Avaliação da viscosidade do óleo de milho transesterificado utilizando catalisador MoO3/MCM-41

Jéssica Caroline Freitas Cavalcante1, André Miranda da Silva1, Paula Mikaelly Batista Caldas1, Bianca Viana de Souza1 e José Jailson Nicácio Alves1

[\*Email: carolfcavalcant@gmail.com](mailto:*Email:%20carolfcavalcant@gmail.com)

*1 Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia Química*

Resumo/Abstract

RESUMO - O objetivo do trabalho foi avaliar a viscosidade do biodiesel após o processo de transesterificação do óleo de milho utilizando o catalisador heterogêneo MoO3/MCM-41. O MoO3 foi incorporado a peneira molecular MCM-41 por saturação de poros e os catalisadores obtidos foram caracterizados por análise térmica, difratometria de raios X e Fisissorção de N2. Foram avaliados os fatores temperatura reacional e teor de MoO3 no catalisador tendo como fator resposta a viscosidade do óleo transesterificado mediante planejamento fatorial 22+3PtCt. Os termogramas demonstraram as perdas térmicas referente a decomposição do sal precursor do MoO3. Nos difratogramas foram identificadas as fases estruturais da MCM-41 e os planos referentes ao MoO3. A partir das isotermas de adsorção/dessorção evidenciou perfil do tipo IV, característico de materiais mesoporosos. O planejamento fatorial verificou que os teores de MoO3 incorporados foram suficientes para ativar os sítios ácidos e que a temperatura foi o fator determinante para redução da viscosidade. A ANOVA confirmou que as variáveis dependentes e a suas interações apresentam significância na viscosidade.

*Palavras-chave: Viscosidade, MCM-41, Molibdênio, Transesterificação*

ABSTRACT The objective of this work was to evaluate the evolution of biodiesel after the transesterification process of corn oil using the heterogeneous catalyst MoO3/MCM-41. MoO3 was incorporated into the MCM-41 molecular sieve by pore saturation and the obtained catalysts were characterized by thermal analysis, X-ray diffraction and N2 physisorption. Reaction temperature and MoO3 content in the catalyst were considered, having as a response factor the transesterified oil feed through a 22+3PtCt factorial design. Thermograms felt the thermal losses related to the precipitation of the precursor salt of MoO3. In the diffractograms, the developed phases of the MCM-41 and the planes referring to MoO3 were identified. From the adsorption/desorption isotherms, we evidenced the type IV profile, characteristic of mesoporous materials. The factorial design supported that the incorporated MoO3 levels were sufficient to activate the tolerated sites and that the temperature was the determining factor for reducing the transfer. ANOVA confirmed that the dependent variables and their relaxants were significant in the transfer.

*Keywords: Viscosity, MCM-41, Molybdenum, Traesterification*

## Introdução

Devido à expansão econômica e demográfica, o consumo de energia está aumentando e elevando a dependência por combustíveis fósseis. A queima de combustíveis fósseis gera gases de efeito estufa e material particulado em excesso. No entanto, governos, cientistas e pesquisadores estão tentando desenvolver novos recursos de energias renováveis que possam substituir ou reduzir significativamente a dependência por combustíveis fósseis (1)

O biodiesel é um combustível renovável e biodegradável que atraiu considerável atenção como combustível alternativo ao diesel (2). Uma das principais rotas para produção de biodiesel é a transesterificação. A reação de transesterificação para produção de biodiesel é realizada principalmente com óleos vegetais ou gorduras animais e álcool de cadeia curta na presença de uma catalisador (3).

Para avaliar a qualidade do biodiesel é essencial determinar suas características físico-químicas, incluindo a viscosidade. A viscosidade deve ser adequada para garantir sua utilização em motores diesel convencionais, sem causar problemas de bombeamento e combustão (4).

A viscosidade também está relacionada à estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel. Biodiesel com alta viscosidade tende a ser mais suscetível à formação de depósitos e incrustações em motores, além de apresentar maior tendência à degradação térmica e oxidativa (5). Avaliar e controlar a viscosidade do biodiesel é fundamental para garantir sua qualidade e desempenho em motores diesel (6).

