

PRODUÇÃO SUSTENTÁVEL DE BIODIESEL: UTILIZANDO UM CATALISADOR ÁCIDO DE MoO_3 E ÓLEO RESIDUAL

Adriano Lima da Silva ¹

Helder de Lucena Pereira ²

Tatiane Maria do Nascimento ³

Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa ⁴

RESUMO

Nos últimos anos, pesquisas sobre combustíveis renováveis e sustentáveis foram altamente priorizadas em muitos países ao redor do mundo. Um dos principais substitutos de combustíveis fósseis é o biodiesel, um combustível renovável que compreende monômeros de ácidos graxos provenientes de óleos vegetais ou animais, assim como gorduras residuais. O objetivo deste trabalho foi obter um catalisador de MoO_3 sintetizado em escala piloto por reação de combustão e avaliar o seu desempenho catalítico para obtenção de biodiesel a partir de óleo residual por reações simultâneas de transesterificação e esterificação (TES). O catalisador foi caracterizado por difração de raios X (DRX) microscopia eletrônica de varredura (MEV). As propriedades catalíticas foram avaliadas através de testes catalíticos enquanto os produtos das reações TES foram caracterizados por cromatografia gasosa (CG). Tais resultados indicaram que foram sintetizados catalisadores monofásicos ($\alpha\text{-MoO}_3$) e bifásicos ($h/\alpha\text{-MoO}_3$ -hexagonal e ortorrômbico) que apresentaram fração cristalina e tamanho de cristal de 88-90% e 33 -84 nm, respectivamente. As fases cristalinas ($\alpha\text{-MoO}_3$ e $h/\alpha\text{-MoO}_3$) apresentaram morfologias típicas de aglomerados de microplacas, hastes irregulares. O MoO_3 foi sintetizado com sucesso por reação de combustão em escala piloto e apresentou resultados promissores, com altas conversões em ésteres etílicos (entre 93-99%). Assim, os catalisadores estudados têm potencial para possibilitar impactos positivos no meio ambiente e na sociedade em geral.

Palavras-chave: Trióxido de molibdênio, biodiesel, transesterificação e esterificação simultâneas, catálise heterogênea, combustão, óleo residual.

INTRODUÇÃO

O biodiesel é um dos principais substitutos dos combustíveis fósseis, por apresentar-se como um combustível limpo e renovável composto por ácidos graxos estéres de alquila (FAAE), obtidos a partir de gorduras vegetais ou animais e óleos e gorduras residuais contendo ácidos graxos livres (Silva *et al.*, 2019; Silva *et al.*, 2020a). Estes últimos são facilmente transformados em biodiesel através de reações químicas relativamente simples, principalmente

¹ Graduando do Curso de Licenciatura em química da UEPB, Engenheiro, Mestre e Doutorando em Ciência e engenharia de Materiais pela UFCG, adrianolimadasilva@hotmail.com;

² Graduando do Curso de Química da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, hld.lucena@gmail.com;

³ Graduanda do Curso de Química da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, ftatiane2012@gmail.com;

⁴ Professora Orientadora, Doutora no Curso de Engenharia de Materiais da UFCG, ana.figueiredo@professor.ufcg.edu.br.

aquelas aceleradas por catalisadores (Gangaraju *et al.*, 2017; Dantas *et al.*, 2020; Farias *et al.*, 2020).

A natureza do catalisador utilizado na síntese de biodiesel é de fundamental importância na conversão de ésteres. Os catalisadores comumente usados na transesterificação são homogêneos e básicos, como KOH ou NaOH. Por outro lado, compostos homogêneos e ácidos (HCl e H₂SO₄) são usados em reações de esterificação, uma vez que atingem altas conversões em condições de operação moderadas. No entanto, as grandes quantidades de efluentes são geradas na produção de biodiesel por catalisa homogênea é uma desvantagem porque precisa ser tratada antes do descarte, impossibilitando a recuperação e reutilização dos catalisadores. Além disso, a catálise ácida pode causar a corrosão dos reatores. Em contraste, a catálise básica requer matérias-primas com um teor muito baixo de FFA e água, uma vez que sua presença pode direcionar a reação à formação de sabão, dificultando a separação do biodiesel, reduzindo o rendimento. Essas desvantagens geram custos na obtenção de biodiesel (Pinto *et al.*, 2019; Silva *et al.*, 2019; Dantas *et al.*, 2020; Navajas *et al.*, 2020; Silva *et al.*, 2020a).

