

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ANÁLISE DO TEMPO REACIONAL NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL ATRAVÉS DA
TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE MILHO

AUTORES:

Bianca Viana de Sousa Barbosa, André Miranda da Silva, Jéssica Caroline Freitas Cavalcante, Lucas Wallyson
Pereira de Queiroz, Vitória de Andrade Freire, Lívia Nobre dos Santos, José Jailson Nicácio Alves

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Campina Grande – UFCG

ANÁLISE DO TEMPO REACIONAL NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL ATRAVÉS DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE MILHO

Resumo

A busca por produção sustentável de biocombustíveis tem despertado interesse da comunidade científica como resposta às necessidades energéticas e redução dos impactos ambientais. O biodiesel é um combustível promissor como fonte sustentável para substituir parcialmente o diesel de petróleo. O objetivo do trabalho foi investigar o efeito do tempo reacional no rendimento de biodiesel por meio da reação de transesterificação do óleo de milho utilizando o catalisador heterogêneo $\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$. O tempo de reação é um dos fatores reacionais mais significativos na cinética de reação e deve ser otimizado para maximizar a eficiência e o rendimento do produto final. A peneira MCM-41 foi obtida pelo método hidrotérmico e o catalisador $\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$ por saturação de poros. O catalisador foi caracterizado por suas propriedades estruturais e de acidez. As reações de transesterificação do óleo de milho ocorreram em condições fixas de razão óleo:álcool de 1:20, 3% de catalisador e 175 °C, como condição variável o tempo reacional foi avaliado de 30 a 240 minutos. O biodiesel produzido foi caracterizado por suas propriedades físico-químicas. O difratograma comprovou a estrutura mesoporosa hexagonal da peneira MCM-41 e a alta dispersão do MoO_3 na MCM-41. A curva de dessorção de amônia do catalisador caracterizou a acidez em sítios fracos e fortes que contribuem para a adsorção de moléculas reagentes durante a reação catalítica. As viscosidades e densidades do biodiesel produzido estão dentro das normas estabelecidas, porém os índices de acidez foram elevados devido à lixiviação das espécies de molibdênio para o meio reacional ou a ocorrência de processos oxidativos durante o armazenamento do biodiesel. O maior rendimento em biodiesel foi obtido com um tempo reacional de 90 minutos, e as composições químicas dos óleos obtidos apresentaram perfis com a predominância do linoleato de metila (C18:2).

Palavras-chave: óleo de milho, transesterificação, biodiesel, tempo reacional.

Abstract

The search for sustainable production of biofuels has aroused the interest of the scientific community as a response to energy needs and the reduction of environmental impacts. Biodiesel is a promising fuel as a sustainable source to partially replace petroleum diesel. The objective of the study was to investigate the effect of reaction time on the biodiesel yield through the transesterification reaction of corn oil using the heterogeneous catalyst $\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$. Reaction time is one of the most significant reaction factors in reaction kinetics and should be optimized to maximize efficiency and yield of the final product. The MCM-41 sieve was obtained through the hydrothermal method, and the $\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$ catalyst was prepared via pore saturation. The catalyst was characterized by its structural and acidity properties. The transesterification reactions of corn oil occurred under fixed conditions of a 1:20 oil:alcohol ratio, 3% catalyst concentration, and 175°C. As a variable condition, the reaction time was evaluated from 30 to 240 minutes. The produced biodiesel was characterized by its physicochemical properties. The diffractogram confirmed the hexagonal mesoporous structure of the MCM-41 sieve and the high dispersion of MoO_3 in the MCM-41. The catalyst's ammonia desorption curve characterized the acidity in weak and strong sites, which contribute to the adsorption of reactant molecules during the catalytic reaction. The viscosities and densities of the produced biodiesel are within the established standards. However, the acidity indices were elevated due to the leaching of molybdenum species into the reaction medium or the occurrence of oxidative processes during biodiesel storage. The highest biodiesel yield

was obtained with a reaction time of 90 minutes, and the chemical compositions of the obtained oils exhibited profiles with a predominance of methyl linoleate (C18:2).

