

Reutilização do catalisador $\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$ na transesterificação do óleo de milho com regeneração por *n*-hexano.

Iure I. F. Santos^{1*}; André M. da Silva¹; Vitória A. Freire¹; Heleno B. S. Júnior¹; Jéssica C. F. Cavalcante¹; José J. N. Alves¹; Bianca V. S. Barbosa¹.

¹Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Centro de Ciência e Tecnologia, Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Av. Aprígio Veloso, 882 - bairro universitário.

*E-mail: iurefortaleza@gmail.com

Resumo/Abstract

A crescente busca por fontes energéticas renováveis tem estimulado o uso de biocombustíveis, como o biodiesel, em substituição ao diesel convencional. Este trabalho teve como objetivo sintetizar, caracterizar e avaliar o catalisador heterogêneo $\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$ na transesterificação metílica do óleo de milho e sua estabilidade durante o reuso. A peneira molecular MCM-41 foi obtida por método hidrotérmico e modificada por impregnação incipiente com MoO_3 . As propriedades cristalinas, texturais e termogramas de NH_3 mostraram que o catalisador apresentou estrutura mesoporosa ordenada, redução na área superficial após impregnação e presença de sítios ácidos. No primeiro ciclo, os ésteres obtidos apresentaram densidade e viscosidade dentro dos limites estabelecidos e rendimento máximo de 82%. Nos demais ciclos, esses parâmetros variaram, e o índice de acidez superou o valor máximo permitido.

Palavras-chave: biodiesel, transesterificação, molibdênio, regeneração.

The growing demand for renewable energy sources has stimulated the use of biofuels, such as biodiesel, as a replacement for conventional diesel. Therefore, this work aimed to synthesize, characterize, and evaluate the heterogeneous catalyst $\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$ in the methyl transesterification of corn oil and its stability during reuse. The MCM-41 molecular sieve was obtained by hydrothermal method and subsequently modified by incipient wetness impregnation with MoO_3 . The crystalline and textural properties along with NH_3 thermograms revealed that the catalyst exhibited an ordered mesoporous structure, reduced surface area after impregnation, and the presence of acid sites. In the first cycle, the obtained esters showed density and viscosity within established limits and achieved a maximum yield of 82%. However, in subsequent cycles, these parameters varied, and the acid value exceeded the maximum permitted limit.

Keywords: biodiesel, transesterification, molybdenum, regeneration.

Introdução

A crescente preocupação com os impactos ambientais gerados pela queima de combustíveis fósseis, como o aumento das emissões de dióxido de carbono, tem incentivado a busca por fontes de energia mais limpas. O biodiesel se apresenta como uma alternativa promissora ao diesel convencional, sendo um combustível renovável, biodegradável e não tóxico, com potencial para substituir os derivados do petróleo em larga escala (1).

A principal rota industrial para a produção de biodiesel é a transesterificação de triglicerídeos com álcoois de baixa massa molar, como metanol ou etanol, utilizando catalisadores homogêneos. Essa reação se destaca por sua simplicidade, baixo custo e capacidade de gerar ésteres com viscosidade reduzida e alto rendimento (2).

Apesar da eficiência dos catalisadores homogêneos, seu uso apresenta desvantagens, como a dificuldade de separação do meio reacional e a sensibilidade à presença de água e ácidos graxos, que podem provocar reações indesejadas, como saponificação e hidrólise (2). Como alternativa, os catalisadores heterogêneos vêm sendo cada vez mais explorados, por permitirem reutilização e fácil separação após o processo (1).

Entre os suportes utilizados no preparo de catalisadores heterogêneos, destaca-se a peneira molecular MCM-41, amplamente estudada devido à sua alta área superficial, estabilidade térmica e hidrofobicidade. Essas propriedades favorecem o desempenho em processos de catálise e adsorção, especialmente quando incorporados com espécies ativas (3). Os óxidos de molibdênio (MoO_x) têm sido

utilizados em inúmeras aplicações por terem demonstrado potencial como catalisadores devido aos seus vários estados de oxidação (4).