Por outro lado, a catálise heterogênea (básica, ácida ou enzimática), apesar de exigir condições de reação mais severas na obtenção de biodiesel, pode reduzir os custos de produção, pois o processo de purificação do produto é mais simples, pois geram menos quantidade de efluentes, reduzindo as etapas de lavagem, além de possibilitar a recuperação e reutilização dos catalisadores (Malhotra e Ali, 2019; Pinto *et al.*, 2019; Dantas *et al.*, 2020; Silva; *et al.*, 2020). Nesse sentido, é evidente que o desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos que possam substituir a catálise homogênea é significativo, pois podem reduzir os impactos ambientais e, além de reduzir custos, permitindo sua reutilização.

Entre os catalisadores sólidos estudados, o trióxido de molibdênio e materiais baseados no metal de transição Mo, têm sido o foco de diversas aplicações tecnológicas, principalmente devido às suas características estruturais, como fotocatalise (Sales *et al.*, 2020; Zhao *et al.*, 2020) sensores de gás (Xu *et al.*, 2020), aplicações de baterias (Xie e Zhao, 2014; Gangaraju *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2020), para produção de biodiesel (Pinto *et al.*, 2019; Mohebbi *et al.*, 2020; Navajas *et al.*, 2020; Shadidi *et al.*, 2020). Além disso, sua seletividade e alta atividade catalítica estão principalmente relacionadas à acidez de Lewis e Brønsted-Lowry (Bezerra *et al.*, 2018; Gadamsetti *et al.*, 2018; Lima *et al.*, 2019).

O trióxido de molibdênio foi sintetizado por diferentes rotas como sol-gel (Reddy *et al.*, 2019); síntese de estado sólido (Syamsai *et al.*, 2020); precipitação (Wang *et al.*, 2017); hidrotérmica (Paraguay-Delgado *et al.*, 2019; Pinto *et al.*, 2019; Mohebbi *et al.*, 2020), técnicas

que levam até 24h para formar a fase de interesse, com posterior calcinação. Dessa forma, a reação de combustão emergiu como um método alternativo, muito promissor e consolidado para a preparação de diversos tipos de materiais cerâmicos com características nanométricas (Costa e Kiminami, 2012; Dantas *et al.*, 2017; Dantas *et al.*, 2020), sendo utilizado com sucesso, pois permite, além do controle de temperatura, alta homogeneidade química e alta pureza, além de ser um método versátil e rápido de síntese (Costa e Kiminami, 2012). No entanto, essa técnica é menos difundida para MoO_3 (Nagabhushana *et al.*, 2014; Prakash *et al.*, 2018), sendo relatada apenas a síntese em escala laboratorial, usando um abafado como um sistema de aquecimento, que geralmente exige longos tempos de reação (Rammal e Omanovic, 2020; Shahsank *et al.*, 2021).

Neste contexto devido a escassez de estudos na literatura relacionados à síntese de reação de combustão do MoO_3 e sua aplicação adicional como catalisador não suportado para a produção de biodiesel, este trabalho se concentrou em sintetizar um catalisador de MoO_3 sustentável e econômico usando um método de reação de combustão em escala piloto. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura e seu potencial catalítico foi avaliado na produção de ésteres etílicos a partir de óleo residual.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Os seguintes materiais foram utilizados na síntese dos catalisadores baseado em MoO_3 : Heptamolibdato de Amônio – $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O})$ (99% de pureza, Sigma-Aldrich - EUA), ureia - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (99% de pureza, Dinâmica – Brasil) ácido nítrico - HNO_3 (65 % de pureza, Nuclear – Brasil), álcool etílico - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (99,5% de pureza, Dinâmica. O óleo residual utilizado foi coletado em confeitarias de Campina Grande, localizadas na Paraíba – Brasil. Antes dos experimentos, o óleo residual recebido foi filtrado (papel filtro $\text{C}15,00 \pm 0,15 \text{ cm}$) para remover a matéria particulada suspensa.

