

AVALIAÇÃO CATALÍTICA DO $MoO_3/\alpha-Al_2O_3$ APLICADO NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO SIMULTÂNEA



Julianna Joyce do Nascimento Coelho¹, Normanda Lino de Freitas²

RESUMO

O biodiesel é uma alternativa sustentável aos combustíveis fósseis, destacando-se por suas menores emissões de poluentes e teor reduzido de carbono. Sua produção ocorre através de reações de transesterificação e esterificação, onde ácidos graxos reagem com álcoois na presença de um catalisador, resultando em ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol. Para esse fim, o estudo visa preparar, caracterizar e investigar o comportamento do catalisador heterogêneo alumina ($\alpha-Al_2O_3$) modificada com óxido de molibdênio (MoO_3) na reação de transesterificação e esterificação simultânea metílica e etílica utilizando óleo residual de fritura com álcool metílico e álcool etílico. A alumina foi preparada pelo método de síntese de combustão, que serviu como suporte catalítico e o catalisador ($Mo/\alpha-Al_2O_3$) foi preparado pelo método de impregnação úmida. Os catalisadores foram caracterizados por difratometria de raios X, fluorescência de raios X com energia dispersiva, análise textural usando isotermas de adsorção-dessorção de N_2 , distribuição granulométrica e microscopia eletrônica de varredura. A reação de transesterificação e esterificação simultânea metílica e etílica foi realizada em temperatura de 160°C, durante o tempo reacional de 2h. Nestas reações típicas foram utilizadas as razões molares de óleo residual de fritura/metanol 1:20 e 4% (em massa) de catalisador. Os óleos foram testados por cromatografia a gás e viscosidade a 40°C. Os resultados apresentados no DRX e EDX evidenciaram a presença do dispersante (Molibdênio) na matriz (alumina). Os biodiesel resultantes da rota metílica utilizando 4% de catalisador apresentaram melhores valores de conversão, evidenciando um biocombustível com promissoras propriedades ambientais.

Palavras-chave: Transesterificação e esterificação simultânea, sustentabilidade, óleo residual de fritura.

¹Aluna do curso de Engenharia de Produção, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFCG, Campina Grande, PB, e-mail: jusou.436@gmail.com

²Doutor, Professora, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFCG, Campina Grande, PB, e-mail: normanda.lino@professor.ufcg.edu.com

CATALYTIC EVALUATION OF $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ APPLIED IN THE SIMULTANEOUS TRANSESTERIFICATION AND ESTERIFICATION REACTION

ABSTRACT

Biodiesel is a sustainable alternative to fossil fuels, noted for its lower emissions of pollutants and reduced carbon content. Its production occurs through transesterification and esterification reactions, where fatty acids react with alcohols in the presence of a catalyst, resulting in fatty acid esters (biodiesel) and glycerol. The aim of this study is to prepare, characterize, and investigate the behavior of the heterogeneous catalyst alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) modified with molybdenum oxide (MoO_3) in the simultaneous transesterification and esterification reactions using waste frying oil with methanol and ethanol. The alumina was prepared using the combustion synthesis method, which served as a catalytic support, and the catalyst ($\text{Mo}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) was prepared by the wet impregnation method. The catalysts were characterized by X-ray diffraction, energy dispersive X-ray fluorescence, textural analysis using N_2 adsorption-desorption isotherms, particle size distribution, and scanning electron microscopy. The simultaneous transesterification and esterification reactions were conducted at a temperature of 160°C for a reaction time of 2 hours. In these typical reactions, the molar ratios of waste frying oil/methanol used were 1:20, with 4% (by mass) of catalyst. The oils were tested using gas chromatography and viscosity measurements at 40°C . The results presented in XRD and EDX confirmed the presence of the dispersant (Molybdenum) in the matrix (alumina). The biodiesels resulting from the methanolic route using 4% catalyst showed better conversion values, indicating a biofuel with promising environmental properties.

Keywords: Simultaneous transesterification and esterification, sustainability, waste frying oil.

1. INTRODUÇÃO

Diante do atual cenário global, é notório que a energia desempenha um papel fundamental para a sobrevivência humana e, à medida que as novas tecnologias se desenvolvem, a demanda por fontes de energia aumenta de forma crucial, otimizar a utilização dos recursos torna-se indispensável. A demanda está ligada intrinsecamente com o aumento populacional e desenvolvimento tecnológico e industrial, desde os primórdios a humanidade está em dependência predominantemente de fontes não renováveis. (MAHESHWARI et al. 2022). Com isso, processos com biocombustíveis, particularmente o biodiesel, têm atraído atenção significativa como um combustível renovável, biodegradável e não tóxico, com emissões mais baixas em comparação com o diesel comum (ARSLAN et al. 2022; BRAHMA et al. 2022; YAASHIKAA et al. 2022).

Intrinsecamente, o Biodiesel é um combustível renovável e biodegradável composto por monoésteres de ácidos graxos de cadeia longa derivados de óleos vegetais ou gorduras animais. É tipicamente produzido através do processo de transesterificação, em que, o óleo ou gordura reage com um álcool na presença de um catalisador para formar biodiesel e glicerina (DWIVEDI, G., SHARMA, M. P., e JAIN, S. (2011)).

