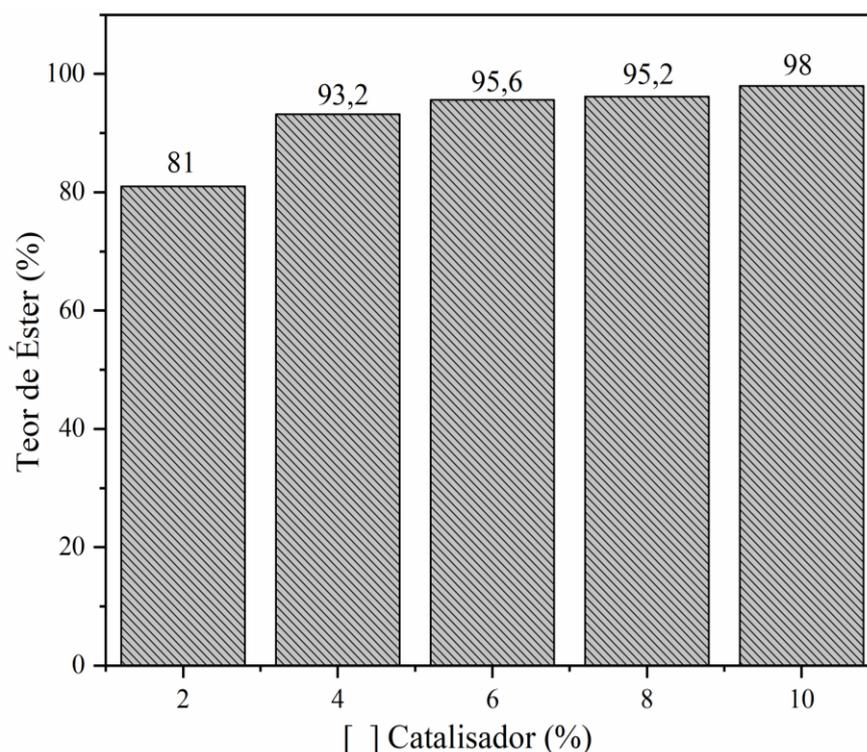
Quando o tempo se excedeu de 3 h até 4 h, houve um aumento no valor de éster de 87,7% para 89,9% respectivamente. Ao elevar o tempo para 5 h, observa-se alteração no valor de éster de 93,3%, o qual pode estar relacionada às colisões severas entre as moléculas, ou adsorção do reagente na superfície do catalisador, o que diminui a energia de ativação (SAHANI; ROY; SHARMA, 2020, ALI; ELKATORY; HAMAD, 2020).

Desta forma, o tempo de 5 h foi selecionado para o estudo, vale ressaltar que o trabalho desenvolvido por Abdeldayem, Salib e El-Hosiny (2020), para investigar o efeito do tempo da reação na conversão de ésteres metílicos apresentaram resultados de conversão máxima de 85,2 % quando o tempo se estendeu para 10 h e após esse tempo não produziu nenhum aumento significativo de valor de éster ao empregar o catalisador GO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 5.2.3 Influência da concentração do catalisador

A quantidade de catalisador é um parâmetro que influencia na economia do processo de transesterificação, pois o catalisador tem o objetivo de acelerar a taxa de reação. A fim de estudar melhor a quantidade de catalisador empregada na reação, avaliou-se os intervalos de 2 a 10% (m/m) da concentração de catalisador. Os resultados para o teor de éster a partir do estudo da concentração do catalisador são ilustrados na Figura 19.

Figura 19 – Influência da concentração do catalisador na reação de transesterificação (Temperatura de 140 °C, tempo reacional de 5 h e razão molar de 35:1).



Fonte: autora.

É possível analisar na Figura 19 que a eficiência de conversão do teor de éster, aumenta com a concentração do catalisador. De antemão, os resultados expostos evidenciam que o emprego do catalisador ao processo é de grande importância, pois todos os biodieseis apresentaram teores de ésteres metílicos consideravelmente acima do valor obtido quando a reação é processada sem a presença do catalisador (teor de éster ~5%, branco reacional). Assim, de acordo com a teoria do estado de transição, é importante notar que o catalisador reduz a barreira de ativação promovendo reações mais efetivas em tempos reacionais mais curtos (ROCHA; OLIVEIRA; FRANCA, 2019).

Além disso, analisando a Figura 19, observa-se que à medida que ocorre o aumento da concentração de catalisador de 2% para 4% (m/m) na reação de transesterificação, nota-se um incremento no teor de éster dos biodieseis produzidos de 81% e 93,2%, respectivamente. A razão para este comportamento pode estar atribuída ao aumento dos sítios catalíticos ativos disponíveis para a reação de transesterificação à medida que ocorre a elevação da concentração do catalisador (SHABAN *et al.*, 2020).

Todavia, quando a concentração de catalisador empregada na reação de transesterificação aumentou para 6%, 8% e 10% (m/m), os biodieseis demonstraram valores de teores de ésteres de 95,6, 95,2% e 98%, respectivamente. Assim, os resultados revelam que maiores concentrações de catalisador dentro dessas faixas analisadas promovem um acréscimo na conversão de éster (~2,5%) pouco significativo, uma vez que a partir de 6% todos os valores já se encontram em níveis elevados (>95%). A quantidade de catalisador em excesso pode ocasionar limitações referentes à difusão do catalisador no meio reacional, pois proporciona o aumento da viscosidade da mistura reacional, diminuindo a efetividade na transferência de massa entre o catalisador e os reagentes (ROCHA; OLIVEIRA; FRANCA, 2019). Assim, nesta etapa do estudo, a concentração de catalisador ideal para a reação de transesterificação é de 6% (m/m), resultado satisfatório comparado a pesquisa do Xie *et al.*, (2011) que ao utilizar 6% (m/m) na reação de transesterificação obteve somente uma taxa de conversão de 75% de teor de éster

#### 5.2.4 Influência da razão molar

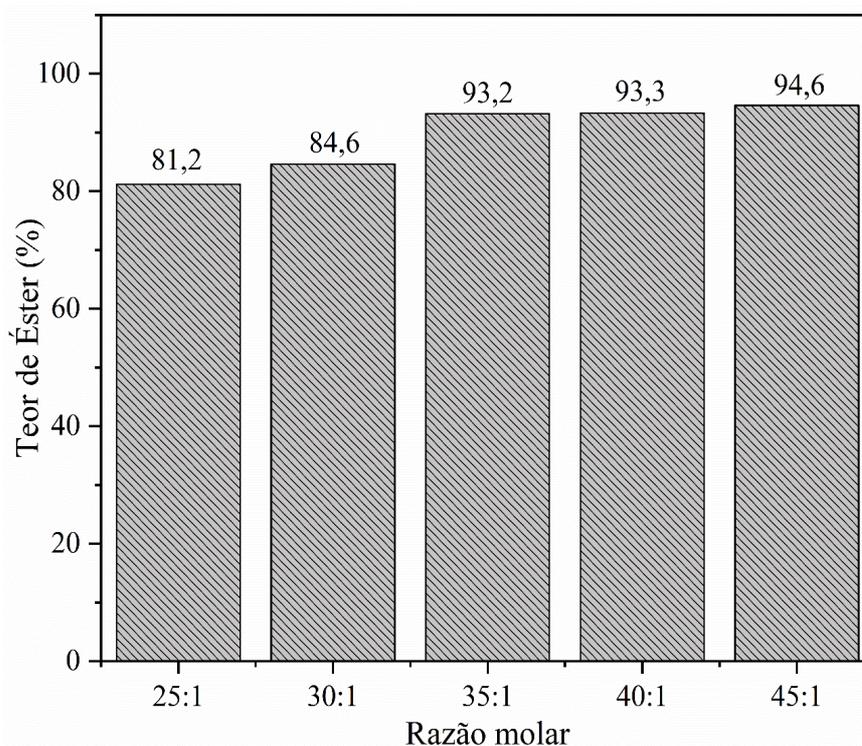
Para estudar a influência da razão molar na reação de transesterificação fixaram-se os parâmetros estudados de temperatura, tempo e concentração de catalisador em: 140 °C, 5 h, 6% (m/m) e a razão molar foi analisada nos intervalos de 25:1, 30:1, 35:1, 40:1 e 45:1. Os resultados obtidos são ilustrados na Figura 20.

