

OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL: A PARTIR DA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO CATALISADOR α -MoO₃ OBTIDO PELO MÉTODO DE COMBUSTÃO

Adriano Lima da Silva¹
Helder de Lucena Pereira²
Tatiane Maria do Nascimento³
Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa⁴

RESUMO

O desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos é uma alternativa significativa e promissora para substituir a catálise homogênea e reduzir o impacto ambiental e os custos reacionais. Nesse sentido, o MoO₃ tem se apresentado como um catalisador sólido heterogêneo atraente para a produção de biodiesel. Neste contexto, objetivo deste trabalho foi sintetizar um catalisador de MoO₃ pelo o método de reação de combustão em escala piloto e aplicado à conversão de óleo de soja em biodiesel via transesterificação. Para isso, a análise estatística da quantidade e temperatura do catalisador, fatores que influenciam o processo, foi avaliada por meio de projeto composto central 2². MoO₃ foi caracterizado quanto à estrutura por difração de raios-X (DRX), e propriedades catalíticas. Os produtos de transesterificação foram caracterizados por cromatografia gasosa (GC), índice de acidez (AI) e viscosidade cinemática (KV). Os resultados indicam a formação do catalisador única fase cristalina de configuração ortorrômbica. Nas reações de transesterificação do óleo de soja, o catalisador mostrou-se ativo apresentando 96,9% de conversão a ésteres etílicos. O planejamento experimental foi significativo e preditivo, com nível de confiabilidade de 95%. A análise estatística identificou a temperatura como uma variável significativa para o planejamento adotado. Para concluir, um novo catalisador monofásico (α -MoO₃) foi desenvolvido e aplicado com sucesso na síntese de biodiesel a partir de óleo de soja. Esses resultados têm um impacto positivo e promissor para a produção de biodiesel por transesterificação do óleo de soja frente ao etanol.

Palavras-chave: fase ortorrômbica, ésteres etílicos, catálise heterogênea, planejamento experimental.

INTRODUÇÃO

O biodiesel é um forte candidato a substituir o diesel de petróleo, uma vez que é um dos combustíveis verdes amplamente estudados em todo o mundo, a fim de reduzir os impactos ambientais causados pela queima de combustíveis fósseis, sob o aspecto de

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, fjtatiene2012@gmail.com;

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

emissões de gases de efeito estufa como CO_x, NO_x, SO_x, C_xH_y, partículas e outros compostos orgânicos que causam o aquecimento global (Santos *et al.*, 2019; Silva; *et al.*, 2020; Silva *et al.*, 2020a; Gonçalves *et al.*, 2021). É um biocombustível quimicamente composto por ácidos graxos ésteres monoalquílicos, que pode ser obtido por transesterificação e/ou esterificação de óleos e gorduras animais ou vegetais, bem como seus rejeitos na presença de um catalisador (Santos *et al.*, 2019).

Entre os sólidos catalisadores heterogêneos relatados na literatura, óxidos baseados em MoO₃ chamaram a atenção da comunidade científica devido à sua ampla aplicação (Gadamsetti *et al.*, 2018; He *et al.*, 2018; Sangeetha *et al.*, 2019; Xie e Wang, 2020), com destaque na catálise para a produção de biodiesel porque tem sítios ácidos Lewis e Brønsted-Lowry que podem levar a altas conversões (Santos *et al.*, 2019; Xie e Wan, 2019).