Na literatura, Karthickeyan *et. al,* (2019) (7) investigaram o desempenho e as características de emissão de um motor a diesel movido a óleo Lemon com viscosidade e ponto de fulgor muito mais baixos do que o óleo diesel. O desempenho do motor operando com óleo Lemon aumentou até 11,64% devido à baixa viscosidade do óleo Lemon, resultando em boa atomização.

O objetivo desse trabalho foi avaliar a viscosidade do biodiesel após o processo de transesterificação do óleo de milho utilizando o catalisador heterogêneo MoO3/MCM-41.

## Experimental

*Síntese da peneira molecular MCM-41*

Inicialmente, adicionou lentamente o direcionador estrutural CTABr em água deionizada à 50 °C sob agitação constante, permanecendo nestas condições por 30 min. Em seguida, deixou-se a solução esfriar até a temperatura ambiente e adicionou-se o agente mineralizante NH4OH. A solução permaneceu sob agitação 15 min. Posteriormente, foi adicionada a esta solução o TEOS que permaneceu sob agitação por mais 2 h. O gel obtido foi submetido a um tratamento térmico em autoclaves sob pressão autógena, à 70 °C por 24 h. O material obtido foi lavado com água deionizada até atingir pH 11 e em seguida foi seco em estufa à 60 °C por 24 h. A ativação por calcinação foi realizada sob fluxo de N2 (1h -10°C·min-1) e Ar sintético (6h -2°C·min-1)

*Incorporação do heptamolibdato de amônio*

O precursor foi seco a 60 °C por 24 h. A incorporação do molibdênio foi realizada pelo método saturação de poros. O volume da solução de heptamolibdato de amônio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) foi de acordo com a quantidade do volume de poros da peneira obtido pelo método de BET (1 cm³·g-1) com diferentes teores (10, 15 e 20%, em massa) de MoO3. A ativação do MoO3 foi realizada sob fluxo de ar sintético (5°C·min-1) à 450 °C por 5h.

*Caracterização do suporte catalítico e do catalisador*

Termogravimetria TG/DTG: As análises térmicas foram realizadas em um equipamento Shimadzu TGA-50 numa faixa de temperatura de 25 a 1000 °C com taxa de aquecimento de 10 °C·min-1 sob vazão de ar sintético 50 mL·min-1.

Difração de Raios-X (DRX): Os difratogramas foram realizados em um difratômetro de raios-X Shimadzu XRD-6000 com radiação CuKα, operando em uma tensão de 40 kV, corrente 30 mA, tempo por passo de 0,6 s com varredura entre 2θ = 1,5 e 80°.

Fisissorção de N2 (BET): A área de superfície de BET foi calculada utilizando o equipamento Quantachrome modelo NOVATOUCH LX2, numa faixa de pressão 0 – 1,0 da adsorção e a distribuição de tamanho de poros de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) foi obtida a partir da dessorção da isoterma.

*Reação de transesterificação*

O catalisador x\_MoO3/MCM-41 foi utilizado na reação de transesterificação a partir das condições reacionais utilizadas no planejamento experimental. A mistura foi agitada em um reator de aço inoxidável tipo batelada fechada modelo 4848 PAAR, agitador mecânico, controlador de tempo (3h) e temperatura. O óleo transesterificado foi colocado em um funil de decantação permanecendo em repouso por 24 h. Após a retirada das fases mais densas, o óleo transesterificado foi lavado com solução de ácido clorídrico [2M], e água deionizada até o pH neutro. O óleo foi deixado em repouso com o agente dessecante (MgSO4) por 24 h e centrifugado.

*Caracterização do óleo transesterificado*

Viscosidade Cinemática: determinada através do equipamento da marca Anton Paar Density Master DMA4100M acoplado a um viscosímetro automático de esfera em queda com precisão de 1x104mPa·s-1 à 40 °C.

*Planejamento fatorial bk e tratamento estático dos dados*

A Tabela 1 apresenta a faixa experimental e os níveis das variáveis independentes, para um planejamento fatorial 22 + 3PtCt.