A razão molar é um parâmetro muito importante tratando se dá efetividade e influência

na reação de transesterificação. Nestas reações é comum utilizar um excesso de metanol, pois isto promove mudanças nos cursos das reações, deslocando o equilíbrio a favor da formação dos produtos, ou seja, dos ésteres metílicos e glicerol (JUME *et al.*, 2020).

Analisando os dados contidos no gráfico disposto na Figura 20, observa-se o aumento nos valores de teores de ésteres dos biodieséis de 81,2% a 94,6%, quando as reações foram processadas utilizando razões molares metanol:óleo de 25:1 até 35:1, foi possível verificar o aumento no valor de teor de éster de 81,2 até 93,2%. Este fato pode ser atribuído à quantidade elevada de metanol utilizada nos processos, pois pode proporcionar maior difusão do catalisador e aumenta miscibilidade ao meio reacional que por sua vez são fatores que conduzem à maior efetividade da reação de transesterificação, de acordo com o relatado por Ibrahim *et al.* (2017) nos seus estudos.

Figura 20 – Influência da razão molar metanol: óleo na reação de transesterificação (Temperatura de 140 °C, tempo reacional de 5 h e concentração do catalisador de 6%).



Fonte: autora.

A razão molar de 35:1 até 45:1, apresentam valores de teor de éster semelhantes, todos acima de 93%, portanto não houve nenhum aumento proeminente com o aumento do metanol. Esse fenômeno, segundo Zhang *et al.* (2014), pode ser atribuído ao excesso de metanol que muda o equilíbrio para o lado de produção dos produtos e a maior conversão pode ser referente a disponibilidade dos sítios ativos do catalisador, em uma condição adequada de metanol no

meio reacional.

Cabe ainda salientar que o excesso de metanol acima do ideal pode ocasionar a diluição no meio reacional, em consequência diminuindo a probabilidade de acesso das espécies ao centro metálico (ALI, 2018; YANG *et al.*, 2017) porém, mesmo considerando essa possibilidade, o aumento da concentração de álcool no meio reacional teve um efeito muito positivo sobre os resultados deste trabalho. Nesse sentido, a razão molar ideal para reação transesterificação é de 35:1 com o teor de éster de 93,2%.

Nesse sentido, os resultados obtidos neste estudo sugerem que a condição reacional mais efetiva no processo de produção de biodiesel utilizando o catalisador MoO<sub>3</sub>/OG empregando uma temperatura reacional de 140 °C, tempo de reação de 5 h, 6% (m/m) de concentração de catalisador e razão molar metanol: óleo de 35:1, proporcionando um biodiesel com teor de éster de 93,2%. Tanto os valores da condição reacional quanto o do teor de éster são condizentes com dados relatados na literatura por Pinto *et al.* (2019), o qual demonstram em seus estudos a obtenção de biodiesel por transesterificação metálica com teor de éster acima de 90% empregando um catalisador heterogêneo ácido baseado em trióxido de molibdênio, utilizando condições reacionais semelhantes às determinadas neste estudo, no qual utilizou temperatura reacional de 150 °C sob um tempo de 4 h e razão molar metanol:óleo de 45:1.

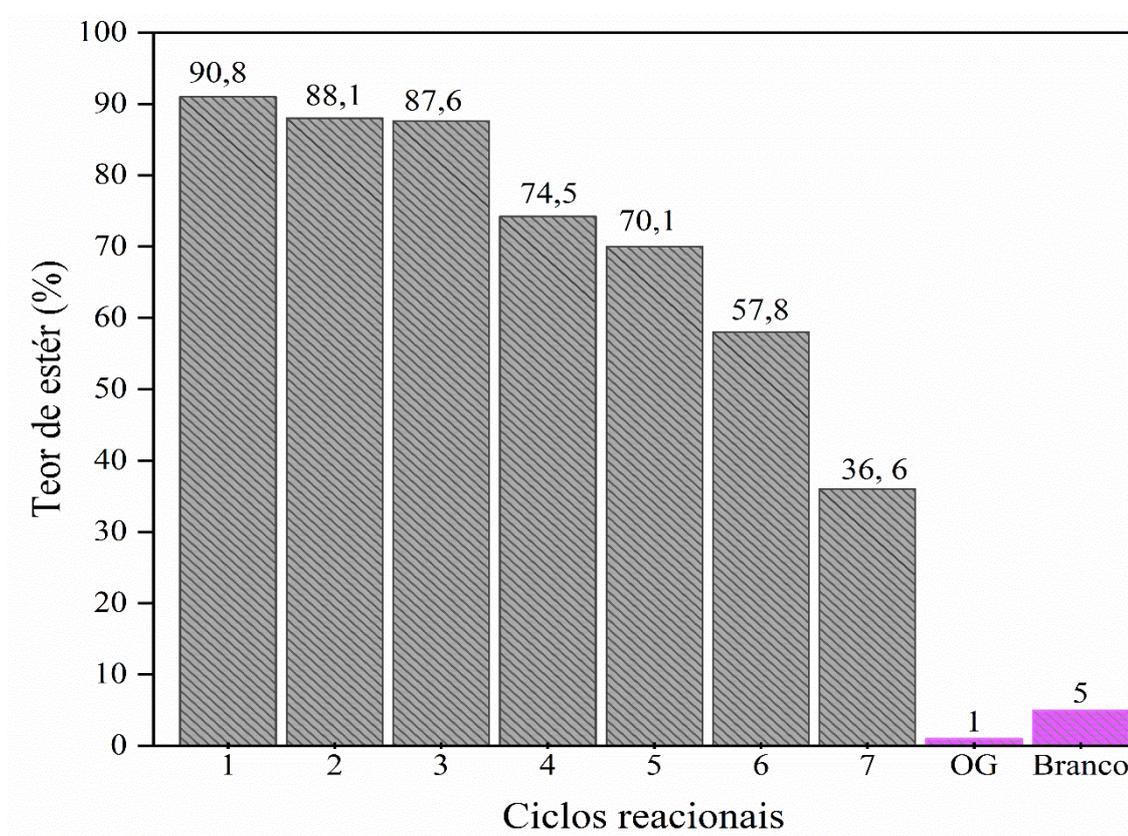
Estudos realizados por Cheng *et al.* (2016) reportam que o catalisador óxido de grafeno sulfonado foi altamente efetivo na reação de transesterificação aplicado na síntese de biodiesel com teor de éster de 96%, estudando a concentração do catalisador de 1 até 5% (m/m). Além disso, os estudos realizados por Mohebbi *et al.* (2020) sobre o emprego de catalisador heterogêneo bifuncional na produção de biodiesel, ressaltam a efetividade da razão molar metanol:óleo no processo. Os autores relatam a obtenção de biodiesel com elevada conversão em éster de 98% quando avaliaram no processo de transesterificação a razão molar intervalos de 5:1 até 40:1.