Dessa forma, de maneira análoga com os combustíveis convencionais, o biodiesel oferece muitos benefícios devido às suas propriedades, funcionando como uma forma renovável de energia, não tóxica e que dispõe de menos emissões de matéria particular, outrossim, a produção de biodiesel a partir de materiais residuais, como óleos residuais de fritura, favorecem o reaproveitamento de um material que normalmente é descartado de maneira incorreta, consequentemente tal prática contribui para a redução do impacto ambiental.

Outra característica crucial para o Biodiesel despertar significativa atenção é o baixo custo de matéria prima, considerando que no Brasil detém uma grande diversidade de recursos naturais.

A região norte, por exemplo, apresenta potencial para uso de dendê, babaçu e soja; a região nordeste, de babaçu, soja, mamona, dendê, algodão e coco; a região centro-oeste, de soja, mamona, algodão, girassol, dendê e gordura animal; a região sul, de soja, colza, girassol e algodão; e a região sudeste, de soja, mamona, algodão e girassol, como apresenta a Figura 1 (CAMPOS, 2003; PERES e JUNIOR, 2003).

Figura 1. Matérias primas para a produção de biodiesel no Brasil



Fonte: ANP. Elaboração: StoneX

As reações químicas que estão envolvidas e caracterizam a preparação do Biodiesel: transesterificação e a esterificação podem ocorrer simultaneamente (reações TES simultâneas), se a matéria-prima utilizada (óleo residual) contiver altos teores de ácidos graxos livres (ALHASSAN et al., 2016; FARIAZ et al., 2020; SILVA; et al., 2020). Desta forma, como intermédio para auxiliar a reação, utiliza-se um catalisador, que possui a capacidade de alterar a velocidade do processo, porém sem sofrer transformação química. Sendo utilizados os catalisadores heterogêneos, que se destacam devido às suas propriedades mais evidenciáveis como ser recuperável e reutilizável, facilmente disponível, menos geração de resíduos, e consequentemente, menos agressivo ao meio ambiente (AHMED e HUDDERSMAN, 2022).

Consoante, entre os materiais mais aplicados para suporte no uso em reações por método de catálise heterogênea, está a (Al_2O_3) (FREITAS, et al., 2021; FREITAS, et al., 2020, FREITAS, et al., 2019; DANTAS et al., 2019; SIMÕES et al., 2020) que possui notoriedade devido a sua estabilidade térmica, compatibilidade com diversos tipos de catalisadores e custo relativamente baixo (NAVAJAS et al., 2020; VOZKA et al., 2017.) além de apresentarem uma área superficial elevada (ARAS, 2011; CORDEIRO et al., 2011). Diante disso, objetiva-se sintetizar, caracterizar o catalisador heterogêneo $\text{Mo}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, preparado no método de impregnação úmida, e avaliar a atividade catalítica dos mesmos no processo de transesterificação e esterificação

simultânea por rota metílica e etílica do óleo residual de fritura para obtenção de biodiesel.

2. MATERIAL E MÉTODOS/METODOLOGIA

A alumina (Al_2O_3) atualmente tem se tornado cada vez mais promissora no mundo da ciência e tecnologia, devido às suas diversas propriedades factíveis as produções. O óxido de alumínio possui um bandgap favorável, devido à propriedades eletrônicas e estruturais, o que faz dela uma ótima opção para isolante térmico, detendo grande estabilidade, resistência térmica, possui também uma transparência óptica que favorece as análises de estudo, uma vez que, é transparente a uma ampla gama de comprimentos de onda de luz (ALVEZ,2005). Entre as propriedades mencionadas, é crucial destacar a alta área superficial específica. A alumina permite maior dispersão das espécies catalíticas, aumentando a eficiência das reações, devido a sua área de superfície.

Diante de uma abordagem quantitativa que seja de caráter experimental e visando sintetizar, caracterizar e avaliar os resultados obtidos tanto dos catalisadores no processo de transesterificação e esterificação simultânea por rota metílica do óleo residual de fritura para obtenção de biodiesel, como nos produtos finais, foi estabelecido a utilização do método de impregnação por dispersão física via úmida (Xie, et al. 2006), utilizando a alumina como suporte para impregnação do trióxido de molibdênio (MoO_3), com a finalidade de gerar o catalisador heterogêneo de Mo suportado em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

O processo de impregnação confere um maior poder catalítico aos catalisadores heterogêneos, evidenciado ao observarmos os elevados resultados de conversão obtidos nos sistemas catalíticos impregnados utilizados no processo de transesterificação. Deste modo, foi impregnada a alumina (Al_2O_3) obtida no projeto - Edital nº 001 SEI/2019 com MoO_3 na concentração de 30% em massa para obtenção do catalisador $\text{Mo}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Todos os experimentos foram realizados no Laboratório de Síntese e Materiais Cerâmicos (LabsMac), da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

2.1 Processo de síntese da alumina (reação de combustão)

A produção de alumina foi realizada utilizando nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) e ureia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) por meio de métodos de síntese química. Esse processo envolve o aquecimento da mistura até que ocorra a combustão. A Figura 2, apresenta a alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) após o processo de síntese por combustão.

Figura 2. Alumina após o processo de combustão



Fonte: Acervo pessoal da autora, 2024.