A reutilização de catalisadores heterogêneos pode ser limitada pela desativação progressiva, causada por fenômenos como envenenamento, bloqueio físico e acúmulo de resíduos. Para restaurar sua atividade, métodos de regeneração como lavagem são comumente empregados. A etapa de lavagem química tem como objetivo remover os venenos catalíticos com base nas características dos elementos suspeitos de causarem a desativação. Esse processo pode ser dividido em lavagem ácida, lavagem alcalina, lavagem com polieteres, lavagem com vapor d'água e processos avançados de oxidação eletroquímica (5).

Este trabalho tem como objetivo sintetizar, caracterizar e avaliar o catalisador $\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$ na transesterificação metílica do óleo de milho e sua estabilidade durante o reuso.

Experimental

Síntese da peneira molecular MCM-41

A síntese da peneira molecular utilizou o método hidrotérmico. O direcionador estrutural CTABr foi adicionado lentamente em água deionizada a 50 °C, sob agitação constante por 30 min. Após resfriar a solução até temperatura ambiente, o agente mineralizante (NH_4OH) foi adicionado e permaneceu sob agitação por mais 15 min. Em seguida, o tetraetilortossilicato (TEOS) foi adicionado, e a mistura permaneceu sob agitação por mais 2 h. O gel obtido foi submetido a um tratamento térmico em autoclaves de aço inoxidável sob pressão autóloga a 70 °C por 24 h. O material obtido foi lavado com água deionizada até atingir pH 11 e seco em estufa a 60 °C por 24 h. A peneira molecular $\text{CTA}^+\text{MCM-41}$ foi calcinada sob fluxo de N_2 a 200 °C por 1 h ($10^\circ\text{C min}^{-1}$) e, em seguida, em ar sintético a 550 °C por 6 h (2°C min^{-1}).

Incorporação do heptamolibdato de amônio

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. A massa do sal que corresponde ao teor de MoO_3 a ser incorporado na peneira molecular MCM-41 foi pesada e dissolvida no volume de água deionizada proporcional ao volume de poros da peneira determinado pelo BET. A solução obtida foi seca em estufa a 70 °C por 24 h. O catalisador obtido foi calcinado sob fluxo de ar sintético a 450 °C por 5 h (5°C min^{-1}).

Caracterizações dos catalisadores $\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$

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 por

passo de 0,6 s e 20 de 1,5 a 10° para a peneira MCM-41 e de 1,5 a 80° para o catalisador $\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$.

Fisissorção de N_2 - A área superficial específica foi calculada a partir de isotermas de adsorção de N_2 pelo método Brunauer–Emmett–Teller (BET) o volume e a distribuição do tamanho dos poros com base na isoterma de adsorção utilizando equipamento Quantachome Nova Touch LX2.

Termogravimétrica - Os termogramas foram obtidos utilizando um Thermogravimetric Analyzer TGA- 51 Shimadzu acoplado a um computador monitorado pelo Software TA-60 WS Collection Monitor. Os catalisadores foram analisados a uma faixa de temperatura de 25 a 1000°C, a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e fluxo de 100 mL min^{-1} , sob atmosfera de ar sintético.

Avaliação Catalítica: Reação de transesterificação

As reações de transesterificação ocorreram em um reator Paar modelo 4848, do tipo batelada. As condições reacionais adotadas foram razão óleo:álcool de 1:20, 3% de catalisador, rotação de 500 rpm, 150 °C, 2 h30min de reação e pressão autóloga. O processo, iniciou-se com a adição do catalisador $\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$, metanol e do 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 para a completa separação das fases. A lavagem do óleo transesterificado ocorreu em duas etapas, a primeira com solução de 10% de HCl para retirar excesso de álcool e catalisador e a segunda com água deionizada até pH neutro.