#### 5.2.5 Reutilização do catalisador

Os catalisadores ácidos heterogêneos possuem algumas características e vantagens, entre elas a fácil separação das fases, a possibilidade de reutilização em diversas reações o que melhora no aspecto econômico em comparação aos catalisadores homogêneos (NING; NIU, 2017). Desta forma, a Figura 21 avalia todos os ciclos reacionais o qual o catalisador MoO<sub>3</sub>/OG foi submetido nas condições otimizadas neste trabalho: Temperatura reacional de 140 °C, tempo de 5 h, concentração do catalisador 6% (m/m) e 35:1 razão molar metanol/óleo.

É possível observar o desempenho do catalisador após sete ciclos reacionais. O teor de éster do biodiesel sintetizado no primeiro ciclo de reação foi de 91%, ao passo que após o 2° e 3° ciclos reacionais houve um pequeno decréscimo nos valores de teores de ésteres alcançando os patamares de 88,0% e 87,6%, respectivamente. No entanto, cabe ressaltar que estes valores de teores de ésteres representa uma pequena diminuição de aproximadamente 3,4%, sugerindo boa manutenção da atividade catalítica com sítios ativos do catalisador pouco lixiviados até o 3° ciclo reacional. Estes resultados são coerentes com dados de catalisadores ácidos empregados na síntese de biodiesel relatados na literatura (CORRÊA *et al.*, 2020).

Figura 21 – Estudo de reutilização do catalisador (140 °C por 5 h com a razão molar metanol:óleo de 35:1 e concentração de catalisador 6% em peso).



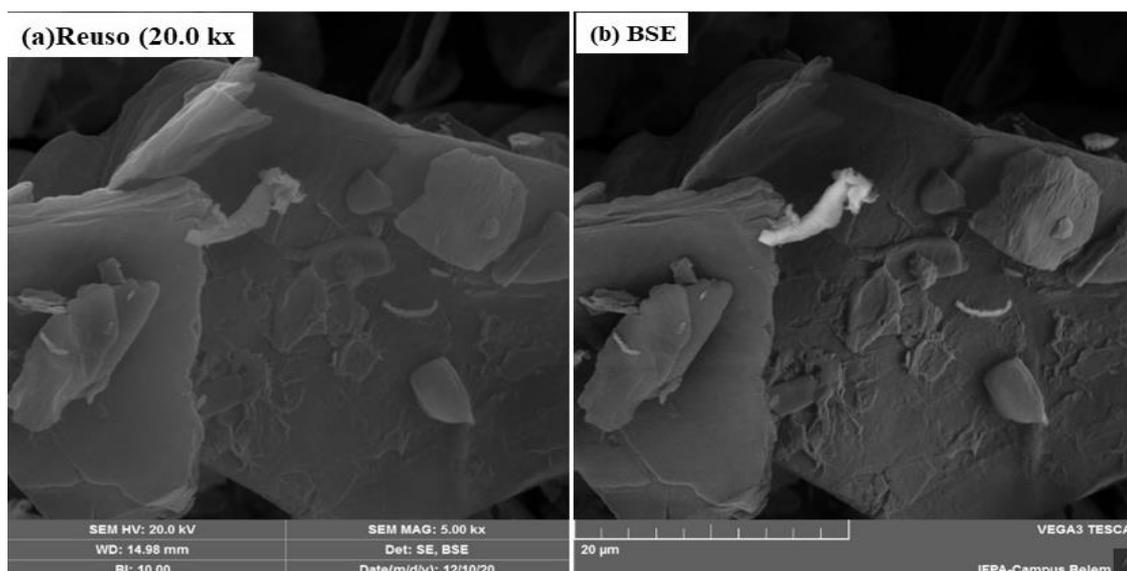
Fonte: autora.

O biodiesel sintetizado no 4° e 5° ciclos reacionais apresentam valores de teores de ésteres de 74,5% e 70,0%, respectivamente. Estes valores representam uma diminuição significativa em comparação ao 1° ciclo reacional, de cerca de 20%, no entanto, a reutilização do catalisador nesses ciclos ainda representa resultados satisfatórios, uma vez que foi empregado em reações consecutivas e consegue manter a capacidade catalítica de conversão de cerca de 70% dos triglicerídeos. Contudo, nos dois últimos ciclos reacionais (6° e 7°) os

biodieseis sintetizados demonstram um decréscimo expressivo nos valores de teores de ésteres 58,0% e 36,0%, respectivamente. Segundo Sankaranarayanan *et al.* (2011), esse decréscimo pode estar relacionado com a lixiviação ocorrida na superfície do catalisador, uma vez que o  $\text{MoO}_3$  é parcialmente solúvel em solventes polares, tais como metanol e glicerol. A ocorrência desta lixiviação, promove ao catalisador perda parcial da fase ativa, o que conseqüentemente resulta na redução de sua capacidade catalítica frente a conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos.

Conforme ilustrado na Figura 21, é possível perceber que mesmo após 7 ciclos reacionais recuperando e reempregando o catalisador  $\text{MoO}_3/\text{OG}$  na reação de transesterificação, o biodiesel apresenta um teor de éster de 36,0%, valor considerável quando comparado aos teores de ésteres dos biodieseis obtidos nas reações utilizando somente o suporte OG (teor de éster de 1%) e teste em branco, sem a utilização do catalisador (teor de éster de 5%). Para avaliar o processo de lixiviação dos sítios ativos e a desativação do catalisador, realizou-se a análise de micrografia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS). A análise de micrografia (MEV) para o catalisador reutilizado é ilustrada na Figura 22 (a) e seu respectivo BSE na Figura 22 (b), na qual é possível observar que mesmo após o sétimo ciclo reacional, o reuso ainda apresenta partículas equivalentes a hastes, porém com morfologia alterada, devido provavelmente à lixiviação dos sítios ativos da superfície do catalisador ao longo dos 7 ciclos reacionais que o catalisador foi submetido neste estudo.