Keywords: corn oil, transesterification, biodiesel, reaction time.

Introdução

A necessidade de combustíveis alternativos para motores a diesel surge de preocupações ambientais, segurança energética, sustentabilidade, legislação, considerações de custo e melhorias tecnológicas. Os motores a diesel são amplamente reconhecidos pela sua emissão de poluentes e pela contribuição para as mudanças climáticas, impulsionando a busca por alternativas mais limpas (Teo *et al.*, 2019).

O biodiesel é um combustível sustentável e ecológico que está recebendo muita atenção por devido às inúmeras vantagens em relação ao petrodiesel convencional. É biodegradável, não tóxico, renovável, possui lubricidade inerente e boa miscibilidade com petrodiesel para fins de mistura. Também tem uma baixa carga de emissões, o que o torna um combustível desejável para os motores de ignição por compressão (Hajinezhad, Ahmadi e Alimoradiyan, 2022)

O biodiesel pode ser produzido através de rotas de síntese como pirólise, microemulsificação, método de fluido supercrítico, processo de membrana, processo de ultrassom e destilação reativa, a transesterificação de óleos e gorduras é o método mais comum de produção de biodiesel (Wang *et al.*, 2023) A produção de biodiesel é um processo multiparamétrico dependente de múltiplos fatores, dos quais o tempo de reação, a temperatura de reação, o tipo e a quantidade de catalisador, a proporção álcool:óleo e a velocidade de agitação são os fatores mais significativos (Ong *et al.*, 2019).

Um tempo de reação mais longo aumenta o rendimento do biodiesel. No entanto, o rendimento de biodiesel é baixo em menor tempo de reação, provavelmente devido a uma quantidade de tempo insuficiente para o óleo e o metanol, bem como o catalisador, reagirem entre si (Johari *et al.*, 2024).

Brito *et al.*, (2023) sintetizaram o catalisador sólido ácido composto por MoO_3 impregnado em Nb_2O_5 e aplicaram na reação de transesterificação metílica de óleo residual avaliando o tempo de reação (1–3 h). O rendimento de 94,2% em biodiesel foi obtido na temperatura de 145 °C, tempo de reação de 2,5 h, razão molar metanol:óleo de 20:1 e 6% em peso de catalisador. Rahimi *et al.*, (2021) sintetizaram o nanocatalisador magnético $\text{MgO}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ e avaliaram na reação de transesterificação do óleo de semente de camelina. O rendimento de 99,0% foi alcançado na temperatura de reação 70 °C, tempo de reação 4,1 h, razão molar de metanol:óleo de 12:1 e 4,9 % em peso de catalisador.

O estudo propôs investigar o efeito do tempo de reação no rendimento de biodiesel através da reação de transesterificação do óleo de milho utilizando o catalisador heterogêneo $\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$. Foram analisadas a estrutura e acidez do catalisador sintetizado, assim como a composição química e as propriedades físico-químicas do biodiesel.

Metodologia

Síntese do catalisador $\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$

A peneira molecular MCM-41 foi sintetizada pelo método hidrotérmico adaptado de Zhou et al., (2020). O sal de heptamolibdato de amônio $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}4\text{H}_2\text{O}]$ foi incorporado a peneira molecular pelo método de saturação de volume de poros. Pesou-se a massa de sal de heptamolibdato de amônio necessária para incorporar 10% de MoO_3 e dissolveu-se no volume de água deionizada proporcional ao volume de poro da peneira determinado pelo BET. Após a incorporação, o catalisador foi seco em estufa à 60°C por 24h e calcinado sob fluxo de ar sintético a 450°C por 5h (5°C min^{-1}).

Caracterização do catalisador $\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$

A difratometria de raio X foi realizada em um difratômetro da marca Shimadzu XRD-6000, utilizando a radiação $\text{Cu-K}\alpha$, tamanho de passo de 0,020, tempo de contagem por passo de 1.000s e 2θ de $1,5^\circ$ a 80° para o catalisador $\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$. A acidez foi determinada em instrumento Micromeritics AutoChem II 2920 utilizando método de dessorção aquecida de amônia ($\text{NH}_3\text{-TPD}$). O catalisador foi tratado com corrente de gás He por 1,0 h a 350 °C depois exposta a uma mistura de gás He/ NH_3 por 30 min e dessorção de 1h com fluxo de $30\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ de He.