**Tabela 1.** Faixa experimental e níveis das variáveis independentes.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Variáveis** | **Símbolo** | **Níveis e fatores** | | |
| -1 | 0 | +1 |
| Temperatura (°C) | A | 125 | 150 | 175 |
| %\_MoO3 | B | 10 | 15 | 20 |

A análise dos dados foi realizada através da utilização do software estatístico Minitab 19.0®, a partir do qual foram obtidos a Análise de Variância (ANOVA), o modelo matemático que representa os dados experimentais, os efeitos sobre a variável resposta e os gráficos de contorno e superfície. Foi adotado um valor de α igual a 0,05 ou 5% de probabilidade de erro ou 95% de probabilidade de confiança. A Tabela 2 apresenta a saída dos resultados obtidos através da ANOVA.

**Tabela 2.** ANOVA para o planejamento fatorial 22 + 3PtCt

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Fontes de variação | Graus de liberdade (GL) | Soma do Quadrado (SQ) | Quadrado Médio Ajustado (QM) | Valor de F | Valor de P |
| A | GLA | SQA | QMA | FA | PA |
| B | GLB | SQB | QMB | FB | PB |
| A\*B | GLAXB | SQAXB | QMAB | FAB | PAB |
| Curvatura | GLcurva | SQcurva | QMcurva | Fcurva | Pcurva |
| Erro residual | GLerro | SQerro | QMerro |  |  |
| Total | GLTotal | SQTotal |  |  |  |
| **R²** | **R** |  |  |  |  |

## Resultados e Discussão

A Figura 1 (a) mostra três eventos distintos de perda de massa acontecendo em diferentes intervalos de temperatura para peneira molecular MCM-41. O evento (I) na faixa de temperatura de 27,88 a 126,63 °C, com perda de massa de 6,80% da água adsorvida nos poros. O evento (II) entre 126,63 a 289,77 °C, com perda de 38,90% relacionado à decomposição do direcionador (CTABr) ocluído nos poros da MCM-41 e o evento (III) entre 289,77 à 543,83 °C com perda de 23,80% que é atribuída à condensação de grupos silanóis. (8) Estes resultados demonstram que a temperatura de calcinação deve ser superior a 543,83 °C para completa remoção do direcionador estrutural.

A Figura 1 (b) mostra três eventos distintos de perda de massa acontecendo em diferentes intervalos de temperatura. O evento (I) na faixa de 22,74 à 327,11 °C com perda de 13,12% referente a eliminação da água fisissorvida nos poros e da decomposição do sal heptamolibdato de amônio tetrahidratado. O evento (II) na faixa de 626,88 à 744,75 °C, com perda de 2,49% atribuída ao processo de fusão do trióxido de molibdênio; o evento (III) entre 744,75 e 914,14 °C, com perda de 5,84%, está associado ao processo de sublimação do molibdênio (10).

Estes resultados demonstram que a temperatura de calcinação deve ser superior a 327,11 °C para decomposição do sal e formação do MoO3.





**Figura 1.** Termograma (a) MCM-41 (b) Catalisadores x\_MoO3/MCM-41

O difratograma na Figura 2 (a) mostra a obtenção da MCM-41 após a calcinação, mantendo o plano (1 0 0) referente a simetria hexagonal com planos do tipo (h k 0) e os planos (1 1 0) e (2 0 0) indicando a organização estrutural e o arranjo hexagonal bem definido de poros. Na Figura 2 (b) foram identificados os picos correspondentes as espécies do MoO3. O catalisador 10\_MoO3/MCM-41 não apresentou nenhum pico de difração detectável do MoO3, apresentou apenas um halo amorfo, atribuído às características estruturais da sílica amorfa (6).



**Figura 2.** Difratogramas (a) CTA+MCM-41, MCM-41 (b) Catalisadores x\_MoO3/MCM-41 (x = 10, 15 e 20).

Na Tabela 3 são apresentados os valores dos parâmetros texturais da peneira molecular MCM-41 e dos catalisadores x\_MoO3/MCM-41.