2.2 Processo de impregnação do molibdênio na alumina.

Os catalisadores são como facilitadores nas reações químicas, que aceleram esses processos sem serem consumidos. Eles basicamente abaixam a "barreira" que impede as reações de acontecerem, tornando os caminhos para a formação de novos produtos mais acessíveis. possuem a característica de serem um agente utilizado para a diminuição do tempo da reação com a modificação da velocidade reacional, nesse sentido, com a finalidade de se produzir um eficiente catalisador, foi proposto a impregnação, no suporte de ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), do trióxido de molibdênio (MoO_3). A impregnação por via úmida (SIMÕES et al., 2020; FREITAS et al., 2019; BALZER, 2014; XIE e LI, 2006) consistiu no preparo de uma solução de MoO_3 de forma a gerar o catalisador $\text{Mo}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com a concentração de molibdênio de 50% em massa.

Fez-se necessário cálculos para a massa de molibdênio e, posteriormente, para a massa da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, foram utilizadas as equações 1 e 2, respectivamente, por possuirmos o molibdênio em sua forma pura. Uma vez determinada a massa de MoO_3 esta foi dissolvida em água para a obtenção de uma solução, na qual foi posteriormente misturada a alumina (COSTA et al., 2021; FREITAS et al., 2021a; FREITAS et al., 2021b; SIMÕES et al., 2020; FREITAS et al., 2019), obtida na proporção de 1:50.

$$P = \frac{m_{Mo}}{m_{Mo} + m_{Al_2O_3}} \quad (1)$$

$$m_{sal} = \frac{m_{Mo}}{P_{Mo}} \quad (2)$$

Em que: M_{Mo} (g) é a massa do molibdênio, $m_{Al_2O_3}$ (g) é a massa do suporte, P_{Mo} é o percentual do molibdênio no sal (decimal), P é o percentual do metal a ser impregnada (decimal) e m_{sal} é a massa do sal (g) precursor do molibdênio a ser pesada.

A mistura foi agitada magneticamente por 1 hora à temperatura ambiente. Em seguida, foi transferida para uma estufa para a secagem da fase líquida, com circulação de ar a 70°C. Após a evaporação completa, o material foi mantido na mesma estufa a 110°C por 3 horas. Com a preparação dos catalisadores finalizada, estes foram submetidos a um processo de calcinação em um forno mufla, seguindo a seguinte programação: 100°C por 30 minutos, 200°C por 1 hora, 350°C por 3 horas e, por fim, 500°C por 5 horas.

Figura 3. Catalisador de Mo/α-Al₂O₃ processo de calcinação.



Fonte: acervo pessoal da autora, 2024.

2.3 Caracterização da alumina sintetizada e impregnada

Os catalisadores após serem sintetizados e calcinados, foram submetidos às seguintes caracterizações: Difração de Raios X (DRX), Análise Química por Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET), Distribuição Granulométrica (DG) e Potencial Zeta (PZ).

2.3.1 Difração de Raios X (DRX)

A determinação das fases presentes, cristalinidade e o tamanho de cristalito foram determinados a partir dos dados de difração utilizando um difratômetro de raios

X. O equipamento utilizado foi o difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6000, com fonte de radiação CuKa.

2.3.2 Fluorescência de Raios X com Energia Dispersiva (EDX)

A análise semi-quantitativa dos óxidos e elementos presentes nas amostras foi determinada por espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva, no modelo EDX-720 da marca SHIMADZU, equipamento do Laboratório de Caracterização de Materiais da UAEMa/UFCG.

2.3.3 Análise Textural - Adsorção de Nitrogênio (BET)

A determinação da área superficial das amostras sendo realizada pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) visa determinar a área superficial específica. Para a realização das análises, as amostras foram secas em estufa sem circulação de ar a 150 °C por 12 horas e posteriormente, sob vácuo no equipamento, a 350°C por 4 horas. A partir de isotermas de adsorção de gases é possível obter as características de suas texturas.

Foi utilizado um equipamento modelo NOVA 3200e, marca Quantachrome do Laboratório de Síntese Materiais Cerâmicos da UAEMa/UFCG.

Esta técnica também foi usada para determinar o tamanho médio de aglomerados de partículas (diâmetro esférico equivalente) por meio da equação 3 (REED, 1996):

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} \quad (3)$$

onde, D_{BET} = diâmetro esférico equivalente (nm); ρ = densidade específica (g/cm^3); S_{BET} = área superficial (m^2/g). O volume de poro e o diâmetro de poro serão determinados pela teoria desenvolvida por Brunauer, Joyner e Halenda (BJH).

2.3.4 Distribuição Granulométrica (DG) e Potencial Zeta (PZ)

A distribuição granulométrica exerce papel fundamental no processamento e nas propriedades dos diversos tipos de produtos cerâmicos.

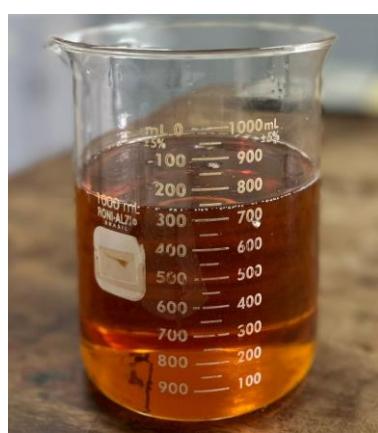
A análise granulométrica e o potencial zeta foram realizados no equipamento da marca HORIBA Scientific modelo SZ100 series operando na faixa de 10nm a 10k nm. As medidas de potencial zeta das amostras foram realizadas a partir das dispersões dos materiais a serem analisados (α -Al₂O₃ e Mo/ α -Al₂O₃), tais dispersões se

encontravam em solução aquosas de água destilada em diferentes pHs que foram controlados com o auxílio do hidróxido de amônio e ácido nítrico, alcançando assim os resultados das análises de DG e PZ no Horiba. Tais ensaios foram realizados no LabSMAc – UFCG.