Avaliação catalítica: Reação de transesterificação

As reações de transesterificação ocorreram em um reator Paar modelo 4848. Utilizou-se como condições reacionais fixas a razão óleo:álcool de 1:20, 3% em massa de catalisador, temperatura de 175 °C, rotação de 500 rpm e pressão autógena, como condição variável o tempo de reação de 30 minutos, 1h, 1h30, 2h, 2h30, 3h, 3h30 e 4h. O processo, iniciou-se com a adição do catalisador $\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$, metanol e óleo de milho ao reator, que foi fechado e ajustado nas condições reacionais. Após a finalização do tempo reacional, os produtos obtidos foram colocados em um funil de decantação, permanecendo em repouso por 24 horas, para a completa separação das fases. A lavagem do biodiesel aconteceu em duas etapas, primeiramente com uma solução de ácido clorídrico a 10% e em seguida com água deionizada até atingir o pH neutro. O óleo transesterificado seguiu para secagem com o sulfato de magnésio por 24 horas e posteriormente foi centrifugado.

Caracterizações dos óleos transesterificados

A cromatografia gasosa foi realizada no cromatógrafo a gás Shimadzu, modelo CG 2010 Plus, acoplado com detector de ionização em chama (FID), injetor split/splitless, auto injetor AOC-20i e coluna RTX-WAX com dimensão de 30 m de comprimento, 0,32 de diâmetro e 0,25 μm de espessura. As densidades e viscosidades cinemáticas foram determinadas através do equipamento Anton Paar Density Master DMA 4100 M acoplado a um viscosímetro. O resultado de densidade foi obtido a temperatura de 20 °C e a viscosidade a 40 °C. O índice de acidez foi determinado por titulação do óleo transesterificado com solução de éter etílico e álcool etílico (2:1) utilizando hidróxido de potássio 0,1 M como titulante.

Resultados e Discussão

Na figura 1, observa-se o pico (1 0 0), referente à estrutura mesoporosa hexagonal da MCM-41. Os picos (1 1 0), (2 0 0) e (2 1 0), relacionados à organização estrutural da MCM-41, não foram detectados devido à dispersão do MoO_3 na peneira. Não foram identificados picos relacionados ao MoO_3

devido à alta dispersão do óxido, sendo perceptível um halo em aproximadamente 23°. (Kiani *et al.*, 2024) atribuíram esse halo à estrutura cristalina tetragonal do óxido de silício (SiO₂).

É evidente que a calcinação e a carga metálica impactam as propriedades estruturais dos catalisadores. Ao incorporar metais na estrutura da MCM-41, a composição química do material é alterada, influenciando a distribuição dos metais dentro da rede cristalina, mantendo-se os picos proeminentes e nítidos (d₁₀₀) sugerindo que a estrutura da MCM-41 é mantida ((Ebraheem *et al.*, 2024).

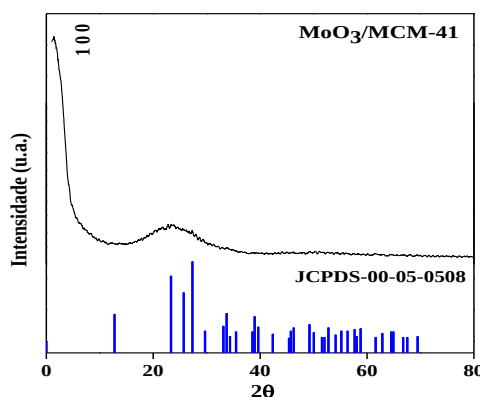


Figura 1. Difratograma do MoO₃/MCM-41.