MÉTODOS

Síntese dos catalisadores

As reações a combustão foram realizadas em uma planta piloto (patente BR 10 2012 002181-3) (Costa e Kiminami, 2012), desenvolvida para a produção em larga escala de pós cerâmicos. Um reator cônico com capacidade de 10g/lote (P08) foi usado para sintetizar os catalisadores de MoO_3 . Foram utilizados dois sistemas de aquecimento, o sistema de

aquecimento I contém placas de resistência lateral ao reator cônico, que atinge uma temperatura máxima de 681 °C após 100 min, enquanto o sistema de aquecimento II (sem placa de resistência lateral ao reator cônico) atingiu 402 °C após 100 min. 10g de MoO₃ foram sintetizados para cada sistema de aquecimento utilizado.

A estequiometria da solução de reação precursora do MoO₃ foi calculada com base na valência total dos agentes oxidantes e redutores utilizando os conceitos de química de propulsores e explosivos(Jain *et al.*, 1981).

As misturas de reagentes precursores foram realizadas por agitação magnética em um recipiente de aço inoxidável do reator cônico; em seguida, o pH foi controlado e a agitação foi mantida por cerca de 20 minutos, sendo posteriormente levada para o sistema de combustão na planta piloto. Após as sínteses, as amostras foram peneiradas em malha 200 (44 µm) e por DRX identificou-se as fases presentes, em seguida, de acordo com as fases cristalinas do MoO₃ obtidas as mesmas foram misturadas utilizando um moinho de jarro mil (ACB - LABOR). A mistura/moagem foi realizada em sistema fechado e seco por 60 minutos e agitando 200 rpm. Em seguida, as amostras (α -MoO₃ e h/ α -MoO₃) foram caracterizadas estruturalmente, morfologicamente, quimicamente, termicamente e cataliticamente.

Testes catalíticos

O desempenho dos catalisadores de MoO₃ foi realizado em triplicata na síntese de biodiesel utilizando óleo residual via reação TES. Os testes catalíticos foram realizados em um reator de aço inoxidável do sistema pressurizado (Parr 4848), com capacidade de 100 mL, agitador mecânico, controlador de tempo e temperatura e indicador de pressão. As condições experimentais utilizadas foram: 30g de óleo, tempo 30, 60 e 120 minutos, proporção de álcool/óleo (15:1 e 20:1), temperatura de 200 °C, catalisador de 4% (referente à massa de óleo) e 600 rpm de agitação.

Caracterizações

O catalisador MoO₃ foi caracterizado pela difração de raios-X (XRD) utilizando um difratômetro de raios-X BRUKER (modelo D2 PHASER, radiação Cu-K α), operando com 30 kV e 10 mA, com fonte de radiação K α de cobre ($k\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$). Os aspectos morfológicos da amostra catalisador foram adquiridos por meio da microscopia eletrônica de varredura (SEM), marca Tescan, modelo Vega3. Os percentuais de ésteres de etílicos foram determinados por cromatografia a gás, utilizando um instrumento de cromatógrafo (VARIAN 450c) com detector de ionização de chama e coluna capilar como fase estacionária (Varian Ultimetal "Select Biodiesel Glycerides RG"; dimensões: 15m x 0,32mm x 0,45mm).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização de catalisadores sintetizados pela reação de combustão

Os difratogramas do produto de reações de combustão (Fig. 1), mostram a presença de trióxido de molibdênio para todos os catalisadores sintetizados. Uma única fase do trióxido de molibdênio ortorrômbico (α -MoO₃ - Fig. 1a), com o grupo Space *Pbnms* (PDF 00-005-0508), foi identificada na amostra obtida utilizando-se o sistema I. Esses dados seguem o estudo de Gangaraju *et al.* (2017), quando sintetizou materiais de MoO₃ por reação de combustão, e obteve um catalisador contendo uma única fase ortorrômbica, mas somente após um tratamento térmico adicional a 500 °C por 1h. Este é o principal diferencial do nosso trabalho, pois até agora não foram fundadas obras publicadas que sintetizavam material de fase única (α -MoO₃) em escala piloto em um único tratamento térmico com temperatura de reação igual a ~ 629,2 °C.