**Tabela 3.** Parâmetros texturais da peneira molecular MCM-41 e dos catalisadores x\_MoO3/MCM-41

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Parâmetros | MCM-41 | 10MoO3 | 15MoO3 | 20MoO3 |
| SBET (m²/g) | 1645 | 308,7 | 186,7 | 134,3 |
| Sext (m²/g) | 1423 | 139,3 | 33,9 | 86,6 |
| Smicro (m²/g) | 221,9 | 169,2 | 152,7 | 44,7 |
| Vmeso (cm³/g) | 0,49 | 0,15 | 0,03 | 0,10 |
| Vmicro (cm³/g) | 0,06 | 0,94 | 0,09 | 0,04 |
| Vtotal (cm³/g) | 0,55 | 1,09 | 0,11 | 0,14 |
| D (A) | 36,6 | 36,7 | 42,8 | 36,6 |

A Tabela 3 mostra que a incorporação de 10 e 20% de MoO3 na estrutura da MCM-41 não modifica o diâmetro de poro. O catalisador 10\_MoO3 apresentou maior área superficial e volume de poros devido a dispersão das espécies ativas do MoO3 nos poros do suporte. Esse fato corrobora com a ausência de picos referentes ao MoO3 nos difratogramas.

No catalisador 15\_MoO3 constata-se que o recobrimento da monocamada reduziu a área externa e contribuiu para uma diminuição do volume de mesoporos e, consequentemente, uma redução no volume total. Esta redução indica que o MoO3 incorporado ficou disperso na superfície da MCM-41 o que pode ter provocado um aumento do diâmetro médio dos poros.

No catalisador 20\_MoO3 os parâmetros dos microporos (Smicro, Vmicro) foram inferiores aos parâmetros dos mesoporos, o que pode ser atribuído a migração da fase ativa para os microporos.

A Figura 3 mostra que a curva adsorção de N2 da MCM-41apresenta isoterma perfil tipo IV. As isotermas da MCM-41 apresentam três regiões bem definidas: a primeira, à baixa pressão (P/P0 < 0,2) corresponde à adsorção de N2 na monocamada; a segunda no intervalo (0,2 < P/P0 < 0,5) ocorre à condensação capilar em mesoporos primários, a curva apresenta histerese H1 característica de materiais com sistemas de poros cilíndricos; a terceira região (P/P0 > 0,5) a adsorção de N2 ocorre nas multicamadas da superfície externa da peneira, a histerese H3 caracteriza materiais com poros estreitos e uniformes.

Pode-se afirmar pela a abertura das isotermas dos catalisadores 15 e 20\_MoO3 que sofreram quimissorção, esse tipo de adsorção pode ser irreversível e as moléculas adsorvidas não foram facilmente removidas da superfície sólida quando a pressão foi reduzida, resultando em uma quantidade de adsorção que não diminui linearmente (6).



**Figura 3.** Isoterma de adsorção da MCM-41 e dos catalisadores x\_MoO3/MCM-41.

*Reação de Transesterificação*

Na Tabela 4 são apresentadas as viscosidades dos óleos transesterificados.

**Tabela 4.** Parâmetros de viscosidades obtidas.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| %MoO3 | T (°C) | Viscosidade exp.  (mm2.s-1) | Viscosidade pred. (mm2.s-1) | Erro Residual |
| 10 | 125 | 7,036 | 7,036 | 0,000 |
| 10 | 175 | 4,417 | 4,417 | 0,000 |
| 20 | 125 | 8,260 | 8,261 | -0,001 |
| 20 | 175 | 4,520 | 4,521 | -0,001 |
| 15 | 150 | 4,482 | 6,059 | -1,577 |
| 15 | 150 | 4,397 | 6,059 | -1,662 |
| 15 | 150 | 4,440 | 6,059 | -1,619 |
| Resolução ANP n° 51: viscosidade cinemática: 3,0 – 6,0 (mm2.s-1) | | | | |

\* Viscosidade do óleo de milho = 33,72 mm2,s-1

A viscosidade cinemática à 40 °C dos óleos transesterificados apresentaram valores dentro do estabelecido pelas normas da ANP quando as temperaturas reacionais foram de 150 e 175 °C. Em relação ao teor de MoO3 na estrutura da peneira MCM-41, mesmo no menor teor incorporado (10%) pode-se afirmar que houveram sítios ativos suficientes para ocorrer a reação e reduzir a viscosidade do óleo, sendo a temperatura o parâmetro que mais influenciou na redução da viscosidade.

