



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS I - CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
CURSO DE MESTRADO EM QUÍMICA**

MICHEL SILVA DE OLIVEIRA

**INVESTIGAÇÃO DO POTENCIAL CATALÍTICO DO α -MoO₃ COMBINADO
COM RESÍDUO DE ROCHAS ORNAMENTAIS PARA A PRODUÇÃO DE
BIODIESEL: UMA TECNOLOGIA PROMISSORA**

CAMPINA GRANDE – PB

2024

MICHEL SILVA DE OLIVEIRA

**INVESTIGAÇÃO DO POTENCIAL CATALÍTICO DO α -MoO₃ COMBINADO
COM RESÍDUO DE ROCHAS ORNAMENTAIS PARA A PRODUÇÃO DE
BIODIESEL: UMA TECNOLOGIA PROMISSORA.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da universidade Estadual da Paraíba, Como requisito à obtenção do título de Mestre em Química.

Área de Concentração: Química
Inorgânica

Orientadora: Prof.^a Dra. Mary Cristina Ferreira Alves (PPGQ/UEPB)

Coorientadora: Prof.^a Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa (UAEMa/UFCG)

CAMPINA GRANDE – PB

2024

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

O48i Oliveira, Michel Silva de.

Investigação do potencial catalítico do α -MoO₃ combinado com resíduo de rochas ornamentais para a produção de biodiesel [manuscrito] : uma tecnologia promissora / Michel Silva de Oliveira. - 2024.

101 p. : il. colorido.

Digitado. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2024. "Orientação : Profa. Dra. Mary Cristina Ferreira Alaves, Coordenação do Curso de Licenciatura em Química - CCT. "

1. α -MoO₃. 2. Rochas ornamentais. 3. Resíduo de granito e mármore. 4. Catálise heterogênea. 5. Biodiesel. 6. Sustentabilidade. I. Título

21. ed. CDD 540

MICHEL SILVA DE OLIVEIRA

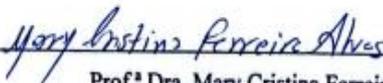
**INVESTIGAÇÃO DO POTENCIAL CATALÍTICO DO α - MoO_3 COMBINADO
COM RESÍDUO DE ROCHAS ORNAMENTAIS PARA A PRODUÇÃO DE
BIODIESEL: UMA TECNOLOGIA PROMISSORA.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da universidade Estadual da Paraíba, Como requisito à obtenção do título de Mestre em Química.

Área de Concentração: Química
Inorgânica

Aprovado em: 02/08/2024

BANCA EXAMINADORA



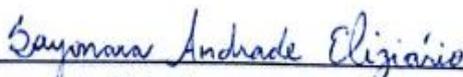
Prof.ª Dra. Mary Cristina Ferreira Alves

Orientadora – DQ – Universidade Estadual da Paraíba.



Prof.ª Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

Coorientadora UAEMA – Universidade Federal de Campina Grande.



Prof.ª Dra. Sayonara Andrade Eliziário

Membro Interno DER-Universidade Federal Paraíba/DQ-Universidade Estadual da Paraíba.



Prof. Dr. Ary da Silva Maia

Membro Externo DQ-Universidade Federal de Paraíba.

Dedico este trabalho aos meus maiores incentivadores, minha Mãe Luzia Silva de Oliveira (In Memoriam), que daria tudo para me ver realizando este sonho, dedico também ao meu Pai Fernando, irmã Mirella de Oliveira e sobrinho Arthur Wallace, que seguram essa barra comigo desde o período da graduação até a finalização desses dois anos de mestrado sem bolsa, com todo esforço, dedicação, organização, abdições, choros e aperreios. Agradeço a DEUS, Nossa Senhora e ao meu Anjo da Guarda pelo discernimento de continuar perseverando até conseguir o **Título de Mestre em Química**

AGRADECIMENTOS

A Deus, Nossa Senhora e ao Meu Anjo da Guarda Pelas bênçãos e inigualável presença em todos os momentos desta jornada de Conhecimentos, Oportunidades e Crescimento, Amém.

Gostaria de expressar minha gratidão especial a essas pessoas fundamentais em minha jornada: minha mãe, Luzia Silva de Oliveira (in memoriam); meu pai, Fernando Lima; minha irmã, Mirella de Oliveira; e meu sobrinho, Arthur Wallace. Agradeço o apoio familiar incansável, pelos sorrisos que me impulsionaram, pelos incentivos constantes, suporte financeiro e emocional. A cada etapa vencida, e por todo apoio e encorajamento. Muito OBRIGADO.

Agradeço à Prof.^a Dra. Mary Cristina Ferreira Alves, (Orientadora-DQ/MATIPECA/LABSIQ/CCT/UEPB) e Prof.^a Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa (Coorientadora - UFCG/UAEMa/CCT) pela forma sólida, serena, amável e precisa. Pelo acolhimento, ensinamentos e confiança, tudo isso foi decisivo em todos os processos de aprendizado, suas valiosas contribuições foram fundamentais para minha formação acadêmica e profissional, meu muito OBRIGADO.

As amigas da vida e de jornada acadêmica Dra. Vitória Freire e Dra. Juliana Kelly, meu mais profundo agradecimento, vocês são luz. Sua amizade, apoio e companheirismo e ensinamentos foram fundamentais em cada passo desse caminho. Sou eternamente grato por ter vocês ao meu lado.

Aos colegas pesquisadores, cuja brilhante contribuição foi essencial em cada etapa do processo – desde o início até a análise dos resultados e a escrita final – meu muito obrigado.

Sou imensamente grato às Escolas Técnicas CEAS e IEPB pela confiança depositada em mim. Gostaria de expressar meu especial apreço à Hosana Maria. Meu muito OBRIGADO.

Aos queridos amigos de turma, Mykaele Mendes, Sonally de Oliveira, Willis Barbosa, Mateus Luz e Thais Xavier, com os quais superei cada aperto passado nas disciplinas e no laboratório e em toda trajetória, meu muito OBRIGADO.

Gostaria de agradecer aos laboratórios parceiros pela sua colaboração inestimável e apoio contínuo. Seu compromisso com a excelência e inovação tem sido fundamental para o sucesso da minha dissertação. Juntos, estamos alcançando novos patamares e impactando positivamente o progresso científico. Por Fim, gostaria de expressar minha

profunda gratidão a cada um de vocês. Sua presença, apoio e carinho foram fundamentais para mim. Em momentos de alegria e de desafios, vocês estiveram ao meu lado, oferecendo conforto, encorajamento e amor incondicional. Sou imensamente grato por ter pessoas tão especiais na minha vida.

Obrigado por cada palavra, abraço, gesto e oração. Vocês fazem a diferença e são parte essencial da minha jornada.

“Ele não sabia que era Impossível, foi lá em fez”. (Jean Cocteau).

RESUMO

O manuseio e destarte inadequada dos resíduos industriais como resíduo de rochas ornamentais, promove graves problemas ambientais, contribuindo para acúmulo e disseminação nociva no ar, água e solo. Estudos relacionados ao aproveitamento de resíduos vêm ganhando força na comunidade científica, na utilização destes poluentes como suporte para catalisadores na produção de biodiesel. Por outro lado, o trióxido de molibdênio (α -MoO₃), é vastamente reconhecido como excelente catalisador em diversos processos industriais e principalmente biodiesel devido suas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas. Logo o objetivo deste trabalho foi agregar valor ao resíduo de rochas ornamentais utilizando-o como suporte do α -MoO₃ produzido em escala piloto por reação de combustão como um novo sistema catalítico α -MoO₃/Res, visando aplicação em reações de transesterificação/esterificação simultânea do óleo residual de fritura para produção de biodiesel. Os catalisadores foram obtidos pela incorporação do resíduo e α -MoO₃ utilizando um moinho Attritor nas proporções de 30, 40 e 50% em massa de α -MoO₃/Res. A realização dos testes catalíticos foi realizada no reator PARR (4848) pela rota etílica/metílica usando a razão molar (álcool/óleo) de 15:1 com 3% e 6%. Os resultados mostraram a presença das fases cristalinas da mica, quartzo, feldspato e ferrotschermakite relacionadas ao resíduo e picos característicos da fase ortorrômbica do α -MoO₃ em todos os catalisadores incorporados (X% α -MoO₃/Res). Os espectros de FTIR exibiram bandas vibracionais características das ligações Si-O-T (T=Si). Sua morfologia é formada por aglomerados de pequenas partículas em forma de placas e bastões característicos do resíduo e do α -MoO₃. As análises de EDX identificaram que a presença majoritária dos óxidos (SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃). Análise pelo método de *Brunauer-Emmet-Teller* (BET), mostraram estruturas porosas na faixa de mesoporos, com distribuição granulométrica monomodal e bimodal à medida que foi adicionado o molibdênio. As análises de determinação dos sítios ácidos por TPD-NH₃, indicaram que a adição do α -MoO₃ ao resíduo, aumentou a acidez. Os catalisadores incorporados se mostraram efetivos nas reações de transesterificação/esterificação simultânea (TES) alcançando conversões em biodiesel entre 57,3% - 78,6% na rota etílica e 75,1% - 84,3% na rota metílica. De acordo com os resultados é possível produzir catalisadores suportados com rochas ornamentais diminuindo assim o impacto ambiental.

Palavras Chaves: α -MoO₃; Rochas ornamentais; resíduo de granito e mármore; Catálise heterogênea; Biodiesel; Sustentabilidade.

ABSTRACT

The improper handling and disposal of industrial waste, such as ornamental rock waste, causes serious environmental problems, contributing to the accumulation and dissemination of harmful pollutants in the air, water and soil. Studies related to the use of waste have been gaining strength in the scientific community, in the use of these pollutants as support for catalysts in the production of biodiesel. On the other hand, molybdenum trioxide (α -MoO₃) is widely recognized as an excellent catalyst in several industrial processes and especially biodiesel due to its mechanical, thermal and electrical properties. Therefore, the objective of this work was to add value to ornamental rock waste by using it as support for α -MoO₃ produced on a pilot scale by combustion reaction as a new α -MoO₃/Res catalytic system, aiming at application in simultaneous transesterification/esterification reactions of residual frying oil for biodiesel production. The catalysts were obtained by incorporating the residue and α -MoO₃ using an Attritor mill in the proportions of 30, 40 and 50% by mass of α -MoO₃/Res. The catalytic tests were performed in the PARR reactor (4848) by the ethyl/methyl route using the molar ratio (alcohol/oil) of 15:1 with 3% and 6%. The results showed the presence of crystalline phases of mica, quartz, feldspar and iron-tschemakite related to the residue and characteristic peaks of the orthorhombic phase of α -MoO₃ in all incorporated catalysts (X% α -MoO₃/Res). The FTIR spectra exhibited vibrational bands characteristic of Si-O T bonds (T=Si). Its morphology is formed by clusters of small particles in the form of plates and rods characteristic of the residue and α -MoO₃. EDX analysis identified the majority presence of oxides (SiO₂, Al₂O₃ and Fe₂O₃). Analysis by the Brunauer-Emmet Teller (BET) method showed porous structures in the mesopore range, with monomodal and bimodal particle size distribution as molybdenum was added. Analysis of the determination of acid sites by TPD-NH₃ indicated that the addition of α -MoO₃ to the residue increased the acidity. The incorporated catalysts proved to be effective in the transesterification/simultaneous esterification (TES) reactions, reaching conversions into biodiesel between 57.3% - 78.6% in the ethyl route and 75.1% - 84.3% in the methyl route. According to the results, it is possible to produce catalysts supported with ornamental rocks, thus reducing the environmental impact.

Keywords: α -MoO₃; ornamental rocks; granite and marble waste; heterogeneous catalysis; biodiesel; sustainability.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - As principais regiões de produção de oleaginosas no Brasil.....	22
Figura 2 - Reação de esterificação.....	24
Figura 3 - Reação de transesterificação.....	25
Figura 4 - Reação de transesterificação/esterificação simultânea (TES).	26
Figura 5 - Fluxograma da reação de transesterificação.	29
Figura 6 – Representação da célula unitária polimórficas do molibdênio: (a) hexagonal ($h\text{-MoO}_3$), (b) monoclinica ($\beta\text{-MoO}_3$) e (c) ortorrômbica ($\alpha\text{-MoO}_3$).	31
Figura 7 - Figura da reação de combustão em escala piloto pra obtenção do $\alpha\text{-MoO}_3$. 33	
Figura 8 - Síntese dos catalisadores heterogêneos incorporados em $X\%\alpha\text{-MoO}_3$, (X= 30, 40 e 50%). Fonte: Elaborado pelo autor 2024.	36
Figura 9 – Síntese da produção do biodiesel.	37
Figura 10 - Difrátograma de raio X: (a) resíduo, (b) catalisador ortorrômbico $\alpha\text{-MoO}_3$ e (c) catalisadores heterogêneos incorporados em (30, 40 e 50% $\alpha\text{-MoO}_3/\text{Res}$).	43
Figura 11 - Espectros FTIR: (a) resíduo, (b) catalisador ortorrômbico $\alpha\text{-MoO}_3$, e (c) catalisadores heterogêneos incorporados em (30, 40 e 50% $\alpha\text{-MoO}_3/\text{Res}$).	45
Figura 12 - Espectros Raman: (a) resíduo, (b) catalisador ortorrômbico $\alpha\text{-MoO}_3$ e (c) catalisadores heterogêneos incorporados em (30, 40 e 50% $\alpha\text{-MoO}_3/\text{Res}$).	46
Figura 13 - Imagens MEV: (a) resíduo, (b) catalisador ortorrômbico $\alpha\text{-MoO}_3$ e (c-e) catalisadores heterogêneos incorporados em (30, 40 e 50% $\alpha\text{-MoO}_3/\text{Res}$).	47
Figura 14 - Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 : (a) resíduo, (b) catalisador ortorrômbico $\alpha\text{-MoO}_3$ e (c) catalisadores heterogêneos incorporados em (30, 40 e 50% $\alpha\text{-MoO}_3/\text{Res}$).	50
Figura 15 - Distribuição de partículas e diâmetro médio de partículas (D_{50}): (a) resíduo, (b) catalisador ortorrômbico $\alpha\text{-MoO}_3$ e (c-e) catalisadores heterogêneos incorporados em (30, 40 e 50% $\alpha\text{-MoO}_3/\text{Res}$)	52
Figura 16 - Análise do TPD- NH_3 das amostras de: (a) resíduo, (b) catalisador ortorrômbico $\alpha\text{-MoO}_3$ e (c) catalisadores heterogêneos incorporados em (30, 40 e 50% $\alpha\text{-MoO}_3/\text{Res}$).	55
Figura 17 - Percentuais reacionais de conversão para: (a) etanolise e (b) metanolise do óleo residual de fritura (0,9g).	58
Figura 18 - Percentuais reacionais de conversão para: (a) etanolise e (b) metanolise do óleo residual de fritura (1,8g).	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química das amostras.	48
Tabela 2 - Valores de área superficial específica (S_{BET}), raio de poro (R_p), volume de poro (V_p) e diâmetro de partícula (D_{BET}).	51
Tabela 3 - Forças dos sítios ácidos presentes nas amostras	57
Tabela 4 - Composição dos ácidos graxos etílicos e metílicos (%FAMEs) dos biodieseis obtidos.	61
Tabela 5 - Composição dos ácidos graxos etílicos e metílicos (%FAMEs) dos novos biodieseis obtidos.	63
Tabela 6 - Valores utilizados para o processo de deposição dos catalisadores heterogêneos de 30, 40 e 50%.	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

AOCS - American Oil Chemists' Society

AT - Análise Textural

BET - Branauer, Emmett e Teller

CG - Cromatografia Gasosa

CONAB - Campanha Nacional de Abastecimento

DG - Distribuição Granulométrica

DRX - Difração de Raios-X

EDS – Espectroscopia por Dispersão de Elétrons

EDX - Espectroscopia de Fluorescência de raios-X por Energia Dispersa

FTIR - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ICDD - International Center for Diffraction Data

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

LABSMAC – Laboratório de Sínteses de Materiais Cerâmicos

LCM – Laboratório de Caracterizações de Materiais

LTM - Laboratório de Tecnologia de Materiais

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

TPD - Dessorção Termoprogramada

UAEMa - Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais

UEPB – Universidade Estadual da Paraíba

UFAL – Universidade Federal de Alagoas

UFCG – Universidade Federal de Campina Grande

UFPB – Universidade Federal da Paraíba

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	Objetivo Geral.....	16
2.2	Objetivos Específicos	16
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
3.1	Resíduo de Rochas Ornamentais	17
3.2	Biocombustíveis, Impactos ao Meio Ambiente e Aplicações Catalíticas	18
3.3	Biodiesel.....	20
3.4	Óleo Residual de Fritura Aplicada na Produção de Biodiesel.....	27
3.5	Catálise Heterogênea	28
3.6	Trióxido De Molibdênio (MoO₃)	29
4	METODOLOGIA	34
4.1	Materiais e Métodos	34
4.2	Materiais.....	34
4.3	Métodos	34
4.4	Processo de Beneficiamento	34
4.4.1	<i>Síntese dos Catalisadores Heterogêneos Incorporados nas Proporções de (30, 40 e 50% α-MoO₃/Res)</i>	35
4.5	Produção do Biodiesel	36
5	CARACTERIZAÇÕES.....	38
5.1	Difração de Raios X (DRX)	38
5.2	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)....	38
5.3	Espectroscopia Raman	39
5.4	Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV).....	39
5.5	Análise Química por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)	39
5.6	Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (N₂)	39
5.7	Distribuição Granulométrica (DGM)	40

5.8	Quantificação De Sítios Ácidos Por TPD-NH₃	41
5.9	TESTES CATALÍTICOS	41
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
6.1	Difração de Raio-X (DRX)	43
6.2	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	44
6.3	Espectroscopia Raman	46
6.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Química por Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	47
6.5	Análise Textural por Absorção de Nitrogênio (BET)	50
6.4	Distribuição Granulométrica (DGM)	52
6.7	Distribuição dos Sítios Ácidos por TPD-NH₃ ,.....	54
6.8	Testes Catalíticos (TC)	57
7	CONCLUSÕES	65
	REFERÊNCIAS	66
	APÊNDICE A – INSTRUMENTO DE COLETA DE DADOS	100

1 INTRODUÇÃO

O Brasil hoje se destaca como um dos principais produtores e exportadores globais de rochas ornamentais, como granitos, mármore, quartzitos e outras pedras decorativas (Chiodi, 2019). Porém, enfrenta desafios ambientais significativos, especialmente em relação à gestão dos resíduos gerados durante o processo de extração e beneficiamento. A poluição ambiental associada a essa atividade é um dos problemas mais críticos, e a pressão por práticas mais sustentáveis tem aumentado nos últimos anos, e a crescente conscientização e as mudanças legislativas têm impulsionado o desenvolvimento de soluções tecnológicas sustentáveis (Zanatta, 2017).

A adoção de práticas mais responsáveis e o investimento em inovação tecnológica são essenciais para reduzir o impacto ambiental e garantir a sustentabilidade a longo prazo dessa importante indústria. As ações coordenadas entre governo, empresas e comunidade científica são fundamentais para alcançar um equilíbrio entre desenvolvimento econômico e preservação ambiental. Contudo, os custos associados à disposição adequada dos resíduos são altos (Costa, 2019).

Esse contexto tem incentivado a busca por alternativas tecnológicas que permitam uma disposição ecologicamente correta dos resíduos industriais tais como: reciclagem resíduos sólidos em novos produtos, como materiais de construção; implementação de sistemas de tratamento de efluentes para remoção de contaminantes da água, utilização de pó de rocha como remineralizador de solos agrícolas, melhorando a fertilidade do solo com o uso de tecnologias. Utilizando menos água no processo de corte e beneficiamento das rochas, reduzindo a geração de lama e a necessidade de tratamento de efluentes (Tabrizi *et al.*, 2018; Rafieizooz *et al.*, 2016).

Nesse sentido, a utilização de resíduos de rochas ornamentais como materiais catalíticos é uma abordagem inovadora para agregar valor a esses resíduos e promover a sustentabilidade. São conhecidos por sua seletividade e a alta atividade catalítica sob a presença da acidez de Lewis e Brønsted-Lowry (Lima *et al.*, 2019; Pinto *et al.*, 2019).

O óxido de molibdênio (MoO_3) oferece várias vantagens que o tornam altamente eficiente e versátil para diversas aplicações industriais. Sua alta atividade catalítica, estabilidade térmica, durabilidade, compatibilidade com diferentes matérias-primas, capacidade de reduzir subprodutos indesejados, e facilidade de separação são algumas das principais vantagens (Reddy *et al.*, 2019; Syamsai *et al.*, 2020). Especificamente na produção de biodiesel, MoO_3 se destaca por sua eficácia na transesterificação, essas

características tornam o MoO_3 uma escolha valiosa para aumentar a eficiência e a sustentabilidade dos processos catalíticos, promovendo uma produção mais econômica e contribuindo para o meio ambiental e para a indústria de biodiesel.

Assim, a combinação do resíduo de rochas ornamentais e o $\alpha\text{-MoO}_3$ cria um sistema catalítico eficiente e sustentável, aproveitando ao máximo os recursos naturais para um processo mais verde e sustentável, o que é uma proposta bastante promissora.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo desenvolver um novo sistema catalítico a partir do α -MoO₃ incorporado em rochas ornamentais para ser utilizado em processos simultâneos de transesterificação/esterificação (TES) agregando valor ao resíduo de granito e mármore.

2.2 Objetivos Específicos

- Beneficiar o resíduo de rochas ornamentais (mármore/granito).
- Impregnar α -MoO₃ nas proporções 30, 40 e 50% no resíduo, utilizando o moinho atritor para obtenção dos catalisadores α -MoO₃/Res.
- Catalisadores de α -MoO₃/Res quanto as suas propriedades cristalográficas, químicas, morfológicas e texturais.
- Realizar testes catalíticos por meio das reações simultâneas de transesterificação/esterificação (TES) em rota etílica e metílica a partir do óleo residual de fritura para a produção de biodiesel.
- Avaliar o biodiesel obtido por cromatografia gasosa quanto ao teor de ésteres etílicos e metílicos existentes.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Resíduo de Rochas Ornamentais

As rochas ornamentais englobam uma vasta gama de formações rochosas, sendo predominantemente compostas por rochas carbonáticas, como mármore e travertinos, que são caracterizadas pela presença predominante de calcita e dolomita. Além disso, incluem também rochas silicatadas, como granitos e quartzitos, cuja composição é essencialmente formada por feldspato, quartzo, mica e minerais contendo ferro. Esta variedade de materiais oferece uma gama única de texturas, cores e padrões, o que faz das rochas ornamentais um recurso altamente valorizado no campo do design e decoração (Mashaky *et al.*, 2020; Sadek *et al.*, 2016).

Materiais agregados e rochas ornamentais, em sua maioria provenientes de operações de pedreiras, desempenham um papel fundamental em diversas aplicações na construção. São elementos essenciais para o desenvolvimento econômico de qualquer nação. No entanto, a produção desses materiais gera quantidades substanciais de subprodutos e resíduos finos, incluindo o pó de pedreira e o lodo de mármore. O manuseio e a disposição desses resíduos finos têm implicações ambientais significativas, contribuindo consideravelmente para a acumulação e disseminação prejudicial de partículas finas no ar, na água e no solo (Alginet *et al.*, 2008; Silva *et al.*, 2020).

O manuseio e descarte desses subprodutos promove graves problemas ambientais, que contribuem em grande medida à acumulação e dispersão nociva no ar, água e solo de partículas sólidas finas (Li *et al.*, 2020; Xue *et al.*, 2020) então estudos relacionados ao aproveitamento desses resíduos são de grande importância,

As rochas ornamentais não são apenas esteticamente agradáveis, mas também possuem propriedades físicas e químicas únicas que as tornam adequadas para uma variedade de aplicações. Por exemplo, algumas rochas são altamente resistentes ao desgaste e à erosão, tornando-as ideais para uso em ambientes externos. Outras possuem uma textura suave e uniforme que é perfeita para esculturas e detalhes arquitetônicos. Além disso, a capacidade de algumas dessas rochas de refletir a luz pode ser usada para criar efeitos visuais impressionantes em projetos de design de interiores. Isso, torna as rochas ornamentais grande uso em projeto de design ou decoração (Mashaky *et al.*, 2020; Sadek *et al.*, 2016).

Os resíduos provenientes de mármore e granito, são de natureza não plástica, predominantemente constituída pelos elementos químicos sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), associados à presença de cal (CaO) e óxidos alcalinos ($\text{Na}_2\text{OK}_2\text{O}$). Essa composição torna esses resíduos uma opção viável para serem aproveitados e integrados em composições argilosas para fabricação de produtos cerâmicos, conforme destacado por (Silva *et al.*, 2005). A literatura tem destacado o potencial do uso de resíduos de rochas ornamentais, no desenvolvimento de produtos para a construção civil (Oliveira, 2015), indústria cerâmica (Silva, 2009), fabricação de vidros (Marçal, 2011), fertilização de solos (Costa, 2010) e indústria de polímeros, onde são utilizados como cargas de enchimento, pigmentação e aglutinantes (Gonçalves, 2015).

Além disso, eles têm sido empregados na produção de membranas cerâmicas (Lima, 2011) e na catalise na produção de biodiesel na forma de carvão ativado, os carvões ativados produzidos a partir de resíduos agroindustriais, podem atuar como catalisadores renováveis na produção de biodiesel, proporcionando alta eficiência e possibilidade de reutilização dos mesmos (Prado *et al.*, 2018).

A utilização de suportes produzidos a partir de resíduos da agroindústria poderia tornar o processo de produção de biodiesel mais atraente por razões econômicas e ambientais. Diversos resíduos lignocelulósicos são utilizados na preparação de carvões ativados, que poderiam ser utilizados como suporte para os catalisadores (Nobre *et al.*, 2015; Avelar *et al.*, 2010). No entanto, não conseguimos identificar na literatura trabalhos com óxido de molibdênio suportados em resíduos de rochas ornamentais, conforme proposto no presente trabalho, assim, devido as características e propriedades individuais descrita para ambos os materiais ($\alpha\text{-MoO}_3$ e resíduo(G/M)), acreditamos que a interação do MoO_3 e suas composições impregnadas de $X\%\alpha\text{-MoO}_3/\text{Res}$ na aplicação como catalisador de biodiesel pode ser bem promissora em relação a eficiência no processo da catalise heterogênea.

3.2 Biocombustíveis, Impactos ao Meio Ambiente e Aplicações Catalíticas

Biocombustível um produto derivado de biomassa renovável, tem a capacidade de substituir, total ou parcialmente, os combustíveis fósseis como petróleo e gás natural. Pode ser usado em motores de ciclo diesel ou como outra fonte de energia (Neves e Harder, 2021).

Diversos fatores, incluindo ambientais, econômicos e sociais, têm motivado a substituição de combustíveis fósseis por energias renováveis. Isso levou a um aumento na demanda por combustíveis alternativos nas últimas décadas, pois o petróleo, além de ser uma fonte de energia esgotável, emite uma grande quantidade de gases poluentes. Nesse contexto, os biocombustíveis têm ganhado destaque como fontes de energia renováveis derivadas da biomassa. São produzidos a partir de produtos agrícolas como cana-de-açúcar, plantas oleaginosas, resíduos animais, biomassa florestal e outras fontes de matéria orgânica (Farias *et al.*, 2020).

Nos biocombustíveis sustentáveis, merece destaque o biodiesel, cujas raízes remontam ao século XIX com a criação do motor a diesel por Rudolf Diesel. Em seu experimento pioneiro, Diesel utilizou um combustível à base de óleo de amendoim, exibindo-o na Exposição Universal de Paris em 1900.

No entanto, devido aos desafios associados ao acúmulo de resíduos gordurosos e depósitos de carbono, a pesquisa sobre a produção de combustíveis a partir de óleos vegetais foi temporariamente interrompida. Somente após os choques do petróleo, quando os países produtores aumentaram os preços do petróleo globalmente, o diálogo sobre fontes de energia renovável foi reavivado (Rodrigues *et al.*, 2021).