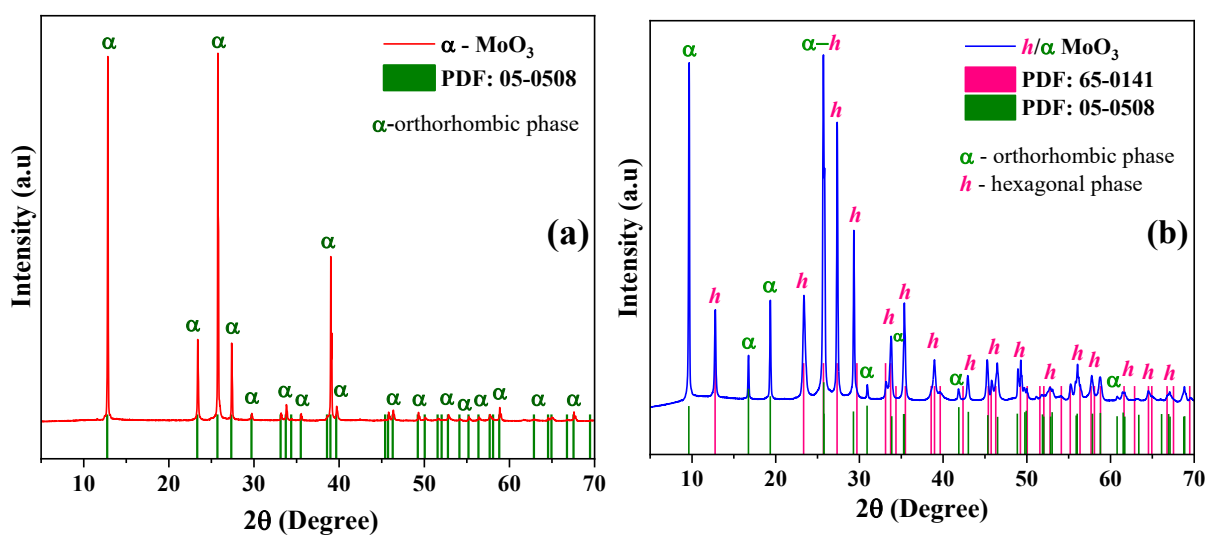


Figura 2: Difratograma de raios-X das misturas de sínteses dos catalisadores de trióxido de molibdênio: (a) amostra monofásica α -MoO₃ e (b) amostra bifásica h/ α -MoO₃.

No entanto, a amostra sintetizada pelo sistema II (Figura 1b) apresentou perfil bifásico porque, além da fase ortorrômbica (α -MoO₃), também foi detectada a fase hexagonal (h-MoO₃), identificada pelo grupo espacial P63/m (PDF 00-065-0141). Esses resultados sugerem que a formação de fases MoO₃ está ligada a temperaturas de reação. No presente estudo, temperaturas acima de 400 °C favoreceram a formação do MoO₃ ortorrômbica de fase única, enquanto nas temperaturas mais baixas, houve a formação da fase hexagonal do MoO₃. Tal declaração também foi relatada por Paraguay-Delgado *et al.* (2019) e Pinto *et al.* (2019).

As características morfológicas dos catalisadores são ilustradas na Figura 2 (a-b).

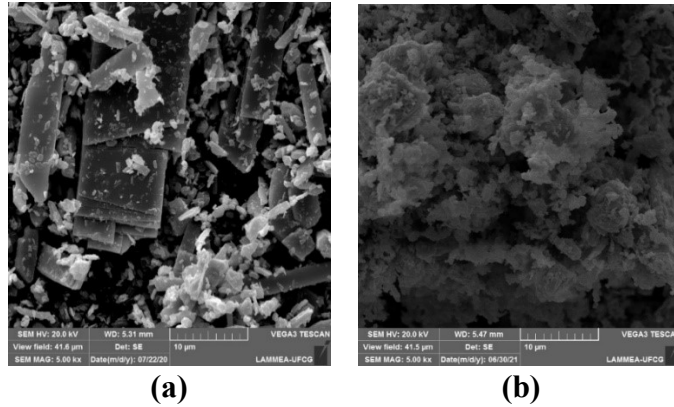


Figura 2: Microscopia (MEV) obtida a partir dos catalisadores: α -MoO₃ (a) e h/α -MoO₃ (b).

