Transesterificação metílica do óleo de andiroba empregando catalisador ácido baseado em hidrocarvão de biomassa residual

Klemerson Luiz da Silva1\*­­, Thaissa Saraiva Ribeiro2, Matheus Arrais Gonçalves2, Hiarla Cristina Lima dos Santos2, Beatriz dos Santos Silva2, Vicente da Silva Lima3, Geraldo Narciso da Rocha Filho2, Leyvison Rafael Vieira da Conceição2

1Laboratório de Catálise e Oleoquímica, Universidade Federal do Pará (klemersonluizsilva@gmail.com)

2Laboratório de Catálise e Oleoquímica, Universidade Federal do Pará

3Laboratório de Catálise e Oleoquímica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará, Campus Belém

Resumo/Abstract

RESUMO - Neste estudo, a biomassa residual torta de andiroba (TA) foi utilizada como precursor para a preparação de biocarvão (HCTA), pela da técnica de carbonização hidrotérmica à 180 °C por 24 h, que será utilizado como suporte catalítico e posteriormente funcionalizado por impregnação via úmida de óxido de molibdênio na proporção de 20% de molibdênio. O catalisador heterogêneo ácido obtido (20Mo/HCTA) foi aplicado na reação de esterificação/transesterificação do óleo de andiroba para a síntese de biodiesel. Os materiais sintetizados foram caracterizados por FT-IR, e as amostras de biodiesel foram avaliadas quanto a teor de éster. O catalisador foi testado em condições ótimas de reação (140 ºC, 20:1, 6% e 2 h) e mostrou-se eficiente, dado que acarretou teores de ésteres acima de 50% até o 4º ciclo.

*Palavras-chave: carbonização hidrotérmica, catálise heterogênea, biomassas residuais, biocarvão, biodiesel.*

ABSTRACT - In this study, the residual biomass andiroba (TA) was used as a precursor for the preparation of biochar (HCTA), by the technique of hydrothermal carbonization at 180 °C for 24 h, which will be used as catalytic support and later functionalized by wet impregnation of molybdenum oxide in the proportion of 20% molybdenum. The heterogeneous acid catalyst obtained (20Mo/HCTA) was applied in the esterification/transesterification reaction of andiroba oil for the synthesis of biodiesel. The synthesized materials were characterized by FT-IR, and the biodiesel samples were evaluated for ester content. The catalyst was tested under optimal reaction conditions (140 ºC, 20:1, 6% and 2 h) and proved to be efficient, since it caused ester contents above 50% until the 4th cycle.

*Keywords: hydrothermal carbonization, heterogeneous catalysis, residual biomass, biochar, biodiesel.*

## Introdução

## O biodiesel é uma alternativa sustentável aos combustíveis fósseis, sintetizados a partir de óleos ou gorduras animais através de reações de esterificação e/ou transesterificação. O uso de catalisadores heterogêneos ácidos neste processo é eficaz e ecologicamente correto, permitindo reutilizações múltiplas e tornando-o mais econômico (1).

## Este estudo propõe melhorar a reutilização dos catalisadores ao adotar a técnica de hidrocarbonização (2) da biomassa residual Torta de Andiroba como suporte catalítico, impregnado com óxido de molibdênio para inserir características ácidas ao catalisador, objetivando sua aplicação na síntese de biodiesel pela da reação de esterificação/transesterificação do óleo de andiroba.

## Experimental

*Síntese do catalisador*

A torta de andiroba (TA) foi seca e triturada para obter partículas menores. Em seguida, realizou-se tratamento hidrotérmico a 180 °C por 24 h para obter o hidrocarvão (HCTA). O HCTA foi lavado e seco. O suporte foi pesado e adicionado em um béquer contendo 20 mL de água destilada e ao precursor catalítico (NH4)6Mo7O24, relacionado a 20% de molibdênio, foi agitado e seco a 105 °C. Por fim, o material foi calcinado à 450 °C por 2 h, obtendo-se o catalisador 20Mo/HCTA.

*Caracterização dos materiais*

Os espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) foram registados em um espetrômetro SHIMADZU modelo IR PRESTIGE-21, faixa espectral de 1900-500 cm-1, resolução de 4 cm-1 e 32 acumulações.