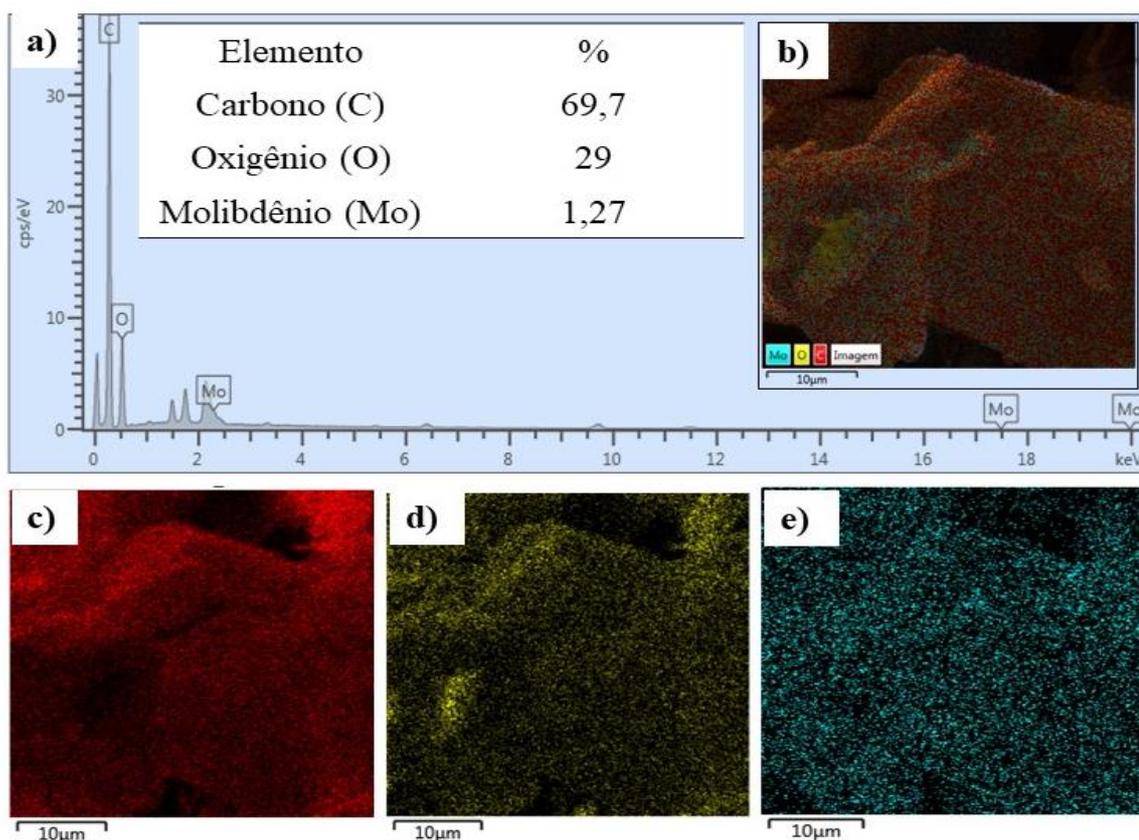
Figura 22 – Micrografias para o catalisador  $\text{MoO}_3/\text{OG}$  reutilizado com ampliações em 20000 vezes (a), e (b) BSE.



Fonte: autora.

A Figura 23 expõe as composições e o mapeamento superficial dos elementos químicos por EDS presentes no catalisador após o 7º ciclo, a fim de evidenciar a presença de sítios ativos mesmo após sucessivos ciclos reacionais.

Figura 23 – Análise EDS para o catalisador MoO<sub>3</sub>/OG reutilizado (a) Composição elementar, e (b), (c), (d) e (e) Mapeamento elementar de superfície.



Fonte: autora.

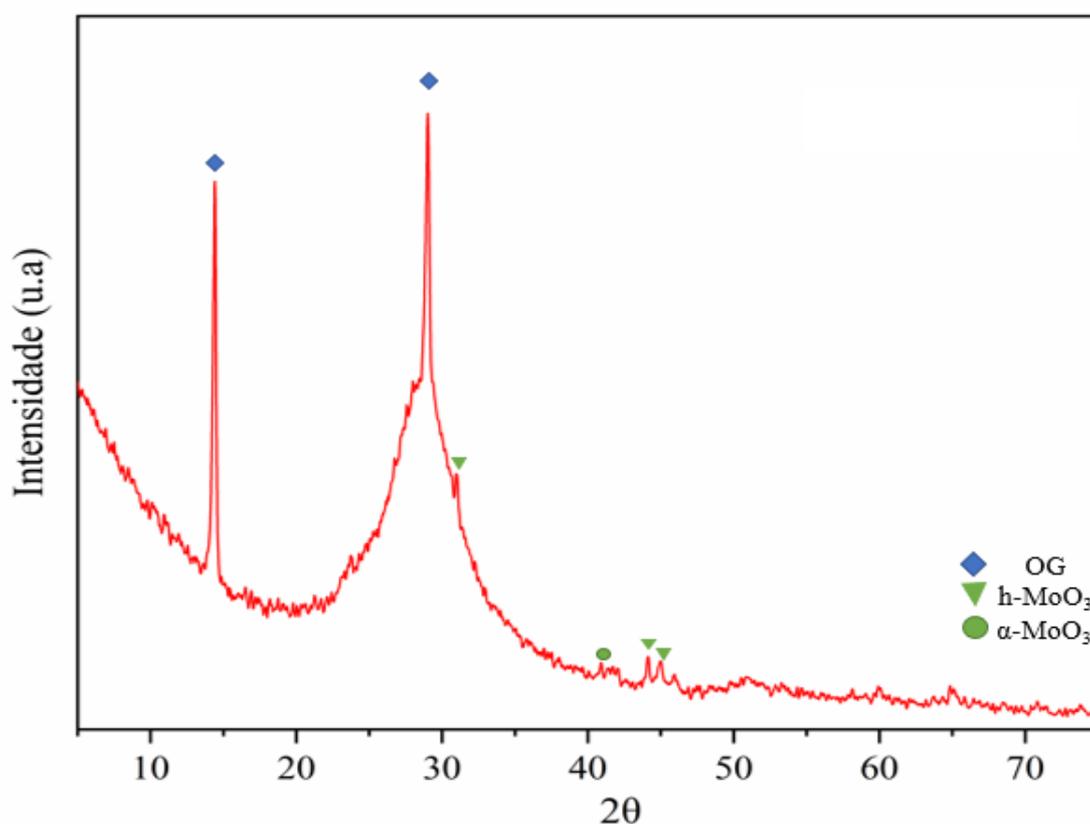
A Figura 23(a) referente a composição elementar do catalisador MoO<sub>3</sub>/OG após o último ciclo reacional, mostra que houve aumento do pico do Carbono em torno de 10% em relação ao catalisador antes dos processos de reação, bem como decréscimo do Oxigênio em torno de 6%, enquanto o pico referente ao Molibdênio diminuiu cerca de 4,75 para 1,27%. Isso demonstra que aos longos ciclos reacionais, o Molibdênio e o Oxigênio apresentam uma porcentagem menor devido a possível lixiviação que o MoO<sub>3</sub> sofre na superfície do suporte. Entretanto, mesmo após sete ciclos reacionais o catalisador manteve cerca de 1,27% de sua fase ativa na superfície do óxido de grafeno.

Para a Figura 23 (b) referido ao mapa elementar, é possível observar que após 7º ciclo reacional nota-se a presença dos três elementos em cores distintas que compõe o catalisador,

entretanto com intensidade enfraquecidas para o Molibdênio na coloração azul turquesa (e) e Oxigênio na cor amarela (d), tal fato corrobora a perda de atividade catalítica pelo catalisador devido possivelmente ao processo de lixiviação.

Alguns pequenos picos referentes à  $h\text{-MoO}_3$  e  $\alpha\text{-MoO}_3$  são evidenciados na análise de DRX na Figura 24 para o catalisador reutilizado. Isto evidencia que mesmo após o emprego do catalisador na razão de transesterificação por 7 ciclos reacionais é possível sugerir a presença de fase ativa no suporte catalítico. Uma vez que a Figura 24 demonstra a ocorrência de picos característicos em torno de  $14^\circ$  e  $30^\circ$  referentes ao OG, e em cerca de  $31,7^\circ$ ;  $42,3^\circ$ ;  $45,7^\circ$  e  $46,6^\circ$  referentes as fases estáveis ortorrômbica e hexagonal do  $\text{MoO}_3$ . Além disso, a baixa intensidade dos picos relativos ao  $\text{MoO}_3$  no difratograma do catalisador reutilizado, pode ser explicado pela lixiviação que sofre ao longo dos ciclos reacionais, diminuindo o número de sítios ativos na superfície do suporte.