No Brasil, o etanol, álcool extraído da cana-de-açúcar, é o biocombustível mais comumente usados. Em seguida, vem o biodiesel, produzido a partir de óleos ou gorduras. A utilização de biodiesel tem visto um aumento, uma vez que está sendo adicionado ao diesel derivado do petróleo. A partir de janeiro de 2008, passou a ser obrigatório o uso de uma mistura contendo 2% de biodiesel (B2) (ANP, 2023).

A inclusão do biodiesel na mistura com o diesel fóssil teve início em 2004, em uma fase experimental. Entre os anos de 2005 e 2007, a comercialização com uma proporção voluntária de 2% foi iniciada. A obrigatoriedade foi estabelecida pelo artigo 2º da Lei nº 11.097/2005, que integrou o biodiesel à matriz energética brasileira. Em janeiro de 2008, a mistura de 2% (conhecida como B2) tornou-se legalmente obrigatória em todo o território nacional. Com o amadurecimento do mercado brasileiro, o percentual foi progressivamente aumentado pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE).

No presente, a crescente busca por fontes de energia sustentáveis, impulsionada pela implementação do Protocolo de Kyoto em 2005 e pelas projeções de esgotamento das fontes de energia baseadas em combustíveis fósseis, tem fomentado o progresso e a pesquisa de combustíveis provenientes de fontes renováveis baseadas na biomassa. O

biodiesel é um paradigmático exemplo dessas alternativas e se destaca como uma solução viável em substituição aos produtos derivados do petróleo.

3.3 Biodiesel

O biodiesel é um biocombustível sustentável obtido por meio dos processos de transesterificação ou esterificação de substâncias gordurosas, que podem ser óleos ou gorduras de origem vegetal ou animal. Essas substâncias reagem com álcoois de cadeia curta, como metanol ou etanol, na presença de um catalisador, resultando na formação de ésteres de ácidos graxos. Esses ésteres têm o potencial de substituir o óleo diesel convencional. A produção de biodiesel pode ser realizada em escala laboratorial ou industrial, desde que esteja em conformidade com as especificações estabelecidas no Regulamento Técnico nº 3/2014, que faz parte da Resolução ANP nº 45, datada de 25 de agosto de 2014, ou qualquer futura legislação que a substitua (ANP, 2023).

Para serem considerados alternativas viáveis ao diesel de petróleo, os combustíveis precisam apresentar competitividade econômica, um método de produção definido, serem aceitos do ponto de vista ambiental e estarem disponíveis. Nesse contexto, o biodiesel se sobressai como um combustível líquido, natural e renovável, com alto valor energético e baixo teor de enxofre. Isso resulta em uma combustão mais limpa quando comparada à do diesel derivado do petróleo, reduzindo as emissões de SO_x, CO, hidrocarbonetos e partículas sólidas. Adicionalmente, o biodiesel é atóxico e biodegradável. Suas propriedades o tornam adequado para substituir o diesel total ou parcialmente, pois possui excelentes características lubrificantes e pode ser empregado em motores a diesel com mínimas ou nenhuma alteração (Silva *et al.*, 2015; Dantas *et al.*, 2017; Dantas *et al.*, 2020).

O biodiesel pode ser produzido a partir de uma variedade de oleaginosas e substâncias gordurosas. Entre as fontes mais comuns estão o dendê, o babaçu, a soja, o coco, o girassol, além de óleos e gorduras reciclados, como óleo de fritura e sebo bovino. Os ésteres de ácidos graxos que são formados, também conhecidos como biodiesel, possuem uma viscosidade menor do que o triglicerídeo que é utilizado como matéria-prima (Lee *et al.*, 2014).

No contexto da política energética global, as fontes alternativas provenientes da agricultura têm ganhado destaque devido à infraestrutura de distribuição de combustíveis, à melhoria na exaustão durante a emissão de gases de escape (CO₂, CO, SO₂), além dos

vapores dos combustíveis que não foram completamente queimados. Essas fontes são renováveis, biodegradáveis e sustentáveis (Yasar, 2020). A adoção de biocombustíveis no setor de transporte contribui para a diminuição da emissão de gases prejudiciais que intensificam o efeito estufa.

O bioetanol, o biohidrogênio e o biodiesel são biocombustíveis que têm sido objeto de extensos estudos. O bioetanol é um combustível alternativo produzido por processo de fermentação e destilação de matérias-primas ricas em açúcares e amido, como a cana-de-açúcar. O biohidrogênio pode ser produzido por meio de rotas termoquímicas, eletroquímicas ou biológicas. No entanto, o biodiesel é o biocombustível que mais se assemelha ao diesel de petróleo em termos de estrutura físico-química e conteúdo energético (Biodiesel, 2023).

No Brasil, o biodiesel é definido pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) como um biocombustível produzido a partir de biomassa renovável. Ele pode ser usado em motores de combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamentação, para gerar outros tipos de energia. O biodiesel tem a capacidade de substituir parcial ou totalmente os combustíveis de origem fóssil. Em 4 de dezembro de 2004, o Governo Federal Brasileiro instituiu o Programa de Produção e Uso de Biodiesel Nacional – PNPB. O objetivo do programa é promover a sustentabilidade social, o desenvolvimento econômico e social dos agricultores, a segurança, a soberania alimentar e a sustentabilidade dos sistemas de produção (Brasil, 2005).

A capacidade do biodiesel de se misturar ao óleo diesel o torna versátil, permitindo seu uso puro ou em combinações binárias sem a necessidade de adaptações nos motores convencionais. Essas misturas são conhecidas como BX, onde X representa a quantidade de biodiesel (% v/v) adicionada ao óleo diesel. A lei 11.097 de 13 de janeiro de 2015 regulamentou o uso opcional de uma mistura com 2% de biodiesel no diesel, denominada B2, entre janeiro de 2005 e 2008. O cronograma estabelecido por esta lei determina a evolução da mistura de biodiesel ao diesel em 1% ao ano até atingir o B15 em 2023 (Suarez e Meneghetti, 2007; Ubrario, 2020).

De acordo com estudos publicados pela National Biodiesel Board dos Estados Unidos, o Brasil possui o potencial de se destacar como líder na produção global de biodiesel, com a capacidade de substituir até 60% da demanda mundial por óleo diesel mineral (Petrobrás, 2021). Segundo informações do NS Energy Staff Writer em 2019, os cinco países que alcançaram as maiores taxas de produção de biocombustíveis foram os

Estados Unidos, Brasil, Alemanha, Argentina e China, representando respectivamente 45,5%, 26%, 2,9%, 2,7% e 2,6% (Zhang, *et al.*, 2022 (c)).

No Brasil, mais de 350 tipos de oleaginosas foram identificadas como fontes potenciais para a produção de biodiesel. Entre elas estão o óleo de soja, milho, canola, mamona, girassol, coco, algodão, palma e pinhão manso. Na fabricação de biodiesel, mais de 70% do investimento total está relacionado às matérias-primas. Isso inclui 31% para o óleo de palma, 27% para a soja, 20% para o azeite, 10% para o óleo de cozinha, 7% para resíduos de gorduras animais e 5% para outras matérias-primas (Bergmann, *et al.*, 2013; Yasar, 2020; Zhang, *et al.*, 2022). Anualmente, seis bilhões de aves (frango e peru) são abatidas para atender à demanda por carne. No entanto, 25% das partes das aves não são utilizadas para consumo humano, incluindo as gorduras que são compostas principalmente por ácidos graxos insaturados (Campo, *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2022).

As oleaginosas empregadas na produção de biodiesel são categorizadas em três gerações distintas. A primeira geração inclui óleos de natureza comestível, como soja, girassol, canola e palma. A segunda geração abrange óleos não comestíveis, como óleo de nim, jatopha e rícino. Por fim, a terceira geração envolve a exploração de recursos como microalgas, enzimas, caroço de algodão e mamona, bem como diversas espécies microbianas e macroalgas (Baskar e Aiswarya, 2016). A Figura 1 mostra as regiões de produção das oleaginosas no Brasil.

Figura 1 - As principais regiões de produção de oleaginosas no Brasil.



Fonte: Globo Rural, 2023.

As matérias primas orgânicas e oleosas, como o óleo de fritura pós-consumo, desempenham um papel significativo no impacto ambiental e, portanto, requerem investigações para reduzir ou mitigar seu efeito no meio ambiente. Nesse contexto correlacionamos a produção de biodiesel a partir do óleo residual derivado da fritura de alimentos.

Segundo a empresa alemã Oil World (2018), que faz previsões de produção mundial para todas as principais oleaginosas, óleos e gorduras, o Brasil produziu nove bilhões de litros de óleos vegetais em 2018. Destes, três bilhões de litros foram destinados aos óleos comestíveis, e apenas 1% do óleo utilizado foi descartado corretamente. O restante é descartado no meio ambiente, prejudicando rios, lagos e lençóis freáticos. Além disso, segundo Biodiesel (2019), esse óleo residual costuma ser despejado em ralos, pias e vasos sanitários, causando entupimento nas instalações de esgoto. Quando chega às redes de coleta de esgoto, mistura-se a resíduos de lixo jogados indevidamente pela população, formando uma barreira rígida de sujeira que é uma das principais causas de entupimentos.

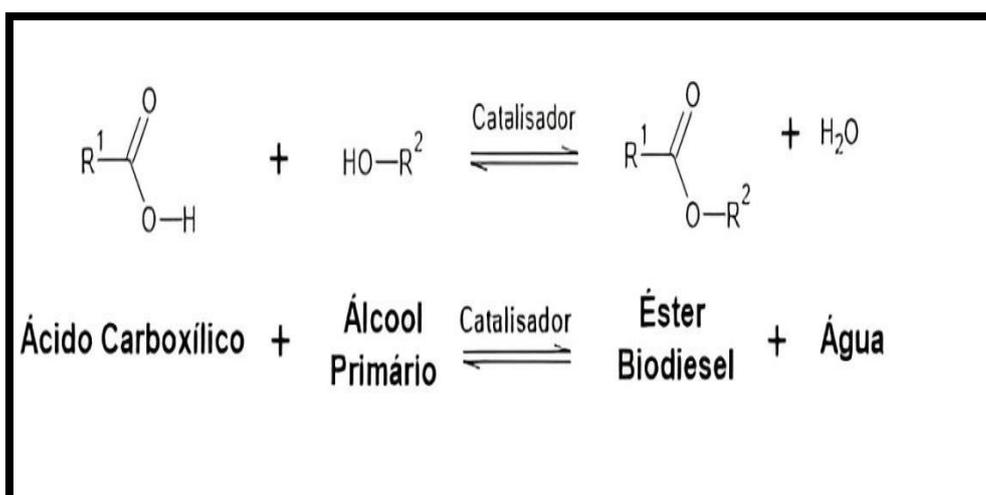
Resumidamente, o biodiesel se destaca como uma alternativa sólida para substituir o diesel de petróleo. Em termos químicos, consiste em monoalquilésteres de ácidos graxos, obtidos através da transesterificação e/ou esterificação de óleos, gorduras de origem animal, vegetal e seus resíduos, utilizando catalisadores (Santos *et al.*, 2019). É notável que nessa abordagem, catalisadores sólidos são preferencialmente empregados para superar desafios comuns associados aos catalisadores homogêneos tradicionais (Gadamsetti *et al.*, 2018; Sangeetha *et al.*, 2019).

As reações de transesterificação, esterificação e TES (transesterificação e esterificação simultânea), são os processos reacionais mais utilizadas para a produção de biodiesel.

A esterificação ocorre quando um ácido graxo reage com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador, originando ésteres de ácidos graxos e água (Mansir *et al.*, 2017), Figura 2.

A esterificação de ácidos graxos assume uma função essencial na fabricação de biodiesel, especialmente ao se lidar com matérias-primas de alta acidez. Isso comumente leva à adoção de abordagens híbridas, como destacado por (Ramos *et al.*, 2017, Silva *et al.*, 2019).

Figura 2 - Reação de esterificação.

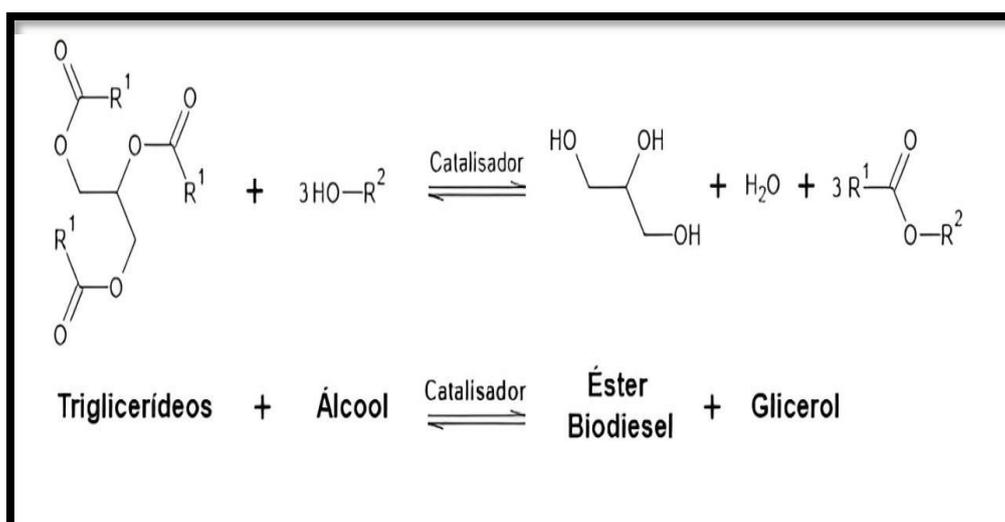


Fonte: Adaptado de Atadashi *et al.*, (2013).

Os ácidos graxos servem como fontes ricas de gorduras encontradas em matérias-primas, como óleos residuais e sebo bovino. A produção de biodiesel por meio da esterificação oferece vantagens significativas, de acordo com a literatura. Isso inclui a capacidade de criar esse biocombustível a partir de materiais de baixo valor agregado e a geração exclusiva de água como subproduto. No entanto, é importante mencionar como desvantagem principal a saponificação, que resulta de reações secundárias de hidrólise, como aquelas ocorridas durante o processo de catálise homogênea, (Silva, 2016).

A transesterificação é o processo de destaque na produção atual de biodiesel, amplamente utilizado em reações tanto homogêneas quanto heterogêneas. Nesse procedimento, ocorre a reação entre óleo vegetal, que é rico em triglicérides, e um álcool, como metanol, etanol, propanol ou butanol, na presença de um catalisador que pode ter natureza ácida, básica ou enzimática. Como resultado dessa reação, são produzidos ésteres de ácidos graxos, que compõem o biodiesel, juntamente com o glicerol como subproduto, passível de separação por decantação, conforme evidenciado por Mansir *et al.*, (2017), Figura 3.

Figura 3 - Reação de transesterificação.



Fonte: adaptado de Atadashi *et al.*, (2013).

No processo industrial de produção de biodiesel, a catálise homogênea é tradicionalmente empregada. No entanto, catalisadores homogêneos têm a desvantagem de serem consumidos durante as etapas de lavagem e purificação, e frequentemente geram uma considerável quantidade de efluentes (Baskar e Aiswarya, 2016). Como resposta a isso, a comunidade acadêmica tem trabalhado no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos que exibam propriedades especiais capazes de atender às exigências do processo industrial.

A transesterificação, também conhecida como alcoólise (conforme ilustrado na Figura 3), representa um processo no qual se verifica a reação entre um éster e um álcool, levando à formação de um novo éster e um novo álcool. Esta reação comumente ocorre em três etapas distintas: inicialmente, os triglicerídeos (que são triésteres) reagem com álcool para a produção de biodiesel; em seguida, os diglicerídeos reagem com álcool para originar biodiesel, e, por fim, os monoglicerídeos reagem com álcool para dar origem a outra molécula de biodiesel, com glicerol como subproduto dessa última etapa (Lee *et al.*, 2014).

A escolha de denominar o processo de obtenção de biodiesel usado neste estudo como "reação de (TES)" (Figura 4) é fundamentada nos princípios e na cinética de reação previamente abordados (descritos nas Figuras 2 e 3). Essa nomenclatura leva em consideração a natureza da matéria-prima empregada na produção de biodiesel, que é o óleo de fritura. Este óleo contém triglicerídeos e ácidos graxos livres resultantes do processo de degradação. Como resultado, a reação pode ocorrer tanto por esterificação

3.4 Óleo Residual de Fritura Aplicada na Produção de Biodiesel

Os óleos ou gorduras são, por definição, substâncias naturais que não se misturam com a água, sendo insolúveis e apolares, e podem ter origem tanto animal quanto vegetal (Cebin *et al.*, 2012). Essas substâncias consistem principalmente em triglicerídeos, embora possam conter outros compostos orgânicos resultantes de processos de degradação, como ácidos graxos livres e fosfatídeos (gomas), bem como pigmentos e substâncias voláteis que contribuem para odores e sabores indesejados, incluindo aldeídos, cetonas e outros compostos químicos (Schons *et al.*, 2017).

A degradação dos óleos pode ser ocasionada pelo processo de fritura por imersão, que consiste na utilização de óleos ou gorduras vegetais como meio de transferência de calor na produção de alimentos. A relevância desses produtos graxos é incontestável na indústria alimentícia, particularmente em lanchonetes e restaurantes comerciais e industriais em todo o mundo (Oliveira *et al.*, 2020)

A degradação de óleos é um fenômeno que pode ocorrer durante o processo de fritura por imersão. Esse método envolve o uso de óleos ou gorduras vegetais como meio de transferência de calor na preparação de alimentos. A importância dessas substâncias graxas é incontestável, principalmente em lanchonetes e restaurantes comerciais e industriais em todo o mundo. Em estabelecimentos comerciais, as fritadeiras elétricas descontínuas são amplamente utilizadas, com capacidades variando de 15 a 350 litros, operando em temperaturas normalmente entre 180°C e 200°C. Por outro lado, em indústrias que produzem alimentos empanados, salgadinhos e produtos similares, o processo de fritura é tipicamente contínuo, com fritadeiras que podem ter capacidade superior a 1000 litros (Oliveira *et al.*, 2020).

O uso de óleos residuais de fritura como matéria-prima para a produção de biodiesel apresenta três vantagens consideráveis: A primeira delas, de caráter tecnológico, reside na eliminação da necessidade de extrair óleo; a segunda, de ordem econômica, está ligada ao custo da matéria-prima, uma vez que o óleo residual, sendo um subproduto, pode ser adquirido a custos reduzidos; a terceira vantagem, de importância ambiental, diz respeito ao tratamento adequado de um resíduo que, muitas vezes, é descartado de forma inadequada, resultando em impactos negativos no solo, no lençol freático e, por conseguinte, na biodiversidade desses ecossistemas (Oliveira, 2020).

3.5 Catálise Heterogênea

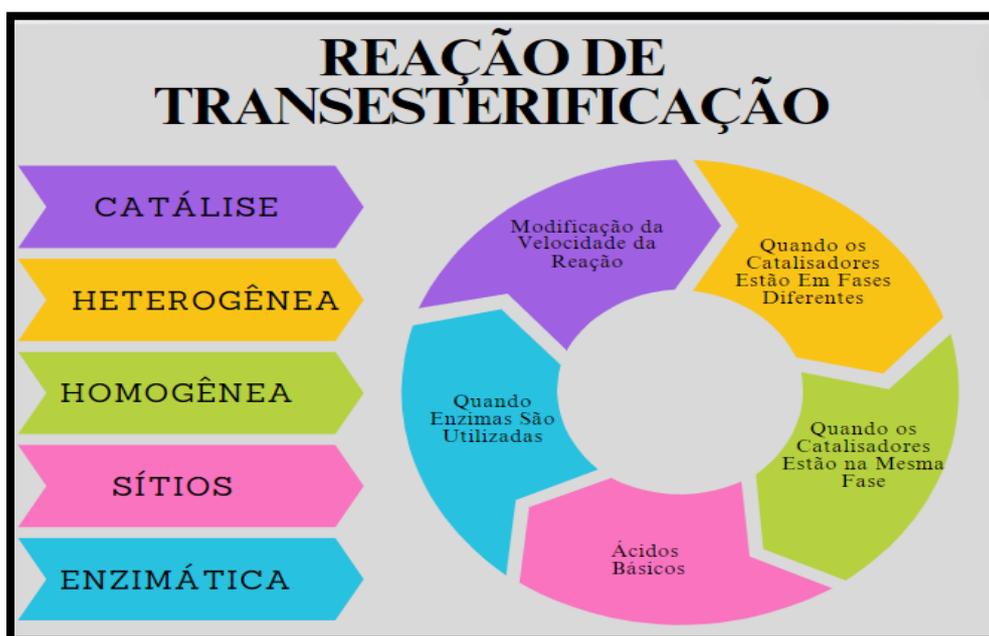
A catálise é uma área de estudo que se concentra na modificação da taxa de uma reação química por meio da introdução de um catalisador. O catalisador é uma substância que tem a capacidade de aumentar a velocidade de uma reação sem sofrer qualquer alteração em sua própria composição química durante o processo. Em termos simples, o catalisador não é consumido durante a reação. Exploraremos neste trabalho, a catálise heterogênea (Ahmed *et al.*, 2023).

A catálise heterogênea se manifesta quando os componentes da reação estão em fases distintas, com o catalisador em uma fase e o reagente em outra. Uma das vantagens primordiais dos catalisadores heterogêneos é a sua facilidade de separação do meio reacional, sem a necessidade de agentes neutralizantes, como observado na pesquisa de (Li *et al.*, 2011a).

Catalisadores heterogêneos amplamente utilizados nas reações de transesterificação incluem resinas de troca iônica, óxidos metálicos, sais inorgânicos, compostos de coordenação e óxidos de metais alcalinos terrosos, como MgO, CaO, SrO e Sr (NO₃)₂/ZnO. Os óxidos metálicos são particularmente atrativos devido à facilidade de obtenção e à capacidade de controle das condições de catálise (Viomar, 2013; Zhao *et al.*, 2018c; Ma *et al.*, 2021).

Os catalisadores heterogêneos desempenham um papel fundamental na produção de biodiesel, e os catalisadores sólidos nanométricos se destacam como particularmente promissores devido à sua ampla área superficial, que amplia a interação entre o catalisador e o substrato. Devido a essas vantagens, o emprego de catalisadores sólidos nanométricos na reação de transesterificação e esterificação de óleos vegetais para a produção de biodiesel tem demonstrado resultados significativos nos últimos anos (Dantas *et al.*, 2012), segue fluxograma da reação geral de TES do óleo residual, apresentada na Figura 5 abaixo.

Figura 5 - Fluxograma da reação de transesterificação.



Fonte: Elaborado pelo autor 2024.

A reação de transesterificação é um processo no qual um éster reage com um álcool na presença de um catalisador para formar um novo éster e um novo álcool. O trióxido de molibdênio (MoO_3) pode ser usado como catalisador nesse tipo de reação devido às suas propriedades ácidas e básicas.

3.6 Trióxido De Molibdênio (MoO_3)

O trióxido de molibdênio (MoO_3), um composto químico derivado do metal molibdênio (Mo) de transição da tabela periódica, é amplamente reconhecido por seu papel crucial como catalisador na indústria e na produção de metal de molibdênio. Suas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas excepcionais, colocam em uma posição proeminente no domínio da ciência dos materiais (Padilha, 1997). Além disso, o MoO_3 , que é termodinamicamente estável em condições ambientais, pode apresentar uma variedade de estruturas cristalinas, incluindo a fase cristalina ortorrômbica estável ($\alpha\text{-MoO}_3$), a fase monoclinica metaestável ($\beta\text{-MoO}_3$) e a fase hexagonal ($h\text{-MoO}_3$) (Smith e Rohrer, 1999). Não encontramos nenhum relato da literatura a respeito da utilização do resíduo de rochas ornamentais como suporte do $\alpha\text{-MoO}_3$ como fase ativa no processo de catalise na produção de biodiesel.

O óxido de molibdênio (IV), com sua propriedade eletrônica e condutividade, emergiu como um material promissor para várias aplicações relacionadas à energia (Ellefson *et al.*, 2012). Conseqüentemente, tem sido amplamente explorado para aplicações em catálise (Ellefson *et al.*, 2012; Long *et al.*, 2022), sensores de gás (Saligedo *et al.*, 2023; Hu *et al.*, 2022), lubrificantes (Maleki *et al.*, 2010), baterias de lítio (Yao *et al.*, 2023; SYED *et al.*, 2023), células solares orgânicas (Chen *et al.*, 2023; Mahdi *et al.*, 2023), agentes terapêuticos (Bozinovic *et al.*, 2022) fotocatalise (Zhang *et al.*, 2019; Sales *et al.*, 2020; Zhao *et al.*, 2020), Essa notável capacidade catalítica e seletividade pode ser amplamente atribuída às suas propriedades ácidas de Lewis e Brønsted-Lowry.

O potencial catalítico dos catalisadores de molibdênio está fortemente ligado aos seus vários estados de oxidação. Estudos sugerem que, dependendo do grau de redução dos óxidos de molibdênio presentes na superfície do sólido (Mo^{+6} , Mo^{+5} , Mo^{+4} , Mo^{+3} , Mo^{+2} , Mo^0), esses estados de oxidação podem ter influências distintas nos processos catalíticos, sendo o estado de oxidação mais estável do molibdênio +6. No entanto, as variações no estado de oxidação ocorrem de acordo com o tipo de suporte e método de deposição, o que afeta a reatividade e seletividade do óxido de Mo (Bose e Das, 2016; Debecker *et al.*, 2011).

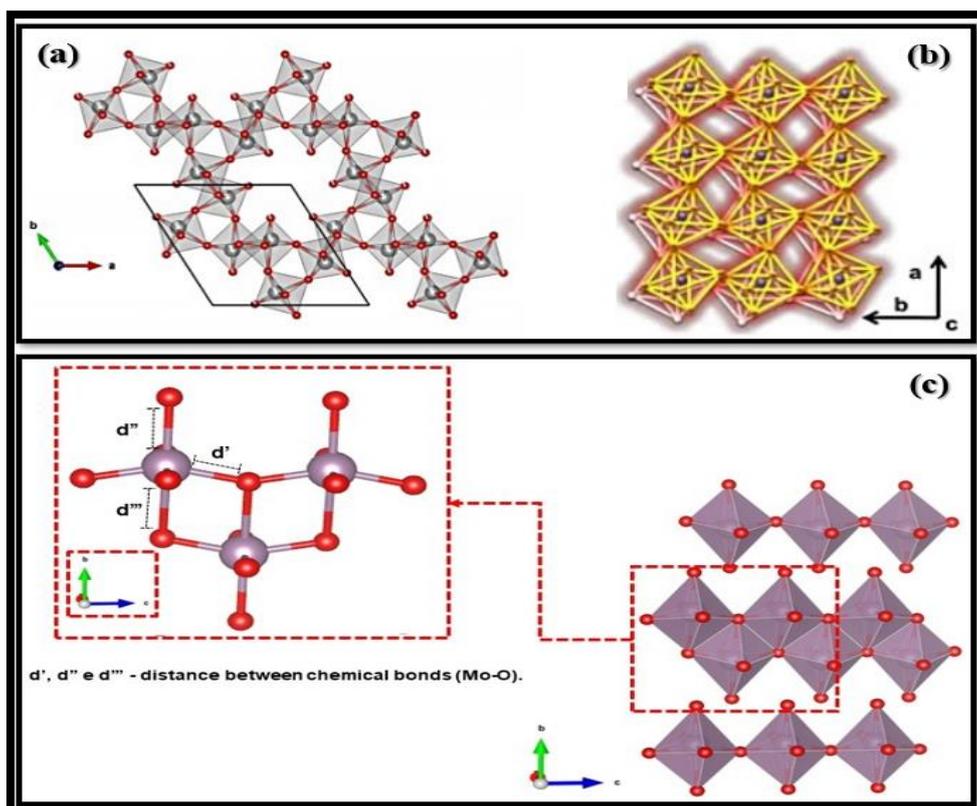
Por outro lado, embora os catalisadores de molibdênio (Mo), estejam frequentemente associados a processos de oxidação e redução, pesquisas na literatura indicam que o alto estado de oxidação deste metal permite que ele atue como ácidos de Lewis ou como precursor de sítios ácidos de Brønsted. Aumentos na quantidade de molibdênio depositado sobre o suporte contribuem para uma maior acidez de Brønsted (Kitano *et al.*, 2013; Yu *et al.*, 2011).