2.4. Óleo residual de fritura

A utilização de óleos residuais para a produção de biodiesel se tornou uma prática bastante estudada. A inúmeros benefícios para todo o país, pois além de minimizar o descarte inadequado de substâncias prejudiciais ao meio ambiente, estaria também patrocinando o crescimento da indústria brasileira e concedendo uma visão ecológica e sustentável para a sociedade internacional a fora ((KUNZLER e SCHIRMMAN) (2011)). Ao se utilizar esses resíduos contribui para a redução das emissões de gases de efeito estufa, como também promove a conservação de recursos naturais. O óleo de fritura residual utilizado neste trabalho, antes de ser caracterizado, o material passou por um processo de decantação, seguido de uma filtração simples para remover resíduos sólidos que pudessem comprometer os resultados dos experimentos. Este procedimento de limpeza foi essencial para garantir a pureza das amostras e a precisão das análises subsequentes. A Figura 4, apresenta o óleo residual de fritura após a filtragem.

Figura 4- Óleo residual de fritura após filtragem.



Fonte: Acervo pessoal da autora, 2024.

2.5 Síntese do Biodiesel

O desempenho dos catalisadores $\text{Mo}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi avaliado na síntese de biodiesel a partir de óleo residual de fritura, utilizando a reação de transesterificação

e esterificação simultânea (TES), na presença de metanol e etanol como agentes de alcoólise. Os testes catalíticos foram conduzidos em um reator pressurizado de aço inoxidável (Parr 4848), com capacidade de 100 mL, equipado com agitador mecânico, controlador de tempo e temperatura, e manômetro. A Figura 5, ilustra o resultado da síntese, a amostra após sair da primeira centrifugação (a) e o produto finalizado (b).

Figura 5. Amostra após sair da primeira centrifugação e no final do processo.



Fonte: acervo pessoal da autora, 2024.

Nas condições experimentais, foram processados 30 g de óleo residual como substrato, submetidos a uma temperatura de 160°C por um tempo de reação de 120 minutos, 4% de catalisador (em relação à massa de óleo), 500 rpm de agitação com proporção óleo/álcool de 1:20. A quantidade de catalisador foi fixada em 1,2 em massa. Para reação de transesterificação e esterificação simultânea (TES), foram adicionados 22 g de álcool e realizadas reações para os tipos metílico e etílico, visando um estudo mais aprofundado da mistura. As quantidades em gramas estão apresentadas nas Tabelas 1 e 2, que foram utilizadas para produzir amostras que incluiu experimentos sem a presença de catalisador (0%), utilizando catalisador puro (α -Al₂O₃), e catalisador impregnado (Mo/ α -Al₂O₃), utilizando álcool metílico e etílico, respectivamente.

Tabela 1. Massas dos componentes para cada amostra, álcool metílico.

Condição	Óleo Residual (g)	Álcool Metílico (g)	Álcool Etílico (g)
Sem catalisador	30	22	0
Catalisador α-Al₂O₃	30	22	1,2
Catalisador Mo/α-Al₂O₃	30	22	1,2

Fonte: acervo pessoal da autora, 2024.

Tabela 2. Massas de componentes para cada amostra, álcool etílico

Condição	Óleo Residual (g)	Álcool Metílico (g)	Álcool Etílico (g)
Sem catalisador	30	22	0
Catalisador α-Al₂O₃	30	22	1,2
Catalisador Mo/α-Al₂O₃	30	22	1,2

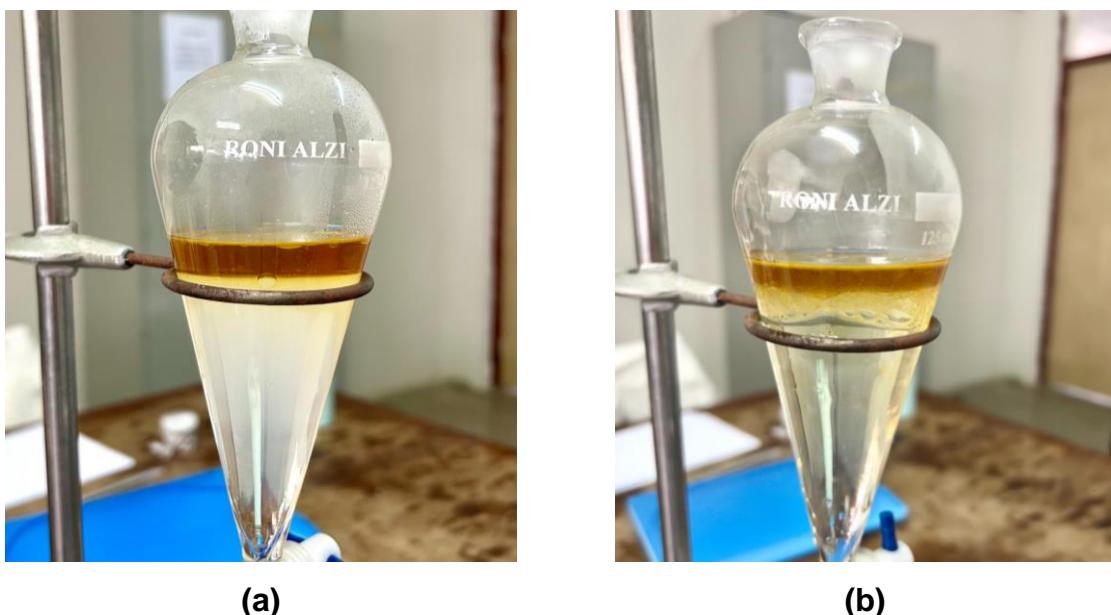
Fonte: acervo pessoal da autora, 2024.