*Síntese de biodiesel*

O óleo de andiroba foi submetido às reações de esterificação/transesterificação sob as seguintes condições: temperatura de 140 °C, tempo de 2 h, concentração de catalisador de 6% (m/m) e razão molar MeOH:óleo de 20:1. Após a reação, o catalisador foi recuperado por centrifugação, lavado com álcool etílico e hexano, e seco em estufa a 105 °C para reutilização. Os produtos reacionais (ésteres e glicerol) foram separados por decantação e a fase éster foi purificada com lavagens de água destilada à 80 °C para remover resíduos. O biodiesel resultante foi seco em estufa a 60 °C e analisado quanto ao teor de éster.

Resultados e Discussão

*Influência da concentração de molibdênio*

A influência da concentração de molibdênio na composição final do catalisador foi estudada em relação ao teor de éster do biodiesel obtido, conforme a Figura 1. As reações foram realizadas em condições reacionais não otimizadas.

**Figura 1.** Influência da concentração de molibdênio

O aumento da concentração de molibdênio no catalisador resulta em elevado teor de éster, devido ao aumento de sítios ácidos em sua superfície, por de troca iônica durante o processo reacional (3). O catalisador com 20% de molibdênio demonstrou bom desempenho catalítico na produção de biodiesel, gerando uma amostra com teor de éster acima de 90%. Dessa forma, o catalisador foi denominado 20Mo/HCTA.

*Análise de Infravermelho com Transformada de Fourier*

Os espectros FT-IR para MoO3, HCTA e o catalisador 20Mo/HCTA podem ser visualizados na Figura 2.

**Figura 2.** Espectros FT-IR para MoO3, HCTA e catalisador 20Mo/HCTA

Para o espectro de MoO3 (em azul), as bandas localizadas em 535 cm-1, 805 cm-1 e 970 cm-1 são características das ligações Mo–O, Mo–O–Mo e Mo=O, respectivamente (4). Para o suporte HCTA (em marrom), foram identificadas as bandas como C=C, com absorção em 1610 cm−1, atribuída a anéis aromáticos, e C=O, com bandas de estiramento em 1712 cm−1 de grupos carboxílicos. As bandas localizadas em 880 cm−1 e 2919 cm−1 correspondentes a ligações do tipo =C–H e C−H, respectivamente (2). A banda em 3330 cm-1 está relacionada às ligações −OH característica de moléculas de água. Para o catalisador 20Mo/HCTA (em laranja), visualiza-se bandas referentes à fase ativa e ao suporte, bem como a presença de bandas nas regiões de 550 e 891 cm-1 atribuídas às ligações Mo−O e Mo−O−O, respectivamente, o que sugerem o sucesso do processo de impregnação da fase ativa no suporte.

## Conclusões

## Em resumo, a biomassa residual foi convertida com sucesso em biocarvão (HCTA) por carbonização hidrotérmica. O processo de funcionalização com MoO3 foi bem-sucedido, conforme foi confirmado na análise FT-IR, dado que foi possível identificar a presença de bandas características da fase ativa, que resultou no catalisador 20Mo/HCTA. Este se mostrou eficiente para a síntese de biodiesel a partir do óleo de andiroba em condições reacionais otimizadas, e foi reutilizado 3 vezes resultando em amostras com teores de ésteres acima de 50% até o 4º ciclo. Os resultados demonstram a viabilidade do uso de resíduos agroindustriais como precursores para catalisadores heterogêneos ácidos na produção de biodiesel, obtendo um produto de alto valor agregado a partir de resíduos.

## Agradecimentos

Ao Laboratório de Catálise e Oleoquímica (LCO/UFPA) e ao Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis (LAPAC/UFPA).

## Referências

1. C. T. Chong; T. Y. Loe; K. Y. Wong; V. Ashokkumar; T. W. Chong; A. Borrion; B. Tian; J. NG., Eviromental Tecnology & Inovation, **2021**, 22, 101408.
2. R. F. Abdullah; U. Rashid; M. L. Ibrahim; M. A. H. L. Nolhakim; B. R. Moser; F. A. Alharthi, Process Safety and Environmental Protection, **2021**, 156, 219-230.
3. R. M. Almeida; F. T. C. Souza; M. A. C. Junior; N. J. A. Albuquerque; S. M. P. Meneghetti; M. R. Meneghetti, Catal. Comum., **2014**, 46, 179-182.
4. A. Chithambararaj; N. S. Sanjini; A. Chandra Bose; S. Velmathi, Catalysis Science & Technology, **2013**, 3, 1405.