No caso dos materiais óxidos, o átomo de molibdênio é comumente encontrado em sítios tetraédricos ou octaédricos. No entanto, na estrutura do $\alpha\text{-MoO}_3$, o ambiente ao redor do molibdênio forma uma pirâmide de base quadrada em cada camada da estrutura. As distâncias das ligações do molibdênio com os cinco átomos de oxigênio são: 1,67 Å, 1,73 Å, 2 x (1,95 Å) e (2,25 Å). O sexto átomo de oxigênio está localizado mais distante da camada adjacente, resultando em um octaedro distorcido, com um comprimento de ligação (Mo-O) de 2,33 Å (Zacharias, 2000). Esta configuração única da estrutura do $\alpha\text{-MoO}_3$ ilustra a variedade de arranjos atômicos possíveis em materiais óxidos, destacando a flexibilidade do molibdênio em diferentes ambientes estruturais.

A Figura 6 ilustra as estruturas polimórficas do molibdênio. A fase hexagonal metaestável (h- MoO_3), Figura 6(a), é constituída por cadeias de octaedros $[\text{MoO}_6]$ que se

alinham em um padrão ziguezague. Essas cadeias se unem por meio de ligações cis entre elas, dando origem a uma estrutura cristalina hexagonal semelhante à fase estável α - MoO_3 . No entanto, os octaedros se interconectam por meio do compartilhamento de vértices, formando cadeias ao longo do eixo c .

Figura 6 – Representação da célula unitária polimórficas do molibdênio: (a) hexagonal ($h\text{-MoO}_3$), (b) monoclínica ($\beta\text{-MoO}_3$) e (c) ortorrômbica ($\alpha\text{-MoO}_3$).



Fontes: (a) Moura *et al.*, 2018; (b) Pinto *et al.*, 2018; (c) Silva *et al.*, 2023.

As ligações resultam em uma característica estrutural fascinante da fase hexagonal ($h\text{-MoO}_3$), que é a existência de túneis ($\sim 3,0$ Å de diâmetro) ao longo da direção c . Os túneis podem conter vários cátions (Na, K, NH_4 , Rb, Cs, Ag) e/ou moléculas, incluindo água, dependendo da rota de síntese utilizada (Moura *et al.*, 2018). A fase monoclínica ($\beta\text{-MoO}_3$), Figura 6(b), apresenta uma estrutura cristalina tridimensional composta por octaedros (MoO_6) interconectados por vértices, resultando em uma rede de túneis (Kumar *et al.*, 2016).

A fase ortorrômbica do trióxido de molibdênio ($\alpha\text{-MoO}_3$), Figura 6(b), é uma projeção que mostra duas redes retangulares de octaedros compartilhados por vértices, sobrepostas. A camada em tom mais escuro está em um plano inferior. Os octaedros

$[\text{MoO}_6]^{6-}$ que formam a estrutura do $\alpha\text{-MoO}_3$ são distorcidos, e as distâncias de ligação Mo-O em cada octaedro variam entre 1,67 e 2,33 Å.

O MoO_3 tem sido sintetizado por meio de diversos métodos químicos, como o sol-gel (Reddy *et al.*, 2019), síntese de estado sólido (Syamsai *et al.*, 2020), precipitação (Wang *et al.*, 2017) e hidrotérmica (Paraguay-Delgado *et al.*, 2019; Pinto *et al.*, 2019; Mohebbi, Saeed *et al.*, 2020). Essas técnicas frequentemente requerem um período de até 24 horas para a formação da fase desejada, bem como a subsequente calcinação, além do uso de reagentes dispendiosos.

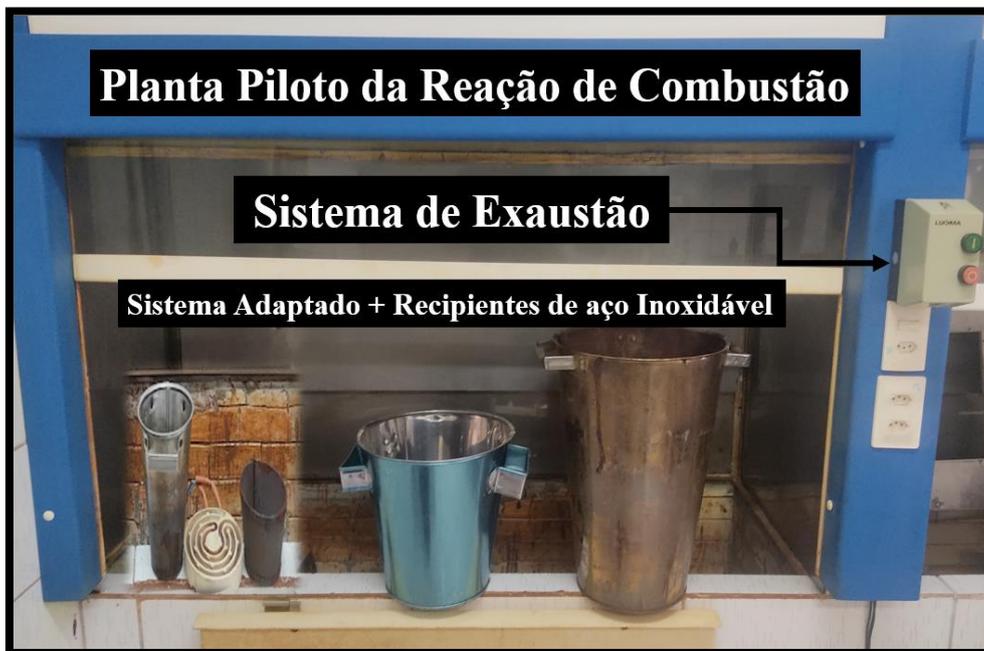
Entre esses métodos, a síntese por reação de combustão tem se destacado como uma alternativa promissora e consolidada para a preparação de pós nanométricos (Costa e Kiminami, 2012; Dantas *et al.*, 2017; Silva *et al.*, 2019; Farias *et al.*, 2020; Silva *et al.*, 2020a, Silva *et al.*, 2022). Esse método permite não apenas o controle preciso da temperatura, mas também alta homogeneidade química e pureza. Além disso, a síntese por reação de combustão é versátil e rápida, tornando-a uma escolha eficaz para a produção de materiais cerâmicos avançados (Costa e Kiminami, 2012). Nesse sentido, diversos pesquisadores exploraram essa abordagem.

Deste modo, a reação de combustão tem sido relatada na literatura recente como um método para obter o MoO_3 com excelentes vantagens. Shahsank *et al.*, 2021, prepararam nanopartículas do MoO_3 por meio de uma solução de combustão, adicionando-a a um cadinho e relatam o desenvolvemos um novo método para a síntese de lama, substituindo o negro de acetileno por uma nova fonte de carbono: a semente de tamarindo. Nanoestruturas de NiMoO_4 , NiO e MoO_3 foram sintetizadas com sucesso utilizando um método de combustão de solução, que é ecologicamente correto e de baixo custo, onde o ágar foi empregado como agente combustível (Rammal e Omanovic, 2020; Nagabhushana *et al.*, 2014, enfatizam a síntese de nanoestruturas do MoO_3 usando o método de combustão em solução, com uma placa aquecedora como fonte de calor e mostraram O MoO_3 demonstrou a capacidade de degradar 100% do azul de metileno em altas concentrações, aproximadamente 75 mg L^{-1} . O MoO_3 nanocristalino foi sintetizado pelo método de combustão em solução utilizando ureia como combustível, investigando a influência da temperatura de combustão na fase, microestrutura e propriedades eletroquímicas (Prakash *et al.*, 2018 e Parviz *et al.*, 2009).

Silva *et al.*, (2021) produziram MoO_3 por reação de combustão em escala piloto de 30g/batelada de produto por reação (Figura 7). Esses resultados mostraram excelente teor de conversão em biodiesel, atingindo até 96,0% de conversão em ésteres. É evidente que

o método de reação de combustão em escala piloto desenvolvido pelo Laboratório de Sínteses Cerâmicas (Labsmac) tem produzido boas quantidades de α -MoO₃ destacando-se por sua simplicidade e custo-benefício, permitindo a síntese do material com menos etapas e menor necessidade de tratamentos térmicos adicionais. Além disso, a técnica minimiza a formação de fases secundárias, resultando em um produto de alta pureza. A produção do α -MoO₃ facilita a síntese, o que é crucial para aplicações industriais. A utilização de reagentes mais acessíveis e equipamentos menos dispendiosos torna este método uma alternativa viável e econômica em comparação com outras rotas químicas tradicionais. A continuidade e o aprimoramento deste processo prometem avanços significativos na produção em larga escala de α -MoO₃, atendendo às demandas industriais com maior eficácia (Silva *et al.*, 2021).

Figura 7 - Figura da reação de combustão em escala piloto pra obtenção do α -MoO₃



Fonte: Adaptado de Silva (2022).

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais e Métodos

4.2 Materiais

Para obtenção do catalisador suportado foi utilizado: óxido de molibdênio (α - MoO_3) – estrutura cristalina ortorrômbica, tamanho de cristalito 108,5nm, cristalinidade 88,4%, fornecido pelo LabSMac (Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG) produzido segundo a metodologia (Silva *et al.*, 2021).

O resíduo foi cedido pela Fuji SA Mármore e Granitos, é uma destacada companhia situada em Campina Grande, no estado da Paraíba, Brasil. Especializada na extração, beneficiamento e comercialização de mármore e granitos.

O óleo residual de fritura, foi cedido pelo Açaí Universitário da Universidade Estadual da Paraíba, (na cidade de Campina Grande – PB), antes das reações o óleo passou por um processo de filtragem em papel filtro (C 15,000,15cm), cujo objetivo é retirado os sólidos em suspensão.

Para os testes catalíticos foi utilizado o álcool etílico [$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, Dinâmica Brasil, 99,5%], o álcool metílico [CH_3OH , Dinâmica – Brasil, 99,0%], óleo residual de fritura adquirido no Açaí Universitário da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB), situada na cidade de Campina Grande.

4.3 Métodos

4.4 Processo de Beneficiamento

Para o beneficiamento o α - MoO_3 e o resíduo de granito e mármore conforme adquirido foi submetido a moagem manual em almofariz e pistilo, em seguida peneirado em peneira ABNT abertura malha 200 mesh (0,074 μm), seco em estufa a 100°C/24h e posteriormente acondicionado em recipientes.

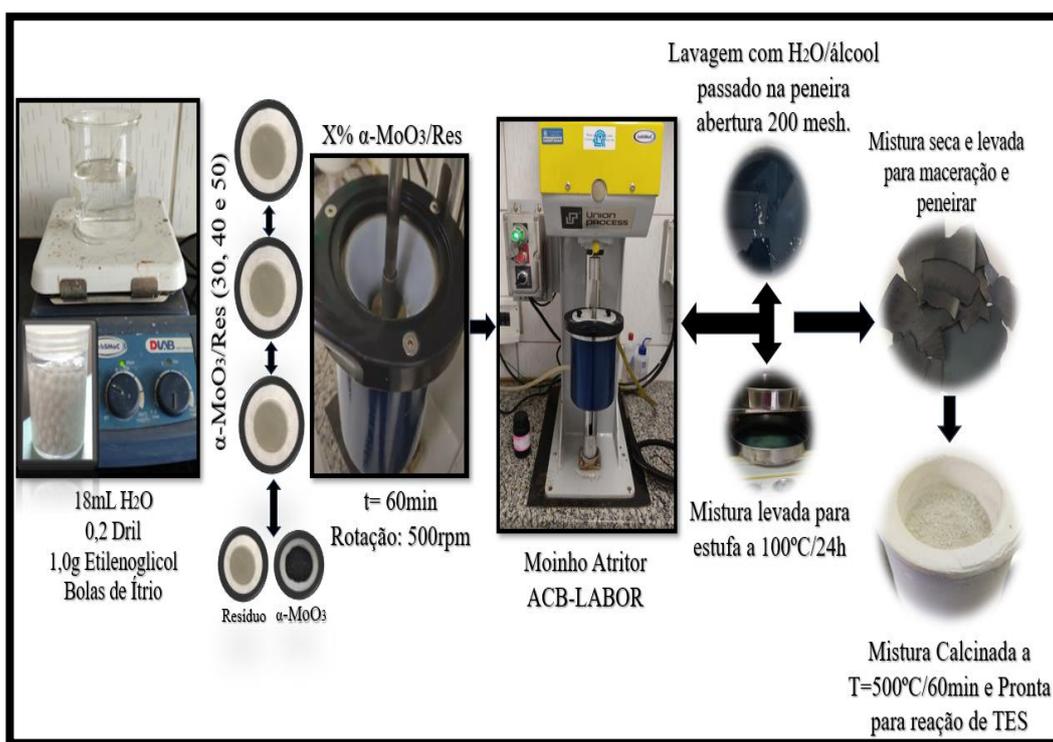
4.4.1 Síntese dos Catalisadores Heterogêneos Incorporados nas Proporções de (30, 40 e 50% α -MoO₃/Res)

Os sistemas catalíticos heterogêneos incorporados foram produzidos por meio do processo de moagem, utilizando-se um moinho de bolas tipo attritor (Brand: Szegvari Attritor; Type: B; Size: 01HD; N° 071204). A princípio o processo consistiu na pesagem das massas do catalisador X% α -MoO₃/Res, com X como concentrações em massa de 30, 40 e 50% de trióxido de molibdênio, (Apêndice A).

Determinadas as massas do catalisador ortorrômbico (α -MoO₃) e do suporte catalítico (resíduo de granito/mármore), levando-se em consideração o percentual de Molibdênio presentes, esses foram misturadas em etilenoglicol e com o Drew em um becker manualmente para obtenção de mistura. Seguidamente, a mistura foi transferida para uma jarra de 150 mL de teflon, acoplada com hélice de zircônia, e então, inserida as bolas de Ítria no moinho attritor.

A mistura foi homogeneizada por 60min a 500rpm em temperatura ambiente. Posteriormente, o sistema incorporado (catalisador/resíduo) foi filtrado e o excesso da fase líquida foi evaporada em estufa com circulação de ar a 100°C/24h. Aprontado os sistemas catalíticos heterogêneos, os quais foram denominados de acordo com a carga α -MoO₃ incorporado no suporte catalítico, 30% α -MoO₃/Res, 40% α -MoO₃/Res e 50% α -MoO₃/Res, estes finalmente foram desaglomerado em almofariz, peneirados em peneiras de 200 mesh, e calcinados a 500°C/60min e, em seguida conduzido as relativas caracterizações e testes catalíticos. O percentual em massa dos catalisadores estudados em 30, 40 e 50% foi baseado inicialmente nos estudos de (Xie *et al.*, 2006).

Figura 8 - Síntese dos catalisadores heterogêneos incorporados em $X\% \alpha\text{-MoO}_3$, ($X= 30, 40$ e 50%).

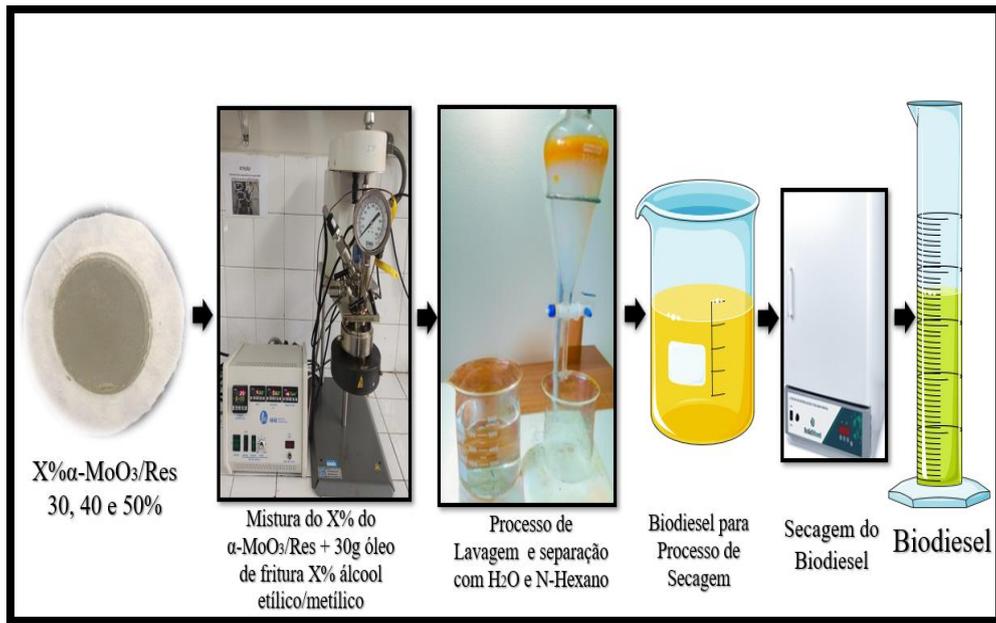


Fonte: Elaborado pelo autor 2024.

4.5 Produção do Biodiesel

Os compósitos foram formados mediante o processo de deposição no moinho Atritor, combinado as proporções em massa de $X\% \alpha\text{-MoO}_3/\text{Res}$, onde X corresponde a 30, 40 e 50% respectivamente.

Para as reações foram utilizadas as seguintes proporções reacionais: 30g do óleo de residual de fritura, temperatura de 180°C, com agitação de 500rpm, tempo reação de 1h45min, razão molar (álcool/óleo) de 15:1 com 3% e 6%. Depois, o produto da reação de transesterificação foi submetido ao processo de separação dos componentes (ésteres etílicos e metílicos, água destilada e glicerol), em centrifugação. Depois o biodiesel foi lavado com água destilada na temperatura de ~70°C para retirada completa do catalisador e glicerol e purificado com n-Hexano [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$], e seco em estufa por 1h e agitação de 10 em 10min, como ilustrado na Figura 9:

Figura 9 – Síntese da produção do biodiesel.

Fonte: Elaborado pelo autor 2024.

5 CARACTERIZAÇÕES

A maioria das análises foram realizadas em parceria com outras instituições de ensino como a Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, e a (Universidade Federal de Alagoas – UFAL) As análises de difração de raio X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura com -EDS, Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET), Distribuição Granulométrica (DG), foram realizadas nos laboratórios pertencentes a Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG como o Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos – LabSMaC, o Laboratório de Tecnologia de Materiais – LTM e o Laboratório de Caracterizações de Materiais – LCM. As análises de EDX foram realizadas no Laboratório de Eletroquímica de Metais – LEM pertencente ao Departamento de Engenharia de Mecânica da UFCG. As análises de quantificações de sítios ácidos (TPD-NH₃), foram realizadas na Universidade ((Universidade Federal de Alagoas – UFAL) e os testes catalíticos de bancada foram realizados no LabSMaC/UFCG.

5.1 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raio X (DRX), viabiliza a determinação das fases presentes, a cristalinidade, o parâmetro de rede e o tamanho dos cristalitos do material (Padilha, 1997; Callister Jr. e Rethwisch, 2008). As análises por DRX das amostras em estudo foram conduzidas na forma de pós, utilizando um difratômetro de raios X BRUKER (modelo D2 PHASER) equipado com radiação CuK α ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$). O intervalo de varredura foi de 5 a 70° (2 θ), com um passo angular de 0,016° e um tempo de contagem de 1.000 segundos por etapa. Todas as fases cristalográficas das amostras foram identificadas através de comparação com as fichas cristalográficas de difração de raios X do banco de dados do Joint Committee on Powder Diffraction Standards – JCPDS do International Center for Diffraction Data – ICDD.

5.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos no do Laboratório de Sínteses de Materiais Cerâmicos (Labsmac) da Universidade Federal de Campina Grande, utilizando um

espectrômetro modelo Vertex 70 da BRUKER, abrangendo a faixa de 4000 a 200 cm^{-1} , com resolução de 4cm^{-1} e 64 varreduras. Os espectros FTIR foram registrados em unidades de transmitância com relação ao número de onda. Essa técnica possibilitou a identificação das bandas características dos materiais em estudo, atestando sua identidade.

5.3 Espectroscopia Raman

A coleta dos espectros Raman foi realizada por meio de um espectrofotômetro RENISHAW (modelo InVia Raman), empregando um laser Ar^+ com potência de 50mW e comprimento de onda de 532nm. Uma lente objetiva de 50x foi utilizada para as medições. Os espectros Raman foram obtidos em condições de temperatura ambiente, na faixa de frequência de 100 a 1200cm^{-1}

5.4 Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada no estudo das morfologias dos aglomerados de partículas das amostras, utilizando um microscópio eletrônico de varredura da marca TESCAN, modelo Vega3. Os materiais na forma de pós foram dispersos em uma fita adesiva de carbono, a qual estava posicionada sobre porta amostras de alumínio, que subsequentemente, foram recobertas com fina camada de ouro, que desempenhou o papel de meio condutor para realização das análises.

5.5 Análise Química por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

A análise semi-quantitativas dos óxidos e elementos contidos nas amostras foi conduzida por meio da espectroscopia por energia dispersiva de raios X. Para realização das análises das amostras, essas que estavam na forma de pó, foi compactada em uma prensa mecânica com força de aproximadamente 5 toneladas por 2 minutos, resultando em pastilhas com 10mm de espessura, necessárias para realização do procedimento.

5.6 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (N_2)

A análise textural dos catalisadores foi realizada em analisador de área superficial e tamanho de poro da Quantachrome modelo AutosorbIQ do LabSMaC (Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos) da UAEMa/UFCG. Com a análise foi possível obter as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ das amostras, a área superficial específica, o volume de poros (total e de microporo), o diâmetro de poros e sua distribuição. Para a realização das análises as amostras foram secas em estufa sem circulação de ar e posteriormente, sob vácuo no equipamento. Antes da análise as amostras passaram por um processo de degasagem em atm. de H₂ a uma temperatura de 300°C por 3h.

Esta técnica também foi usada para determinar o tamanho médio de aglomerados de partículas (diâmetro esférico equivalente) por meio da Equação 3 (Reed, 1995):

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho \cdot S_{BET}} \quad (1)$$

Onde: **D_{BET}** é diâmetro médio equivalente (nm), **S_{BET}** é área superficial determinada pelo método BET (m²/g), **ρ** é densidade real dado por picnometria de He (g/cm³) e **6** é um fator calculado experimentalmente e adotado para partículas de formato consideradas esféricas e sem rugosidade. O diâmetro médio superficial é importante para caracterizar materiais como os materiais adsorventes e catalisadores sólidos. O volume de poro e o diâmetro de poro foram determinados pela teoria desenvolvida por *Brunauer, Joyner e Halenda* (BJH). Os resultados das análises estão apresentados em tabelas e também na forma gráfico (isotermas).

5.7 Distribuição Granulométrica (DGM)

A análise granulométrica por dispersão de luz dinâmica emprega o método de dispersão de partículas em fase líquida, associado a um processo de medição óptica através da difração a laser. Neste método, é estabelecida uma relação proporcional entre a difração do laser, a concentração e o tamanho das partículas. Para a realização desta caracterização, as amostras foram peneiradas na ABNT no 200 mesh (0,074 mm), e dispersas em 30mL de defloculante, adicionando-se no dia seguinte 470mL de água destilada, em um agitador Hamilton Beach N5000 a uma velocidade de 17.000 rpm por 20 minutos. Após a agitação, as dispersões foram colocadas em um equipamento Mastersizer 2000 da Malvern, operando por via úmida (DL). Este é um equipamento

renomado na análise de pós, processando os resultados de acordo com os algoritmos de Mie e Fraunhofer, com os resultados sendo apresentados na forma de curvas granulométricas simples e acumuladas na faixa de 0,02 a 2000 μ m, em modo úmido, até atingir a concentração ideal de 170 unidades de difração/área de incidência.

5.8 Quantificação De Sítios Ácidos Por TPD-NH₃

A acidez dos catalisadores foi avaliada por meio da análise de dessorção, utilizando o método de temperatura programada de amônia (TPD-NH₃) no sistema de análise multiuso SAMP3. Inicialmente, aproximadamente 100 mg da amostra foram pré-tratados a 400°C sob atmosfera de hélio (30 mL/min). Em seguida, a temperatura foi reduzida para 100°C, e a amostra foi exposta a uma corrente de amônia para adsorção química durante 45 minutos. Na etapa final do processo de adsorção, as moléculas de NH₃ foram removidas a 100°C por 1 hora, com uma vazão de hélio de 30 mL/min.

Os termogramas foram obtidos por aquecimento, variando de 100°C a 800°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sob vazão contínua de hélio a 30 mL/min. Esses ensaios foram realizados no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCAT), pertencente ao Centro de Tecnologia (CTEC) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL). O número de sítios ácidos, considerando a área superficial, foi calculado dividindo-se a acidez total pela área específica (S_{BET}).

5.9 TESTES CATALÍTICOS

A avaliação do desenvolvimento dos catalisadores de 30, 40 e 50% α -MoO₃/Res ocorreu durante a produção de biodiesel, utilizando óleo residual de fritura através da reação simultânea de transesterificação/esterificação (TES). Os testes foram realizados em reator pressurizado de aço inoxidável (PARR 4848) com capacidade de 100mL, equipado com agitador mecânico, controlador de tempo e temperatura, e indicador de pressão. As condições experimentais foram determinadas com base nos trabalhos de (Silva *et al.*, 2022; Joelda *et al.*, 2016), em que foram utilizadas 30g de óleo residual (% em peso), proporção álcool/óleo de 15:1, tempo de reação de 60min, temperatura de reação de 180°C, percentual de catalisador de 3% e 6% (em relação à massa do óleo) e agitação de 500rpm. Após a reação de TES, o catalisador foi separado dos produtos finais

do biodiesel - por centrifugação durante 30min, lavado com porções de água destilada a uma temperatura de $\sim 70^{\circ}\text{C}$, purificado com n-hexano e seco em estufa a $100^{\circ}\text{C}/1\text{h}$, com agitação a cada 30min.