A acidez superficial desempenha um papel essencial na determinação do desempenho catalítico. O perfil de TPD-NH₃ do catalisador é representado na Figura 2. O perfil apresentou dois picos de dessorção de amônia referente à acidez superficial do catalisador, o primeiro em 180 °C referente aos sítios ácidos fracos e o segundo em 495 °C referente a adsorção do NH₃ nos sítios do MoO₃ que atuam como sítios ácidos fortes. As áreas dos picos integrados foram obtidas para determinar a quantidade de sítios ácidos, sendo 0,15 mmol g⁻¹ de NH₃ para os sítios fracos e 0,19 mmol g⁻¹ de NH₃ para os sítios fortes. O catalisador possui acidez total de 0,34 mmol g⁻¹ de NH₃.

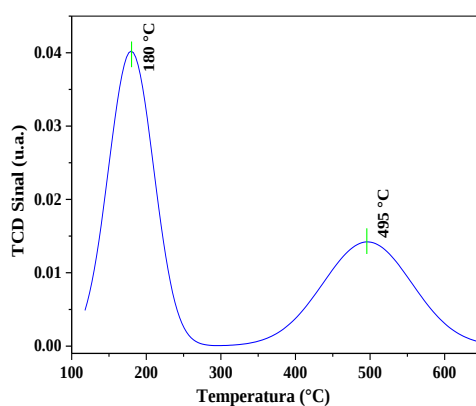


Figura 2. TPD-NH₃ do catalisador MoO₃/MCM-41.

A Tabela 1 mostra as caracterizações dos óleos transesterificados em diferentes tempos reacionais. O rendimento de 87,19 % é alcançado conforme o tempo de reação é estendido para 90 minutos, as taxas de conversão do rendimento de biodiesel aumentam gradualmente devido ao aumento do contato entre reagentes e catalisadores. Isso indica que a taxa de reação de transesterificação supera a reversa. A diminuição posterior sugere uma reversão na reação devido ao esgotamento dos reagentes.

Tabela 1. Caracterizações dos óleos transesterificados.

Tempo (min)	Composição química									
	R	V	D	IA	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	Outros
30	81,74	5,12	0,8843	1,88	12,04	1,70	36,12	49,10	0,85	0,20
60	82,55	4,91	0,8828	2,21	12,06	1,49	36,23	49,16	0,99	0,06
90	87,19	4,82	0,8830	2,21	12,08	1,70	36,16	49,07	0,86	0,13
120	86,14	5,31	0,8836	1,77	11,98	2,16	35,97	48,85	0,86	0,19
150	83,54	4,96	0,8834	1,32	12,03	1,78	36,13	49,02	0,85	0,19
180	86,91	4,42	0,8820	2,43	12,17	1,40	36,62	48,94	0,76	0,11
210	83,85	4,52	0,8831	3,53	12,05	1,89	36,11	48,90	0,87	0,18
240	84,17	4,65	0,8817	1,88	12,05	1,64	36,20	49,07	1,00	0,04

R = rendimento em percentual de ésteres metílicos, V = viscosidade cinemática a 40 °C em mm² s⁻¹, D = densidade a 20°C em g cm⁻³ e IA = índice de acidez em mg KOH g⁻¹ de óleo.

Resolução ANP N° 45: Rendimento em ésteres: > 96,5, viscosidade: 3 – 6 mm² s⁻¹, densidade: 0,850 – 0,900 g cm⁻³ e Índice de acidez: < 0,50 mg KOH g⁻¹ de óleo.

O conhecimento das propriedades físicas e químicas do biodiesel é essencial para definir sua qualidade e bom desempenho em motores automotivos (Ramírez-Verduzco e Hernández-Sánchez, 2024). As viscosidades cinemáticas e as densidades dos óleos transesterificados estão dentro das normas estabelecidas pela norma ANP N° 45. A densidade e a viscosidade do combustível desempenham um papel importante no sistema de injeção de combustível, na propagação da chama e no processo de combustão em motores de ignição por compressão (Mujtaba *et al.*, 2021). Além disso, uma baixa viscosidade também melhora a capacidade de partida a frio do motor diesel (Kanaveli, Atzemi e Lois, 2017).