Analisando a Figura 2(a), as micrografias do catalisador monofásico α -MoO₃ ilustram o aspecto morfológico de aglomerados de bastões e placas com diferentes tamanhos e formatos, corroborando com o estudo de Chithambararaj *et al.* (2015). As micrografias ilustradas na Figura 2(b), permitem observar que a amostra de h/α -MoO₃ possui partículas com morfologia mista na forma de placas possivelmente referentes à fase ortorrômbica (Pinto *et al.*, 2019), e aglomerados de partículas com morfologia irregular talvez decorrente da fase hexagonal (Chaves-Lopez *et al.*, 2018), com diferentes tamanhos e alta porosidade, característica do processo de síntese da reação de combustão, conforme descrito por Nagabhushana *et al.* (2014). [28].

Desempenho catalítico para catalisadores: α -MoO₃ e h/α -MoO₃

Na Figura 3 são ilustrados os resultados do rendimento (%) na reação TES (conversões em ésteres etílicos), determinados pela cromatografia gasosa em função das condições de reação avaliadas (álcool razão molar: óleo e tempo de reação) utilizando catalisadores α -MoO₃ e h/α -MoO₃, e sem catalisador.

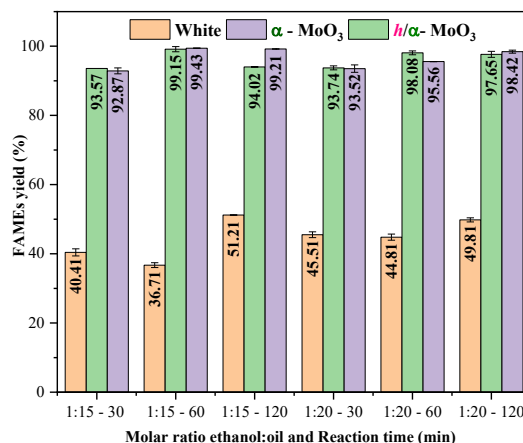


Figure 3: Percentuais de conversões em ésteres etílicos obtidos na presença dos catalisadores α -MoO₃ e h/α -MoO₃ e sem catalisador (Branco), determinados pela cromatografia gasosa.

Em geral, foi possível observar que tanto os catalisadores α -MoO₃ quanto h/α -MoO₃ estavam ativos em todas as condições testadas, com rendimentos variando entre 93-99%. Os testes em branco ilustram conversões que variaram entre 36-51%, mostrando a eficácia dos catalisadores utilizados, uma vez que houve um ganho nos rendimentos entre ~48-63% utilizando apenas 4 % de catalisador. Há uma ligeira tendência a obter melhores resultados utilizando o catalisador α -MoO₃; no entanto, excelentes resultados foram obtidos utilizando-se o catalisador h/α -MoO₃. uma vez que para as conversões para um éster (em geral, ésteres de metila), são utilizadas condições severas.

É importante ressaltar que as conversões em ésteres etílicos foram obtidas dentro das normas estabelecidas pelas normas governamentais brasileiras (RANP 07/08), e europeias (EN 14214), cujo percentual mínimo exigido do éster é de 96,5% de massa, determinado pelo método cromatográfico. Outro ponto destacado foi o uso de álcool etílico para produzir biodiesel, tornando o processo ambientalmente correto, uma vez que o álcool renovável tem menor toxicidade (Shikida e Bacha, 2019). Nesse contexto, o presente estudo representa uma importante contribuição para a obtenção do biodiesel utilizando óleo residual, utilizando etanol na presença de catalisadores sólidos heterogêneos produzidos pela reação de combustão.

CONCLUSÃO

O método de reação a combustão foi eficaz para a síntese em escala piloto do MoO₃, proporcionando o sucesso da obtenção de catalisadores: monofásica (α -MoO₃) com fase cristalina ortorrômbica e bifásica (h/α -MoO₃), com fase ortorrômbica e hexagonal. Estes mostraram alta pureza, cristalinidade, e morfologia de aglomerados de placas e bastões. O catalisador monofásico (α -MoO₃) mostrou leve tendência à melhor atividade catalítica (99 % da conversão para ésteres etílicos a 200 °C e 1h, concentração catalisadora de 4% na relação massa e molar de etanol/óleo de 15:1).