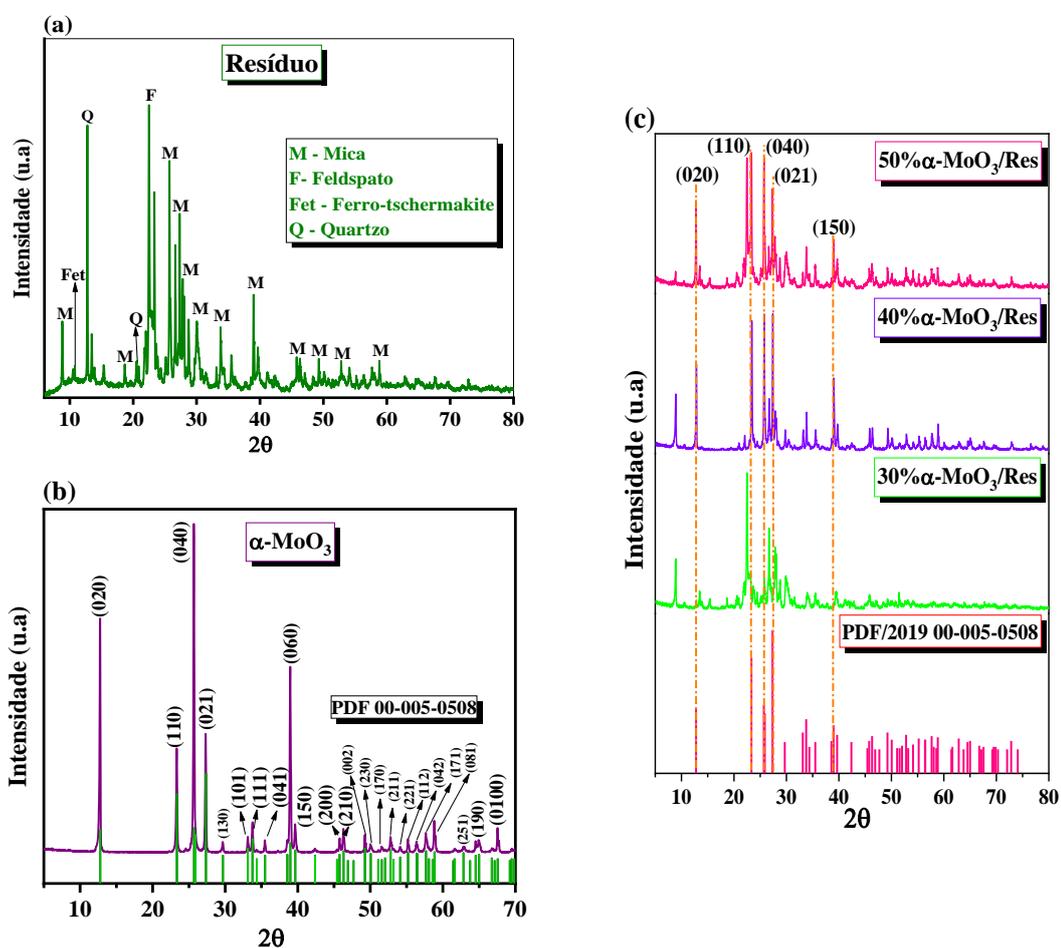
Para determinação do rendimento (%) em biodiesel, a caracterizado dos ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME - *fatty acid methyl ester*) foi efetuada pela técnica de cromatografia gasosa (CG) utilizando um equipamento Varian 3400 CX equipado com um detector FID (*Flame Ionization Detection*) e uma coluna capilar curta DB1 da *J&W Scientific*. A temperatura do detector foi de 250°C e a do injetor de 240°C . A temperatura do forno foi programada para ir de 150 até 260°C , a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. O gás de arraste empregado foi o gás H_2 de alta pureza. A preparação das amostras consistiu na diluição de 50 mg destas em 50 mL de n-hexano padrão UV/HPLC (Vetec P.A./A.C.S.) e posterior injeção de 1 mL da solução no cromatógrafo. O padrão utilizado foi o padrão interno fornecido pela Varian Inc.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Difração de Raio-X (DRX)

A Figura 10(a-c) ilustra os difratogramas de raio X do suporte catalítico (resíduo), do catalisador ortorrômbico α -MoO₃ e dos catalisadores heterogêneos incorporados em (30, 40 e 50% α -MoO₃/Res).

Figura 10 - Difratograma de raio X: (a) resíduo, (b) catalisador ortorrômbico α -MoO₃ e (c) catalisadores heterogêneos incorporados em (30, 40 e 50% α -MoO₃/Res).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

De acordo com o difratograma de raios X da Figura 10(a), observa-se picos característicos das estruturas cristalinas que naturalmente compõem o resíduo de granito/mármore. Picos referente a fase cristalina da mica ($2\theta=8,82^\circ$), do quartzo ($2\theta=23^\circ$), feldspato ($2\theta=28^\circ$) e ferro-tschermakite ($2\theta=10,5^\circ$). Esses resultados

corroboram com os difratogramas obtidos no estudo de (Bacarji *et al.*, 2013), que realizaram análises numéricas, químicas e mecânicas no resíduo de granito/mármore para aplicação como agente substituto de ligantes em argamassa.

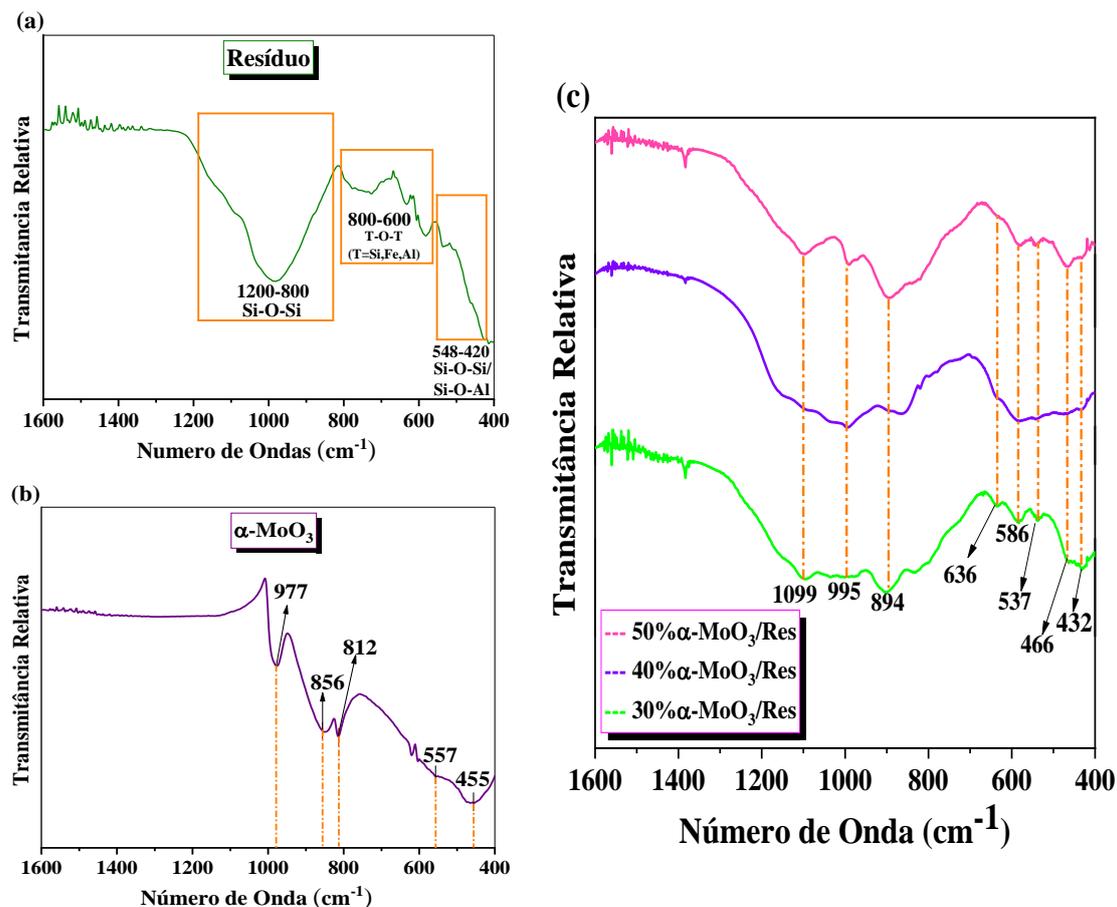
Analisando o difratograma da Figura 10(b), percebe-se que o sistema cristalino formado pelo emprego da reação de combustão em escala piloto, referente a estrutura ortorrômbica do MoO_3 . Picos correspondentes aos planos (0 2 0), (1 1 0), (0 4 0), (0 2 1), (1 0 1) e (0 6 0), foram observados e confirmados pela ficha cristalográfica PDF/2019 00-005-0508. Resultados semelhantes foram exibidos nos trabalhos de pôr Silva *et al.*, 2022 e Pinto *et al.*, 2019.

Em relação ao difratograma da Figura 10(c), referente aos catalisadores heterogêneos incorporados, é possível observar a presença de picos atribuídos tanto as fases do resíduo de granito/mármore quanto picos relativos à fase ortorrômbica do catalisador $\alpha\text{-MoO}_3$. Verifica-se ainda que à medida que o percentual de molibdênio aumenta na estrutura do resíduo, picos da fase ortorrômbica do MoO_3 tornam-se mais evidentes e cristalinos. Por outro lado, picos referentes ao mineral mica sofrem diminuição de intensidade e, picos atribuídos aos minerais feldspato e quartzo ficam mais perceptíveis.

6.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 11(a-c) ilustra os espectros de FTIR do suporte catalítico (resíduo), do catalisador ortorrômbico $\alpha\text{-MoO}_3$ e dos catalisadores heterogêneos incorporados nas proporções de 30, 40 e 50% $\alpha\text{-MoO}_3$ /Res.

Figura 11 - Espectros FTIR: (a) resíduo, (b) catalisador ortorrômbico α -MoO₃, e (c) catalisadores heterogêneos incorporados em (30, 40 e 50% α -MoO₃/Res).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

A Figura 11(a) ilustra o espectro de absorção do suporte catalítico (resíduo de granito/mármore) na região do infravermelho especificamente entre as regiões de 1600 a 400cm⁻¹. As bandas vibracionais que aparecem entre 1200 e 800cm⁻¹ são atribuídas aos estiramentos das ligações do sistema tetraédrico do SiO₄ e Si-O-Si. Na região entre 800 a 620cm⁻¹, os modos vibracionais que aparecem são atribuídos aos estiramentos vibracionais simétricos das estruturas tetraédricas, T-O-T (T = Si, Fe e Al) e as bandas entre 548 e 420cm⁻¹ são relacionadas as vibrações de ligação dos grupos Si-O-Si e Si-O-Al (Yang *et al.*, 2014; Shi *et al.*, 2018; Estefania *et al.*, 2022).

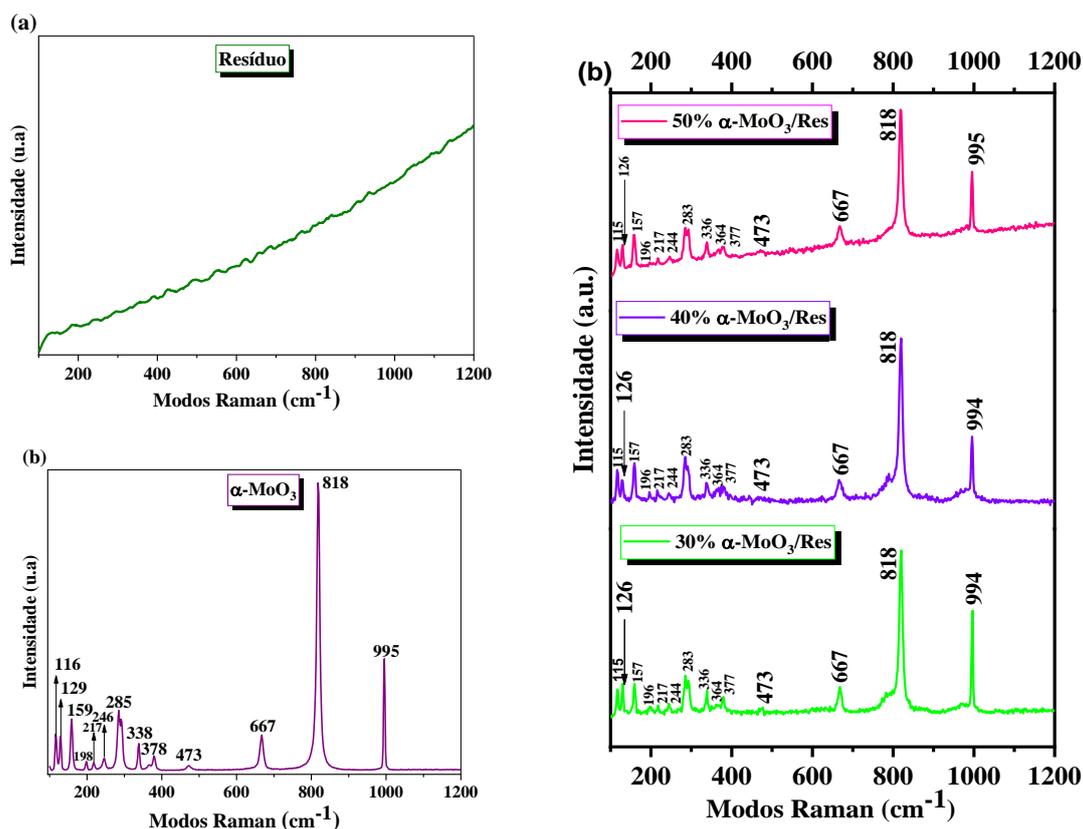
Na Figura 11(b) estão ilustradas as bandas vibracionais que caracterizam a fase ortorrômbica do α -MoO₃ são observadas em ~977 e ~557cm⁻¹. Em que a primeira está relacionada às vibrações da dupla ligação do grupo Mo=O, e devido às vibrações internas dos octaedros MoO₆ estrutural, e a segunda é atribuída às vibrações do grupo Mo-O, indicando alongamentos simétricos e assimétricos (Cabello *et al.*, 2020).

A Figura 11(c) ilustra os espectros FTIR referem-se aos catalisadores heterogêneos incorporados. Nela notamos tanto os padrões de bandas características do resíduo quanto os padrões de bandas referentes ao catalisador ortorrômbico (α -MoO₃) embora ligeiramente deslocados em comparação com os apresentados nas Figuras 12(a) e 12(b) anteriores.

6.3 Espectroscopia Raman

A Figura 12(a-c) ilustra os espectros Raman do suporte catalítico (Resíduo), do catalisador ortorrômbico α -MoO₃ e dos catalisadores heterogêneos incorporados nas proporções de 30, 40 e 50% α -MoO₃/Res.

Figura 12 - Espectros Raman: (a) resíduo, (b) catalisador ortorrômbico α -MoO₃ e (c) catalisadores heterogêneos incorporados em (30, 40 e 50% α -MoO₃/Res)



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

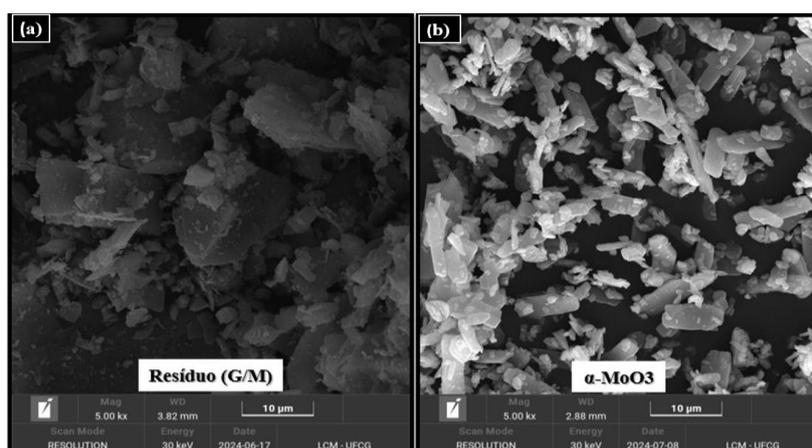
Na Figura 12(a), atribuída ao suporte catalítico (resíduo de granito/mármore), não foram observados quaisquer modos Raman ativos no espectro. Ao invés disso, a única característica discernível foi a presença do fenômeno de fluorescência, o qual poderia ter sido amenizado com o uso de uma fonte de excitação de maior tamanho de onda. Por

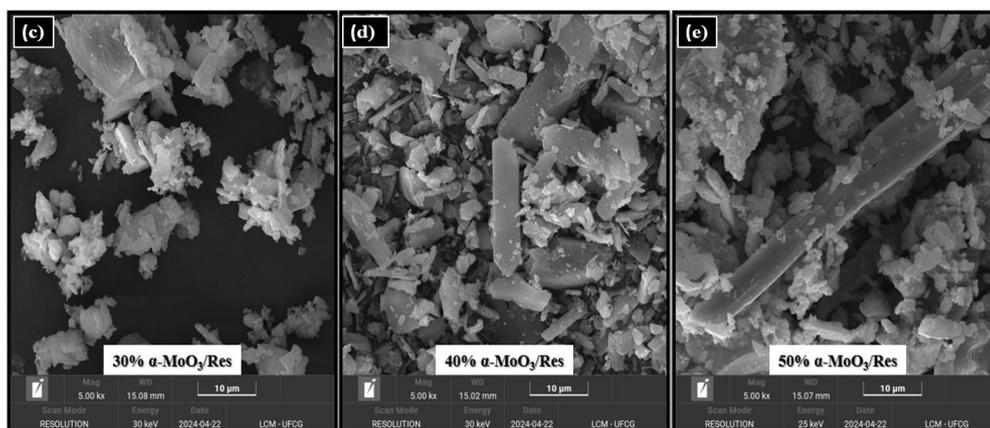
outro lado, na Figura 13(b), que diz respeito ao catalisador ortorrômbico α -MoO₃, é possível identificar picos intensos em 285 e 667cm⁻¹ associados aos modos de vibração e flexão Mo=O, e os picos em 818 e 995cm⁻¹ são atribuídas as vibrações de estiramento Mo-O, enquanto os demais picos correspondem aos modos de alongamento, deformação e translação da rede ortorrômbica do MoO₃. De maneira análoga, essa distinção também se reflete na Figura 12(c), onde são apresentados os resultados dos catalisadores heterogêneos incorporados em (30% α -MoO₃/Res, 40% α -MoO₃/Res e 50% α -MoO₃/Res), em que também foi possível observar picos relacionados aos modos Raman ativos relativos à fase ortorrômbica α -MoO₃. Dessa forma, os resultados destacam a coerência entre os resultados obtidos pelas espectroscopias Raman e os padrões de difração de raio X, reforçando a consonância com os resultados previamente discutidos na literatura por (Sales *et al.*, 2020).

6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Química por Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

A Figura 13(a-e) ilustra as imagens microscopia eletrônica de varredura do suporte catalítico (Resíduo), do catalisador ortorrômbico α -MoO₃ e dos catalisadores heterogêneos incorporados nas proporções de 30, 40 e 50% α -MoO₃/Res.

Figura 13 - Imagens MEV: (a) resíduo, (b) catalisador ortorrômbico α -MoO₃ e (c-e) catalisadores heterogêneos incorporados em (30, 40 e 50% α -MoO₃/Res)





Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

A análise da micrografia da Figura 13(a) revela que o resíduo é constituído por partículas de morfologia irregulares tipo folhas, sugerindo uma baixa porosidade e uma amostra de superfície lisa. No entanto, ao examinarmos a micrografia apresentada na Figura 13(b), fica evidente que a amostra é composta por aglomerado de pequenas partículas de bordas arredondadas e bastões característicos da fase ortorrômbica do MoO_3 mostrado por (Sales *et al.*,2020).

A incorporação do resíduo com o molibdênio promoveu um impacto significativo na morfologia dos cristais, resultando em estruturas que combinam características de ambos os materiais (Figura 13(c-e)). Nesse sentido, pode-se observar aglomerados de partículas com perfis irregulares característicos do resíduo e partículas em forma de placas mais arredondadas e bastões característicos do catalisador $\alpha\text{-MoO}_3$. Essa observação sugere a presença de fases mistas, o que é consistente com os dados obtidos pelo FTIR e a difração de raio X.

A Tabela 1 apresenta os resultados das análises químicas mapeadas por EDX do suporte catalítico (resíduo), $\alpha\text{-MoO}_3$ obtido por reação de combustão e dos materiais incorporados com 30, 40 e 50% $\alpha\text{-MoO}_3$ em massa sobre resíduo.

Tabela 1 - Composição química das amostras.

Amostras	Composição química (wt%)						
	MoO_3	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	Outros
Resíduo	-	48,4	20,0	18,5	6.4	4.0	2,7
$\alpha\text{-MoO}_3$	98,4	1,4	-	0,1	-	-	-

30%α-MoO₃/Res	48,0	32,0	-	10,2	4,0	2,0	3,8
40%α-MoO₃/Res	64,0	20,0	-	8,2	3,0	1,5	3,3
50%α-MoO₃/Res	73,5	11,4	4,4	5,5	2,2	1,1	1,9

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

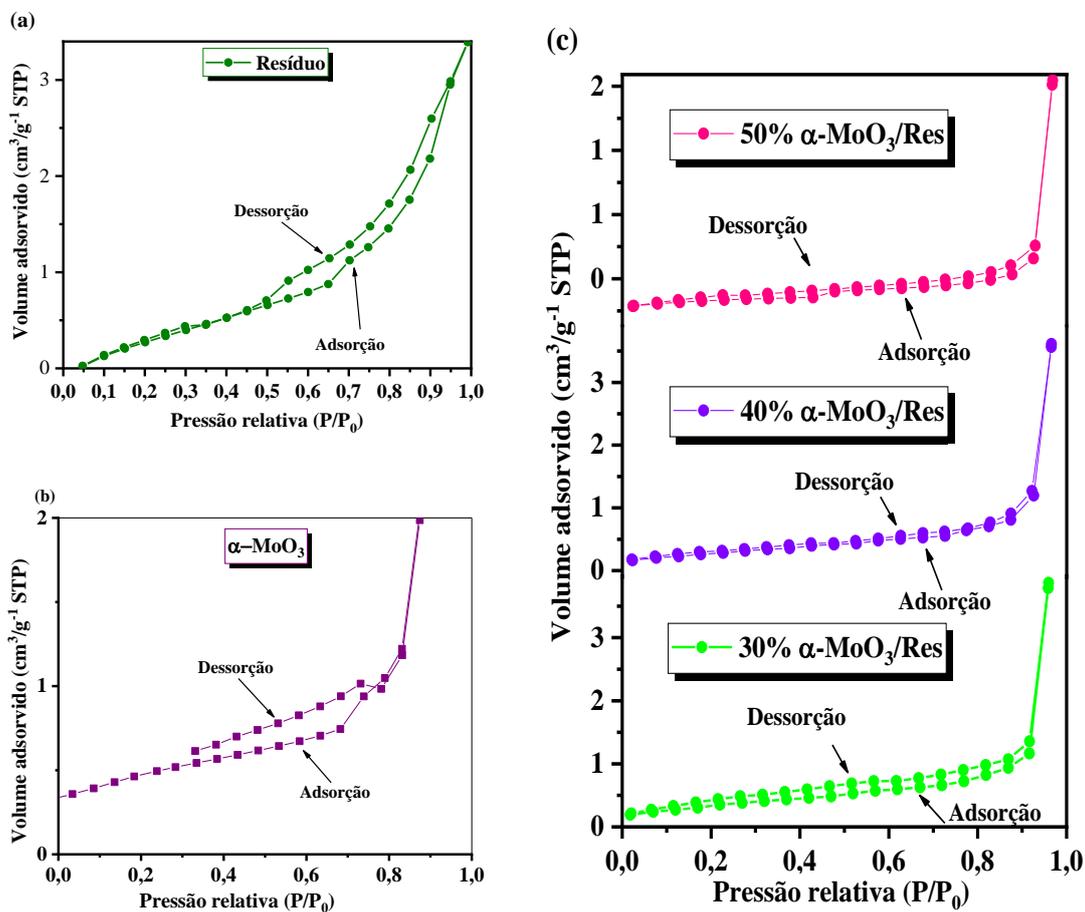
De acordo com os dados apresentados na Tabela 1, percebe-se que os elementos presentes no suporte catalítico (resíduo de granito/mármore) reafirmam as fases cristalográficas identificadas pelos difratogramas de raios X (Figura 10(a)), o qual é constituído basicamente de dióxido de silício, trióxido de alumínio, trióxido de ferro e outros compostos como óxidos de cálcio e outros, que são componentes das estruturas cristalinas mica, feldspato, quartzo e ferro-tschermakite.

O teor de 18.5 % de Fe₂O₃ observado, acredita-se ser proveniente da saída de granalha decorrente da ferramenta utilizada no processo industrial do corte das rochas, no entanto, não é possível afirmar precisamente uma vez que não foi identificado presença de óxido ferroso no difratograma de raio X do resíduo. Porém, também a quantidade de Fe pode ser proveniente da estrutura ferro-tschermakite identificada no DRX. Trabalhos reportados da literatura podem reafirmar esses resultados (Liu *et al.*, 2023). Quanto a composição química do catalisador ortorrômbico (α -MoO₃), os resultados de EDX confirmam que o molibdênio é o principal elemento presente na estrutura do óxido (Silva *et al.*, 2022), apresentando apenas como impureza pequenas quantidades de SiO₂ e Fe₂O₃ (Tabela X). Em relação aos materiais incorporados em (30% α -MoO₃/Res, 40% α -MoO₃/Res e 50% α -MoO₃/Res), estes apresentam aumento gradual nos percentuais de α -MoO₃ sobre as quantidades dos componentes do resíduo, no entanto, verificamos que as proporções apresentadas pelo estudo EDX para estas amostras estão um pouco acima do esperado quando comparamos com os cálculos apresentados no Apêndice A. Adicionalmente também observou-se uma variação em relação aos percentuais dos componentes do resíduo, sendo mais perceptíveis para o SiO₂ e Fe₂O₃, estas variações podem estar relacionadas com as regiões analisadas no EDX, o que nos sugere a repetição desta análise para a confirmação deste comportamento dos materiais incorporados.

6.5 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET)

A Figura 14(a-c) ilustra as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 do suporte catalítico (resíduo), do catalisador ortorrômico ($\alpha\text{-MoO}_3$) obtido por reação de combustão e dos catalisadores heterogêneos incorporados em (30, 40 e 50% $\alpha\text{-MoO}_3/\text{Res}$), e as características texturais de cada amostra foram determinadas pelos métodos de *Brunauer-Emmette-Teller (BET)* (Tabela 2).

Figura 14 - Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 : (a) resíduo, (b) catalisador ortorrômico $\alpha\text{-MoO}_3$ e (c) catalisadores heterogêneos incorporados em (30, 40 e 50% $\alpha\text{-MoO}_3/\text{Res}$).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

Diante dos resultados das análises texturais obtidos, observou-se que os materiais apresentam perfis de isotermas IV com presença de loop de histerese tipo H3, a qual corresponde a sistemas formados por agregados de partículas tipo placas que dão origem

a estruturas com poros conforme classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC 1976).

No mais, observou-se também que o raio do poro para os sistemas heterogêneos incorporados apresentou suscinta variação, com valores em torno de 15,3 a 19,1Å, (poros com raios variando de 10 a 250Å) conforme evidenciado pelas isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (Figura 14(c)). Com relação ao volume de poros apresentados pelas amostras, esses também exibiram pequena variação entre os valores de 0.0031 a 0.0106cm³g⁻¹, com mínimos pertencentes às amostras α-MoO₃, 30%α-MoO₃/Res e 50%α-MoO₃/Res, e máximos pertencentes as amostras Resíduo e 40%α-MoO₃/Res. Dessa maneira significando que quanto maior o volume de poros presentes nas amostras, maior o volume de N₂ adsorvido por suas superfícies. Logo, as amostras Resíduo e 40%α-MoO₃/Res que apresentaram maiores volumes de poros, também apresentaram maiores volumes de N₂ adsorvido, cujo valores foram de 5,49 e 6,77cm³.g⁻¹ (Figura 15(a) e (c)), e as amostras α-MoO₃, 30%α-MoO₃/Res e 50%α-MoO₃/Res, responsáveis pelos menores volumes de poros apresentaram também os menores valores de N₂ adsorvido, os quais foram de 1,99 e 3,52cm³.g⁻¹ (Figura 14 (b) e (c)).

Além disso as medidas de BET (Tabela 2) revelaram características texturais distintas e valores relativamente baixos de área superficial específica tanto para o suporte catalítico (3, 87m².g⁻¹) quanto para o catalisador ortorrômbico (1, 43m².g⁻¹). Nesse sentido, os catalisadores heterogêneos incorporados em (30%α-MoO₃/Res, 40%α-MoO₃/Res e 50%α-MoO₃/Res) também apresentaram uma variação nos valores de áreas superficiais específicas, variando entre 1,15 m².g⁻¹ (50%α-MoO₃/Res) para 1,91 m².g⁻¹ (40%α-MoO₃/Res), já em relação a amostra 30%α-MoO₃/Res, foi observado um valor próximo a amostra de 50%α-MoO₃/Res conforme apresentado na Tabela 2 a seguir.

Tabela 2 - Valores de área superficial específica (S_{BET}), raio de poro (Rp), volume de poro (Vp) e diâmetro de partícula (D_{BET}).