Após a conclusão da reação no reator, os produtos reacionais foram submetidos à centrifugação por 30 minutos para promover a decantação dos resquícios de catalisador e a separação das fases. Em seguida, a fase líquida foi lavada com água destilada morna para a remoção da glicerina do biodiesel. Esta etapa é fundamental para a eliminação da glicerina residual, que é solúvel em água, assegurando a pureza do biodiesel produzido, conforme evidenciado pelos resultados obtidos.

A Figura 6a e 6b, apresenta o início do processo de lavagem e após a lavagem.

Após a lavagem, o biodiesel foi transferido para tubos de ensaio com o uso de uma pipeta de plástico, assegurando que apenas a fase oleosa fosse transferida. Esses tubos foram então submetidos a uma nova centrifugação por mais 30 minutos para eliminar qualquer resquício de água ou impurezas que ainda pudessem estar presentes. Após a segunda centrifugação, a amostra foi novamente transferida, desta vez, para um béquer, utilizando uma pipeta de plástico retira-se apenas a amostra do frasco, o béquer foi então colocado em uma estufa a 110°C por 30 minutos para a secagem completa do biodiesel, realizando uma agitação manual a cada 5 minutos para assegurar uma evaporação uniforme da água residual.

Figura 6. (a) Início do processo de lavagem e (b) após a lavagem.



Fonte: Acervo pessoal da autora, 2024

3. DESENVOLVIMENTO

3.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO

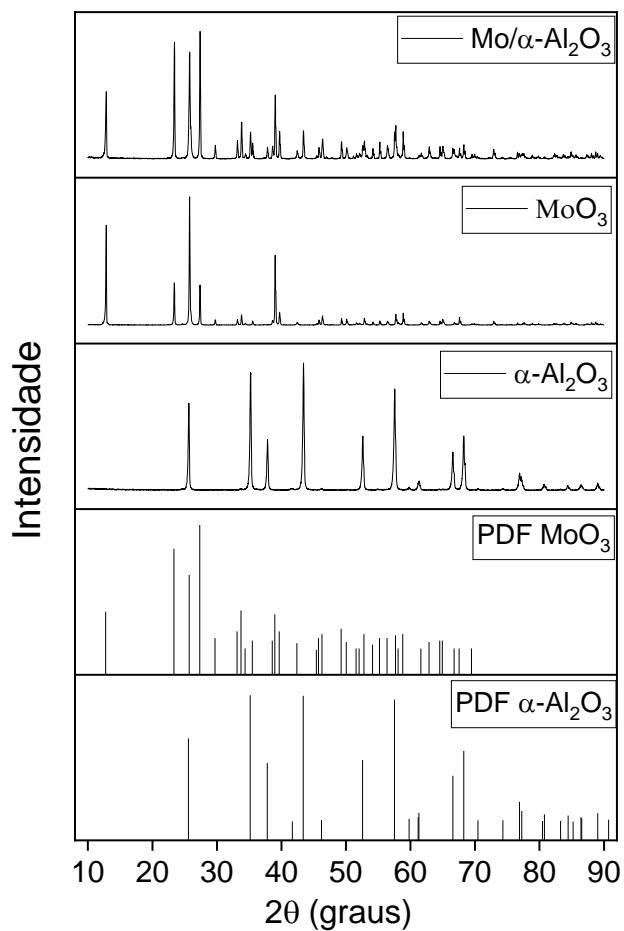
3.1.1 Caracterização da alumina sintetizada e impregnada

3.1.1.1 Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 7 estão ilustrados os difratogramas de raios X dos catalisadores de α -Al₂O₃, obtido a partir da reação de combustão, e Mo/ α -Al₂O₃, resultante da impregnação por via úmida do óxido de molibdênio no suporte alumina.

Por meio da Figura 7, podemos observar a presença da fase cristalina estável (Al₂O₃) (ficha padrão CSM 83-1399). Observa-se também para o processo de impregnação utilizado, a segunda fase formada de α -MoO₃ (trióxido de molibdênio) (ficha padrão CSM 5-508) ortorrômbica pura e cristalinos ($a = 3.9620 \text{ \AA}$, $b = 13.8580 \text{ \AA}$ e $c = 3.6970 \text{ \AA}$, grupo espacial Pbnm). Os principais picos de difração em ângulos 2 θ de 12,76°, 23,33°, 25,70°, 27,33°, 33,73°, 38,98° e 49,24 correspondem aos planos (020), (110), (040), (021), (111), (060) e (002). Estes resultados estão de acordo com os relatados por Silveira et al (2015); Silva et al. (2018); Freitas et al (2019), Ameen et al. (2019).

Figura 7. Difratograma de raios X dos catalisadores α -Al₂O₃ e Mo/ α -Al₂O₃.



Fonte: Autores (2024).