Quanto aos métodos de síntese do MoO₃, foi obtida por diversas técnicas: hidrotérmica (Sen *et al.*, 2019; Nagyne-Kovacs *et al.*, 2020), micro-ondas (Sangeetha *et al.*, 2019), solução aquosa (Song *et al.*, 2017), química úmida (Chandar *et al.*, 2019), decomposição de estado sólido (Muthamizh *et al.*, 2020), pirólise (Baez-Rodriguez *et al.*, 2019), pirólise eletroquímica (Dighore *et al.*, 2016), gel sol (Al-Alotaibi *et al.*, 2021), Pechini (Pinto *et al.*, 2019) e a reação de combustão (Shahsank *et al.*, 2021; Silva *et al.*, 2022), embora raramente seja relatada na literatura entre as técnicas existentes, é considerada um método que tem vantagens. A reação de combustão é classificada como um método relativamente simples, rápido, fácil, eficaz e de baixo custo, além de ser consolidado na literatura como procedimento utilizado na preparação de diversos óxidos com aplicação na produção de biodiesel (Farias *et al.*, 2020; Silva; *et al.*, 2020; Silva *et al.*, 2020a).

A otimização das condições de síntese de biodiesel é uma técnica amplamente aplicada e relatada na literatura (Farias *et al.*, 2020; Silva; *et al.*, 2020; Silva *et al.*, 2020a), conforme relatado por Gonçalves *et al.* (2021), que avaliou as condições de reação da aplicação catalítica do MoO₃ apoiada na SrFe₂O₃ na produção de biodiesel a partir de óleo residuais, mas os autores estudaram variáveis sintéticas severas e obtiveram ~95,4% de conversões de éster de metila em 4h de reação, razão molar de álcool:óleo molar de 40:1, 10% de dosagem catalisador.

O objetivo deste trabalho foi utilizar um planejamento fatorial composto por pontos centrais e axiais para otimizar as condições de reação e avaliar a capacidade

catalítica de um catalisador ácido (MoO_3 obtido pela reação de combustão em escala piloto) na transesterificação etílica do óleo de soja.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Para obter o trióxido de molibdênio (MoO_3) por reação de combustão, foram utilizados os seguintes reagentes: Heptamolibdato de amônio (HMA) - $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99%, Sigma-Aldrich – EUA); ácido nítrico - HNO_3 (65%, Nuclear – Brasil); ureia - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (98%, Dinâmica – Brasil). Para os testes catalíticos foram utilizados álcool etílico (99%, Dynamic - Brasil) e óleo de soja refinado (marca SOYA) comprado em uma loja local.

Métodos

Para a Síntese do catalisador baseado em MoO_3 , por reação de combustão, os reagentes de alta pureza foram utilizados com a composição inicial da solução de reação baseou-se na valência total dos reagentes oxidantes e redução usando conceitos da química de propulsores e explosivos (Jain *et al.*, 1981). A reação de combustão foi realizada buscando produzir o produto utilizando um dispositivo pertencente a patente BR 10 2012 002181-3, projetado para produção de materiais cerâmicos por reação de combustão em recipiente de aço-inox (Costa e Kiminami, 2012).

Foram realizadas cinco reações, distribuídas de acordo com o uso dos sistemas de aquecimento: Reações duas utilizando o Sistema I, e três utilizando o Sistema II. Posteriormente, as amostras sintetizadas foram misturadas utilizando um arremessador mil (ACB - LABOR), e a amostra designada como $\alpha\text{-MoO}_3$, peneirada na malha ABNT 200 (44 μm) e, em seguida, caracterizada estruturalmente, morfológica e testada catalítica.

Testes catalíticos

O desempenho catalisador $\alpha\text{-MoO}_3$ foi avaliado na Síntese do biodiesel em duplicata utilizando óleo de soja via reação de transesterificação. Os testes catalíticos foram realizados em um reator de aço inoxidável do sistema pressurizado (PARR 4848). As condições experimentais fixas utilizadas foram: 30 g de óleo, tempo de 60 minutos, proporção de álcool/óleo (15:1) e 600 rpm de agitação. A temperatura e o percentual de catalisador (relativo à massa de óleo) foram avaliados como variáveis do planejamento

experimental discutido no tema: Análise Estatística, em seguida. Após a reação, os produtos dos testes catalíticos, purificados (com água destilada quente) e secos em forno a 110°C por 30 minutos com agitação manual em intervalos de 5 minutos.