Amostras	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Rp (Å)	Vp (cm ³ .g ⁻¹)	D _{BET} (nm)
Resíduo	3,87	21,5	0,0084	518
α-MoO₃	1,43	19,1	0,0031	712
30%α-MoO₃/Res	1,16	19,1	0,0056	2005
40%α-MoO₃/Res	1,91	17,1	0,0106	879
50%α-MoO₃/Res	1,15	15,3	0,0064	1551

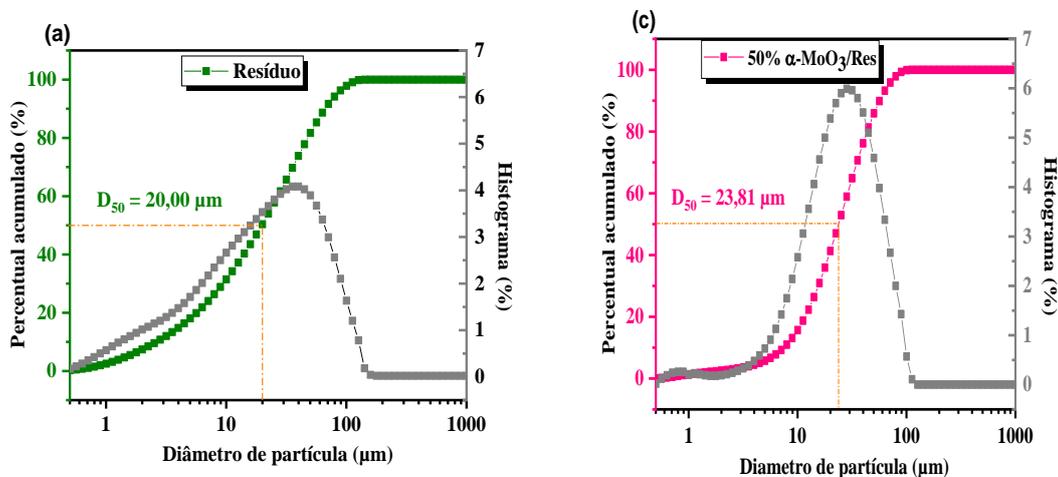
Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

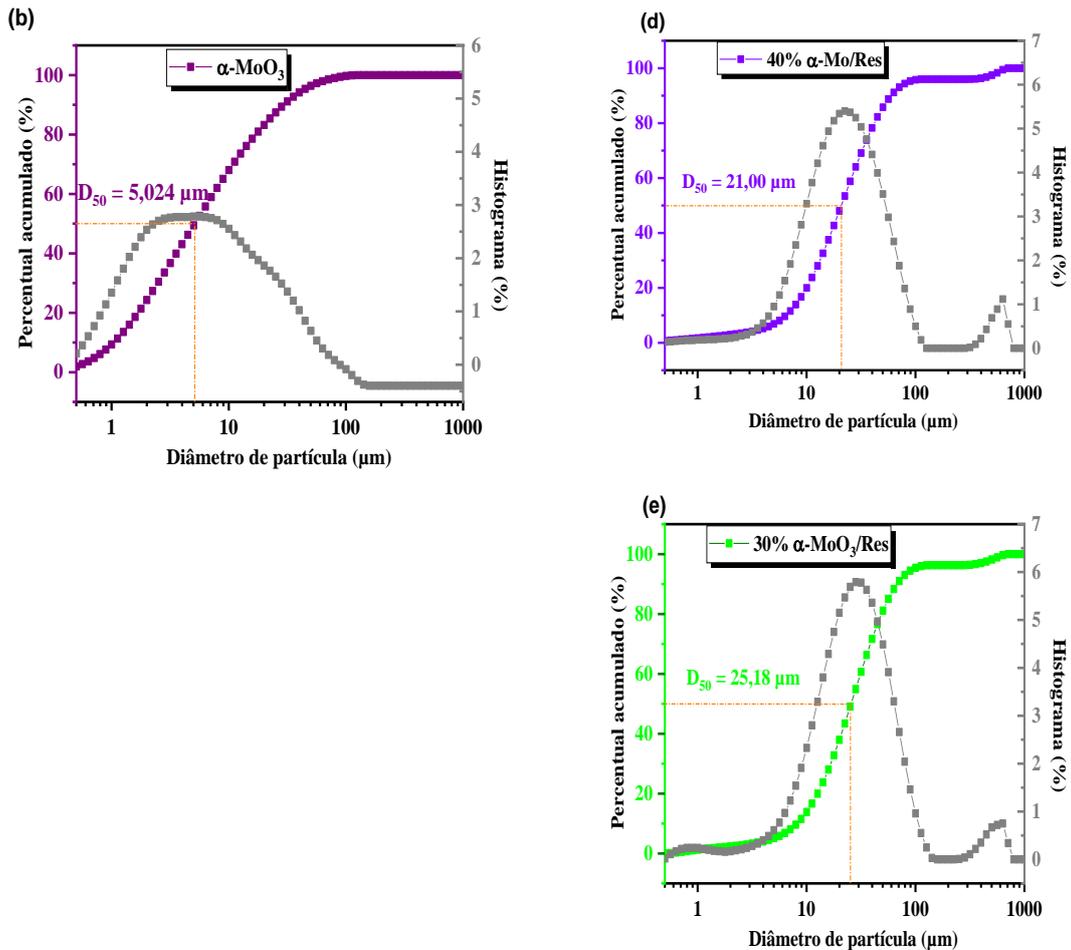
Outro fator observado foi quanto maior o tamanho de partículas das amostras, menor sua área superficial específica. Isso ficou evidente quando analisamos o suporte catalítico (resíduo de granito e mármore) e o catalisador ortorrômbico (α -MoO₃). A amostra α -MoO₃ apresentou o maior tamanho de partículas, cujo valor foi de 712 nm. E quando comparamos os tamanhos de partículas entre os catalisadores heterogêneos incorporados em (30% α -MoO₃/Res, 40% α -MoO₃/Res e 50% α -MoO₃/Res), notamos que o catalisador com 30% de molibdênio apresentou maior tamanho de partículas, medindo 2005 nm. E além disso, ele também exibiu a segunda menor área superficial específica, que foi de 1,16 m². g. Por outro lado, a amostra impregnada que exibiu o menor tamanho de partículas foi o catalisador com 40% de molibdênio, registrando um tamanho de partículas de 879 nm. Logo atrás, temos o catalisador com 50% de molibdênio, cujo tamanho de partículas foi de 1551nm, respectivamente.

6.4 Distribuição Granulométrica (DGM)

A Figura 15(a-c) ilustra as curvas acumulativas da faixa de distribuição das partículas em função da frequência cumulativa do suporte catalítico (resíduo), do catalisador ortorrômbico (α -MoO₃) obtido por reação de combustão e dos catalisadores heterogêneos incorporados em (30, 40 e 50% α -MoO₃/Res).

Figura 15 - Distribuição de partículas e diâmetro médio de partículas (D₅₀): (a) resíduo, (b) catalisador ortorrômbico α -MoO₃ e (c-e) catalisadores heterogêneos incorporados em (30, 40 e 50% α -MoO₃/Res)





Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

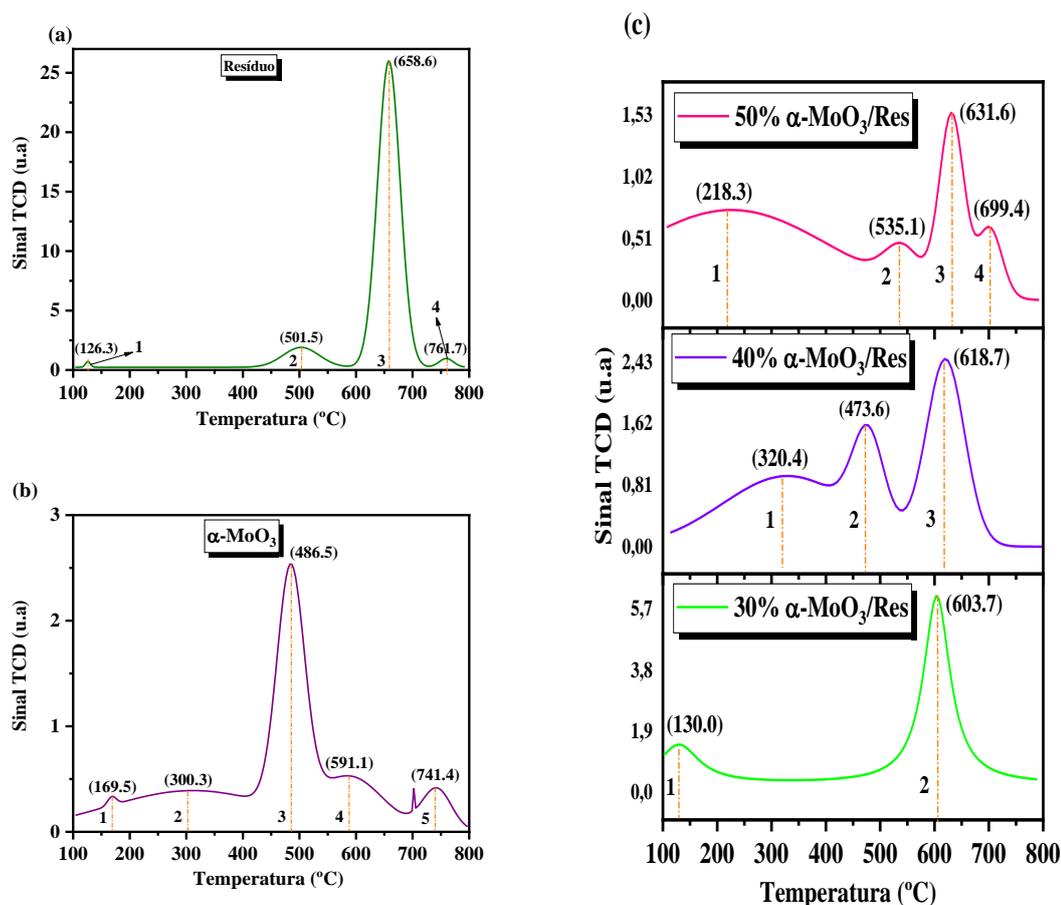
De acordo com as curvas granulométricas, observou-se que as amostras possuem um diâmetro médio de partículas (D_{50}) entre 5 e $50 \mu\text{m}$. Para o suporte catalítico (resíduo de granito/mármore), e o catalisador ortorrômbico ($\alpha\text{-MoO}_3$) (Figura 15(a) e (b)), menos da metade dos volumes são compostas por partículas com diâmetros inferiores a $20,00$ e $5,024 \mu\text{m}$, respectivamente. Essas amostras apresentam uma distribuição de aglomerados de partículas mais amplas com tendência polimodal quando comparadas aos sistemas incorporados em (30, 40 e $50\% \alpha\text{-MoO}_3\text{/Res}$). O suporte catalítico em termos de volume apresenta suas modas principais centradas em valores próximos de 1 e $4,47 \mu\text{m}$. Já o catalisador ortorrômbico exibe suas modas principais (concentrações de partículas) na faixa entre $2,52$ e $8,93 \mu\text{m}$, indicando que é um material composto por partículas mais heterogêneas. Os dados de distribuição granulométricas obtidas para o catalisador ortorrômbico neste trabalho, são consistentes com os resultados apresentados por (Silva *et al.*, 2022), quando confeccionou o mesmo tipo de catalisador utilizando o método de reação de combustão em planta piloto.

Além disso, observa-se que 50% dos volumes dos catalisadores heterogêneos incorporados em (30% α -MoO₃/Res, 40% α -MoO₃/Res e 50% α -MoO₃/Res) (Figura 15(c-e)), são compostas por partículas com diâmetros menores que 25,18, 21,02 e 23,81 μ m, respectivamente, apresentando curvas de distribuição granulométrica mais estreitas. Esses resultados sugerem que as pequenas partículas das amostras tenderam a se aglomerar seguindo um padrão monomodal, assimétrico e homogêneo após os processos de deposição e calcinação, coerente com as morfologias observadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (Figura 13 (c-e)). A amostra de 30% α -MoO₃/Res apresentou duas pequenas modas com tendências centrais próximas de 1 e 632,45 μ m (Figura 16(e)). Por outro lado, as amostras 40% α -MoO₃/Res e 50% α -MoO₃/Res apresentam únicas modas centrais, localizadas próximas de 1 μ m e a outra próxima de 632,45 μ m (Figura 16((d) e (c)).

6.7 Distribuição dos Sítios Ácidos por TPD-NH₃

A análise de determinação dos sítios ácidos por temperatura programada da dessorção de moléculas de amônia (TPD-NH₃) do suporte catalítico (resíduo), e dos catalisadores heterogêneos incorporados em (30, 40 e 50% α -MoO₃/Res) estão ilustradas na Figura 17 (a-c). Os picos de dessorção de NH₃ nas amostras aparecem em diferentes faixas de temperaturas, incluindo os picos na faixa de baixas temperaturas (100 – 350°C) e na região de altas temperaturas (350 – 650°C) que são atribuídas aos sítios ácidos fracos e sítios ácidos moderados e fortes (Qi *et al.*, 2019; Jiang *et al.*, 2020) respectivamente.

Figura 16 - Análise do TPD-NH₃ das amostras de: (a) resíduo, (b) catalisador ortorrômbico α -MoO₃ e (c) catalisadores heterogêneos incorporados em (30, 40 e 50% α -MoO₃/Res).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

Analisando os espectros da Figura 16(a), referente ao suporte catalítico (resíduo de granito/mármore), observa-se a existência de quatro picos de termodessorção de NH₃, sendo o primeiro pico em 126,3°C relacionado a sítios fracos e os três outros picos em 501,5, 658,6 e 761,7°C estando associado a sítios ácidos moderados e fortes conforme apontados por (Qui *et al.*, 2019; Jiang *et al.*, 2020).

Ao examinar o espectro da Figura 16(b) relacionado ao catalisador ortorrômbico (α -MoO₃), observam-se cinco picos de termodessorção de NH₃. O primeiro pico, situado a 169,5°C, é indicativo de sítios ácidos fracos, enquanto os picos seguintes a 300,3, 591,1 e 741,4°C são atribuídos a sítios ácidos de natureza forte. Os parâmetros de acidez para caracterização ácida desse tipo específico de catalisadores aqui observados alinham-se com as conclusões encontradas na literatura, como descrito por (Silva *et al.*, 2022).

Nesse contexto, com o aumento da dosagem de molibdênio no suporte catalítico, percebe-se tanto as áreas dos picos de termodessorção de NH₃ em baixas temperaturas

quanto em altas temperaturas nos sistemas heterogêneos incorporados em (30, 40 e 50% α - MoO_3/Res), sofreram ampliações e os picos deslocam-se (Figura 16(c)). Dessa forma, o aumento de sítios ácidos moderados e fortes na superfície dos sistemas heterogêneos incorporados aumentaram gradualmente. Essas alterações indicam que após a adição do molibdênio estruturas específicas foram formadas com o catalisador ortorrômbico α - MoO_3 (ver Figura 16(c)), e isso afetou a força e a natureza ácida na superfície das amostras que também certamente pode influenciar na capacidade de adsorção e decomposição das moléculas de triglicerídeos para os sistemas sólidos incorporados em (Qi *et al.*, 2019).

De acordo com os dados da avaliação (Tabela 3), verifica-se elevada atividade catalítica particularmente para o catalisador heterogêneo incorporado com a dosagem de 40% de trióxido molibdênio em relação aos demais sistemas incorporados com 30% e 50%, pois indica ter tanto uma maior área de termodessorção de NH_3 quanto elevada densidade de sítios ácidos. A relevância disso poder ser respaldada por (Peng *et al.*, 2020), que destaca a relação direta entre a extensão da área e a presença ampliada de sítios na superfície do material. Além disso, a pesquisa evidencia que máximas temperaturas revelam insights sobre a força de adsorção de substâncias dissolvidas nas superfícies.

Tabela 3 - Forças dos sítios ácidos presentes nas amostras

Amostras	Picos	Temperatura (°C)	Área total de dessorção de NH ₃ (m ² .g ⁻¹)	Densidade total de locais ácidos (μmol/g de NH ₃)	Tipo de acidez
Resíduo	1	126.3	1693	245	Fraco
	2	501.5			Moderado/Forte
	3	658.6			Forte
	4	761.7			Forte
α-MoO₃	1	169.5	371	54	Fraco
	2	300.3			Moderado/Forte
	3	486.5			Forte
	4	591.1			Moderado/Forte
	5	741.4			Moderado/Forte
30%α-MoO₃/Res	1	130.0	813	118	Fraco
	2	603.7			Forte
40%α-MoO₃/Res	1	320.4	1218	177	Fraco
	2	473.6			Forte
	3	618.7			Forte
50%α-MoO₃/Res	1	218.3	530	77	Fraco
	2	535.1			Moderado/Forte
	3	631.6			Forte
	4	699.4			Forte

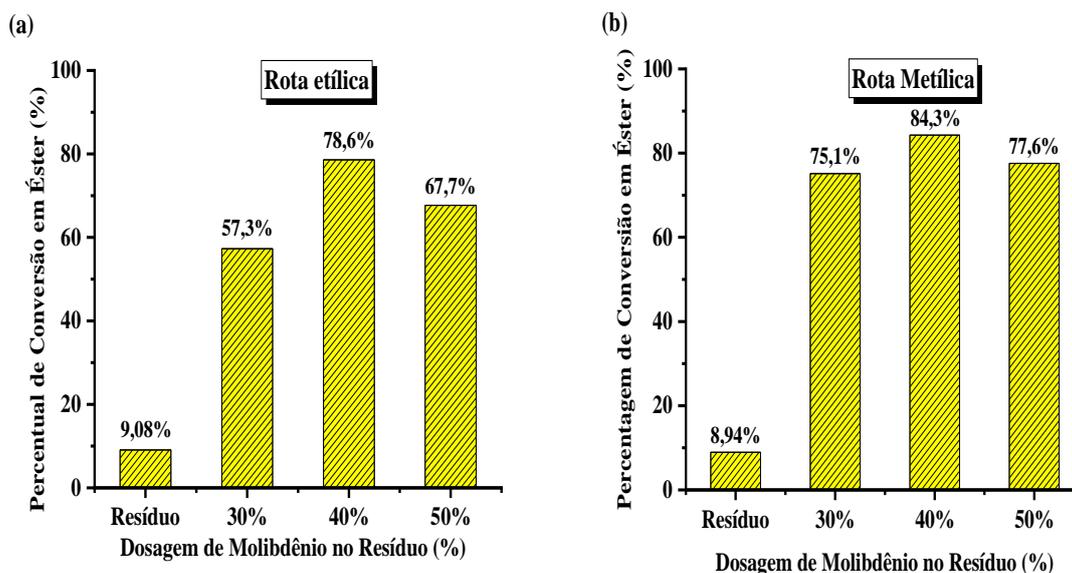
Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

6.8 Testes Catalíticos (TC)

As Figuras 17(a-b) e 18 (a-b) ilustram os percentuais reacionais de conversão obtidos do óleo residual de fritura a partir das reações simultâneas de transesterificação e esterificação (TES) e, os respectivos percentuais dos componentes graxos encontrados nos biodieseis obtidos estão apresentados nas Tabelas 4 e 5.

Os primeiros testes catalíticos foram realizados utilizando uma massa de 3% equivalente a 0,9g dos catalisadores heterogêneos incorporados e os demais parâmetros experimentais descritos a seguir.

Figura 17 - Percentuais reacionais de conversão para: (a) etanolise e (b) metanolise do óleo residual de fritura (0,9g).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

De acordo com os resultados de cromatografia gasosa (CG), é possível observar que tanto os experimentos realizados com o suporte catalítico (resíduo de granito/mármore) sob as mesmas condições de reação forneceram conversões de transesterificação/esterificação insignificantes, quanto ao progredir com a porcentagem no suporte catalítico do molibdênio de 30% para 40% resultou em um aumento nas taxas de conversão em ésteres de ácidos graxos. Por meio da etanolise, a conversão aumentou de 57,3% para 78,6% (Figura 17(a)), enquanto na metanolise cresceu de 75,1% para 84,3% (Figura 18(b)). No entanto ao elevar a dosagem de molibdênio no suporte catalítico de 40% para 50% as taxas de conversões em ésteres de ácidos graxos diminuíram atingindo 67,7% para ésteres etílicos (Figura (17)) e 77,6% para ésteres metílicos (Figura 18(b)), respectivamente.

Silva (2022) obteve o trióxido de molibdênio pelo método de combustão e realizou o teste do biodiesel por rota etílica. As condições observadas com catalisador α - MoO_3 foram as seguintes, tempo de reação de 1h, 1h e 20min, temperatura de 200° C, álcool: etanol, razão molar álcool/óleo: 1:15 e 4% catalisador com uma conversão de 99,15 e 94,02 % respectivamente. Por outro lado, o presente estudo realizou os testes com o α - MoO_3 incorporado em resíduo por rota etílica, com uma razão semelhante de álcool/óleo de 1:15 com 3% do catalisador obtido por reação de combustão, sob

temperatura de 180° C por 1h e 45min. Acreditamos que ao aumentar a quantidade de catalisador de 3% para 4% e da temperatura de reação otimizaremos os resultados obtidos comparando com os resultados obtidos por (Silva, 2022). Na próxima seção, iremos apresentar resultados de conversão em biodiesel com o aumento do catalisador de 3% para 6% na rota etílica e metílica

Nesse contexto, a análise aponta que o suporte catalítico incorporado com 40% de molibdênio exibiu em ambas as rotas de síntese, etílica e metílica, melhores atividades catalíticas. Combinando com os dados da avaliação por TPD-NH₃ (Figura 16(b)), este desempenho pode ser atribuído ao maior número de sítios ácidos de *Lewis* e *Brønsted-Lowry* do MoO₃ (Santos *et al.*, 2019 e Xie *et al.*, 2019). Que se formaram na superfície desse suporte (Tabela 4) após os processos de incorporação e calcinação, e aos distintos locais onde esses sítios também contribuiu para excepcional eficiência catalítica em comparação com os suportes catalíticos incorporado com 30% e 50% de molibdênio.

Além disso, os perfis cromatográficos demonstram que os produtos finais, os biodieseis obtidos, são predominantemente compostas pelos ácidos graxos saturados palmíticos (variando de 40,2% a 56,2%) e insaturados oleicos (variando de 6,61% a 9,78%), eicosenóico (variando de 7,10% a 12,7%) e behênico (variando de 3,20% a 15,1%) conforme apresentado na Tabela 4 e esses resultados estão em consonância como previsto na literatura (Wang *et al.*, 2023; Navajas *et al.*, 2020). Relatam que quando variou o percentual de 6% para 8% de molibdênio em suportes de alumina obteve taxas de conversão em ésteres metílicos do óleo de girassol após 240 min em reação em torno de 70 e 80%. Porém, quando os teores de molibdênio progrediram de 10 para 13 e 16% nos suportes de alumina, os valores das taxas de conversões diminuíram. Logo, estudiosos associaram as altas atividades catalíticas trazidas por ambos os catalisadores (s-Mo-O(H)-Al=) que foram formados com o suporte de alumina para esses materiais. No estudo de (Zhang *et al.*, 2022). Os resultados demonstram que o catalisador XMo/ZSM-22 exibiu atividade catalítica significativa demonstraram que o catalisador XMo/ZSM-22.

Em particular a conversão do óleo de soja residual com metanol em biodiesel, aumentou consideravelmente, indo de 5,58% para 59,3% com o aumento de molibdênio na faixa de 0-5%. No entanto os autores observaram que a conversão do óleo residual melhorou ao aplicar catalisadores com carga de molibdênio superior a 5%. Isso foi atribuído ao fato de que cargas acima de 5% levam a agregação das espécies Mo⁺⁶ na superfície do suporte, resultando na diminuição de sítios ácidos disponíveis no catalisador. Essas tendências são semelhantes as observadas em nosso neste trabalho.

Logo a acidez do sistema heterogêneo incorporado de 40% α -MoO₃/Res determinado por TPD-NH₃ (Tabela 4) constitui uma medida adequada para prever a considerável eficiência catalítica nas reações simultâneas de TES. Não obstante, à medida que a área superficial específica aumenta com o aumento do teor de molibdênio (Ver Tabela 2), os efeitos do óxido de molibdênio nas propriedades texturais e certas propriedades ácidas podem explicar que a atividade catalítica dentro da série dos catalisadores heterogêneos incorporado em (30, 40 e 50% α -MoO₃/Res), atinge um valor máximo para um teor intermediário de óxidos de molibdênio no nosso caso, o com proporção de 40% de molibdênio.

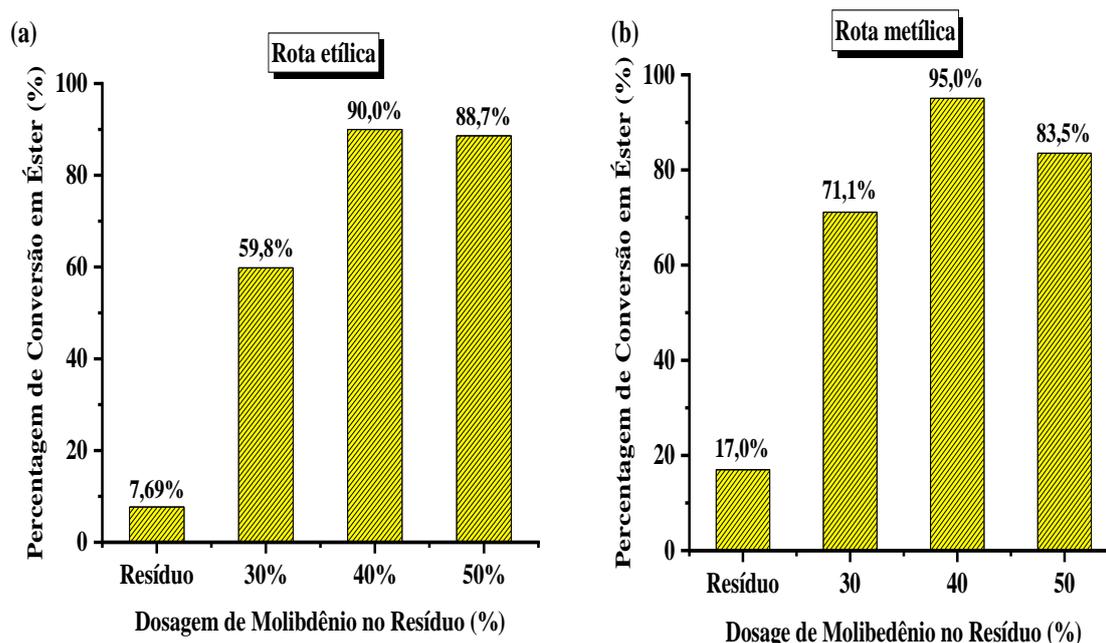
Tabela 4 - Composição dos ácidos graxos etílicos e metílicos (%FAMES) dos biodieseis obtidos.

Amostras	Rota de síntese	Ácido graxo	Número de carbonos	Rendimento em ésteres (%FAMES)	Amostra	Rota de síntese	Ácido graxo	Número de carbonos	Rendimento em ésteres (%FAMES)
30%α-MoO₃/Res	Etilica	Palmítico	C16:0	40,2	30% α-MoO₃/Res	Metilica	Palmitico	C16:0	48,1
		Oleico	C18:1	-			Oleico	C18:1	9,79
		Eicosenoico	C20:1	12,7			Eicosenoico	C20:1	10,4
		Behênico	C22:1	15,1			Behênico	C22:1	6,44
		Outros	-	32,0			Outros	-	25,3
40%α-MoO₃/Res		Palmítico	C16:0	53,9	40% α-MoO₃/Res		Palmitico	C16:0	56,2
		Oleico	C18:1	8,88			Oleico	C18:1	9,17
		Eicosenoico	C20:1	8,36			Eicosenoico	C20:1	7,10
		Behênico	C22:1	5,45			Behênico	C22:1	3,20
		Outros	-	23,4			Outros	-	24,3
50%α-MoO₃/Res		Palmítico	C16:0	48,1	50% α-MoO₃/Res		Palmitico	C16:0	50,1
		Oleico	C18:1	6,61			Oleico	C18:1	9,68
		Eicosenoico	C20:1	8,85			Eicosenoico	C20:1	9,94
		Behênico	C22:1	11,4			Behênico	C22:1	5,53
		Outros	-	25,0			Outros	-	24,7

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

A qualidade do biodiesel é diretamente influenciada pelas propriedades do catalisador utilizado nas reações simultâneas de TES que por sua vez como visto é influenciado por diversos parâmetros relacionados ao processo de síntese. Portanto, visando aumentar os teores de ésteres nas amostras testadas para atenderem as especificações constantes das normas (EN14214 and ASTD6751 and Resolução ANP nº 857/2021), avaliou a influência do aumento da qualidade de catalisador (1,8g) em relação as conversões de ésteres etílicos e metílicos, e os resultados estão ilustrados nos novos biodieseis obtidos estão apresentados na Tabela 5.