Os índices de acidez dos óleos foram altos, todos superiores ao estabelecido pela ANP. Estes altos índices de acidez estão relacionados aos ácidos graxos livres que não foram convertidos em biodiesel e às espécies de molibdênio que lixiviaram para o meio reacional, pois esta molécula possui elevada acidez. O biodiesel com elevada acidez é indesejável, pois contribui para processos corrosivos e formação de depósitos dentro do motor (Morais *et al.*, 2013).

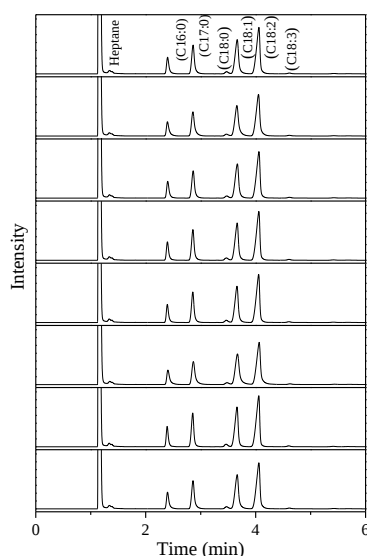


Figura 3. Cromatograma do óleo transesterificado

A configuração dos ácidos graxos do óleo transesterificado é representado na Figura 3. Observa-se perfis semelhantes de ácidos graxos para o óleo transesterificados nos diferentes tempos, os predominantes são o oleato de metila (C18:1) e o linoleato de metila (C18:2), este resultado condiz com a composição em ácidos graxos do óleo de milho, onde o ácido linoléico (C18:2) é o mais abundante, com 48%. A presença de ligações duplas no ácido oleico e linoleico resulta em uma configuração *cis*, que diminui a atração intermolecular e, conseqüentemente, reduz o ponto de fusão (Folayan *et al.*, 2019).

Conclusões

O catalisador heterogêneo MoO₃/MCM-41 foi sintetizado e avaliado na reação de transesterificação do óleo de milho por rota metílica para produção de biodiesel. O MoO₃/MCM-41 tem bom potencial catalítico para a reação de transesterificação, alcançando um rendimento em biodiesel de 87,19% na proporção de óleo:metanol de 1:20, temperatura reacional de 175 °C, 3 % de catalisador e tempo de reação de 90 minutos. As propriedades físicas do biodiesel, como viscosidade cinemática e densidade foram encontradas em estreita concordância com normas nacionais (ANP). Os índices de acidez foram elevados indicando a lixiviação de espécies de molibdênio para o biodiesel. A configuração dos ácidos graxos indica que o biodiesel apresenta desempenho eficiente e estável em baixas temperaturas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado da Paraíba – FAPESQ, Universidade Federal da Campina Grande – UFCG, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química – PPGEQ e ao Laboratório de Caracterização Catalise e Biocombustíveis - LACCBIO.

Referências Bibliográfica

- BRITO, V. L. DE; GONÇALVES, M. A.; SANTOS, H. C. L. DOS; ROCHA FILHO, G. N. DA; CONCEIÇÃO, L. R. V. DA. Biodiesel production from waste frying oil using molybdenum over niobia as heterogeneous acid catalyst: Process optimization and kinetics study. **Renewable Energy**, v. 215, p. 118947, out. 2023.
- FOLAYAN, A. J.; ANAWE, P. A. L.; ALADEJARE, A. E.; AYENI, A. O. Experimental investigation of the effect of fatty acids configuration, chain length, branching and degree of unsaturation on biodiesel fuel properties obtained from lauric oils, high-oleic and high-linoleic vegetable oil biomass. **Energy Reports**, v. 5, p. 793–806, nov. 2019.
- EBRAHEEM, J. S.; ALKHODER, M. N. A.; TULAIMAT, R. H. “Synthesis and characterization of mesoporous V–Mo–MCM-41 nanocatalysts: Enhancing efficiency in oxalic acid synthesis”. **Heliyon**, v. 10, n. 2, p. e24652, jan. 2024.
- HAJINEZHAD, A.; AHMADI, S. S.; ALIMORADIYAN, H. Feasibility analysis of using novel Sepanta biodiesel fuel as an additive to gas micro-turbine fuels: An experimental study. **Energy Science & Engineering**, v. 10, n. 4, p. 1120–1131, 2 abr. 2022.