REFERÊNCIAS

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. O Brasil. Resolução nº 7, de 19/03/2008. Regulamento Técnico ANP, 2008.

BEZERRA, F.; ALTINO, H.; SOARES, R. Oxidative Dehydration of Glycerol over Molybdenum- and Vanadium-Based Catalysts. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2018.

CHAVES-LOPEZ, C.; NGUYEN, H. N.; OLIVEIRA, R. C.; NADRES, E. T.; PAPARELLA, A.; RODRIGUES, D. F. A morphological, enzymatic and metabolic approach to elucidate apoptotic-like

cell death in fungi exposed to h- and alpha-molybdenum trioxide nanoparticles. **Nanoscale**, v. 10, n. 44, p. 20702-20716, 2018.

CHITHAMBARARAJ, A.; BHAGYA MATHI, D.; RAJESWARI YOGAMALAR, N.; CHANDRA BOSE, A. Structural evolution and phase transition of $[\text{NH}_4]_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ to 2D layered MoO_3-x . **Materials Research Express**, v. 2, n. 5, p. 055004, 2015.

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, depositada em**, v. 25, n. 01, p. 002181-3, 2012.

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 $\text{NiO} \cdot 5\text{ZnO} \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthesized in pilot-scale. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 3026-3042, 2020.

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

FARIAS, A. F. F.; DE ARAÚJO, D. T.; SILVA, A. L.; LEAL, E.; PACHECO, J. G.; SILVA, M. R.; KIMINAMI, R. H.; COSTA, A. C. F. M. Evaluation of the catalytic effect of ZnO as a secondary phase in the $\text{NiO} \cdot 5\text{ZnO} \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_4$ system and of the stirring mechanism on biodiesel production reaction. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 6, p. 5788-5799, 2020.

GADAMSETTI, S.; MATHANGI, N.; HUSSAIN, S.; KUMAR VELISOJU, V.; CHARY, K. V. R. Vapor phase esterification of levulinic acid catalyzed by $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ supported molybdenum phosphate catalysts. **Molecular Catalysis**, v. 451, p. 192-199, 2018.

GANGARAJU, V.; BHARGAVI, D.; RANGAPPA, D. Synthesis and Characterization of $\alpha\text{-MoO}_3/\text{RGO}$ Composite as Anode Material for Li-Ion Batteries Using Spray Drying Combustion. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 11, p. 12328-12332, 2017.

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

LIMA, E. G.; BARBOSA, T. L. A.; VASCONCELOS, P. N. M.; RODRIGUES, M. G. F. Comparação de catalisadores (vd e MoO_3/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.

MALHOTRA, R.; ALI, A. 5-Na/ZnO doped mesoporous silica as reusable solid catalyst for biodiesel production via transesterification of virgin cottonseed oil. **Renewable Energy**, v. 133, p. 606-619, 2019.

MOHEBBI, S.; ROSTAMIZADEH, M.; KAHFOROUSHAN, D. Effect of molybdenum promoter on performance of high silica $\text{MoO}_3/\text{B-ZSM-5}$ nanocatalyst in biodiesel production. **Fuel**, v. 266, p. 117063, 2020.

NAGABHUSHANA, G. P.; SAMRAT, D.; CHANDRAPPA, G. T. $\alpha\text{-MoO}_3$ nanoparticles: solution combustion synthesis, photocatalytic and electrochemical properties. **RSC Adv.**, v. 4, n. 100, p. 56784-56790, 2014.

NAVAJAS, A.; REYERO, I.; JIMÉNEZ-BARRERA, E.; ROMERO-SARRIA, F.; LLORCA, J.; GANDÍA, L. M. Catalytic Performance of Bulk and Al_2O_3 -Supported Molybdenum Oxide for the Production of Biodiesel from Oil with High Free Fatty Acids Content. **Catalysts**, v. 10, n. 2, p. 158, 2020.