Figura 24 – Análise de DRX para o catalisador  $\text{MoO}_3/\text{OG}$  reutilizado.



Fonte: autora.

Vale ressaltar que mesmo com a perda de sítios ativos após sucessivos ciclos reacionais, o teor de éster para o biodiesel manteve-se significativo até o 5º ciclo reacional com conversão de 70%, além de manter a atividade catalítica em 58,0% e 36% no 6º e 7º ciclos de reação,

respectivamente. Deste modo, estes dados sugerem que não houve desativação total do catalisador. Estudos semelhantes a este trabalho, realizado por Gonçalves *et al.* (2021), revela que a diminuição no teor de éster ao longo dos ciclos pode ser atribuída a diminuição da atividade catalítica que ocorrer devido a lixiviação do material do catalisador durante a reação de transesterificação, o qual deve-se ao fato da diminuição do valor da acidez superficial nos seus estudos, que sugere a ocorrência a lixiviação do molibdênio e conseqüentemente contribui para reduzir a atividade do catalisador.

Além disso, a lixiviação ocorrida na superfície do catalisador leva ao declínio no de valor de éster após sucessivos ciclos reacionais, uma vez que  $\text{MoO}_3$  pode ser levemente solúvel em componentes polares, como metanol e glicerol, o que pode ocasionar a redução da fase ativa (SINGH *et al.*, 2017; SANKARANARAYANAN *et al.*, 2011). Tal fato não limita o elevado potencial catalítico do material investigado, uma vez que nenhuma quantidade de reposição de catalisador foi adicionada aos ciclos, o material manteve taxa de conversão próxima a 90% até o terceiro ciclo reacional, os resultados apresentados no teste de reutilização do catalisador mostra-se satisfatório em comparação a outros estudos utilizando catalisadores heterogêneos em reação de transesterificação (XIE; WANG; LI, 2011).

## 6 CONCLUSÃO

O catalisador sintetizado composto de óxido de grafeno suportado por óxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3/\text{OG}$ ) mostrou resultados satisfatórios na obtenção de biodiesel com elevado teor de éster. As análises de FT-IR, DRX, TG/DTG e EDS confirmaram a oxidação tanto do grafite pelo método de Hummers quanto a formação do catalisador. A análise de MEV mostrou a efetiva esfoliação do óxido de grafite a fim de obter o óxido de grafeno, além de demonstrar que o catalisador é constituído por boa dispersão do  $\text{MoO}_3$  sobre a superfície do suporte (OG). Assim, as caracterizações ressaltam a eficiência no processo de síntese do suporte, bem como do catalisador. O sólido catalítico proposto neste estudo ( $\text{MoO}_3/\text{OG}$ ) demonstrou elevada atividade catalítica na reação de transesterificação a partir do óleo de soja. Os resultados experimentais determinados nos testes catalíticos demonstram que a condição reacional utilizando temperatura de 140 °C, tempo de 5 h, 6% (m/m) de concentração de catalisador e razão molar metanol:óleo de 35:1, conduzem à obtenção de um biodiesel metílico com teor de éster de 93,2%, ressaltando a elevada eficiência catalítica do óxido de grafeno suportado por óxido de molibdênio avaliado neste estudo. Além disso, o catalisador apresentou atividade catalítica após sete ciclos reacionais, o que indica que foi possível sintetizar um novo catalisador heterogêneo ácido baseado em óxido de grafeno, aplicável na síntese de biodiesel, contribuindo grandemente para o rol de novos materiais de elevada eficiência catalítica nos processos de transesterificação.

## REFERÊNCIAS

- ANP- Agencia Nacional do Petróleo. Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução CNPE nº 14/2020**. Disponível em <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 19 Set.2020.
- ABDULLAH, S. H. Y. S; HANAPI, N. H. M; AZID, A; UMAR, R; JUAHIR, H; KHATOON, H; ENDUT, A. A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 70, 1040-1051, 2017.
- ABDULLAH, B; MUHAMMAD, S. A. F. S; SHOKRAVI, Z; ISMAIL, S; KASSIM, K. A; MAHMOOD, A. N; AZIZ, M. M. Fourth generation biofuel: a review on risks and mitigation strategies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 107, 37-50, 2019.
- ABDELDAYEM, H. M.; SALIB, G.; EL-HOSINY, F, I. Facile synthesis of hydrothermal stable hierarchically macro-mesoporous hollow microspheres  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-graphene oxide composite: as a new efficient acid-base catalyst for transesterification reaction for biodiesel production. **Fuel**, 277, 118106, 2020.
- ADEEL, M; BILAL, M; RASHEED, T; SHARMA, A; IQBAL, H. M. Graphene, and graphene oxide: functionalization and nano-bio-catalytic system for enzyme immobilization and biotechnological perspective. Functionalization and nano-bio-catalytic system for enzyme immobilization and biotechnological perspective. **International Journal of Biological Macromolecules**, 120, 1430-1440, 2018.
- ALI, B; YUSUP, S; QUITAIN, A. T; ALNARABJI, M. S; KAMIL, R. N. M; KIDA, T. Synthesis of novel graphene oxide/bentonite bi-functional heterogeneous catalyst for one-pot esterification and transesterification reactions. **Energy Conversion and Management**, 171, 1801-1812, 2018.
- ALI, R. M; ELKATORY, M. R; HAMAD, H. A. Highly active and stable magnetically recyclable CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a heterogeneous catalyst for efficient conversion of waste frying oil to biodiesel. **Fuel**, 268, 117297-117331, 2020.
- AKUBUDE, V.C; NWAIGWE, K.N; DINTWA, E. Production of biodiesel from microalgae via nanocatalyzed transesterification process: a review. **Materials Science for Energy Technologies**, 2, 216-225, 2019.
- BARANIK, A; GAGOR, A; QUERALT, I; MARGUÍ, E; SITKO, R; ZAWISZA, B. Determination and speciation of ultratrace arsenic and chromium species using aluminium oxide supported on graphene oxide. **Talanta**, 185, 264-274, 2018.
- BERA, M; CHANDRAVATI; GUPTA, P; MAJI, P. K. Facile one-pot synthesis of graphene oxide by sonication assisted mechanochemical approach and its surface chemistry. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 18, 2, 902-912, 2018.
- BHARGAVA, R; KHAN, S. Fabrication of WO<sub>3</sub>-reduced graphene oxide (WO<sub>3</sub>-G) nanocomposite for enhanced optical and electrical properties. **Journal of Materials Science**, 31, 11, 8370-8384, 2020.
- BABU REDDY, L. P. et al. Role of molybdenum trioxide in enhancing the humidity sensing

performance of magnesium ferrite/molybdenum trioxide composite. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 98, p. 68–74, 2018.

BRAGA, T. P; PINHEIRO, A. N; LEITE, R; SANTOS, R. C. R; VALENTINI, A. Cu, Fe, or Ni doped molybdenum oxide supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene. **Chinese Journal of Catalysis**, 36, 5,712-720, 2015.