3.1.1.2 Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

Os resultados obtidos a partir da análise química semi quantitativa por fluorescência de raios X por energia dispersiva estão apresentados na Tabela 3, o qual indica os valores percentuais dos óxidos presentes nos catalisadores. Esses dados corroboram os dados obtidos por meio da difração de raios X, ao evidenciar que a fase cristalina majoritária era a α -Al₂O₃ e que após a impregnação, houve a formação da fase secundária de MoO₃, contudo a α -Al₂O₃ permaneceu como fase principal, indicando que a alumina está atuando como suporte catalítico com percentual de 63,9%.

Tabela 3. Porcentagem dos elementos presentes no suporte e no catalisador.

Amostra	Al ₂ O ₃ (%)	MoO ₃ (%)	Impurezas (%)
α-Al ₂ O ₃	99,8	0	0,2
MoO ₃	-	94,0	6,0
Mo/α-Al ₂ O ₃	63,9	34,2	1,9

Fonte: Autores, 2024.

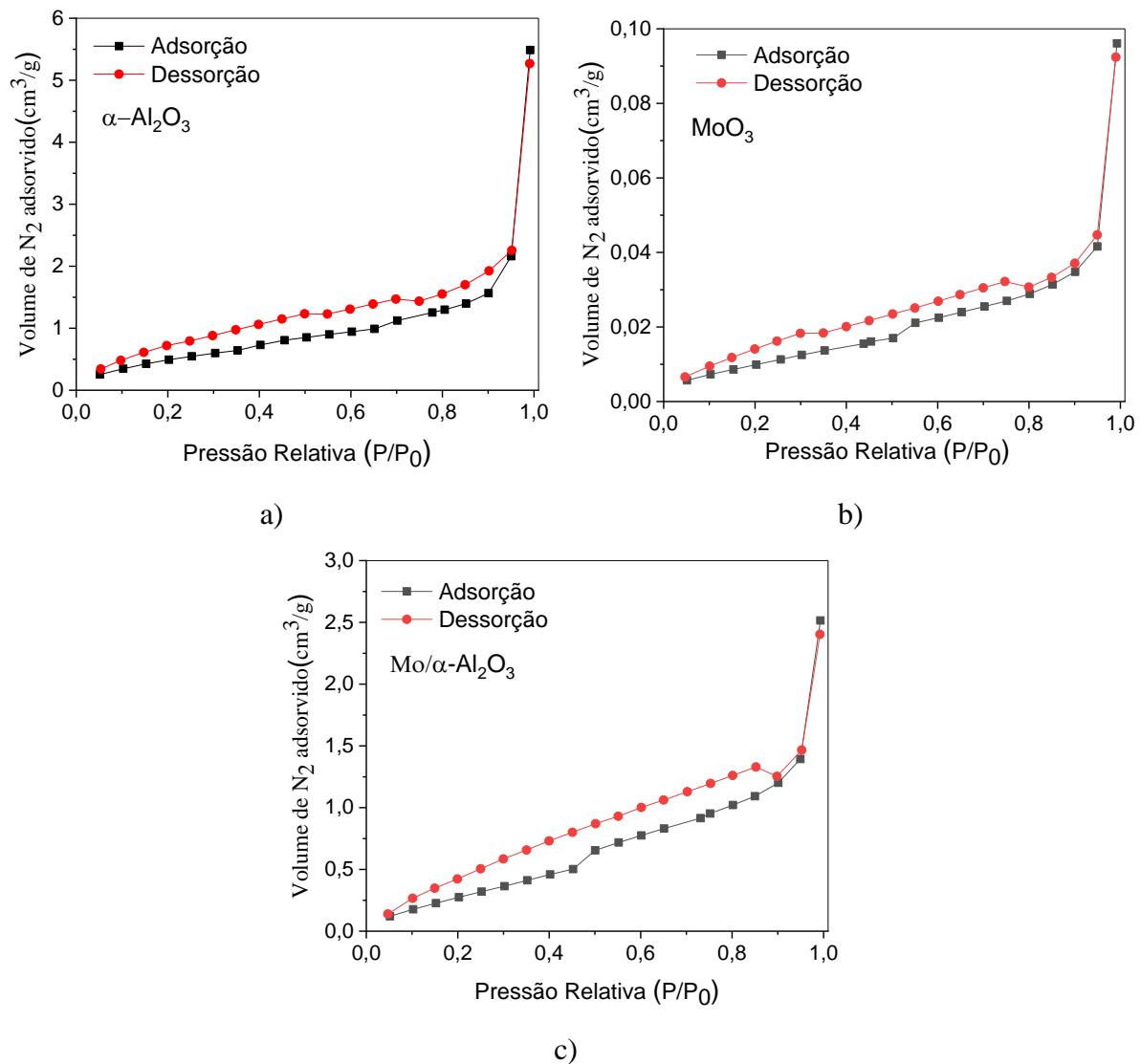
3.1.1.3 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET)

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para o suporte catalítico (α-Al₂O₃), óxido de molibdênio (MoO₃) e alumina impregnada (Mo/α-Al₂O₃) são ilustrados na Figura 8 (a-c).

A Figura 8 (a, b e c) encontra-se apresentadas as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ como resultado da caracterização textural dos catalisadores de alumina pura (α-Al₂O₃), óxido de molibdênio (MoO₃) e alumina impregnada (Mo/α-Al₂O₃) por dispersão física via úmida, respectivamente. As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio abaixo, expõe histereses, fenômeno resultante da diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás absorvido do tipo H3, determinado através da geometria dos poros, que exteriorizam formatos de cunha, cones e/ou placas paralelas.