Caracterização do biodiesel

Cromatografia gasosa - O teor de éster metílico de ácido graxo foi analisado seguindo o método padrão de acordo com EN 14103 usando um cromatógrafo a gás Shimadzu GC 2010 Plus com um injetor split/splitless e detector de ionização de chama (FID). 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 $1 \times 10^{-4} \text{ mPa} \cdot \text{s}^{-1}$ a 40 °C. Densidade - Os dados de massa específica foram determinados seguindo a norma estabelecida pela ASTM D1298, EN ISO 3675/12185 e ISO 3675/P32 utilizando o equipamento Density Master DMA 4100 M.

Reutilização e regeneração dos catalisadores

A metodologia utilizada na regeneração por lavagem foi baseada em Andrade (2017). Após a primeira reação o catalisador foi recuperado e seco em estufa a 60 °C por 24h. O catalisador foi lavado com n-hexano por 3 h utilizando um extrator do tipo soxhlet e posteriormente seco em estufa a 60 °C por 24h. O catalisador após ser lavado foi reutilizado

em um novo ciclo reacional de transesterificação do óleo de milho.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os difratogramas das peneiras CTA⁺-MCM-41 (Figura 1a) e MCM-41 (Figura 1b). Os picos em $2\theta = 2,42^\circ$, $4,14^\circ$, $4,80^\circ$ e $6,30^\circ$ em (1a), e $2,58^\circ$, $4,44^\circ$ e $5,12^\circ$ em (1b), correspondem aos planos (1 0 0), (1 1 0), (2 0 0) e (2 1 0), indicando uma estrutura hexagonal do tipo P6mm com mesoporos organizados. As atribuições foram feitas com base na carta JCPDS nº 00-049-1712.

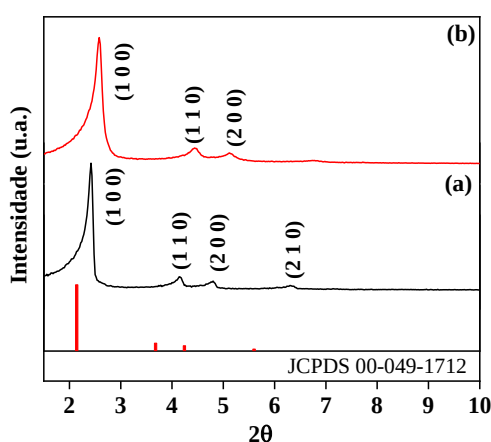


Figura 1. Difratogramas da (a) CTA⁺-MCM-41 e (b) MCM-41.

O difratograma da Figura 2, mostra a ausência dos picos dos planos (1 1 0), (2 0 0) e (2 1 0) após a incorporação de molibdênio, indicando menor ordenação estrutural da MCM-41 devido à incorporação e calcinação do MoO₃. Também não foram observados picos de MoO₃, o que sugere alta dispersão do óxido na matriz, já que espécies de molibdênio bem dispersas não apresentam sinais definidos, apenas o halo amorfo da sílica desordenada (6).

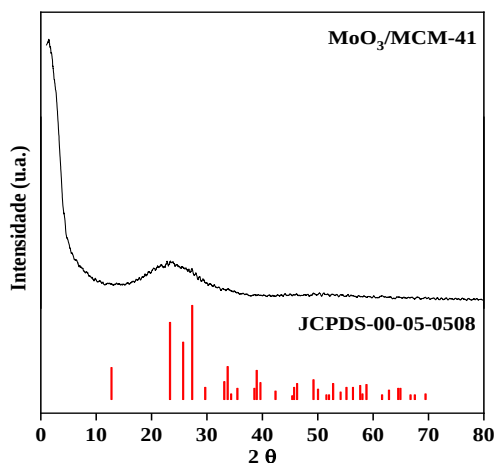


Figura 2. Difratograma do catalisador MoO₃/MCM-41.