- JOHARI, S. A. M.; AHMAD FARID, M. A.; AYOUB, M.; RASHIDI, N. A.; ANDOU, Y. Optimization and kinetic studies for biodiesel production from dairy waste scum oil via microwave assisted transesterification. **Environmental Technology & Innovation**, v. 34, p. 103580, maio 2024.
- KANAVELI, I.-P.; ATZEMI, M.; LOIS, E. Predicting the viscosity of diesel/biodiesel blends. **Fuel**, v. 199, p. 248–263, jul. 2017.
- KIANI, M. R.; KAMANDI, R.; NOZARIAN, K.; RAHIMPOUR, M. R. Introducing a novel catalyst for efficient conversion of CO₂ into syngas through reverse-water-gas-shift (RWGS) reactions based on highly mesoporous structures MCM-41: Influence of the Fe incorporation. **Energy Conversion and Management**, v. 304, p. 118247, mar. 2024.
- MORAIS, V. S. DE; CASTRO, E. V. R. DE; CARNEIRO, M. T. W. D.; BRANDÃO, G. P.; FABRI JÚNIOR, R.; SENA, D. R. DE. Cor ASTM: um método simples e rápido para determinar a qualidade do biodiesel produzido a partir de óleos residuais de fritura. **Química Nova**, v. 36, n. 4, p. 587–592, 2013.
- MUJTABA, M. A.; KALAM, M. A.; MASJUKI, H. H.; RAZZAQ, L.; KHAN, H. M.; SOUDAGAR, M. E. M.; GUL, M.; AHMED, W.; RAJU, V. D.; KUMAR, R.; ONG, H. C. Development of empirical correlations for density and viscosity estimation of ternary biodiesel blends. **Renewable Energy**, v. 179, p. 1447–1457, dez. 2021.
- ONG, H. C.; MILANO, J.; SILITONGA, A. S.; HASSAN, M. H.; SHAMSUDDIN, A. H.; WANG, C.-T.; INDRA MAHLIA, T. M.; SISWANTORO, J.; KUSUMO, F.; SUTRISNO, J. Biodiesel production from Calophyllum inophyllum-Ceiba pentandra oil mixture: Optimization and characterization. **Journal of Cleaner Production**, v. 219, p. 183–198, maio 2019.
- RAHIMI, T.; KAHRIZI, D.; FEYZI, M.; AHMADVANDI, H. R.; MOSTAFAEI, M. Catalytic performance of MgO /Fe₂O₃-SiO₂ core-shell magnetic nanocatalyst for biodiesel production of Camelina sativa seed oil: Optimization by RSM-CCD method. **Industrial Crops and Products**, v. 159, p. 113065, jan. 2021.
- RAMÍREZ-VERDUZCO, L. F.; HERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, M. J. Group contribution method for predicting viscosity of alkyl esters and biodiesel. **Fuel**, v. 357, p. 129666, fev. 2024.
- TEO, S. H.; ISLAM, A.; CHAN, E. S.; THOMAS CHOONG, S. Y.; ALHARTHI, N. H.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; AWUAL, M. R. Efficient biodiesel production from Jatropha curcus using CaSO₄/Fe₂O₃-SiO₂ core-shell magnetic nanoparticles. **Journal of Cleaner Production**, v. 208, p. 816–826, jan. 2019.
- WANG, L.; WANG, H.; FAN, J.; HAN, Z. Synthesis, catalysts and enhancement technologies of biodiesel from oil feedstock – A review. **Science of The Total Environment**, v. 904, p. 166982, dez. 2023.
- ZHOU, S.; SONG, C.; KONG, W.; WANG, B.; KONG, Y. Effects of synergetic effect between Co and γ -Fe₂O₃ in confined silica matrix of MCM-41 on the formation of free radicals for the advanced oxidation technology. **Applied Surface Science**, v. 527, p. 146853, out. 2020.