Todas as isotermas obtidas podem ser classificadas como tipo IV, de acordo com a classificação IUPAC (SING et al., 1985). Isto indica que estes catalisadores são materiais com natureza mesoporosa (diâmetro médio dos poros entre 2 e 50 nm). O loop de histerese apresentados nestas isotermas, em geral entre 0,45 e 0,95 P/P₀, é do tipo H3. Este tipo de histerese também revela a presença de poros de dimensão meso que em geral, estão associados a agregados não rígidos de partículas é caracterizada também por apresentarem poros em formato de cunhas, cones e/ou placas paralelas (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987; SING et al. 1985).

Figura 8. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para os catalisadores: (a) α-Al₂O₃, (b) MoO₃ e (c) Mo/α-Al₂O₃.



Fonte: Acervo pessoal da autora, 2024.

A Tabela 3 apresenta os resultados de área superficial específica (SBET), diâmetro da partícula (D_{BET}), volume de poro (V_P), diâmetro de poro (D_P) e densidade específica (ρ) para os catalisadores estudados.

Por meio da Tabela 3 observa-se que para os catalisadores estudados o diâmetro médio dos poros apresentou tamanho médio de 3,4 nm, o que está de acordo com a literatura (2,0 e 50 nm), materiais com este tamanho de poros são considerados materiais mesoporosos, confirmando assim as curvas das isoterms da Figura 8.

Tabela 3. Valores de área superficial específica (S_{BET}), tamanho de partícula (D_{BET}), volume de poro (V_P) e diâmetro de poro (D_P) dos catalisadores de alumina pura ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) e impregnada ($\text{Mo}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Catalisador	S_{BET} (m ² /g)	D_{BET}^* (nm)	V_P (cm ³ /g)	D_P (nm)	ρ^{**} (g/cm ³)
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	2,05	1.142	0,008	3,40	2,563
MoO_3	0,04	318,27	0,000	3,41	4,713
$\text{Mo}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	1,36	1,05	0,004	3,05	4,201

*_{BET} calculados a partir dos dados da área superficial. ** obtido por piconometria de hélio.

Fonte: Acervo pessoal da autora, 2024.

Caracterização dos Biodieselis Produzidos

Cromatografia a gás

Para avaliação da atividade catalítica, foram conduzidas reações de transesterificação e esterificação simultânea (TES) do óleo residual de fritura em presença de metanol e etanol (razão molar 1:20 de óleo/álcool), com 4% em massa de nanocatalisador, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Mo}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, temperatura de 160°C e tempo reacional de 2h em reator Paar. Cada condição (teste utilizando apenas óleo residual (teste em branco, sem catalisador), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e teste utilizando $\text{Mo}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) foi repetida duas vezes para efeito de controle. Calculou-se a média dos valores de conversão obtidos e desvio padrão. Os valores percentuais de conversão de óleo residual em ésteres etílico e metílicos estão apresentados nas Tabelas 4 e 5, respectivamente.

Tabela 4. Taxa de conversão éster utilizando álcool etílico

Catalisador	Branco	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Mo}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Conversão R1 (%)	11,17	38,40	97,00
Conversão R2 (%)	10,46	27,62	92,48
Conversão Média (%)	10,82	33,01	94,74
Desvio Padrão	0,502046	7,622611	3,196123

Fonte: Acervo pessoal da autora, 2024.

Tabela 5. Taxa de conversão éster utilizando álcool metílico

Catalisador	Branco	α -Al ₂ O ₃	Mo/ α -Al ₂ O ₃
Conversão R1 (%)	25,77	38,51	99,89
Conversão R1 (%)	25,69	43,74	99,96
Conversão Média (%)	25,73	41,12	99,93
Desvio Padrão	0,056569	3,698168	0,049497

Fonte: Acervo pessoal da autora, 2024.

Observa-se por meio das Tabelas 4 e 5, um aumento significativo na conversão em ésteres etílico e metílico (biodiesel) para as reações utilizando o catalisador Mo/ α -Al₂O₃. Os testes em branco (sem catalisador) revelaram uma conversão abaixo de 26%, resultante apenas da influência da temperatura na reação de transesterificação e esterificação simultânea. Já as reações catalisadas com α -Al₂O₃ resultaram em uma conversão em biodiesel entre 27 e 44%, evidenciando a necessidade de uma fase ativa para melhor eficiência da alumina.

4. CONCLUSÃO

Observando os resultados da pesquisa, é possível afirmar que a reação de combustão para síntese da alumina foi bem sucedida, tendo em vista que o processo realizado apresentou eficácia, simplicidade e rapidez. Em decorrência da impregnação do trióxido de Molibdênio (MoO₃) na alumina pura (α -Al₂O₃), pôde-se confirmar por intermédio das caracterizações realizadas, a eficácia da impregnação, pois verificou-se o aparecimento dos picos característicos das fases cristalinas esperadas. Comprovou-se também, que a transesterificação e esterificação simultânea via catálise heterogênea do catalisador Mo/ α -Al₂O₃ na rota etílica e metílica apresentou um melhor rendimento (94,74% e 99,93%, respectivamente) quando comparado ao catalisador α -Al₂O₃. Conclui-se, portanto, que o catalisador da alumina impregnada com molibdênio, para as condições estudadas tanto via rota metílica, quanto etílica, é um catalisador viável, eficaz e satisfatório para a produção de biodiesel revelando-se como um catalisador promissor e importante para o desenvolvimento sustentável.