Análise estatística

Para a otimização do processo de síntese de biodiesel a partir do óleo de soja, foi desenvolvido um projeto experimental fatorial de 2^2 com configuração estelar e pontos centrais, totalizando 4 ensaios de ponto central e 12 experimentos randomizados. A Tabela 1 descreve os níveis de entrada e as variáveis para o planejamento experimental proposto.

Tabela 1: Variáveis propostas e níveis de entrada para compor o planejamento experimental central 2^2 .

Variáveis	Níveis				
	-1.41	-1	0	+1	+1.41
Temperatura (°C)	79.3	100	150	200	220.7
Concentração de catalisador (%)	1.6	2	3	4	4.4

* Condições fixas: 30g de massa de óleo, tempo 1h e relação álcool/óleo (15:1).

A partir da escolha de variáveis e níveis, com a ajuda do software *Statistic 7.0*, utilizado para a análise dos experimentos através do gráfico Pareto.

Caracterizações

O catalisador α -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 ($k\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$). O tamanho do cristalito (calculado com o auxílio da equação de Scherrer) (Klug e Alexander, 1974). Os percentuais de ésteres etílicos foram determinados por cromatografia gasosa em um único experimento, segundo ASTM-D6584 (American Society for Testing Materials, 2008), utilizando um instrumento de cromatógrafo (VARIAN 450c). O valor ácido (AV) e a viscosidade cinemática (KV) foram determinados de acordo com o AOCS Cd 3d-63(Aocs, 2017) e ASTM D445 (American Society for Testing Materials, 2000), respectivamente.

Resultados

O difratograma de raios-X do produto resultante da mistura referente as 5 sínteses do catalisador de MoO_3 é ilustrado na Figura 2, bem como nos respectivos planos de difração nomeada de $\alpha\text{-MoO}_3$, obtida pela reação de combustão.

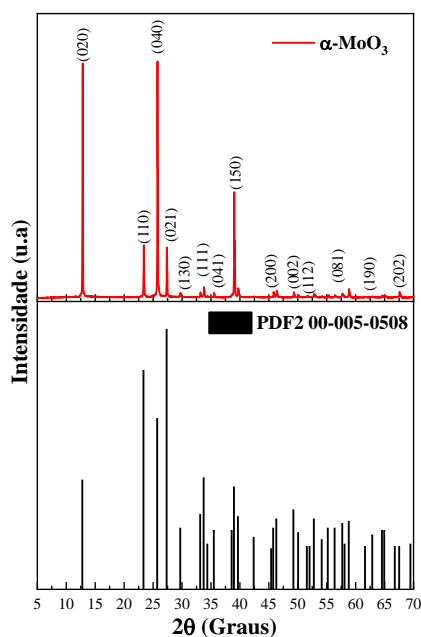


Figura 2: Difratograma de raios-X e ficha padrão PDF00-005-0508 do catalisador $\alpha\text{-MoO}_3$.

O resultado da difração de raios-X da mistura de síntese de MoO_3 (Fig. 2), ilustra que o catalisador de $\alpha\text{-MoO}_3$ é formado de fase única, foi obtido com alta pureza e com configuração ortorrômbica identificada pelo padrão PDF2 (2019) 00-005-0508. Além disso, possui cristalinidade e tamanho cristalino de 90,30% e 80,76nm, respectivamente.

Desempenho do catalisador $\alpha\text{-MoO}_3$

Todos os resultados de conversão de éster etílico obtidos a partir do planejamento experimental proposto ilustrados na Figura 3.

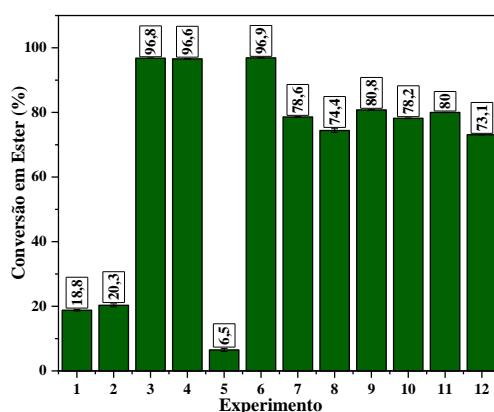


Figura 3: Resultados percentuais de conversão de óleo de soja para ésteres etílicos obtidos na presença do catalisador $\alpha\text{-MoO}_3$.