Figura 18 - Percentuais reacionais de conversão para: (a) etanólise e (b) metanólise do óleo residual de fritura (1,8g).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

Os resultados da cromatografia gasosa (CG) dos novos biodieseis obtidos revelam similaridade com os primeiros ensaios, especialmente em relação a atividade do suporte catalítico (resíduo de granito/mármore). Essa amostra não demonstrou conversão significativa de transesterificação/esterificação mesmo com o aumento da massa nas reações, como ilustradas na Figura 18(a) e 18(b). Contrastando com isso, ao aprimorar as massas dos catalisadores 30% α -MoO₃/Res e 40% α -MoO₃/Res nas reações de TES observou-se um aumento nos percentuais de ésteres etílicos de ácidos graxos em cerca de 4,5% e 14,5%, respectivamente. Em outras palavras, a etanólise resultou em aumento nas conversões de 57,3% para 59,8% e de 78,6% para 90,0% (Figura 17 (a) e Figura 18 (a)). Além disso, ao aumentar a massa do catalisador de 50% α -Mo/Res nas reações de TES. Houve um significativo incremento de aproximadamente 31,0%, elevando a conversão de ésteres etílicos de ácidos graxos de 67,7% para 88,7% (Figura 17(a) e Figura 18(a)).

Ao examinarmos as reações de TES utilizando a rota metílica (Figura 17(b)), notamos que o aumento da massa do catalisador 30% α -MoO₃/Res resultou em uma sucinta diminuição (5,3%) no percentual de ésteres metílicos de ácidos graxos. Essas Reduções pode ser atribuída a ter ocorrido baixa interação entre as moléculas de triglicerídeos e os sítios ácidos de *Lewis* e de *Brønsted-Lowry* do MoO₃, que são componentes desses materiais. O percentual de conversão caiu de 75,01% (Figura 17(b))

e Figura 18(b)). No entanto, ao aumentar as massas dos catalisadores de 40% α -MoO₃/Res e 50% α -MoO₃/Res nas reações de TES, observou-se aumentos nos percentuais de ésteres metílicos de ácidos graxos de 12,8% e 7,7% indicando avanços nas conversões de 84,3% para 95,0% e de 77,6% para 83,5% respectivamente (Figura 17(b) e Figura 18(b)). Apesar dos resultados obtidos por Silva (2022) para o α -MoO₃ com potencial de 99,15 % por rota etílica, acreditamos que os resultados apresentados no presente estudo possuem efeito positivo em relação a menor quantidade de α -MoO₃ na produção do catalisador, menor temperatura, além de atribuir valor agregado ao resíduo contribuindo para remediação ambiental.

Com base nos dados apresentados é possível observar que o suporte catalítico incorporado com 40% de molibdênio demonstrou melhores atividades catalíticas em ambas as rotas de sínteses, etílicas e metílicas. E que a alta eficiência catalítica desse material pode ser atribuída ao mesmo motivo evidenciado nos primeiros ensaios, ou seja, a presença de um maior número de sítios ácidos de *Lewis* e *Brønsted-Lowry* do MoO₃ (Tabela 5). Essa característica confere ao catalisador capacidade superior de promover as reações desejadas, destacando-se como um elemento crucial para a melhoria do desempenho das reações de transesterificação/esterificação (TES) fazendo uso das rotas de sínteses tanto etílica quanto metílica. Logo, os resultados sugerem que a escolha do suporte catalítico (resíduo granito/mármore) e a quantidade específica de molibdênio (40%) desempenham papel fundamental na otimização das atividades catalíticas entre os sistemas heterogêneos incorporados em (X% α -MoO₃/Res), proporcionando insights valiosos para futuras pesquisas nesse campo.

Tabela 5 - Composição dos ácidos graxos etílicos e metílicos (%FAMES) dos novos biodieseis obtidos.

Amostra	Rota de síntese	Ácido graxo	Número de carbonos	Rendimento em ésteres (%FAMES)	Amostra	Rota de síntese	Ácido graxo	Número de carbonos	Rendimento em ésteres (%FAMES)
30% α -MoO ₃ /Res	Etílica	Palmítico	C16:0	45,4	30% α -MoO ₃ /Res	Metílica	Palmítico	C16:0	51,3
		Oleico	C18:1	-			Oleico	C18:1	-
		Eicosenoíco	C20:1	10,8			Eicosenoíco	C20:1	9,05
		Behênico	C22:1	14,7			Behênico	C22:1	9,44
		Outros	-	29,1			Outros	-	30,2
40% α -MoO ₃ /Res		Palmítico	C16:0	70,2	40% α -MoO ₃ /Res		Palmítico	C16:0	73,6

	Oleico	C18:1	-		Oleico	C18:1	-
	Eicosenoico	C20:1	4,69		Eicosenoico	C20:1	2,22
	Behênico	C22:1	2,69		Behênico	C22:1	1,03
	Outros	-	22,4		Outros	-	23,1
50% α- MoO₃/Res	Palmítico	C16:0	72,8	50% α- MoO₃/Res	Palmítico	C16:0	63,3
	Oleico	C18:1	-		Oleico	C18:1	-
	Eicosenoico	C20:1	3,93		Eicosenoico	C20:1	6,42
	Behênico	C22:1	2,19		Behênico	C22:1	4,27
	Outros	-	21,1		Outros	-	26,0

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

Adicionalmente, a análise dos perfis cromatográficos revelou que o biodiesel obtido é predominantemente composto pelos mesmos ácidos graxos. O ácido graxo saturado palmítico, que constituiu a maior parte, variando de 45,4% a 73,61%. Os ácidos graxos insaturados, eicosenoico (variação de 2,22% a 10,8%) e behênico (variação de 1,03% a 14,7%), que também se mantiveram consistentes, demonstrando resultados similares aos obtidos nos ensaios iniciais. E que, diferentemente dos primeiros testes, o ácido graxo oleico não foi detectado, apresentando porcentagem de 0,00%, conforme evidenciado na (Tabela 5).

7 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho experimental, podem-se inferir as seguintes conclusões:

O resíduo de granito/mármore é composto principalmente pelas fases cristalinas mica, feldspato, quartzo e ferro-tschermakite. A análise química revelou uma predominância de dióxido de silício (SiO_2), trióxido de alumínio (Al_2O_3), trióxido de ferro (Fe_2O_3), além de dióxido de titânio e outros elementos como cálcio, potássio, magnésio, sódio.

O método de incorporação por moagem dos sólidos usando o moinho atritor demonstrou alta eficácia na produção de catalisadores ($X\%\alpha\text{-MoO}_3/\text{Res}$, com $X = 30, 40$ e 50% de molibdênio). Este método resultou em significativas conversões do óleo de fritura em biodiesel por meio de reações de transesterificação/esterificação (TES).

O aumento da quantidade de catalisador nas reações de TES melhorou o rendimento final em biodiesel, garantindo que uma maior proporção do óleo de fritura fosse convertida no produto desejado. O rendimento máximo de 90% (rota etílica) e 95% (rota metílica) foi alcançado com o catalisador heterogêneo incorporado com 40% de molibdênio ($40\%\alpha\text{-Mo/Res}$).

O reaproveitamento do resíduo do corte de rochas ornamentais, como granito/mármore, demonstrou ser eficiente como suporte catalítico, contribuindo para o aumento da eficiência dos sistemas catalíticos heterogêneos e para o meio ambiente.

REFERÊNCIAS

ABBASZAADEH, A.; GHOBADIAN, B.; OMIDKHAH, MR.; NAJAFI, G.; **Current biodiesel production technologies: a comparative review**. Energy Conversion and management, v.63, p.138-148, 2012.

ABDULKAREEM-ALSULTAN, G.; ASIKIN-MIJAN, N.; LEE, H.V.; TAUFIQ-YAP, Y.H.; **A New route for the synthesis of la-ca oxide supported on nano activated carbon via vacuum impregnation method for one pot esterification-transesterification reaction**. Chemical Engineering Journal, v.304, 61-71, 2016.

ABIROCHAS – **Associação brasileira da indústria de rochas ornamentais** (2020(a)). Disponível em www.abirochas.com.br. Acesso em 19/06/2024.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. 2013. NBR 15012. **Rochas para revestimentos de edificações – terminologia**. Rio de Janeiro. 23p.

ABUKHADRA, M.R.; IBRAHIM, S.M.; YAKOUT, S.M.; EL-ZAIDY, M.E.; ABDELTAWAB, A.A.; **Synthesis of Na⁺ trapped bentonite/zeolite-p composite as a novel catalyst for effective production of biodiesel from palm oil; effect of ultrasonic irradiation and mechanism**. Energy Conversion and management, v. 196, p. 739-750, 2019.

AGUIAR, L.L.; TONON, C.B.; NUNES, E.T.; BRAGA, A.C.A.; NEVES, M.A.; DAVID, J.A.O.; LAVIOLA, B.G.; RODRIGUES, E.V.; ALVES, A.A.; CONCEIÇÃO, L.D.H.C.S.; BRAGA, M.F.; JUNQUEIRA, N.T.V.; **Potencial do pinhão manso e de palmeiras para a diversificação de matéria-prima na produção de biodiesel. biodiesel no brasil: Impulso Tecnológico**. V. 1, Cap. 6, 2016.

AGUIAR, L.L.; TONON, C.M.; NUNES, E.T.; BRAGA, A.C.A.; NEVES, M.A.; DAVID, J.A.O.; **Mutagenic potential of fine wastes from dimension stone industry, ecotox. Environ**. Ecotoxicology and Environmental Safety, Vol 125, Pag. 116-120 (2016).

AHMED, M.; AHMAD, K.A.; VO, DAI-VIET. N.; YUSUF, M.; HAQ, A.; ABDULLAH, A.; ASLAM, M.; PATLE, D.S.; AHMAD, Z.; AHMAD, E.; ATHAR, MOINA. **Recent trends in sustainable biodiesel production using heterogeneous nanocatalysts: function of supports, promoters, synthesis techniques, reaction mechanism, and kinetics and thermodynamic studies.** *Energy Conversion and Management*, Vol 280, 15 march 2023, 116821.

ALEX, K.V.; GOVIND, A.; IBRAHIM, A.S.; SEKHAR, K.C.; **Structural, optical and photocatalytic properties of mixed phase moo_3 thin film deposited by spray technique.** *aip conference proceedings*, v. 2082, p. 040003, (2019).

ALGIN, H.M.; TURGUT, P.; **Cotton and limestone powder wastes as brick material,** *constr. build. mater.* 22 (2008) 1074–1080.

ALMEIDA, N.; BRANCO, F.; SANTOS, J.R.; **Recycling of stone slurry in industrial activities: application to concrete mixtures.** *building and environment*, 42 (2), 810–819 (2007).

ALSALME, A.; KOZHEVNIKOVA, E.F.; KOZHEVNIKOV, I.V.; **Heteropoly acids as catalysts for liquid-phase esterification and transesterification.** *Appl. Catal. A* 349(1–2), 170–176 (2008) 22.

ALSHARIFI, M.; ZNAD, H.; HENA, S.; ANG, M.; **Biodiesel production from canola oil using novel li/tio_2 as a heterogeneous catalyst prepared via impregnation method.** *Renewable Energy*, v. 114, p. 1077-1089, 2017.

AMARAL, L.; CARVALHO, J.; SILVA, B.; DELAQUA, G.; MONTEIRO, S.; VIEIRA, C.; (2019). **Desenvolvimento de pavimentação cerâmica com resíduos de rochas ornamentais.** *Jornal de Pesquisa e Tecnologia de Materiais*.
<https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2018.05.009>. *Anal. Chem. Lett.* (2020).
<https://doi.org/10.1080/22297928.2020.1785935> .

ANP- Resolução ANP N° 857 DE 28/10/2021, acesso em 01/07/2024
(<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=422355>, 2021

ANTTILA, P.; VAARIO, L.M.; PULKKINEN, P.; ASIKAINEN, A.; DUAN, J.; 2015. **Availability, supply application of heterogeneous solid base catalyst for biodiesel production from soybean oil. Biomass And Bioenergy**, v.35, n.7, p.2787-2795, 2011(a).

ANTTILA, P.; VAARIO, LM.; PULKKINEN, P.; ASIKAINEN, A.; DUAN, J.; **Technology and costs of residual forest biomass for energy – A Case Study in Northern, Biomass and Bioenergy**, vol 83, pag 224-232 (2015).

ARAÚJO, C.D.M.; ANDRADE, C.C.; SILVA, E.S.; DUPAS, F.A.; **Biodiesel production from used cooking oil: A Review. Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Volume 27, 2013, Pages 445-452, ISSN 1364-0321, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.014>.

ARAÚJO, C.D.M.; ANDRADE, C.C.; SILVA, E.S.; DUPAS, F.A.; **Biodiesel production from used cooking oil: A Review. Renewable And Sustainable Energy Reviews**, V. 27, P. 445-452, 2013.140.

ARAÚJO, C.D.M.; DE ANDRADE, C.C, SILVA, E.D.S.; DUPAS, F.A.; **Biodiesel production from used cooking oil: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 445-452, 2013.

ARAÚJO, M.; ANDRADE, C.D.; SILVA, C.C.S.; DUPAS, E.; ANTONIO, F.; **Biodiesel production from used cooking oil: A review [Renewable and Sustainable Energy Reviews](#)**, Elsevier, vol. 27(C), pages 445-452 (2013).

ARRUDA, A.P.; FRAGA, I.M.; SOUSA, D.D.A.; ITOKAGI, D.M.; PEREIRA, C.S.; PEREIRA, N.G.; **Planejamento fatorial para otimização das condições da reação de transesterificação alcalina do óleo de pequi (Caryocar Brasiliense Cambess)**. *Engevista*, v. 19, n. 1, p. 132-145, 2017.

ATADASHI, I.; AROUA, M.; AZIZ, A.A.; SULAIMAN, N.; **The effects of catalysts in biodiesel production: a review. journal of industrial and engineering chemistry**, v. 19, n. 1, p. 14-26, 2013.

AVELAR, F.F.; BIANCHI, M.L.; GONÇALVES, M.; MOTA, E.G.; **The use of piassava fibers (*attalea funifera*) in the preparation of activated carbon. bioresour. technol.** 101, 4639–4645 (2010).

BACARJI, E.; FILHO, R.D.T.; KOENDERS, E.A.B.; GIFUEIREDO, E.P.; LOPES, J.L.M.P.; **Sustainability perspective of marble and granite residues as concrete fillers**, *Construction and Building Materials Build. Mater.* 45 (2013) 1–10.

BACARJI, E.; TOLEDO FILHO, R.D.; KOENDERS, E.A.B.; FIGUEIREDO, E.P.; LOPES, J.L.M.P.; 2013. **Sustainability perspective of marble and granite residues as concrete fillers.** *Constr. Build. Mater.* 45, 1–10.

<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.03.032>.

BAIL, A.; **Utilização de sólidos contendo molibdênio na catálise heterogênea para produção de biodiesel.** Tese de Doutorado Curitiba (2012).

BARBOSA, J.M.; **Influence of grinding on the pozzolanic activity of granite waste, rem revista escolar de minas – Int. Eng. J.** 72 (3) (2019) 395–404,
<https://doi.org/10.1590/0370-44672019720004>.

BARLUENGA, G.; OLIVARES, F.H.; **Self-levelling cement mortar containing grounded slate from quarrying waste, constr. build. mater.** 24 (9) (2010) 1601–1607,
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.02.033>.

BASKAR, G.; AISWARYA, R.; **Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks.** *renewable and sustainable energy reviews*, v.57, p.496-504, dez/fev, 2016. (a).

BASKAR, G.; SOUMIYA, S.; **Production of biodiesel from castor oil using iron (ii) doped zinc oxide nanocatalyst.** *renewable energy*, v.98, p.101-107, 2016.

BASYOUNY, M.G.; ABUKHADRA, M.R.; ALKHALEDI, K.; EL-SHERBEENY, A.; EL-MELIGY, M.A.; SOLIMAN, A.T.A.; LUQMAN, M.; **Insight into the catalytic transformation of the waste products of some edible oils (corn oil and palm oil)**

into biodiesel using mgo/clinoptilolite green nanocomposite. *molecular catalysis*, v. 500, p. 11-34, 2021.

BEZERRA, F.; ALTINO, H.; SOARES, R.; **Oxidative dehydration of glycerol over molybdenum- and vanadium-based catalysts.** *journal of the brazilian chemical society*, 2018.

BHATIA, S.K.; JOO, H.S.; YANG, Y.H.; 2018. **Biowaste-to-bioenergy using biological methods – a mini-review.** *energy conversion and management*. 177, 640–660 (2018).

BILGIN, N.; YEPREM, H.A.; ARSLAN, S.; BILGIN, A.; GUNAY, E.; MARSOGLU, M.; **Use of waste marble powder in brick industry.** *construction and building materials*, volume 29, april 2012, pages 449-457.

BIODIESEL, <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel/especificacao-do-biodiesel> (Acesso em 19/outubro/2023).

BOSE, S.; DAS, C. **Preparation, characterization, and activity of γ -alumina supported molybdenum/cobalt catalyst for the removal of elemental sulfur.** *applied catalysis a: general*, v. 512, p. 15-26, 2016.

BOSE, S.; DAS, C.; **Preparation, characterization, and activity of alumina supported molybdenum/cobalt catalyst for the removal of elemental sulfur.** *applied catalysis a: general*, v. 512, p. 15-26, 2016.

BOZINOVIC, K.; NESTIC, D.; MICHAEL, E.; FERGER, M.; KOSCAK, M.; LAMBERT, C.; MAJHEN, D.; MARDER, T.B.; PIANTANIDA, I.; **Piantanida, diethynylarene-linked bis (triarylborane)cations as theranostic agents for tumor cell and virus-targeted photodynamic therapy.** *j. photochem. photobiol. b biol.* 234, 112523 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2022.112523>.

CABELLO, M.; MEDINA, A.; ALCÁNTARA, R.; NACIMIENTO, F.; PÉREZ-VICENTE, C.; TIRADO, J.L.; **A theoretical and experimental study of hexagonal**

molybdenum trioxide as dual-ion electrode for rechargeable magnesium battery.

journal of alloys and compounds, v. 831, p. 154795, 2020.

CAMPOS, I.; VALENTE, L.M.P.; MATOS, E.; MARQUES, P.; FREIRE, F.; **Life-cycle assessment of animal feed ingredients: poultry fat, poultry by-product meal and hydrolyzed feather meal.** Journal Of Cleaner Production. V. 252, P. 119845, 2020.

CAREDDU, N.; SIOTTO, G.; **Promoting ecological sustainable planning for natural stone quarrying.** the case of the orosei marble producing area in eastern sardinia, resour. pol. 36 (4) (2011) 304–314.

CEBIN, C.F.S.; COLONELLI, T.A.S.; RASPE, D.T.; DA SILVA, C.; **Esterificação heterogênea de ácidos graxos livres em óleos residuais de fritura; heterogeneous esterification of free fatty acids in waste frying oils.** ambiência, v. 8, n. 3, p. 901-908, 2012.

CHANDAR, N.R.; AGILAN, S.; MUTHUKUMARASAMY, N.; THANGARASU, R.; **An enhanced photocatalytic performance based on moo_3 and zn doped moo_3 nano structures.** journal of ovonic research, v. 15, n. 5, p. 287-299, 2019. **china.** biomass bioenergy 83, 224–232.

CHEN C, CAI L, ZHANG L, FU W, HONG Y, GAO X, JIANG Y, LI L, YAN X, WU G. **Transesterification of rice bran oil to biodiesel using mesoporous nabeta zeolite-supported molybdenum catalyst: experimental and kinetic studies.** chemical engineering journal, v.382, p.122839, 2020b.

CHEN, B.; BAO, S.; ZHANG, Y.; **Synergetic strengthening mechanism of ultrasound combined with calcium fluoride towards vanadium extraction from low-grade vanadium-bearing shale,** int. j. min. sci. techno. 31 (2021) 1095–1106, <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2021.07.008>.

CHEN, D.; LIU, M.; YIN, L.; LI, T.; YANG, Z.; LI, X.; FAN, B.; WANG, H.; ZHANG, R.; LI, Z.; XU, H.; LU, H.; YANG, D.; SUN, J.; GAO, L.; **Single-crystalline moo_3**

nanoplates: topochemical synthesis and enhanced ethanol-sensing performance.

journal materials chemistry, v. 21, n.25, p.9332-9342, 2011a.

CHEN, M.; HE, T.; ZHAO, Y.; **Review of femtosecond laser machining technologies for optical fiber microstructures fabrication.** optics & laser technology 147, 2022.

CHEN, Y.; JIHAD, A.; HUSSAM, F.; AL-ABDEEN S.H.Z.; HUSSEIN, J.M.; ADHAB Z.H.; ALZAHRAA, Z.H.A.; AHMAD, I.; FATOLAH, L.; JANANI, B.J.; **A facile Preparation method for efficiency a novel lanio₃/srceo₃ (p-n type) heterojunction catalyst in photocatalytic activities, bactericidal assessment and dopamine detection.** surf. interfaces 38, 102830 (2023).

CHEN, Y.; JIHAD, A.; HUSSAM, F.; AL-ABDEEN, S.H.Z.; HUSSEIN, J.H.; ADHAB, Z.H.; ALZAHRAA, Z.H.A.; AHMAD, I.; FATOLAH, L.; **A facile preparation method for efficiency a novel lanio₃/srceo₃ (p-n type) heterojunction catalyst assessment and dopamine detection.** surfaces and interfaces. vol 38, (2023).

CHIODI FILHO C, CHIODI DK. As rochas ornamentais de revestimentos. 2019.

Disponível em: Acesso em: 14/06/2024 [DT A1 FINAL. Cdr \(academiasrochas.com.br\)](#)

CHIODI FILHO, C. **Produção brasileira de lavra.** 2021. Disponível Em: Acesso Em: 27 jun. 2022.

CHIODI FILHO, C.; CHIODI, D. K. **As rochas ornamentais de revestimentos.** 2019.

Acesso em 14/06/2024 ([DT A1 FINAL. Cdr \(academiasrochas.com.br\)](#)).

CHIODI FILHO, C.; CHIODI, D.K. **As rochas ornamentais de revestimentos.** 2019.

disponível em: acesso em: 14/06/2024 [Dt A1 Final. Cdr \(Academiasrochas.Com. Br\)](#).

CHIODI FILHO, C.; CHIODI, D.K. **As rochas ornamentais de revestimentos.** 2019.

disponível em: acesso em: 26 abr. 2022.

CHIODI FILHO, C.; CHIODI, D.K.; Relatório Técnico 33: **Perfil das rochas ornamentais e de revestimentos.** [S.L.], 2009. Disponível Em: Acesso Em: 23 abr.

2022. **coloring glaze and the mechanism of the fame**, J. Eur. Ceram. Soc. 38 (2018) 3681–3688, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.04.004>.

CHIODI FILHO, C.; **Tipologia das rochas ornamentais**. 2018. Disponível em: http://abirochas.com.br/wp-content/uploads/2018/06/SobreRochas/Tipologia_das_Rochas_Ornamentais.pdf. Acesso em 15 jun. 2024.

CHITHAMBARARAJ, A.; MATHI, D.B.; YOGAMALAR, N.R.; Bose, A.C.; **Structural evolution and phase transition of [nh₄]₆mo₇o₂₄.4h₂o to 2d layered mo_{03-x}**. materials research express, v. 2, n. 5, p. 004-055, 2015.

CONAB, **Companhia nacional de abastecimento. acompanhamento da safra brasileira de grãos**. 2011.10. 011.congresso brasileiro de biodiesel, 2018. constr. build. mater. (2012) 122–130.

CORRO, G.; SÁNCHEZ, N.; PAL, U.; CEBADA, S.; FIERRO, J.L.G.; **Solar-irradiation driven biodiesel production using cr/sio₂ photocatalyst exploiting cooperative interaction between cr⁶⁺ and cr³⁺ moieties**. applied catalysis b: environmental, v. 203, p. 43-52, 2017.

COSTA, A.; KIMINAMI, R.; **Dispositivo para produção de nanomateriais cerâmicos em larga escala por reação de combustão e processo contínuo de produção dos nanomateriais**. revista de propriedade industrial–rpi, v. 25, n. 01, p. 002181-3, 2012.

COSTA, B.S.L.M.M. **Um estudo sobre a sustentabilidade**, escola de engenharia **curso de especialização: produção e gestão do ambiente construído**, 2019.

COSTA, R.S.D.; **Implementação de mini-usina piloto para obtenção de biodiesel, a partir de óleos de frituras usados**. 2011. 87f. dissertação de mestrado. programa de pós-graduação em engenharia e tecnologia de materiais, pontifícia universidade católica do rio grande do sul, porto alegre - rs.

CUI, Y.; ZHAO, Y.; CHEN, H.; WEI, K.; NI, S.; CUI, Y.; SHI, S.; **First-principles study of $\text{MoO}_3/\text{graphene}$ composite as cathode material for high-performance lithium-ion batteries.** *applied surface science*, v. 433, p. 1083-1093, 2018.

DANISH, A.; USAMA SALIM, M.; AHMED, T.; **Trends and developments in green cement “a sustainable approach,** vol 2 no 1 (2019) p. 45-60.

DANTAS, J.; LEAL, E.; CORNEJO, D.R.; KIMINAMI, R.H.G.A.; COSTA, A.C.F.M.; **Biodiesel production evaluating the use and reuse of magnetic nanocatalysts $\text{Ni}_0.5\text{Zn}_0.5\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthesized in pilot-scale.** *arabian journal of chemistry*, v. 13, n. 1, p. 3026-3042, 2020.

DANTAS, J.; LEAL, E.; CORNEJO, D.R.; KIMINAMI, R.H.G.A.; COSTA, A.C.F.M.; **Biodiesel production evaluating the use and reuse of magnetic nanocatalysts $\text{Ni}_0.5\text{Zn}_0.5\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthesized in pilot-scale.** *arabian journal of chemistry*, v. 13, n. 1, p. 3026- 3042, 2020.

DANTAS, J.; LEAL, E.; MAPOSSA, A.; CORNEJO, D.; COSTA, A. **Magnetic nanocatalysts of $\text{Ni}_0.5\text{Zn}_0.5\text{Fe}_2\text{O}_4$ doped with Cu and performance evaluation in transesterification reaction for biodiesel production.** *Fuel*, v. 191, p. 463-471, 2017.

DANTAS, J.; LEAL, E.; MAPOSSA, A.B.; PONTES, J.R.M.; FREITAS, N.L.; FERNANDES, P.C.R.; COSTA, A.C.F.M.; **Biodiesel production on bench scale from different sources of waste oils by using $\text{Ni}_0.5\text{Zn}_0.5\text{Fe}_2\text{O}_4$ magnetic heterogeneous nanocatalyst.** *international journal of energy research*, v. 45, n. 7, p. 10924-0945, 2021.

DANTAS, J.; **Síntese e avaliação do desempenho de catalisadores a base de ferritas Ni-Zn dopada com cobre na reação de transesterificação de óleo vegetal em biodiesel.** 2012. 127f. dissertação (mestrado em ciência e engenharia de materiais). universidade federal de campina grande, 2012.