5. AGRADECIMENTOS

Este projeto foi conduzido com o apoio do CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brasil. Assim, expresso minha gratidão ao CNPq pela concessão da bolsa PIBIC/CNPq-UFCG. Agradeço também à minha orientadora, Normanda, pela atenção e orientação dedicadas durante todo o projeto.

REFERÊNCIAS

- AHMED, R.; HUDDERSMAN, K. Review of biodiesel production by the esterification of wastewater containing fats oils and grease (FOGs). **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2022.
- ALHASSAN, F. H.; RASHID, U.; TAUFIQ-YAP, Y. H. Optimization of simultaneous production of waste cooking oil based-biodiesel using iron-manganese doped zirconia-supported molybdenum oxide nanoparticles catalyst. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 8, n. 3, p. 033101, 2016.
- ARAS. S. M. Preparation, characterization of basic alkali catalysts and biodiesel production with transesterification of oils with the existence of these catalysts. Master Thesis. Gazi University, **Science Institute**, 2011.
- ARSLAN e, Atelge MR, Kahraman N, Uenalan S (2022) **A study on the effects of nanoparticle addition to a diesel engine operating in dual fuel mode**. Fuel 326:124847. ARTN 124847.
- ALVES, A. K. **Obtenção e controle da morfologia de aluminas sintetizadas por sol-gel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
- BALZER, R. **Síntese e caracterização de catalisadores óxidos metálicos para catalítica total de BTX (benzeno, tolueno e orto-xileno) e transformação química de monoterpenos**. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal de Santa Catarina. 166p, 2014.
- BRAHMA, S.; NATH, B.; BASUMATARY, B.; BASUMATARY, S. Biodiesel production from mixed oils: A sustainable approach towards industrial biofuel production. **Chemical Engineering Journal Advances**, p. 100-284, 2022.
- CAMPOS, I. Biodiesel e Biomassa: v.23, p. 285-293, 2 duas fontes para o Brasil. Revis-15. GOERING, C. E.; Ita de Ecologia do Século 21, durability screenin Rio de Janeiro, v.80, **Disponível oil/ soy oil/ alcohol**.

COSTA, T. K. O.; SANTOS, S. B. F.; SILVA, C. B.; NETO, E. L. B.; PEREIRA, C. G.; FREITAS, N. L. Microstructure and morphology of mechanically sulfated acid catalysts of α -Al₂O₃. **Cerâmica**, v. 67, p. 308-315, 2021.

CORDEIRO, C. S.; SILVA, F.; WYPYCH, F. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (Biodiesel). **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.

DWIVEDI, G.; JAIN, S.; PAL SHARMA, M. Pongamia as a source of biodiesel in India. **Smart Grid and Renewable Energy**, v. 2, p. 184-189, 2011.

FREITAS, N. L.; VIEIRA, G. J. L.; DANTAS, J.; BRITO, G. S.; COSTA, T. K. O.; LEAL, E. CAP. 4. **Síntese de Al₂O₃ via reação de combustão para utilização como suporte catalítico do Ni visando a produção de biodiesel**. In: Nanomateriais cerâmicos por reação de combustão: Síntese e Aplicações Belo Horizonte/ MG, Ed. Poisson, p. 101-120, 2021a.

FREITAS, N. L.; DANTAS, J.; BARBOSA, I. M. B.; COSTA, T. K. O.; LEAL, E. CAP. 5. **Preparação de catalisadores de Co suportados em Al₂O₃ visando destinação na produção de biodiesel**. In: Nanomateriais cerâmicos por reação de combustão: Síntese e Aplicações Belo Horizonte/ MG, Ed. Poisson, p. 121-143, 2021b.

FREITAS, N. L.; DANTAS, J.; COSTA, A. C. F. M.; COSTA, T. K. O.; FERREIRA, A. C. F.; MORAIS, J. R. F. CAP. 17 - **Síntese de catalisadores de níquel suportado em alumina por via úmida**. In: Engenharia no Século XXI, 1^a ed., Belo Horizonte/MG, v. 7, p. 120-128, 2019

MAHESHWARI, PRANIAL; HAIDER, MOHD BELAL; YUSUF, Mohammad et al. A review on latest trends in cleaner biodiesel production: Role of feedstock, production methods, and catalysts. **Journal of Cleaner Production**, v. 355, p. 131588, 2022.

NAVAJAS, A.; REYERO, I.; JIMÉNEZ-BARRERA, E.; ROMERO-SARRIA, F.; LORCA, J.; GANDÍA, 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, p. 158-, 2020.

SIMÕES, L. W.; FREITAS, N. L.; DANTAS, J.; LEAL, E.; PONTES, J. R. M.; FERNANDES, P. C. R. **Obtenção de biodiesel por meio da transesterificação do óleo de soja utilizando catalisador de KOH/Al₂O₃ em diferentes composições**. In: Ampliação e Aprofundamento de Conhecimentos nas Áreas das Engenharias. 1 ed., p. 97-112, 2020.

XIE, W.; LI, H. Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 255, p. 1–9, 2006.

VOZKA, P.; ORAZGALIYEVA, D.; SIMACEK, P.; BLAZEK, J.; KILAZ, G. Activity comparison of Ni-Mo/Al₂O₃ and Ni-Mo/TiO₂ catalysts in hydroprocessing of middle

petroleum distillates and their blend with rapeseed oil. **Fuel Process Technology**, v. 167, p. 684-694, 2017.