As melhores atividades catalíticas foram observadas para experimentos 3, 4 e 6, com destaque para o ponto axial do projeto (Experimento 6) com conversão de 96,9% para ésteres quando utilizado a uma temperatura de 220,7°C, quantidade de catalisador 3% e as condições fixas de 30 g de massa de óleo, 1h e relação álcool/óleo 15:1.

É importante ressaltar que as condições utilizadas neste trabalho foram leves em relação à literatura recente (Xie e Zhao, 2014; Pinto *et al.*, 2019; Mohebbi *et al.*, 2020). Notavelmente, Pinto *et al.* (2019), utilizou o MoO₃ em massa como fase ativa para a produção de biodiesel; no entanto, os autores também utilizam condições de reação severa, como a razão molar de 90:1, 5% de catalisador e até 8h de reação, obtendo conversões de até 95% de ésteres de óleo de soja.

Considerando as melhores conversões de éster (Fig. 3), foram obtidos os índices de acidez e viscosidade cinemática do biodiesel e os dados apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Índice de valor ácido e viscosidade cinemática dos produtos dos experimentos 3, 4 e 6 relacionados à produção de biodiesel.

Experimental	Índice de Acidez (mgKOH/g)	Viscosidade cinemática a 40°C (mm ² /s)
3	0,50±.15	5.94±0.06
4	0,50±.01	5.88±0.01
6	0,48±0.01	5.84±0,00

Com base nos dados apresentados na Tabela 5 e com os resultados das conversões de biodiesel obtidas a partir de experimentos 3, 4 e 6 (Fig. 9), é possível observar que estão de acordo com os parâmetros de qualidade do biodiesel das Normas Regulamentares Brasileiras (ANP nº 51 DE 25/11/2015) e Europeia (EN 14214), em que são estabelecidos os conteúdos mínimos de éster de 96,5% (quantificados por cromatografia gasosa) e viscosidade cinemática (a 40°C) de 3,0 - 6,0 mm²/s, além do índice máximo de acidez de 0,50 mg KOH/g.

Análise estatística

O gráfico Pareto (Figura 4) foi inicialmente utilizado para a análise estatística da resposta experimental ao projeto para otimização das condições da transesterificação do óleo de soja catalisado por α -MoO₃.

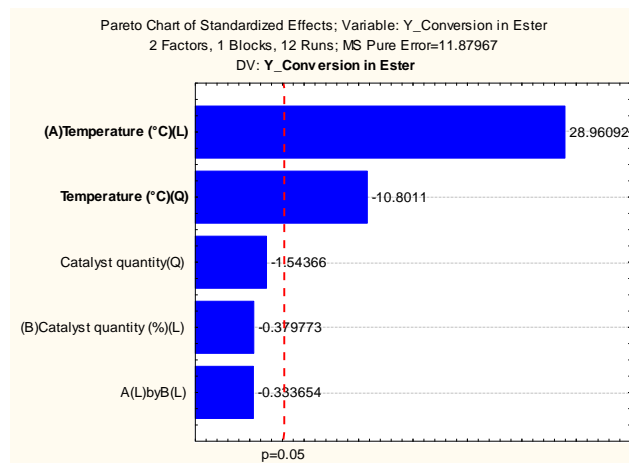


Figura 4: Gráfico Pareto resultante do planejamento fatorial composto central 2^2 para a conversão de óleo de soja em biodiesel.