A 125 °C as viscosidades cinemáticas não atingiram os valores determinados pela norma da ANP, pode-se afirmar que a essa temperatura a energia cinética das moléculas dos reagentes foi baixa, diminuindo a frequência das colisões entre essas moléculas e a energia liberada. O fato contribuiu para que a reação não ocorresse completamente resultando num produto com viscosidade elevada.

Ao comparar as viscosidades dos óleos transesterificados com a viscosidade do óleo de milho observa-se uma redução significativa nos valores obtidos. O catalisador MoO3/MCM-41 foi ativo na reação de transesterificação do óleo de milho reduzindo a viscosidade.

*Tratamento estatístico dos dados*

A Tabela 5 apresenta os resultados para a ANOVA em que A = temperatura e B = teor de MoO3.

**Tabela 5.** ANOVA para planejamento fatorial 2²+3PtCt.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Fontes de variação | GL | SQ | QMA | F | P |
| A | 1 | 10,109 | 10,109 | 5596,54 | 0,000 |
| B | 1 | 0,440 | 0,440 | 243,72 | 0,004 |
| A\*B | 1 | 0,314 | 0,314 | 173,92 | 0,006 |
| Curvatura | 1 | 4,491 | 4,491 | 2486,31 | 0,000 |
| Erro residual | 2 | 0,003 | 0,002 |  |  |
| Total | 6 | 15,353 |  |  |  |

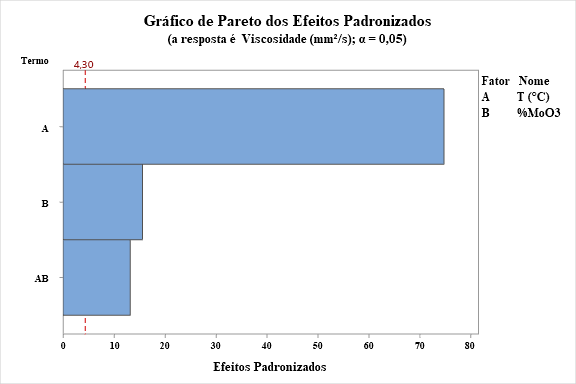
Analisando os valores do P-valor, verificou-se que todos os fatores apresentaram significância inferior a 0,05, afirmando que os fatores A, B e a interação entre os dois fatores apresentaram influência na variável resposta.

O modelo não codificado da relação entre a viscosidade e as variáveis independentes são apresentados na equação 1.

**Eq.1**

A equação mostra que os fatores individuais ou a interação entre os dois fatores afetam a viscosidade da transesterificação do óleo de milho. O sinal positivo referente ao fator A (Temperatura) na equação informa que este fator influencia positivamente na redução da viscosidade e o sinal negativo no fator B (teor de MoO3) e na interação entre os fatores AB (Temperatura x teor de MoO3) representa o efeito negativo desses fatores no fator resposta (viscosidade).

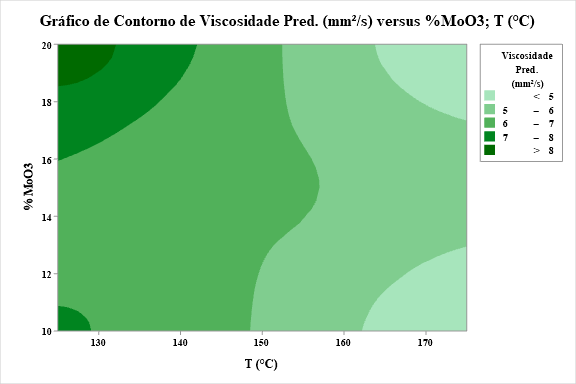
O diagrama de Pareto na Figura 4 mostra que todos os fatores (A, B, AB) influenciaram significativamente na variável resposta, confirmando o valor do teste de P-valor na Tabela 3. O diagrama afirma ainda que o fator A apresentou maior influência nos resultados de viscosidade afirmando os resultados obtidos na Tabela 2.