A Figura 3a apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ da MCM-41 e do catalisador 15_MoO₃/MCM-41. Para a MCM-41, observam-se três regiões distintas: (I) $P/P_0 < 0,15$, adsorção em monocamada; (II) $0,15 < P/P_0 < 0,41$, condensação capilar em mesoporos com histerese H1, típica de poros cilíndricos; e (III) $P/P_0 > 0,41$, adsorção em multicamadas na superfície externa, com histerese H3, associada a poros estreitos e uniformes. No catalisador MoO₃/MCM-41, a isoterma também é do tipo IV, porém com duas regiões: (I) $P/P_0 < 0,40$, adsorção em monocamada, e (II) $P/P_0 > 0,40$, adsorção em multicamadas com histerese H3, indicando alterações na estrutura porosa devido à incorporação do óxido. A Figura 3b mostra a distribuição do tamanho de poros, com picos localizados em 35,16 Å para a MCM-41 e 131,04 Å para o MoO₃/MCM-41.

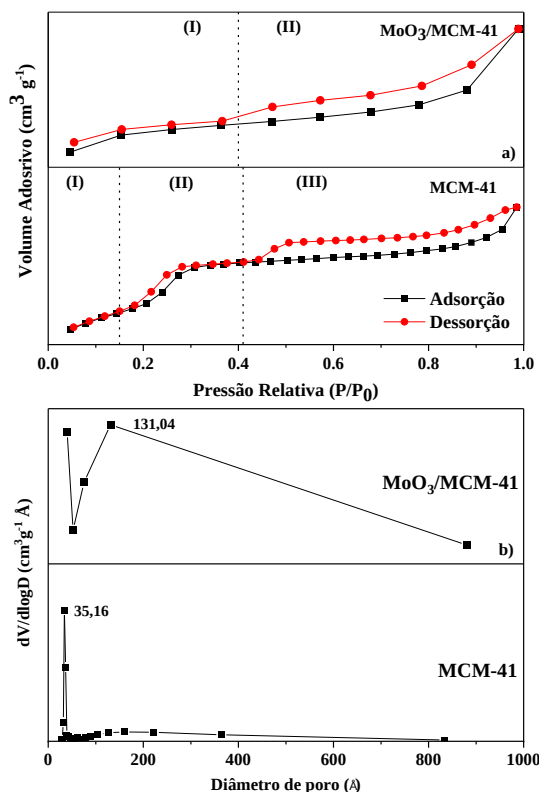


Figura 3. (a) Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e (b) distribuição de tamanho de poros da MCM-41 e do MoO₃/MCM-41.

A Tabela 1 apresenta as propriedades texturais da peneira molecular MCM-41 e do catalisador MoO₃/MCM-41. A MCM-41 se destaca por sua ampla área superficial, que favorece a dispersão do molibdênio e contribui para a eficiência em processos de adsorção e reações químicas. Os valores de volume e diâmetro de poro indicam a predominância de poros mesoporosos na estrutura. Já o catalisador MoO₃/MCM-41 mostrou redução tanto na área

superficial quanto no volume de poros, efeito atribuído à inserção do óxido de molibdênio nos canais mesoporosos da MCM-41, o que aumenta a densidade do material e provoca o bloqueio parcial desses poros (7).

Tabela 1. Propriedades texturais da MCM-41 e do MoO₃/MCM-41.

Catalisadores	S _{BET} ^a	S _{ext} ^b	S _{micro} ^c	V _{total} ^d	D _p ^g
MCM-41	1334,26	1203,03	131,2	0,48	34,1
MoO ₃ /MCM-41	194,49	103,27	91,22	0,09	31,2

^a BET área específica (m²·g⁻¹); ^b t-plot área externa (m²·g⁻¹); ^c t-plot área de microporos (m²·g⁻¹); ^d Volume total de poros (mL·g⁻¹) e ^f BJH diâmetro de poro (Å).