É possível observar na Figura 4, que entre as variáveis, a mais significativa, linear e quadrática, foi a temperatura com 95% de confiabilidade ($p < 0,05$), com maior interferência da variável linear de temperatura para valores maiores, ou seja, o nível positivo, em contraste com o comportamento quadrático da mesma variável, que teve influência negativa. A variável quantidade catalisadora, bem como as interações entre as variáveis não mostraram efeito estatisticamente significativo. Essas observações corroboram com os dados da Figura 3, sugerindo que o aumento da temperatura de reação, aumenta significativamente a conversão de óleo de soja para biodiesel.

Conclusões

O catalisador α - MoO_3 foi sintetizado com sucesso em escala piloto usando uma reação de combustão. A produção em escala piloto era segura, reprodutível e eficiente. O catalisador sintetizado é monofásico (α - MoO_3 ortorrômbico), micrométrico. O uso do planejamento fatorial composto central possibilitou avaliar o processo de forma multivariada, levando à identificação de variáveis que influenciaram significativamente a variável resposta (conversão de óleo de soja para ésteres), e o modelo estatístico adotado foi significativo e preditivo com nível de significância de 95%. O catalisador foi eficaz na temperatura foi $\sim 150^\circ\text{C}$, mostrando conversões de éster até 96%, a acidez do biodiesel produzido variou de 0,48-0,50 mg KOH/g e viscosidade cinemática de 5,84-5,94 mm^2/s , com resultados significativamente promissores usando etanol como agente de transesterificação. A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que o catalisador estudado pode ser aplicado com sucesso na produção de biodiesel, uma vez que desde sua

rápida e fácil preparação até as altas conversões alcançadas superam os métodos tradicionais, uma vez que este catalisador é um novo material com características inovadoras.

Referências

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

AL-ALOTAIBI, A. L.; ALTAMIMI, N.; HOWSAWI, E.; ELSAYED, K. A.; MASSOUDI, I.; RAMADAN, A. E. Synthesis and Characterization of MoO₃ for Photocatalytic Applications. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 31, n. 5, p. 2017-2029, 2021.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING METEERIALS, U. ASTM D-445, Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING METEERIALS, U. A. Determination of free and total glycerin in B100 biodiesel. Methyl esters by gas chromatography (GC). Designación D6584. 2008.

AOCS, A. Official Method Cd 3d-63. **Acid Value of fats and oils**, 2017.

BAEZ-RODRIGUEZ, A.; ZAMORA-PEREDO, L.; ALVAREZ-FREGOSO, O.; MARTINEZ-MARTINEZ, R.; HUERTA-ARCOS, L.; FALCONY, C.; ALVAREZ-PEREZ, M. A.; GARCIA-HIPOLITO, M. Effective photo- and cathodoluminescence from alpha-MoO₃:Eu³⁺ films obtained through the pyrosol method. **Journal of Photonics for Energy**, v. 9, n. 4, 2019.

CHANDAR, N. R.; AGILAN, S.; MUTHUKUMARASAMY, N.; THANGARASU, R. An enhanced photocatalytic performance based on MoO₃ and zn doped MoO₃ nano structures. **Journal of Ovonic Research**, v. 15, n. 5, p. 287-299, 2019.

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.

DIGHORE, N. R.; ANANDGAONKER, P.; GAIKWAD, S. T.; RAJBHOJ, A. S. Green synthesis of 2-aryl benzothiazole heterogenous catalyzed by MoO₃ nanorods. **Green Processing and Synthesis**, v. 5, n. 2, p. 139-143, 2016.

FARIAS, A. F. F.; DE ARAÚJO, D. T.; 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 NiO. 5ZnO. 5Fe₂O₄ 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 γ -Al₂O₃ supported molybdenum phosphate catalysts. **Molecular Catalysis**, v. 451, p. 192-199, 2018.

GONÇALVES, M. A.; MARES, E. K. L.; ZAMIAN, J. R.; DA ROCHA FILHO, G. N.; DA CONCEIÇÃO, L. R. V. Statistical optimization of biodiesel production from waste cooking oil using magnetic acid heterogeneous catalyst MoO₃/SrFe₂O₄. **Fuel**, v. 304, p. 121463, 2021.