BOEY, P. L; GANESAN, S; MANIAM, G. P; KHAIRUDDEAN, M; LEE, S. E. A new heterogeneous acid catalyst system for esterification of free fatty acids into methyl esters. **Applied Catalysis A: General**, 433, 12-17, 2012.

CONCEIÇÃO, L. R. V. et al. Synthesis of biodiesel from macaw palm oil using mesoporous solid catalyst comprising 12-molybdophosphoric acid and niobia. **Renewable Energy**, v. 113, p. 119–128, 2017.

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

CORRÊA, A. P.; BASTOS, R. R. C; ROCHA FILHO, G. N; ZAMIAN, J. R; CONCEIÇÃO, L. R. V. Preparation of sulfonated carbon-based catalysts from murumuru kernel shell and their performance in the esterification reaction. **Rsc Advances**,10, 34, 20245-20256, 2020.

CHEN, X; ZHANG, L; CHEN, S. Large area CVD growth of graphene. **Synthetic Metals**, 210, 95-108, 2015.

CHENG, J; QIU, Y; HUANG, R; YANG, W; Z. J; CEN, K. Biodiesel production from wet microalgae by using graphene oxide as solid acid catalyst. **Bioresource Technology**, 221, 344-349, 2016.

CHITHAMBARARAJ, A; MATHI, D. B; YOGAMALAR, N. R; BOSE, A.C Structural evolution and phase transition of [NH<sub>4</sub>]<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O to 2D layered MoO<sub>3</sub>-x. **Materials Research Express**, 2, 5, 055004-05512, 2015.

CHITHAMBARARAJ, A.; YOGAMALAR, N. R; BOSE, A. C. Hydrothermally synthesized h-MoO<sub>3</sub> and α-MoO<sub>3</sub> nanocrystals: new findings on crystal-structure-dependent charge transport. **Crystal Growth & Design**, 16, 4, 1984-1995, 2016.

DALLOGGIO, E.L; SOUSA, P.T; OLIVEIRA, P,T,J; VASCONCELOS, C.A.P; KUHNEN, C.A. Use of heterogeneous catalysts in methylic biodiesel production induced by microwave irradiation. **Química Nova**, 37, 3, 0100-4042, 2014.

DASH, P; DASH, T; ROUT, T. K; SAHU, A. K; BISWAL, S. K; MISHRA, B. K. Preparation of graphene oxide by dry planetary ball milling process from natural graphite. **Rsc Advances**, v. 6, n. 15, 12657-12668, 2016.

DHAGE, S. R; HASSAN, M. S; YANG, O. B. Low temperature fabrication of hexagon shaped h-MoO<sub>3</sub> nanorods and its phase transformation. **Materials Chemistry and Physics**, 114, 511–514, 2009.

DUARTE, L. C; JUCHEN, P. L; PULZ, G. M; BRUM, T. M. M; CHODUR, N; LICCARDO, A; FISCHER, A. C; ACAUAN, R. B. Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, 30, 3–15, 2003.

GAIDUKEVIC, J; BARKAUSKAS, J; MALAIKA, A; RECHNIA-GORĄCY, P; MOŚDŹYŃSKA, A; JASULAITIENĖ, V; KOŹIOWSKI, M. Modified graphene-based materials as effective catalysts for transesterification of rapeseed oil to biodiesel fuel. **Chinese Journal of Catalysis**, 39, 10, 1633-1645, 2018.

GONÇALVES, M. A; MARES, E. K. L; ZAMIAN, J. R; ROCHA FILHO, G. N. CONCEIÇÃO, L. R. V. Statistical optimization of biodiesel production from waste cooking oil using magnetic acid heterogeneous catalyst  $\text{MoO}_3/\text{SrFe}_2\text{O}_4$ . **Fuel**, 304, 121463, 2021.

GURZEDA, B; SUBRATI, A; FLORCZAK, P; KABACIŃSKA, Z; BUCHWALD, T; SMARDZ, L; PEPLISKA, B ; JURGA, S; KRAWCZYK, P. Two-step synthesis of well ordered layered graphite oxide with high oxidation degree. **Applied Surface Science**. 507, 145049-145059, 2020.

GIRARDI, J. S. Produção de biodiesel por processo não catalítico com etanol supercrítico a partir do óleo de tungue (*Vernicia fordii*) bruto e in situ. 2015. 195 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

GOWTHAM, B; PONNUSWAMY, V; PRADEESH, G; CHANDRASEKARAN, J; ARADHANA, D.  $\text{MoO}_3$  overview: hexagonal plate-like  $\text{MoO}_3$  nanoparticles prepared by precipitation method. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 29, 8, 6835-6843, 2018.

HUMMERS, W. S; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the American Chemical Society**, 80, 6, 1339-1339, 1958.

HU, M ; YAO, Z; WANG, X. Graphene-Based Nanomaterials for Catalysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. . **American Chemical Society (ACS)**. 56,13,3477-3502,2017.

HUANG, L; FANG, W; YANG, Y; WU, J; YU, H; DONG, X; WANG, T; LIU, Z; ZHAO, B. Three-dimensional  $\text{MoO}_3$  nanoflowers assembled with nanosheets for rhodamine B degradation under visible light. **Materials Research Bulletin**, 108, 38-45, 2018.

IBRAHIM, N. A; RASHID, U; TAUFIQ-YAP, Y. H; YAW, T. C. S; ISMAIL, I. Synthesis of carbonaceous solid acid magnetic catalyst from empty fruit bunch for esterification of palm fatty acid distillate (PFAD). **Energy Conversion and Management**, 195, 480-491, 2019.

JUME, B. H; GABRIS, M. A; NODEH, H. R; REZANIA, S; CHO, J. Biodiesel production from waste cooking oil using a novel heterogeneous catalyst based on graphene oxide doped metal oxide nanoparticles. **Renewable Energy**, 162, 2182-2189, 2020.

JAMIL, U; KHOJA, A.H; LIAQUAT, R; NAQVI, S. R; OMAR, W. N. N. W; AMIN, N. A. S. Copper and calcium-based metal organic framework (MOF) catalyst for biodiesel

production from waste cooking oil: a process optimization study. **Energy Conversion and Management**, 215, 112934, 2020.

KAPNISTI, M. G; NOLI, F. G; ARVANITIDIS, J; HATZIDIMITRIOU, A. G. Thermally modified molybdenum oxide as a potential sorbent for the removal of metal cations from aqueous solutions. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 307, 1, 555-565, 2015.

KOZÁK, O; SUDOLSKA, M; PRAMANIK, G; CIGLER, P; OTYEPKA, M; ZBORIL, R. Photoluminescent carbon nanostructures. **Chemistry of Materials**, 28, 4085-4128, 2016.

KUNIYIL, M; KUMAR, J.V. S; ADIL, S. F; ASSAL, M. E.; SHAIK, M. R; KHAN, M; ALWARTHAN, A; SIDDIQUI, M. R. H. Production of biodiesel from waste cooking oil using ZnCuO/N-doped graphene nanocomposite as an efficient heterogeneous catalyst. **Arabian Journal of Chemistry**, 14, 3,102982, 2021.

KRISHNAMURTHY, G; VEERESH, G. A facile one pot synthesis of MoO<sub>3</sub> on reduced graphene oxide (RGO) and electrochemical studies for energy applications. **Materials Research Express**, 6, 9, 094013-094020, 2019.