DEBECKER, D.P.; STAYANOVA, M.; RODEMERCK, U.; GAIGNEAUX, E.M.; **Preparation of $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ metathesis catalysts via wet impregnation with**

different mo precursors. journal of molecular catalysis a: chemical, v. 340, p. 65- 76, 2011.

DEL RIO, J.I.; PÉREZ, W.; CARDEÑO, F.; MARÍN, J.; RIOS, L.A.; **Pre-hydrogenation stage as a strategy to improve the continuous production of a diesel-like biofuel from palm oil.** renewable energy, v. 168, p. 505-515, 2021.

DILL, H.G.; **The “chessboard” classification scheme of mineral deposits: mineralogy and geology from aluminum to zirconium,** earth sci. rev. 100 (2010) 1–420, <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2009.10.011>.

DUPONT, J.; SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, M.R.; MENEGHETTI, S.M.; **Catalytic production of biodiesel and diesel-like hydrocarbons from triglycerides.** Energy & Environmental Science, v. 2, p. 1258-1265, 2009.

ELLEFSON, C.A.; MARIN-FLORES, O.; HA, S.; NORTON, M.G.; **Synthesis and applications of molybdenum (IV) oxide.** J. Mater. Sci. 47, 2057–2071 (2012). <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5918-5>.

ETA, H.; IDIKU, F.; DAN, U.N.; **Perceived effects of quarry activities on arable crop production in calabar agricultural zone, cross river state,** research journals, vol 7 pag. 141-146 (2019).

FARIAS, A.F.F.; ARAÚJO, D.T.; DA SILVA, A.L.; LEAL, E.; PACHECO, J.G.A.; SILVA, M.R.; KIMINAMI, R.H.G.A.; COSTA, A.C.F.M.; **Evaluation of the catalytic effect of zno as a secondary phase in the ni_{0.5}zn_{0.5}fe₂o₄ system and of the stirring mechanism on biodiesel production reaction.** Arabian journal of chemistry, v. 13, n. 6, p. 5788-5799, 2020.

FOROUTAN, R.; MOHAMMADI, R.; RAMAVANDI, B.; **Waste glass catalyst for biodiesel production from waste chicken fat: optimization by rsm and anns and toxicity assessment.** fuel, v. 291, p. 120151, 2021.

FRASCÁ, M.H.B.O.; **Estudos Experimentais De Alteração Acelerada Em Rochas Graníticas Para Revestimento**. 2003. Tese (Doutorado) -Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia. São Paulo, 2003.

GADAMSETTI, S.; MATHANGI, N.; HUSSAIN, S.; KUMAR VELISOJU, V.; CHARY, K.V.R.; **Vapor phase esterification of levulinic acid catalyzed by γ - Al_2O_3 supported molybdenum phosphate catalysts**. *molecular catalysis*, v. 451, p. 192-199, 2018.

GADANSETTI, S.; MATHANGIM N.; HUSSAIN, SK.; VELISOJU, V.K.; **Vapor phase esterification of levulinic acid catalyzed by γ - Al_2O_3 supported molybdenum phosphate catalysts**. *molecular catalysis*, v. 451, p. 192-199, 2018.

GALETAKIS, G.; ALEVIZOS, K.; LEVENTAKIS.; **Evaluation of fine limestone quarry byproducts, for the production of building elements – an experimental approach**, *Constr. Build. Mater.* 26 (2012) 122–130.

GALETAKIS, M.; ALEVIZOS, G.; LEVENTAKIS, K.; **Evaluation of fine limestone quarry byproducts, for the production of building elements – an experimental approach**, *Constr. Build. Mater.* 26 (2012) 122–130.

GAN, S.; NG, H.K.; CHAN, P.H.; LEONG, F.L.; **Heterogeneous free fatty acids esterification in waste cooking oil using ion-exchange resins**. *fuel processing technology*, v. 102, p. 67-72, 2012.

GANGARAJU, V.; BHARGAVI, D.; RANGAPPA, D.; **Synthesis and characterization of α - MoO_3 /rGO composite as anode material for li-ion batteries using spray drying combustion**. *materials today: proceedings*, v. 4, n. 11, p. 12328-12332, 2017.

GAURAV, A.; DUMAS, S.; MAI, C.T.Q.; NG, F.T.T.; **Kinetic model for a single step biodiesel production from a high free fatty acid (ffa) biodiesel feedstock over a**

solid heteropolyacid catalyst. green energy & Environment, V. 4, N. 3, P. 328-341, 2019.

GONÇALVES, M.A.; MARES, E.M.L.; ZAMIAN, J.R.; FILHO, G.N.R.; CONCEIÇÃO, L.R.V.C.; **Statistical optimization of biodiesel production from waste cooking oil using magnetic acid heterogeneous catalyst $\text{moo}_3/\text{srf}_2\text{o}_4$** . *fuel*, v. 304, p. 121463, 2021.

GULDHE, A.; SINGH, P.; ANSARI, F.A.; SINGH, B.; BUX, F.A.I.Z.A.L.; **Biodiesel synthesis from microalgal lipids using tungstated zirconia as a heterogeneous acid catalyst and its comparison with homogeneous acid and enzyme catalysts**. *fuel*, elsevier- scopusr, v 187, p 180-188, 2017.

HASSAN, S.S.; WILLIAMS, G.; JAISWAL, A.K.; **Moving towards the second generation of lignocellulosic biorefineries in the eu: drivers, challenges, and opportunities**. *renewable and sustainable energy reviews* vol 101 (2019) p 590-599.

HEMEDA. O.M.; MOSTAFA, N.Y.; ELKADER, O.H.A.; AHMED, M.A.; **Solubility limits in mn–mg ferrites system under hydrothermal conditions**. *journal of magnetism and magnetic materials*, v. 364, p. 39-46, 2014.

HU, B.; CUI, Y.; YANG, X.; XU, X.; JANANI, B.J.; FAKHRI, A.; **Fabrication of novel rational Ti-Sn doped Cu-ferrite nanoparticles for robust photocatalysis reaction, magnetic resonance imaging, and chemo-magneto-photo-thermal therapy**. *Surfaces and Interfaces* vol.33 102226 (2022).

HU, N.; NING, P.; HE, L.; GUAN, Q.; SHI Y, MIAO, R.; **Near-room temperature transesterification over bifunctional $\text{CuO}/\text{SBA-15}$ catalyst for biodiesel production**. *energia renovável*, v.170, p.1-11, 2021.

JACOBSON, M.; DELUCCHI, M.A.; BAUER, ZAF.; GOODMAN, S.C.; CHAPMAN, W.E.; CAMERON, M.A.; BOZONNAT, C.; CHOBADI, L.; CLONTS, H.A.; ENEVOLDSEN, P.; ERWIN, J.R.; FOBI, S.N.; GOLSTROM, O.K.; HENNESSY, E.M.; LIU, J.; LO, J.; MEYER, C.B.; MORRIS, S.B.; MOY, K.R.; O'NEILL, P.L.;

YACHANIN, A.S.; **100% clean and renewable wind, water, and sunlight all-sector energy roadmaps for 139 countries of the world.** *Joule* 1 (1), 108–121 (2017).

JAIN, S.R.; ADIGA, K.C.; VERNEKER, V.R.P.; **A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures.** *Combustion and flame*, v. 40, p. 71-79, (1981).

Jiang Y, Yang L, Liang G, Liu S, Gao W, Yang Z, Wang X, Lin R, Zhu X. **The poisoning effect of PbO on CeO₂-MoO₃/TiO₂ catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH₃.** *Molecular Catalysis*. 2020, 486, p.110877),

KAMIYA, Y.; OKUHARA, T.; MISONO, M.; MIYAJI, A.; TSUJI, K.; NAKAJOND, T.: **Catalytic chemistry of supported heteropolyacids and their applications as solid acids to industrial processes.** *catal. surv. asia* 12, 101–113 (2008) 21.

KE X, WU ZHENFENG, LIN J, WANG F, LI P, XU R, YANG M, HAN L, ZHANG D. **A rapid analytical method for the specific surface area of amorphous SiO₂ based on X-Ray diffraction.** *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2020, 531, p.119841),

KLUG, H.; ALEXANDRE, L.E.; **X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials.** 1974. ISBN 0471493694.

KOZHEVNIKOV, I.V.; KLOETSTRA, K.R.; SINNEMA, A.; ZANDBERGEN, BEKKUM, H.V.; **Study of catalysts comprising heteropoly acid h₃pw₁₂o₄₀ supported on mcm-41 molecular sieve and amorphous silica.** *j. mol. catal. a* 114, 287–298 (1996).

KRISHNAN, C.V.; CHEN, J.; BURGER, C.; CHU, B.; **Polymerassisted growth of molybdenum oxide whiskers via a sonochemical process.** *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 41, 20182–20188 Publication Date: September 26, 2006
<https://doi.org/10.1021/jp063156f>.

KTANO, T.; OKAZAKI, S.; SHISHIDO, T.; TERAMURA, K.; TANAKA, T.; **Brønsted acid generation of alumina-supported molybdenum oxide calcined at**

high temperatures: characterization by acid-catalyzed reactions and spectroscopic methods. journal of molecular catalysis a: chemical, v.371, p.21-28, 2013.

KUMAR, P.; SINGH, M.; SHARMA, R.K.; REDDY, G.; **An experimental study: role of diferente ambient on sulfuriza ion of MoO₃ into mos₂.** journal of alloys and compounds, v. 671, p. 440-445, 2016.

LEE, A.F.; BENNETT, J.A.; MANAYIL, J.C.; WILSON, K.; **Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification.** chemical society reviews, v. 43, n. 22, p. 7887-7916, 2014.

LI, B.; GUO, Y.; FANG, J.; **Effect of crystallization temperature on glass-ceramics derived from tailings waste.** journal of alloys and compounds. volume 838, 2020, 155503, issn 0925-8388.

LI, B.; SONG, H.Y.; DENG, Z.P.; HUO, L.H.; GAO, S.; **Novel sensitive amperometric hydrogen peroxide sensor using layered hierarchical porous α -moo₃ and go modified glass carbon electrode.** sensors and actuators b: chemical, v.288, p.641-648, 2019(d).

LI, G.; DIAO, Z.; NA, J.; WANG, L.; **Exploring suitable zsm-5/mcm-41 zeolites for catalytic cracking of n-dodecane: effect of initial particle size and si/al ratio.** resources and environmental engineering, v.23, p.1655-1661, 2015(c).

LI, H.; HE, S.; MA, K.; WU, Q.; JIAO, Q.; SUN, K.; **Micro-mesoporous composite molecular sieves h-zsm-5/mcm-41 for methanol dehydration to dimethyl ether: effect of sio₂/al₂o₃ ratio in h-zsm-5.** applied catalysis a general, p. 152-159, 2013(b).

LI, Y.; QIU, F.; YANG, D.; LI, X.; SUM, P.; **Preparation, characterization and application of heterogeneous solid base catalyst for biodiesel production from soybean oil.** biomass and bioenergy, v.35, n.7, p.2787-2795, 2011(a).

LIMA, A.C.; HACHEMANE, K.; RIBEIRO, A.E.; QUEIROZ, A.; GOMES, M.C.S.; BRITO, P.; **Evaluation and kinetic study of alkaline ionic liquid for biodiesel**

production through transesterification of sunflower oil. fuel, v. 324, p. 124586, 2022.

LIMA, D.; PEREZ-LOPEZ, O. **Catalytic conversion of ethanol over ZSM-5-supported catalysts**. *Cerâmica*, v. 64, n. 369, p. 1-9, 2018.

LIMA, D.; PEREZ-LOPEZ, O.; **Catalytic conversion of ethanol over ZSM-5-supported catalysts**. *Cerâmica*, v. 64, n. 369, p. 1-9, 2018.

LIMA, E.G.; BARBOSA, T.L.A.; VASCONCELOS, P.N.M.; RODRIGUES, M.G.F.;5 **Comparação de catalisadores (vd e moo3/vd) na transesterificação do óleo de soja para produção de biodiesel. the journal of engineering and exact sciences**, v. 5, n. 2, p. 0158-0167, 2019.

LIMA, R.C.O.; LIRA H.L.; NEVES, G.A.; SILVA, M.C.; SILVA, C.D.; **Aproveitamento do resíduo de serragem de granito para fabricação de membranas cerâmicas de baixo custo**. 2011. universidade federal de campina grande. **revista eletrônica de materiais e processos**, v.6.3 (2011) 163-169 issn 1809-8797.

Liu B, Geng S, Ye J, Liu X, Lin W, Wu S, Qian K. **A preliminary study on waste marble powder-based alkali-activated binders**. *Construction and Building Materials*. 2023; 378; p.131094).

LONG, W.; HAMZA, M.U.; ABDUL-FATTAN, M.N.; RHEIMA, A.M.; AHMED, Y.M.; FAHIM, F.S.; ALTIMAR, U.A.; ALDULAIM, A.K.O.; JANINI, B.J.; FAKHRI, A.; **Preparation, photocatalytic and antibacterial studies on novel doped ferrite nanoparticles: characterization and mechanism evaluation. Colloids Surf. Physicochem Eng Asp.** 650, 129468 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129468>.

LOURES, C.C.A.; **Otimização do processo de cultivo da microalga chlorella minutissima como fonte de matéria-prima para a produção de biodiesel**. 2016. 153p.tese (doutorado) - universidade estadual paulista, faculdade de engenharia de guaratinguetá, 2016.

LOURINHO, G.; BRITO, P.; **Advanced biodiesel production Technologies: Novel developments.** Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, v.14, n.2, p.287-316, 2015. Management, v.160, 0.477-485, 2018(c).

MA, X.; LIU, F.; HELIAN, Y.; LI, C.; WU, Z.; LI, H.; CHU, H.; WANG, Y.; WANG, Y.; LU, W.; GUO, M.; YU, M.; ZHOU, S.; **Current application of MOFs based heterogeneous catalysts in catalyzing transesterification/esterification for biodiesel production: A review** Energy Conversion and Management, v.229, p.113760, 2021(a).

MA. Y.; XU, T.; ZHANG, X.; FEI, Z.; ZHANG, H.; XU, H.; MA, Y.; **Manganeses Bridge Of Mercury And Oxygen For Elemental Mercury Capture From Industrial Flue Gas In Layered Mn/Mcm-22 Zeolite.** Fuel, V.283, P.118973, 2021(B).

MAHDI, A.A.; OBEID, R.A.; ABDULLAH, K.; MOHAMMED, S.; KADHIM, A.J.; RAMADAN, M.F.M.; HUSSIEN, B.M.; ALKAHTANI, A.; ALI, F.A.; ALKHATHAMI, A.G.; FATOLAHI, L.A.; FAKHRI, A.; **A Facile construction of $\text{NiV}_2\text{O}_6/\text{CeO}_2$ nano-heterojunction for photo-operated process in water remediation reaction, antibacterial studies, and detection of D-amino acid in peroxidase system,** surfaces and interfaces vol 40 (2023).

MAHDI, A.A.; OBEID, R.A.; ABDULLAH, K.; MOHAMMED, S.; KADHIM, A.J.; RAMADAN, M.F.; HUSSIEN, B.M.; ALKAHTANI, A.; ALI, F.A.; ALKHATHAMI, A.G.; FATOLAHI, L.A.; FAKHRI, A.; **A facile construction of $\text{NiV}_2\text{O}_6/\text{CeO}_2$ nano-heterojunction for photo-operated process in water remediation reaction, antibacterial studies, and detection of D-Amino acid in peroxidase system.** Surf. Interfaces Vol 40, 102970 (2023).

MALEKI, A.; MAHVI, A.H.; EBRAHIMI, R.; ZANDSALIMI, Y.; **Study of photochemical and sonochemical processes efficiency for degradation of dyes in aqueous solution.** korean j.

MANSIR, N.; TEO, S.H.; IBRAHIM, M.L.; HIN, T.Y.Y.; **Synthesis and application of waste egg shell derived CaO supported W-Mo mixed oxide catalysts for FAME**

production from waste cooking oil: Effect of stoichiometry. *Energy Conversion and Management*, v. 151, p. 216-226, 2017.

MARVILA, M.; ALEXANDRE, J.; AZEVEDO, A.; ZANELATO, E.; MONTEIRO, S.; XAVIER, G.; GOULART, M.; MENDES, B.; **Estudo da Incorporação de Resíduos de Rochas ornamentais em revestimentos Cerâmicos** https://doi.org/10.1007/978-3-319-72484-3_72 (2018).

MARWAHA, A.; ROSHA, P.; MOHAPATRA, S.K.; MAHLA, S.K.; DHIR, A.; **Waste materials as potential catalysts for biodiesel production: Current state and future scope.** *Fuel Processing Technology*, v.181, p.175-186, 2018.

MASHAKY, A.O.; EL-KALIOUBY, B.; SHALABY, B.N.; EL-GOHARY, A.M.; RASHWAN, M.A.; **Effects of marble sludge incorporation on the properties of cement composites and concrete paving blocks**, *J. CLEAN. PROD.* 112 (1) (2015) 731–741, [HTTPS://DOI.ORG/ 10.1016/J.JCLEPRO.2015.07.023](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.023).

MASTIKHIN, V.M.; KULIKOV, S.M.; NOSOV, A.V.; KOZHEVNIKOV, I.V.; MUDRAKOVSKY, I.L.; TIMOFEEVA, M.N.; 1 H AND 31P, **MAS NMR studies on solid heteropoly acids and H₃PW₁₂O₄₀ supported on SiO₂**. *J. Mol. Catal.* 60, 65–70 (1990).

MEDINA, G.; BOSQUE, I.F.S.D.E.L.; FRÍAS, M.; ROJAS, M.I.S.; MEDINA, C.; **Granite quarry waste as a future eco-efficient supplementary cementitious material (SCM): Scientific and technical considerations**, *J. Clean. Prod.* (2017) 467–476, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.02.048>.

MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. de A.; FERREIRA, H. C. **Uso de rejeitos de granitos como matérias-primas cerâmicas.** 2002. Universidade Federal da Paraíba. *Cerâmica* 48 (306) Abr/Mai/jun. 2002.

MOHEBBI, S.; ROSTAMIZADEH, M.; KAHFOROUSHAN, D. **Effect of Molybdenum Promoter On Performance Of High Silica MoO₃/B-ZSM-5 Nanocatalyst In Biodiesel Production.** *Fuel*, v. 266, 2020.

MORAES, G.S.C.; SAMPAIO, E.S.; MACHADO, M.A.G.; SILVA, M.B.; MATOS, S.M. **Produção de biodiesel a partir de microalgas: Revisão**. XXXVIII encontro nacional de engenharia de produção, 16 a 19 de outubro, p.1-17, 2018.

MOREIRA, J. M. S.; MANHÃES, J. P. V. T.; HOLANDA, J. N. F.; **Reaproveitamento de resíduo de rocha ornamental proveniente do noroeste fluminense em cerâmica vermelha**. cerâmica, set 2005, vol.51, no.319, p.180-186.

MOURA, J. V. B.; SILVEIRA, J. V.; DA SILVA FILHO, J. G.; SOUZA FILHO, A. G.; LUZ-LIMA, C.; FREIRE, P. T. C. **Temperature-induced phase transition in h-moo3: stability loss mechanism uncovered by raman spectroscopy and dft calculations. vibrational spectroscopy**, v. 98, p. 98-104, 2018.

MURTA, M.A.V.; FREITAS, M.; 2012. **Análise da viabilidade de produção de biodiesel de óleo residual de fritura na marinha**. sustainable business international journal. <https://doi.org/10.22409/sbijournal2012.i15.a10195>.

NAGABHUSHANA, G. P.; SAMRAT, D.; CHANDRAPPA, G. T.; **α -MoO₃ nanoparticles: solution combustion synthesis, photocatalytic and electrochemical properties**. RSC Adv., v. 4, n. 100, p. 56784-56790, 2014.

NAVAJAS A, REYERO I, JUMÉNEZ-BARRERA E, ROMERO-SARRIA F, LLORCA J, GANDÍA LM. **Catalytic Performance of Bulk and Al₂O₃-Supported Molybdenum Oxide for the Production of Biodiesel from Oil with High Free Fatty Acids Content**. Catalysts. 2020, 10, p.12-14).

NAVAJAS, A.; REYERO, I.; JIMENEZ-BARRERA, E.; ROMERO-SARRIA, F.; LLORCA, J.; GANDIA, L. M.; **Catalytic performance of bulk and al₂o₃ -supported molybdenum oxide for the production of biodiesel from oil with high free fatty acids content**. catalysts, v. 10, n. 2, 2020.

NAVAS, M.B.; LICK, I.D.; BOLLA, P.A.; CASELLA, M.L.; RUGGERA, J.F.; **Transesterification of soybean and castor oil with methanol and butanol using**

heterogeneous basic catalysts to obtain biodiesel. chemical engineering science, v. 187, p. 444-454, 2018.

NAYAK, M. G.; VYAS, A. P. **Optimization of microwave-assisted biodiesel production from Papaya oil using response surface methodology.** *Renewable Energy*, v. 138, p. 18-28, 2019.

NAYAK, S.K.; SATAPATHY, A.; MANTRY, S. Use of Waste Marble and Granite Dust in Structural application: A Review. *Journal of Building Engineering*, Vol 46 (2022) 103742.

NEVES, T. J.; HARDER, M. N. C. **Diesel verde: a nova era dos biocombustíveis em uma revisão.** *Bioenergia em Revista: Diálogos*, v. 11, n. 2, 2021.

NOBRE, J.R.C.; CASTRO, J.P.; MOTTA, J.P.; BIANCHI, M.L.; TRUGILHO, P.F.; BORGES, W.M.S.; MOULIN J.C.: **Production of activated waste biomass valor 1 3 carbon from the wood residue of the amazon region.** *sci. for.* 43:895–906 (2015) 23.

OLIVEIRA, C. J.; TELEKEN, J. G.; ALVES, H. J. **Catalytic efficiency of the eggshell calcined and enriched with glycerin in the synthesis of biodiesel from frying residual oil.** *Environ Sci Pollut Res Int*, v. 27, n. 15, p. 17878-17890, 2020.

OTI, J.; KINUTHIA, J.; SNELSON, D.; BAI, J.; **Applications of slate waste material in the UK,** *Waste Res. Manage.* 163 (2010) 9–15, <https://doi.org/10.1680/warm.2010.163.1.9>.

PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades.** São Paulo: Hemus, 1997.

PAES, A.; Alexandre, J.; Xavier, G.; Monteiro, S.; Azevedo, A.; (2022). **Análise de viabilidade de desenvolvimento de argamassas com resíduos de rochas ornamentais para aplicação de revestimento por projeção mecanizada.** sustentabilidade. <https://doi.org/10.3390/su14095101>.

PAIANO, A.; LAGIOIA, G.; 2016. **Energy potential from residual biomass towards meeting the EU renewable energy and climate targets.** Italy Case Energy Pol. 91, 161–173.

PARAGUAY-DELGADO, F.; MENDOZA DUARTE, M. E.; KALU, O.; ESTRADA MORENO, I. A.; ALONSO-LEMUS, I.; LARDIZÁBAL-G. D. **h-MoO₃ phase transformation by four thermal analysis techniques.** Journal Of Nanoparticle Research, v. 12, n. 4, p. 1509-1521, 2009.

PARVIZ, D.; KAZEMEINI, M.; RASHIDI, A. M.; JAFARI JOZANI, K. **Synthesis and characterization of MoO₃ nanostructures by solution combustion method employing morphology and size control.** Journal Of Nanoparticle Research, v. 12, n. 4, p. 1509-1521-2009.

PENG H, MIN L, QIU-LIAN C. **MoO₃/Al-SBA-15 modified catalyst and its application in coal tar hydrocracking.** Journal of Fuel Chemistry and Technology. 2020, 48, p.1079-1086.

PERDOMO-HURTADO, L.; RINCÓN TABARES, J. S.; CORREA, D. M.; PERDOMO, F. A. **Castor oil preheater selection based on entropy generation and exergy effectiveness criteria.** Energy, v. 120, p. 805-815, 2017.

PEREIRA, C. O.; PORTILHO, M. F.; HENRIQUES, C. A.; ZOTIN, F. M. **SnSO₄ as catalyst for simultaneous transesterification and esterification of acid soybean oil.** journal of the brazilian chemical society, v. 25, p. 2409-2416, 2014.

PETROBRAS. <https://petrobras.com.br/fatos-e-dados/diesel-renovavel-traz-maisqualidade-competicacao-e-sustentabilidade-para-o-segmento-de-biocombustiveis-nobrasil>. Acesso em: 15/julho/2021.

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

POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. **History and policy of biodiesel in Brazil**. *Energy Policy*, v. 35, p. 5393-5398, 2007.

PRADO, R., Bianchi, M.; Mota, E.; Brum, S.; Lopes, J.; & Silva, M.; (2018).

H₃PMo₁₂O₄₀/Resíduos da Agroindústria Esterificação Catalisada por Carvão Ativado do Ácido Láurico com Metanol: Um Suporte Catalítico Renovável. Valorização de Resíduos e Biomassa, 9, 669-679. <https://doi.org/10.1007/S12649-017-0012-0>.

PRADO, R.G.; BIANCHI, M.L.; MOTA, E.G.; BRUM, S.S.; LOPES, J.H.; ·

Márcio José da Silva; **H₃PMo₁₂O₄₀/Agroindustry waste activated carbon-catalyzed esterification of lauric acid with methanol: A Renewable Catalytic Support**.

PRAKASH, N. G.; DHANANJAYA, A. L.; SHAIK, D. P. M. D.; ROSAIAH, P.;

HUSSAIN, O. M.; **High performance one dimensional α -MoO₃ nanorods for supercapacitor applications**. *ceramics international*, v. 44, n. 8, p. 9967-9975, 2018.

Qi Y, Xiu-juan G, Ru F, Ming-jie L, Jun-feng Z, Qing-de Z, Yi-zhuo H, Y-sheng T.

MoO₃-SnO₂ catalyst prepared by hydrothermal synthesis method for dimethyl ether catalytic oxidation. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 2019, 47, p.934-941

QUESADA, E.M.; CAICEDO, M.A.V.; GUTIÉRREZ, R.M.; **New glass-ceramic from ternary–quaternary mixtures based on Colombian industrial wastes: Blast furnace slag, copper slag, fly ash and glass cullet**. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Volume 61, Issue 4, July–August 2022, Pages 284-299.

RAFIEIZONOOZ, M., MIRZA, J., SALIM, M.R., HUSSIN, M.W., KHANKHAJE, E., 2016. **Investigation Of Coal Bottom Ash and Fly Ash in Concrete As Replacement For Sand And Cement**. *Construct. Build. Mater.* 116, 15e24.

RAHAL, K.; 2007. **Mechanical properties of concrete with recycled coarse aggregate**. *Building and Environment*, 42 (1), 407–415. doi: 10.1016/j.buildenv.2005.07.033.

RAMMAL, M. B.; OMANOVIC, S. **Synthesis and characterization of NiO, MoO₃, and NiMoO₄ nanostructures through a green, facile method and their potential use as electrocatalysts for water splitting.** *materials chemistry and physics*, v. 255, 2020.

RAMOS, L. P.; KOTHE, V.; CÉSAR-OLIVEIRA, M.; MUNIZ-WYPYCH, A.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C.; **Biodiesel: matérias-primas, tecnologias de produção e propriedades combustíveis.** *Revista Virtual de Química*, v. 9, p. 317-369, 2017.

RAVI-KUMAR, S.; LIES, B.; LYU H.; QIN, H.; **Laser ablation of polymers: a review.** *Procedia Manufacturing* Vol. 34 pag 316-327.

REDDY, L. P. B.; RAJPRAKASH, H. G.; T. RAVIKIRAN, Y. **Synthesis of α -MoO₃ nanorods by sol gel synthesis and to investigate its room temperature humidity sensing Properties.** *AIP Conference Proceedings*, V. 2142, P. 070022, 2019.

REDDY, L. P. B.; RAJPRAKASH, H. G.; T. RAVIKIRAN, Y. **Synthesis of α -MoO₃ nanorods by sol gel synthesis and to investigate its room temperature humidity Sensing Properties.** *AIP Conference Proceedings*, v. 2142, p. 070022, 2019.