**Figura 4.** Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados

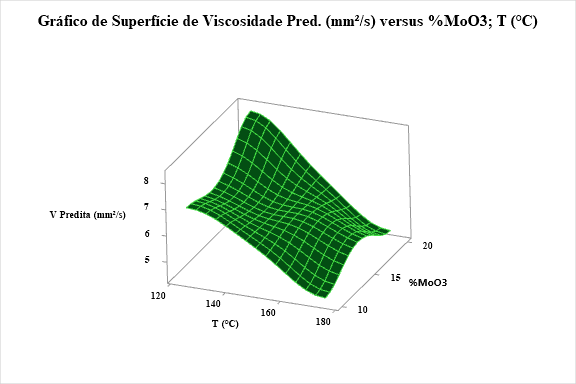
A Figura 5 mostra o efeito da temperatura e do teor de MoO3 na viscosidade cinemática. Duas regiões podem ser identificadas no gráfico de contorno que indicam as menores viscosidades cinemáticas. A região inferior direita nas condições de reação superior à 162 °C e teor de MoO3 entre 10,0 - 12,9% e a região superior direita nas condições de reação superior à 163 °C e teor de MoO3 entre 17,0 - 20,0%.

A baixa viscosidade facilita o movimento do biodiesel e atomiza o combustível mais rapidamente em motores a diesel, o que reduz o atraso da ignição. Por outro lado, o biodiesel de alta viscosidade é indesejável, pois causa entupimento de filtros e tubulações, combustão incompleta, atomização deficiente do combustível, ignição retardada e emissões desfavoráveis (10).



**Figura 5.** Gráfico de contorno da redução da viscosidade em função da Temperatura (°C) x %MoO3.

De acordo com a Figura 6 os fatores avaliados foram significativos no fator resposta, corroborando com os dados da Tabela 5 e da Figura 5.



**Figura 6.** Gráfico de superfície da redução da viscosidade em função da Temperatura (°C) x %MoO3.

## Conclusões

A partir dos termogramas a temperatura de calcinação da peneira molecular MCM-41 deve ser acima de 543,83°C e do catalisador acima de 327,11°C, para decomposição do direcionador estrutural e do sal para formação do MoO3. Os difratrogramas mostraram que houve formação da estrutura da MCM-41 e os catalisadores apresentaram planos característicos do MoO3. As propriedades texturais mostraram que a incorporação de 10 e 20% de MoO3 não alterou o diâmetro de poros, enquanto que com 15% houve um aumento no diâmetro, indicativo que o MoO3 ficou disperso na superfície da MCM-41. As curvas de adsorção de N2 apresentam isoterma do tipo IV. A reação de transesterificação do óleo de milho reduziu a viscosidade cinemática para todas as reações realizadas, mas na temperatura de 125 °C as viscosidades ficaram fora do limite estabelecido pela norma da ANP. Por meio da análise da ANOVA todos os fatores influenciaram significativamente na variável resposta, mas o fator A (Temperatura) foi o que mais influenciou. Resultado em conformidade com o diagrama de Pareto.

## Agradecimentos

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

## Referências

1. M. Pydimalla; S. Hussaini; A. Kadire; R. K. Verma, *Mater Today: Proc,* **2023**
2. Esaú A. Hernández, Gabriela Sánchez-Reyna, Jorge Ancheyta, *Fuel*, **2021**, 0016-2361.
3. V. Gupta, K. P. Singh, *Proceedings*, **2023**, 2214-7853.
4. F. M. M. Pereira, Dissertação de Mestrado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, **2015.**
5. B. E. Amaral, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, **2018**
6. S. Lowell, *Spinger Science+Business Media,* LLC, **2005**, 45-47
7. V. Karthickeyan; S. thiyagarajan; V. E. Geo; B. Ashok; K. Nanthagopal; O. H. Chyuan, R. Vignesh, Fuel, 2019, 115854.
8. S. P. Ruiz; A. Sachse; F. Amar; C. Gucuyener; N. Bats; N. Batalha; L. Pinard, Microporous Mesoporous Mater, 2022, 111981.