KUMAR, V; GUPTA, R. K; GUNDAMPATI, R. K; SINGH, D. K; MOHAN, S; HASAN, S. H; MALVIYA, M. Enhanced electron transfer mediated detection of hydrogen peroxide using a silver nanoparticle–reduced graphene oxide–polyaniline fabricated electrochemical sensor. **Rsc Advances**, 8, 2, 619-631, 2018.

KUMAR, P; SHAHZAD, F; YU, S; HONG, S. M; KIM, Y; KOO, C. M. Large-area reduced graphene oxide thin film with excellent thermal conductivity and electromagnetic interference shielding effectiveness. **Carbon**. Elsevier **BV** 94, 494-500,2015.

LANI, N. S, NGADI, N; YAHYA.N. Y; RAHMAN, R. A Synthesis, characterization and performance of silica impregnated calcium oxide as heterogeneous catalyst in biodiesel production. **Journal of Cleaner Production**, 146, 116-124, 2017.

LAOSUTTIWONG, T; KANOKWAN, N; WORAPON, K, DOONVAPONG W; KIM LOHSONTORN, P; ASSABUMRUNGRAT, S Performance comparison of different cavitation reactors for biodiesel production via transesterification of palm oil. **Journal of Cleaner Production**, 205, 1094-1101, 2018.

LAVIN-LOPEZ, M. P; VALVERDE, J.P; SANCHEZ-SILVA, L; ROMERO, A. Solvent based exfoliation via sonication of graphitic materials for graphene manufacture. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 55, 4, 845-855, 2016.

LIMA, A. L; RONCONI, C M; MOTA, C. J. A. Heterogeneous basic catalyst for biodiesel production. **Catalysis Science & Technology**, 6, 9, 2877-2891, 2016.

LIN, D; LIU, Y; LIANG, Z; LEE, H; SUN, J; WANG, H; YAN, K ; XIE, J; CUI, Y. Layered reduced graphene oxide with nanoscale interlayer gaps as a stable host for lithium metal anodes. **Nature Nanotechnology**, 11, 7, 626-632, 2016.

LOURINHO, G; BRITO, P. Advanced biodiesel production technologies: novel developments.

**Reviews in Environmental Science and Bio/technology**, 14, 2, 287-316, 2014.

MANAF, I. S. A; EMBONG, N. H; KHAZAAI, S. N. M; RAHIM, M. H. A.; YUSOFF, M. M.; LEE, K. T; MANIAM, G. P. A review for key challenges of the development of biodiesel industry. **Energy Conversion and Management**, 185, 508-517, 2019.

MANSUY, N. Stimulating post-COVID-19 green recovery by investing in ecological restoration. **Restoration Ecology**, 28, 6, 1343-1347, 2020.

MARES, E. K. L; GONÇALVES, M. A; LUZ, P. T. S; ROCHA FILHO, G. N; ZAMIAN, J.R.; CONCEIÇÃO, L. R. V. Acai seed ash as a novel basic heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis: optimization of the biodiesel production process. **Fuel**, 299. 120887. 2021.

MAOUCHE, C; ZHOU, Y; PENG, J; WANG, S; SUN, X; RAHMAN, N; YONGPHET, P; LIU, Q; YANG, J. A 3D nitrogen-doped graphene aerogel for enhanced visible-light photocatalytic pollutant degradation and hydrogen evolution. **Rsc Advances**, 10, 21, 12423-12431, 2020.

MEHRABI, N; MASUD, A; AFOLABI, M; HWANG, J; ORTIZ, G. A. C; AICH, N. Magnetic graphene oxide-nano zero valent iron (GO-nZVI) nanohybrids synthesized using biocompatible cross-linkers for methylene blue removal. **Rsc Advances**, 9, 2, 963-973, 2019.

MOHEBBI, R. Effect of molybdenum promoter on performance of high silica MoO<sub>3</sub>/B-ZSM 5 nanocatalyst in biodiesel production. **Fuel**, 266, 117063, 2020.

MOHOD, A. V; PARAG, R.G; VIEL, G; FIRMINO, P; GIUDICI, R. Intensification of biodiesel production using hydrodynamic cavitation based on high-speed homogenizer. **Chemical Engineering Journal**, 316, 751-757, 2017.

MUZYKA, R; KWOKA, M; SMEDOWSKI, T; DÍEZ, N; GRYGLEWICZ, G. Oxidation of graphite by different modified Hummers methods. **New Carbon Materials**, 32, 1, 15-20, 2017.

NAVAJAS, A; REYERO, I; JIMÉNEZ, B. E; ROMERO, S. F; LLORCA, J; GANDÍA, L. M. Catalytic Performance of Bulk and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Supported molybdenum oxide for the production of biodiesel from oil with high free fatty acids content. **Catalysts**, 10, 2, 158-170, 2020.

NING, Y; NIU, S. Preparation and catalytic performance in esterification of a bamboo-based heterogeneous acid catalyst with microwave assistance. **Energy Conversion And Management**, 153, 446-454, 2017. Elsevier

NONGBE, M. C; EKOU, T; EKOU, L; YAO, K. B; GROGNEC, E. L; FELPIN, F. X. Biodiesel production from palm oil using sulfonated graphene catalyst. **Renewable Energy**, 106, 135- 141, 2017.

OKWUNDU, O. S; ANIEKWE, E. U; NWANNO, C. E. Unlimited potentials of carbon: different structures and uses (a Review). **Metallurgical and Materials Engineering**, 24, 3, 145-171, 2018.

OLIVEIRA, A. E. F; BRAGA, G. B; TARLEY, C. R. ; PEREIRA, A. C. Thermally reduced graphene oxide: synthesis, studies and characterization. **Journal of Materials Science** 53,

12005–12015, 2018.

PAIVA, E. J. M. Estudo da produção de biodiesel a partir do óleo de Babaçu utilizando a transesterificação alcalina tradicional com agitação mecânica e assistida por ultrassom. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Escola de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

PINTO, B. F; GARCIA, M. A. S; COSTA, J. C. S; MOURA, C. V. R; ABREU, W. C; MOURA, E. M. Effect of calcination temperature on the application of molybdenum trioxide acid catalyst: screening of substrates for biodiesel production. **Fuel**, 239, 290-296, 2019.

POURKARIMI, S; HALLAJISANI A; ALIZADEHDAKHEL, A; NOURALISHAHI, A. Biofuel production through micro- and macroalgae pyrolysis – A review of pyrolysis methods and process parameters. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 142, 104599, 2019.

RASHDAN, M. A; ZUBI, M. A; OKOUR, M. A. Effect of using new technology vehicles on the world's environment and petroleum resources. **Journal of Ecological Engineering**, 20, 1, 16-24. 2019.

RAZA, S. H; AFZAL, N; RAFIQUE, M; IMRAN, M.; AHMAD, R. Structural and morphological properties of annealed MoO<sub>3</sub> films on different substrates. **Surface Review and Letters**, 27, 05, 1950150-1950162, 2019.

M, RAMOS; A. P. S, DIAS; J. F, PUNA; J. F, GOMES; J, BORDADO. Biodiesel production processes and sustainable raw materials. **Energies**, 12, 23, 4408, 2019.

REN, J; WANG, A; LI, X; CHEN, Y; LIU, H; HU, Y. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by Ni-Mo sulfides supported on a mixture of MCM-41 and HY zeolite. **Applied Catalysis** 344, 1-2, 175-182, 2008.