RODRIGUES, J.; SUAREZ, P.; GHESTI, G.; IHA, O.; REIS, I.; LAVICH, R. **Case study: plant design to obtain a diesel-like fuel from soybean oil cracking for decentralised energy generation to Brazilian isolated communities.** *International Journal of Sustainable Engineering*, v. 14, n. 6, p. 1800-1808, 2021.

SADEK, D.; EL-ATTAR, M.M.; ALI, H.A.; **Reusing of marble and granite powders in self-compacting concrete for sustainable development,** *J. Clean. Prod.* 121 (2016) 19–32, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.02.044>.

SADEK, M.; EL-ATTAR, M.M.; ALI, H.A.; **Reusing of marble and granite powders in self-compacting concrete for sustainable development,** *J. Clean. Prod.* 121 (2016) 19–32, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.02.044>.

SALES HB, MENEZES RR, NEVES GA, SOUZA JJN, FERREIRA JM, CHANTELE L, OLIVEIRA ALM, LIRA HL. **Development of sustainable heterogeneous catalysts for the photocatalytic treatment of effluents.** 2020; 12; p.7393).

SALES, H. B.; DE OLIVEIRA, M. S.; MACÁRIO, S. N.; DE ANDRADE, G. G.; DA SILVA, A. L.; ALVES, M. C. F.; & COSTA, A. C. F. DE M. (2023).

MoO₃/ironepinelium catalyst supported on ornamental rock residues with potential application in biodiesel production. *Revista De Gestão E Secretariado*, 14(9), 14971–14991. <https://doi.org/10.7769/gesec.v14i9.2622>

SALES, H. B.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; SOUZA, J. J. N.; FERREIRA, J. M.; CHANTELE, L.; MENEZES DE OLIVEIRA, A. L.; LIRA, H. D. L. **Development of sustainable heterogeneous catalysts for the photocatalytic treatment of effluents.** *sustainability*, v. 12, n. 18, p. 7393, 2020.

SALIGEDO, T.S.; **Muletagreen synthesis of copper oxide nanoparticles using eichhornia crassipes leaf extract, its antibacterial and photocatalytic activities.** *curr. nanomater.* 8, 58–68 (2023).

SANGEETHA, D. N.; BHAT, D. K.; SELVAKUMAR, M. **h-MoO₃/Activated carbon nanocomposites for electrochemical applications.** *Ionics*, v. 25, n. 2, p. 07-616, 2019.

SANTOS TV, SANTOS BN, AMORIN PDB, SILVA ADO, DORNELAS CB, MENEGHETTI MR, MENEGHETTI SMP. **Study of Neat and Mixed Sn (IV) and Mo (VI) Oxides for Transesterification and Esterification: Influence of the Substrate on Leaching.** *Catalysis Letters*. 2019, 149, p.3132–3137

SANTOS, M. X.; DA SILVA, J. G. F. **Aproveitamento do óleo residual de fritura na produção de biodiesel Utilization of residual frying oil in biodiesel production.** *REMEA-Revista Eletrônica do Mestrado em Educação Ambiental*, v. 33, n. 1, p. 299-306, 2016.

SANTOS, M. X.; SILVA, J. G. F.; (2016). **Aproveitamento do óleo residual de fritura na produção de biodiesel**
Utilization of residual frying oil in biodiesel production. REMEA - Revista Eletrônica Do Mestrado Em Educação Ambiental, 33(1), 299–306. <https://doi.org/10.14295/remea.v33i1.5111>.

SANTOS, T. V.; SANTOS BRAINER, N.; AMORIN PRYSTON, D. B.; SILVA AVELINO, D. O.; DORNELAS, C. B.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P.; **Study of Neat and Mixed Sn (IV) and Mo (VI) Oxides for Transesterification and Esterification: Influence of the Substrate on Leaching**. *Catalysis Letters*, v. 149, n. 11, p. 3132-3137, 2019.

SCHONS, J. I.; FIORI, K. P.; RIBEIRO, E. B.; ANDRIGHETTI, C. R.; NOGUEIRA, R.; DE SOUSA VALLADÃO, D. M.; **Extração Assistida Por Ultrassom E Caracterização Do Óleo Da Castanha-Do-Brasil (Bertholletia excelsa HBK)**. *Interciencia*, v. 42, n. 9, p. 586-590, 2017.

SHADIDI, B.; ALIZADE, H. H. A.; NAJAFI, G. **Performance and exergy analysis of a diesel engine run on petrodiesel and biodiesel blends containing mixed CeO₂ and MoO₃ nanocatalyst**. *Biofuels*, p. 1-7, 2020.

SHAFI, P. M.; DHANABAL, R.; CHITHAMBARARAJ, A.; VELMATHI, S.; BOSE, A. C.; **α -MnO₂/h-MoO₃ hybrid material for high performance supercapacitor electrode and photocatalyst**. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 5, n. 6, p. 4757-4770, 2017.

SHAHSANK, M.; BHOJYA NAIK, H. S.; SUMEDHA, H. N.; NAGARAJU, G. **Implementing an in-situ carbon formation of MoO₃ nanoparticles for high performance lithium-ion battery**. *Ceramics International*, v. 47, n. 7, p. 10261-10267, 2021.

SHI, J.; HE, F.; YE, C.; HU, L.; XIE, J.; YANG, H.; LIU, X.; **Preparation and characterization of CaO–Al₂O₃–SiO₂ glass-ceramics from molybdenum tailings**, *Mater. Chem. Phys.* 197 (2017) 57–64.

SILVA, A. L.; FARIAS, A. F. F.; PONTES, J. R. M.; RODRIGUES, A. M.; COSTA, A. C. F. D. M. **Synthesis of the ZnO-Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄-Fe₂O₃ magnetic catalyst in pilot-scale by combustion reaction and its application on the biodiesel production process from oil residual.** *Arabian Journal of Chemistry*, v. 13, n. 11, p. 7665-7679, 2020.

SILVA, A. L.; FARIAS, A. F. F.; PONTES, J. R. M.; RODRIGUES, A. M.; COSTA, A. C. F. D. M.; **Synthesis of the ZnO-Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄-Fe₂O₃ magnetic catalyst in pilot-scale by combustion reaction and its application on the biodiesel production process from oil residual.** *Arabian Journal of Chemistry*, v. 13, n. 11, p. 7665-7679, 2020.

SILVA, A.; ALMEIDA, I. **Towards Industry 4.0 | a case study in ornamental stone Sector,** *Resources Policy*, Vol 67, august 2020, 101672.

SILVA, A.L.; FARIAS, A.F.F.; MELO, J.B.C.A.; RODRIGUES, A.M.; MENEGUETTI, S.M.P.; COSTA, A.C.F.M. **Synthesis of MoO₃ by pilot-scale combustion reaction and evaluation in biodiesel production from residual oil.** *Energy Research* 2 January 2022.

Silva, A.L.; Farias, A.F.F.; Costa, A.C.F.M. **Avaliação do tratamento térmico no catalisador magnético Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ e sua atividade catalítica na produção de biodiesel por transesterificação e esterificação simultânea do óleo de fritura.** *Cerâmica*. 2019; **65**(373): 13-27.

SILVA, AL.; **Síntese do catalisador de MoO₃ por reação de combustão para o uso na produção de biodiesel a partir do óleo de fritura.** Tese de Doutorado (2022).

SILVA, C.; SILVA, C.; MATOS, J. **Síntese, caracterização e aplicação do trióxido de molibdênio na fotocatalise de efluente têxtil sintético.** *cerâmica*, V. 64, N. 371, P. 454-465, 2018.

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

SILVA, J. B.; HOTZA, D.; SEGADÃES, A. M.; ACCHAR, W. **Incorporation of marble and granite sludge in clay materials.** *Cerâmica* 2005, 51 (320), 325–330. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132005000400004>.

SILVA, LUNA, C. B. B.; FARIAS, A. F. F.; MEDEIROS, S. A. S. L.; MENEGHETTI, S. M. P.; RODRIGUES, A. M.; COSTA, A. C. F. M. **From Disposal to Reuse: Production of Sustainable Fatty Acid Alkyl Esters Derived from Residual Oil Using a Biphasic Magnetic Catalyst.** *Sustainability*, v. 12, n. 23, 2020.

SILVA, S. P.; RODRIGUES, J. B.; NETO, J. E. S.; DE MORAIS, C. S. **Uma Abordagem do Tema Biodiesel no Ensino Médio Utilizando Uma Situação-Problema.** *Revista Dynamis*, v. 21, n. 1, p. 44-61, 2015.

SILVA, V.W.G., LAIER, L.O., DA SILVA, M.J.: **NOVEL H₃PW₁₂O₄₀: catalysed esterification reactions of fatty acids at room temperature for biodiesel production.** *CAT. LETT.* 135(3–4), 207–211 (2010) 20.

SILVA; A.L.; FARIAS, A. A.F.; COSTA, A. C. F M. **Avaliação Do Tratamento Térmico No Catalisador Magnético Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ Sua Atividade Catalítica Na Produção De Biodiesel Por Transesterificação E Esterificação Simultânea Do Óleo De Fritura.** *Cerâmica*, v. 65, n. 373, p. 13-27, 2019.

SILVA; A.L.; FARIAS, A. A.F.; COSTA, A. C. F M.; **Avaliação Do Tratamento Térmico No Catalisador Magnético Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ E Sua Atividade Catalítica Na Produção de Biodiesel Por Transesterificação e Esterificação Simultânea do Óleo de Fritura.** *Cerâmica*, v. 65, n. 373, p. 13-27, 2019.

SILVA; LUNA, C. B. B.; FARIAS, A. F. F.; MEDEIROS, S. A. S. L.; MENEGHETTI, S. M. P.; RODRIGUES, A. M.; COSTA, A. C. F. M. **From Disposal to Reuse: Production of Sustainable Fatty Acid Alkyl Esters Derived from Residual Oil Using a Biphasic Magnetic Catalyst.** *Sustainability*, v. 12, n. 23, 2020.

SILVA; LUNA, C. B. B.; FARIAS, A. F. F.; MEDEIROS, S. A. S. L.; MENEGHETTI, S. M. P.; RODRIGUES, A. M.; COSTA, A. C. F. M. **From Disposal to Reuse:**

Production of Sustainable Fatty Acid Alkyl Esters Derived from Residual Oil Using a Biphasic Magnetic Catalyst. Sustainability, v. 12, n. 23, 2020.

SILVA; LUNA, C. B. B.; FARIAS, A. F. F.; MEDEIROS, S. A. S. L.; MENEGHETTI, S. M. P.; RODRIGUES, A. M.; COSTA, A. C. F. M. **From Disposal to Reuse: Production of Sustainable Fatty Acid Alkyl Esters Derived from Residual Oil Using a Biphasic Magnetic Catalyst. Sustainability**, v. 12, n. 3, 2020. **slurry, Construct. Build. Mater.** 198 (2019) 553–569.

SINGH, M.; SRIVASTAVA, A.; BHUNIA, D.; **Long term strength and durability parameters of hardened concrete on partially replacing cement by dried waste marble powder slurry. Construction and Building Materials, Vol 198 p 553-569 (2019).**

SINGH, R. NAGAR.; V. AGRAWAL.; **Performance of granite cutting waste concrete under adverse exposure conditions, J. Clean. Prod.** 127 (2016) 172–182.

SINGH, R.; NAGAR, V.; AGRAWAL, V.; **A review on Properties of Sustainable Concrete using granite Dust as replacement for river sand. Journal of cleaner production**, vol 126, pag. 74-87 (2016).

SINGH, S.; NAGAR, R.; AGRAWAL, V.; **A Review on Properties of Sustainable Concrete using granite dust as replacement for river sand, Journal Of Cleaner Production.** Vol 126 (2016) 74–87.

SMITH, R. L.; ROHRER, G. S. **The Structure Sensitivity of H_xMoO_3 Precipitation on MoO_3 (010) during Reactions with Methanol. Journal of Catalysis**, v. 184, n. 1, p. 49- 58, 1999.

SRONSRI, C.; SITTIPOLO, W.; U-YEN, K.; **Performance Of CaO Catalyst Prepared From Magnetic-Derived $CaCO_3$ For Biodiesel Production. Fuel**, v. 304, p. 121419, 2021.

STOYANOVA M.; RODEMERCK U.; GAIGNEAUX E.M.; **Preparation of MoO₃/SiO₂-Al₂O₃ metathesis catalysts via wet impregnation with different Mo precursors.** Journal of molecular catalysis a-chemical" - Vol. 340, no. 1-2, p. 65-76 (2011).

SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.M.P.; **Supported Molybdenum Oxide for the Production of Biodiesel from Oil with High Free Fatty Acids Content.** Catalysts, v. 10, n. 2, 2020.

SUN, D.; HALE, L.; KAR, G.; SOOLANAYAKANAHALLY, R.; ADL, S.; 2018. **Phosphorus recovery Sustainable approach". Sustainable Structures and Materials, Int. J. 2 (1) (2019) 45–60. Sustainable Energy Reviews, v. 27, p. 445-452, 2013.**

SYAMSAI, R.; RODRIGUEZ, J. R.; POL, V. G.; GRACE, A. N. **Reversible, stable Li-ion storage in 2 D single crystal orthorhombic alpha-MoO₃ anodes.** J Colloid Interface Sci, v. 565, p. 197-204, 2020.

SYAMSAI, R.; RODRIGUEZ, J. R.; POL, V. G.; GRACE, A. N. **Reversible, Stable Li-ion Storage In 2 D Single Crystal Orthorhombic Alpha-MoO₃ Anodes.** J Colloid Interface Sci, v. 565, p. 197-204, 2020.

SYED, A.; ELGORBAN, A.M.; BAHKALI, A.H.; ESWARAMOORTHY, R.; VERMA, M.; VARMA, R.S.; JANANI, B.J.; **Highly-impressive performances of novel NiCo₂O₄/Bi₂O₃/Ag₂ZrO₃ nanocomposites in photocatalysis system, removal pathway, toxicity estimation, and antibacterial activities.** J. Taiwan. Inst. Chem. Eng. 149, 105004 (2023).

Tabrizi, K, M., Abrishami, S., Hosseininia, E.S., Sharifi, S., Ghorbani, S., 2018. **Experimental Investigation on the Behavior of Fine-Grained Soils Containing Waste Rubber Tires Under Repeated And Static Loading Using Direct Shear Apparatus.** Construct. Build. Mater. (Under review).

TAIPABU, M. I.; VISWANATHAN, K.; WU, W.; NAGY, Z. K. **Production of renewable fuels and chemicals from fats, oils, and grease (FOG) using homogeneous and heterogeneous catalysts: Design, validation, and optimization.** *Chemical Engineering Journal*, v. 424, p. 130199, 2021.

TALUKDER, M. R.; WU, J. C.; CHUA, L. P. L. **Conversion of Waste Cooking Oil to Biodiesel via Enzymatic Hydrolysis Followed by Chemical Esterification.** *Energy & Fuels* 24(3) 2010.

TAMJIDI, S.; ESMAEILI, H.; MOGHADAS, B. K.; **Performance Of Functionalized Magnetic Nanocatalysts And Feedstocks On Biodiesel Production: A Review, study.** *Journal of Cleaner Production*, v. 305, p. 127200, 2021. *technology*, v. 102, p. 67-72, 2012.

THANDAVAMOORTHY, T.S.; **Wood waste as coarse aggregate in the production of concrete.** *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, Taylor & Francis, 20 (2), 125–141, 2016. doi:10.1080/19648189.2015.1016631.

TURGUT, P.; **Masonry composite material made of limestone powder and fly ash,** *Powder Technol.* 204 (2010) 42–47.

UBRARIO, <https://ubrabio.com.br/2018/10/29/brasil-ganha-cronograma-para-evolucao-do-biodiesel/> (Acesso 19-outubro-2023).

UNIOR, H. T. V.; TUBINO, L. C. B.; SOUZA, J. C. de; SAMPAIO, C. H. **Proposta de recuperação de ferro dos rejeitos do desdobramento de rochas ornamentais em teares multilâminas.** In: VISHMMT/ XII ENTMME, 2001, Rio de Janeiro/ Brasil.

VIEIRA, J.S.C.; SOUSA, T.L.; ROSAS, L.S.; LIMA, A.L.; RONCONI, C.M.; MOTA, C.J.A. **Esterificação e transesterificação homogênea de óleos vegetais contendo alto teor de ácidos graxos livres.** *Química Nova*, v. 41, n. 1, p.10-16, 2018(b).

VIJAYALAKSHMI, M.; SEKAR, A.S.S.; GANESH PRABHU, G.; **Strength and Durability Properties of Concrete Made with Granite Industry Waste.** Construction and Building Materials. Vol 46 pag. 1-7 (2013).

VIJAYALAKSMI, M.; SEKAR, A.S.S.; PRABHU, G.G. **Strength and Durability Properties of Concrete Made With Granite Industry Waste.** Constr. Build. Mater. 46 1–7, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.04.018>, 2013.

VIOMAR, A. **Estudo das variáveis da produção de biodiesel. Dissertação (Mestre em Bioenergia), Departamento de Bioenergia, Universidade Estadual do Centro-Oeste – Guarapuava, 2013.**

VITÓ, C.; VIEIRA, H.; FERRAREZ, A.; ALMEIDA, C.; SILVA, F.; MATOS, W.; SOUZA, M.; **Conteúdo inorgânico de resíduos de pó de rocha do noroeste do Rio de Janeiro, Brasil: há riscos ambientais decorrentes de seu uso como fertilizante natural. Monitoramento e Avaliação Ambiental**, 192, 1-9, (2020).
<https://doi.org/10.1007/s10661-020-08348-5>.

WANG Z, ZHOU H, LIU Z, MIAO R, HE L, GUAN Q. Walnut-shaped calcium oxide-cancrinite spheres for transesterification of waste frying oil. Renewable Energy. 2023, 208, p.229–239)

WANG, B.; ANG, E. H.; YANG, Y.; ZHANG, Y.; GENG, H.; YE, M.; LI, C. C. **Interlayer Engineering of Molybdenum Trioxide toward High-Capacity and Stable Sodium Ion Half/Full Batteries.** Advanced Functional Materials, v. 30, n. 28, p. 2001708, 2020.

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

WANG, J.; DONG, S.; YU, C.; HAN, X.; GUO, J.; SUN, J. **An Efficient MoO₃ atalyst for In-Practical Degradation Of Dye Wastewater Under Room Conditions.** Catalysis Communications, v. 92, p. 100-104, 2017.

WANG, J.; MA, B.; TAN, H.; DU, C.; CHU, Z.; LUO, Z.; WANG, P.; **Hydration and mechanical properties of cement-marble powder system incorporating triisopropanolamine**, *Constr. Build. Mater.* 266 (2021), 121068, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121068>.

WANG, Q.; XIE, W.; GUO, L.; **Molybdenum and zirconium oxides supported on KIT-6 silica: A Recyclable Composite Catalyst for One-Pot Biodiesel Production from Simulated Low-Quality Oils**. *Renewable Energy*. Vol 187, pag 907-922 (2022).

WANG, Q.; XIE, W.; GUO, LIHONG.; **Molybdenum and Zirconium Oxides Supported on KIT-6 Silica: A recyclable composite catalyst for one-pot biodiesel production from simulated low-quality oils**. *Renewable Energy*, v. 187, p. 907-922, 2022.

WANG, Y.; YU, S.; CHU, J.; CHEN, D.; CHEN, J.; **Study on the copper and iron coexisted Coloring Glaze and the Mechanism of the Fambe**. *Journal of the European Ceramic Society*. Vol. 38 pag. 3681-3688, (2018)

Wen-feng X, Peng-yu N, He-qin G, Li-tao J, De-bao L. **Study on the performance of platinum and tungsten bifunctional catalyst supported on Al₂O₃ in the hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol**. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 2021; 49; p.1270-1280),

Xie W, Wan F. **Immobilization of polyoxometalate-based sulfonated ionic liquids on UiO-66-2COOH metal-organic frameworks for biodiesel production via one-pot transesterification-esterification of acidic vegetable oils**. *Chemical Engineering Journal*. 2019, 365, p.40–50).

XIE, W.; HAN, Y.; WANG, H.; **Magnetic Fe₃O₄/MCM-41 composite-supported sodium silicate as heterogeneous catalysts for biodiesel production**. *Renewable Energy*, v. 125, p. 675-681, 2018.

XIE, W.; ZHAO, L. **Heterogeneous Cao–Moo3–SBA-15 Catalysts for Biodiesel Production From Soybean Oil.** *Energy Conversion and Management*, v. 79, p. 34-42, 2014.

XU, K.; LIAO, N.; XUE, W.; ZHOU, H.; **First principles investigation on MoO3 as room temperature and high temperature hydrogen gas sensor.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 45, n. 15, p. 9252-9259, 2020.

XUE, J.; ZHONG, J.; MAO, Y.; XU, C.; LIU, W.; HUANG, Y.; **Effect of CuO on crystallisation and properties of red R₂O–CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ glass-ceramics from granite wastes.** *Ceramics International* Volume 46, Issue 14, 1 October 2020, Pages 23186-23193, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.099>.

YANG, Z.; LIN, Q.; LU, S.; HE, Y.; G. LIAO, G.; KE, Y.; **Effect of CaO/SiO₂ ratio on the preparation and crystallization of glass-ceramics from copper slag,** *Ceram. Int.* 40 (5) (2014) 7297–7305.

YANG, Z.; LIN, Q.; LU, S.; HE, Y.; LIAO, G.; KE, Y.; **Effect Of Cao/Sio₂ Ratio On The Preparation And Crystallization Of Glass-Ceramics From Copper Slag,** *Ceram. Int.* 40 (5) (2014) 7297–7305.

YAO, X.; BAHRALULOOM, Y.J.; JAWAD, S.F.; ABDATAWFEEQ, T.H.; AL-JANABI, D.R.; AHMAD, N.; ALSHEHRI, A.M.; FAKHRI, A.; **Multipurpose properties the Z-scheme dimanganese copper oxide/cadmium sulfde nanocomposites for photo-or photoelectro-catalytic, antibacterial applications, and thiamine detection process.** *J. Photochem. Photobiol. A* 436, 114374 (2023).

YASAR, F. **Comparision of fuel properties of biodiesel fuels produced from different oils to determine the most suitable feed stock type.** *Fuel*, v.264, p. 116817, 2020.

YU, W.; ZHU, J.; QI, L.; SUN, C.; GAO, F.; DONG, L.; CHEN, Y. **Surface structure and catalytic properties of MoO₃/CeO₂ and CuO/MoO₃/CeO₂.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 364, p. 435 - 442, 2011.

ZACHARIAS, M. A.; **Síntese, caracterização e estudos de precursores e de óxidos de molibdênio e de tungstênio.** Tese (Doutorado em Química), Departamento de Química Inorgânica, Universidade Estadual Paulista 'Júlio de Mesquita Filho' – Araraquara, 2000.

ZANATTA, P. **Gestão Ambiental E O Desenvolvimento Sustentável, DOI: 10.19177/rgsa. v6e32017296-312, 2017.**

ZHANG, H.; WANG, G.; DAI, G.; XU X.; **Sandwich-like SnO₃/MoO_{3-x} prepared by electrostatic self-assembly for high-performance photocatalysis. Research on Chemical Intermediates**, v. 45, n. 4, p. 2369-2381, 2019.

ZHANG, H.; WANG, G.; DAI, G.; XU, X. **Sandwich-like SnO₂/MoO_{3-x} prepared by electrostatic self-assembly for high-performance photocatalysis. Research on Chemical Intermediates**, v. 45, n. 4, p. 2369-2381, 2019.

ZHANG, W.; WANG, C.; LUO, B.; HE, P.; ZHANG, L. Efficient and economic transesterification of waste cooking soybean oil to biodiesel catalyzed by outer surface of ZSM-22 supported different Mo catalyst. *Biomass and Bioenergy*. 2022, 167, p.106646).

ZHANG, Y.; DUAN, L.; ESMAELLI, H.A. **Review on biodiesel production using various heterogeneous nanocatalysts: Operation mecanismos and performances. Biomass and Bioenergy**, v. 158, p.106356, 2022 (c).

ZHAO, C, LV, P.; YANG, L.; XING, S.; LUO, W.; WANG, Z. **Biodiesel Synthesis over biochar-based catalyst from biomass waste pomelo peel. Energy Conversion Management**, v.160, 0.477-485, 2018(c).

ZHAO, C.; IV, P.; YANG, L.; XING, S. **Biodiesel synthesis over biochar-based catalyst from biomass waste pomelo peel, Energy Conversion and Management** 160: 477-485 2018.

ZHAO, W.; LIU, X.; YANG, X.; LIU, C.; QIAN, X.; SUN, T.; CHANG, W.; ZHANG, J.; CHEN, Z. **Synthesis of Novel 1T/2H-MoS₂ from MoO₃ Nanowires with Enhanced Photocatalytic Performance.** *Nanomaterials (Basel)*, v. 10, n. 6, 2020.

ZHENG, F.; LI, M.; WANG, J.; XI, C.; FU, J.; ZHEN, JIAO, Z.; LI, F.; BASHIR, S.; LIU, J.L.; **Effective utilization of extracted titanium tailing to prepare high performance glass-ceramic and their formation mechanism,** *Ceramics International* Vol 47 (2021) 17391–17399, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.053>.

APÊNDICE A – INSTRUMENTO DE COLETA DE DADOS

Moinho Attritor ACB-LABOR é utilizado com finalidade de redução do tamanho das partículas por meio de choque de bolas com as partículas do pó. O moinho também é utilizado para promover misturas físicas em materiais em pó.

Preparação Da Amostra Para Jarra De Teflon De 150 mL

Para uma boa moagem o fabricante recomenda utilizar entre $\frac{1}{3}$ e $\frac{1}{2}$ do volume total da jarra do moinho.

A quantidade de bolas de moagem deve ser suficiente para cobrir cerca de 50-70% do volume total da jarra de Teflon. Para uma jarra de 150 mL, isso significa que você deve usar aproximadamente 75-105 mL de bolas.

Geralmente, a quantidade de defloculante varia de 0,1% a 1% do peso da suspensão total. Usando-se por exemplo, 50 gramas de resíduo de granito/mármore e adicionando 100 mL de água (100 gramas), o peso total da suspensão é 150 gramas. Assim, você adicionaria entre 0,15 gramas e 1,5 gramas de defloculante.

A quantidade de ligante normalmente varia de 1% a 5% do peso da amostra seca. Para 50 gramas de resíduo de granito/mármore, isso significa adicionar entre 0,5 gramas e 2,5 gramas de ligante.

A proporção entre sólidos e solvente pode variar dependendo do objetivo da moagem, mas uma relação comum é 1:1 (massa de sólidos para volume de solvente) ou 1:2, que significa uma parte de sólidos para duas partes de solvente.

Assim, utilizou-se:

1º- 18mL de água destilada: 18g sólido.

2º- 1g de ligante (ex. etilenoglicol), 0,2g de dispersante (Poliacrilato de amônia – Drew, por ex.), e inserir no moinho.

3º- 30g de bolas de Ítria.

4º- Juntar toda mistura e iniciar o processo de moagem e ajusta a altura da jarra.

Acoplou a torneira de resfriamento em seguida o equipamento, ajusta rotação 500rpm e aguarda o tempo de 60min.

Os cálculos das massas utilizadas de α -MoO₃ e resíduos foram realizadas através por regra de três simples. A Tabela 6 a seguir apresenta os valores utilizados na síntese dos catalisadores heterogêneos incorporado nas proporções em (30, 40 e 50% α -MoO₃/Res)

Tabela 6 - Valores utilizados para o processo de deposição dos catalisadores heterogêneos de 30, 40 e 50%.

Quantidade em	30%	40%	50%
Massa (g)	α -MoO ₃ /Res	α -MoO ₃ /Res	α -MoO ₃ /Res
Resíduo	12,6	10,8	9,0
α -MoO ₃	5,4	7,5	9,0

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.