A Figura 4 apresenta o termograma do catalisador MoO₃/MCM-41, no qual foram identificados três eventos de perda de massa. O primeiro evento (I), observado na faixa de 23 a 134 °C, corresponde a uma perda de 11,58% e está relacionado à eliminação da água adsorvida nos poros do material. O segundo evento (II), entre 700,17 e 854,86 °C, apresenta uma perda de massa de 4,85%, atribuída à fusão do MoO₃. Já o terceiro evento (III), ocorrido entre 854,86 e 1000 °C, com perda de 2,8%, está associado ao processo de sublimação do trióxido de molibdênio.

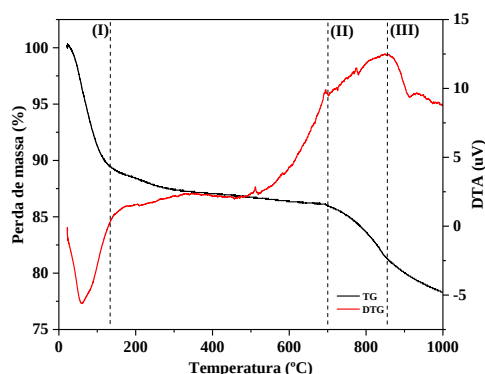


Figura 4. Termograma do catalisador MoO₃/MCM-41 antes do primeiro ciclo reacional.

Os termogramas dos catalisadores MoO₃/MCM-41 antes e após a regeneração por lavagem com hexano são apresentados na Figura 5. Nos termogramas dos catalisadores não lavados (Figuras 5a, 5c e 5e), são identificados quatro eventos de perda de massa. O primeiro (I) está relacionado à evaporação do metanol residual e da água adsorvida nos poros. O segundo evento (II) refere-se à degradação da glicerina acumulada na estrutura porosa. O terceiro (III) corresponde à decomposição de triglicerídeos resultantes da transesterificação incompleta. Por fim, o

evento (IV) está associado à fusão e sublimação do MoO₃. Já os termogramas dos catalisadores regenerados (Figuras 5b, 5d e 5f) mantêm o mesmo perfil, com os quatro eventos de perda de massa. No entanto, o evento (II) apresenta intensidade reduzida, indicando menor acúmulo de glicerina nos poros após a lavagem com hexano.

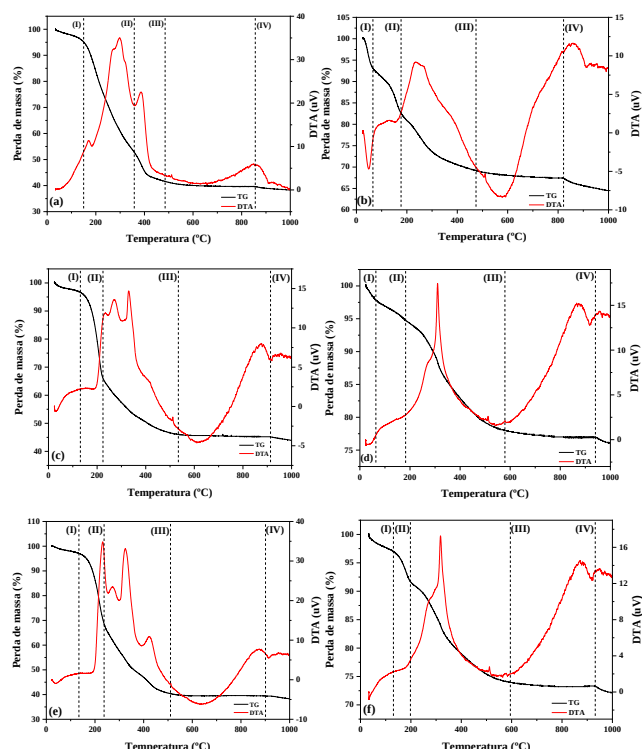


Figura 5. Termogramas dos catalisadores MoO₃/MCM-41 antes e após a regeneração por lavagem com n-hexano no (a,b) segundo ciclo reacional, (c,d) terceiro ciclo reacional e (e,f) quarto ciclo reacional.