ROCHA, P. D; OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S. Sulfonated activated carbon from corn cobs as heterogeneous catalysts for biodiesel production using microwave-assisted transesterification. **Renewable Energy**, 143, 1710-1716, 2019.

SANTOS, T. C; SANTOS, E C; DIAS, J. P; BARRETO, J; STAVALE, F. L.; RONCONI, C. M. Reduced graphene oxide as an excellent platform to produce a stable Brønsted acid catalyst for biodiesel production. **Fuel**, 256, 115793-1157100, 2019.

SAHANI, S; ROY, T; SHARMA, Y. C. Smart waste management of waste cooking oil for large scale high quality biodiesel production using Sr-Ti mixed metal oxide as solid catalyst: optimization and e-metrics studies. **Waste Management**, 108, 189-201, 2020.

SANKARANARAYANAN, T. M. SANKARANARAYANAN, T.M.; PANDURANGAN, A.; BANU, M.; SIVASANKER, S.. . Transesterification of sunflower oil over MoO<sub>3</sub> supported on alumina. **Applied Catalysis A: General**, 409– 410, 239– 247, 2011.

SARKAR, P; DEBNATH, N; REANG, D. Coupled human-environment system amid COVID 19 crisis: a conceptual model to understand the nexus. **Science of the total environment**, 753, 141757-1141800, 2021

SUN, X; WANG, R; SU, D. Research progress in metal-free carbon-based catalysts. **Chinese Journal of Catalysis**, 34, 3, 508-523, 2013.

SHARMA, Y. C. Study on kinetics-thermodynamics and environmental parameter of biodiesel production from waste cooking oil and castor oil using potassium modified ceria oxide catalyst. **Journal of Cleaner Production**, 247, 119166-1199176, 2020.

SINGH, M; YADAV, B.C.; RANJAN, A; SONKER, R. K.; KAUR, M. Detection of liquefied petroleum gas below lowest explosion limit (LEL) using nanostructured hexagonal strontium ferrite thin film. **Sensors And Actuators B**, 249, 96-104, 2017.

SIBURIAN, R., SIHOTANG, H., RAJA, S. L., SUPENO M., SIMANJUNTAK, C. New Route to Synthesize of Graphene Nano Sheets. **Oriental Journal of Chemistry**, 34n.1, p.182-187, 2018

SILVA, C; WESCHENFELDER, T. A; ROVANI, S; CORAZZA, F.C; DARIVA, C; OLIVEIRA, J.V. Continuous production of fatty acid ethyl esters from soybean oil in compressed ethanol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 46, 5304-5309, 2007

SILVA, Claudia Ferreira da. Influência do tempo e da temperatura de síntese no crescimento direcional do  $\text{MoO}_3$ . 2014. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Piauí, Piauí, 2014.

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**, 64, 371, 454-465, 2018.

Souza, R.D., Vats, T., Chattree, A. SIRIL, P.F. RETRACTED ARTICLE: Effect of Metal Oxides on the Catalytic Activities of Sulfonated Graphene Oxide for the Esterification of Oleic Acid and Conversion of Waste Cooking Oil to Biodiesel. **Catal Lett** 148, 2848–2855, 2018.

TAN, J. L; JESUS, A. M; CHUA, S. L; SANETUNTIKUL, J; SHANMUGAM, S; TONGOL, B. J. V; KIM, H. Preparation and characterization of palladium-nickel on graphene oxide support as anode catalyst for alkaline direct ethanol fuel cell. **Applied Catalysis**, 531, 29-35, 2017.

TAVIZÓN-POZOS, J. A; CHAVEZ-ESQUIVEL, G; SUÁREZ-TORIELLO, V. A; SANTOLALLA-VARGAS, C. E; LUÉVANO-RIVAS, O. A; VALDÉS-MARTÍNEZ, O. U; TALAVERA-LÓPEZ, A; RODRIGUEZ, J. A. State of art of alkaline earth metal oxides catalysts used in the transesterification of oils for biodiesel production. **Energies**, 14, .4, 1031-1055, 2021.

THANGASAMY, P. et al. One-dimensional growth of hexagonal rods of metastable h- $\text{MoO}_3$  using one-pot, rapid and environmentally benign supercritical fluid processing. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 99, p. 189–193, 2018.

TIWARI, S. K.; SAHOO, S.; WANG, N; HUCZKO, A. Graphene research and their outputs: Status and prospect. **Journal of Science**, 2468-2179, 2020.

THAKUR, S; KARAK, N. Alternative methods and nature-based reagents for the reduction of graphene oxide: A review. **Carbon**, 94, 224-242, 2015.

VASIC, K; PODREPSEK, G; KNEZ, Ž; LEITGEB, M. Biodiesel production using solid acid catalysts based on metal oxides. **Catalysts**, 10, 2, 230-237, 2020.

VÉDRINE. Heterogeneous catalysis on metal oxides. **Catalysts**, 11, 339-341, 2017.

VALENCIA, Jesús Andrés Nuncira. **SÍNTESE E ESTABILIDADE COLOIDAL DE NANOFLUIDOS (NF) AQUOSOS DE ÓXIDO DE GRAFENO (GO) E PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE NF AQUOSOS DE POLIACRILAMIDA-GO**. 2017. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Escola de Engenharia Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

XIA, T; LI, Q; LIU, X; MENG, J; CAO, X. Morphology-Controllable synthesis and characterization of single-crystal molybdenum trioxide. **The Journal of Physical Chemistry B**, 110, 5, 2006-2012, 2006.

XIE, W; ZHAO, L. Heterogeneous CaO–MoO<sub>3</sub>–SBA-15 catalysts for biodiesel production from soybean oil. **Energy Conversion and Management**, 79, 34-42, 2014.

XIE, W; WANG, H; LI, H. Silica-Supported Tin Oxides as Heterogeneous Acid Catalysts for Transesterification of Soybean Oil with Methanol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 51, 1, 225-231, 2011.

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos e grafeno). **Química Nova**, 36, 10, 1533-1539, 2013.

ZHAO, J; LIU, L; LI, F. Graphene Oxide: Physics and applications. Ed 1. **Springer** (Ed), 2015.

YAN, K; XIE, J; CUI, Y. Layered reduced graphene oxide with nanoscale interlayer gaps as a stable host for lithium metal anodes. **Nature Nanotechnology**, 11, 7, 626-632, 2016

YANG, K. L; HUANG, S; PAN, H; ZHANG, H; LIU, X. F; YANG, S. Polyoxometalate-MgF<sub>2</sub> hybrids as heterogeneous solid acid catalysts for efficient biodiesel production. **Rsc Advances**, 7, 53, 33335-33343, 2017.

ZHANG, H. Z; ZHANG, C; ZENG, G. M; GONG, J. L; OU, X. M; HUAN, S. Y. Easily separated silver nanoparticle-decorated magnetic graphene oxide: synthesis and high antibacterial activity. **Journal of Colloid and Interface Science**, 471, 94-102, 2016.

ZHANG, Y; WONG, W. T YUNG, K. F. Biodiesel production via esterification of oleic acid catalyzed by chlorosulfonic acid modified zirconia. **Applied Energy**, 116, 191-198, 2014.

WU, C. A note on research methods. **Regulating Government Ethics**, 242-243, 2016.

WU, G; XU, X; HE, X; YAN, Y. Preparation and characterization of graphene oxide-modified sapium sebiferum oil-based polyurethane composites with improved thermal and mechanical

properties. **Polymers**, 10, 2, 133-134, 2018.