Os intervalos de temperatura e os percentuais de perda de massa dos catalisadores MoO₃/MCM-41 antes e depois da lavagem com hexano são mostrados na Tabela 2. Os resultados indicam uma diminuição na quantidade de glicerina retida nos catalisadores regenerados, evidenciada pela menor perda de massa no evento II, o que demonstra a eficácia do método utilizado para sua remoção. No entanto, no caso dos triglicerídeos adsorvidos no evento III, a regeneração não se mostrou eficiente, uma vez que os valores de perda de massa não foram alterados significativamente.

Tabela 2. Caracterização físico-química dos óleos transesterificados obtidos em cada ciclo reacional.

Momento	Amostra	Evento	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)
---------	---------	--------	---------------------------	--------------------

Antes da lavagem	R2	I	34 – 150	4,58
		II	150 – 359	42,58
		III	359 – 485	11,22
		IV	855 – 999	1,4
	R3	I	27 – 130	3,39
		II	130 – 223	30,44
		III	223 – 533	20,11
		IV	912 – 997	1,29
	R4	I	26 – 135	3,05
		II	135 - 238	29,25
		III	238 - 512	27,39
		IV	901 – 997	1,22
Após a lavagem	R2	I	25 – 64	6,76
		II	64 - 175	10,64
		III	175 - 475	13,41
		IV	822 - 996	2,83
	R3	I	33 - 130	2,93
		II	130 - 196	5,39
		III	196 - 595	17,68
		IV	930 - 997	0,97
	R4	I	23 - 64	2,21
		II	64 - 182	3,03
		III	182 - 578	16,78
		IV	939 - 997	0,78

A Tabela 3 apresenta as caracterizações físico-química do biodiesel obtido a partir do óleo de milho, utilizando o catalisador MoO_3 -MCM-41, ao longo de quatro ciclos reacionais.

A viscosidade é uma propriedade essencial para o desempenho do biodiesel, influenciando diretamente seu comportamento nos sistemas de injeção. Na lavagem com hexano, no primeiro ciclo, a viscosidade apresentou valor de

4,27 mm^2/s , dentro do estabelecido pela norma. Nos ciclos seguintes, entretanto, houve um aumento significativo, alcançando 15,73 mm^2/s no quarto ciclo. Esse crescimento está associado à presença de óleo de milho não convertido misturado ao biodiesel.

A densidade também possui relevância na avaliação do biodiesel, influenciando no cálculo do poder calorífico e na eficiência energética do combustível. No ciclo inicial, a densidade medida foi de 880,5 kg/m^3 , permanecendo dentro do intervalo exigido. Com o uso sucessivo do catalisador regenerado, os valores aumentaram progressivamente, alcançando 909,9 kg/m^3 no quarto ciclo. Esse comportamento pode ser atribuído ao acúmulo de impurezas, como triglicerídeos não reagidos e glicerina residual.

O índice de acidez reflete o estado de conservação do biodiesel e sua potencial corrosividade a componentes metálicos. Os valores acima do permitido pela ANP indicam a presença de ácidos graxos livres e possível lixiviação do molibdênio, metal com características ácidas.

Por fim, o rendimento na reação de transesterificação indica a eficiência catalítica. Na primeira reutilização com lavagem por hexano, o rendimento foi de 82,0%, mas apresentou redução acentuada nos ciclos seguintes, chegando a 23,2% no quarto ciclo. Essa diminuição está ligada à perda gradual da atividade catalítica, possivelmente causada pelo acúmulo de glicerina nos poros do catalisador e à lixiviação do molibdênio, fatores que diminuem a disponibilidade dos sítios ativos.

Tabela 3. Caracterização físico-química dos óleos transesterificados obtidos em cada ciclo reacional.

Ciclo	Visc. ^a	Dens. ^b	I.A. ^c	Rend. ^d
1	4,27	880,5	1,98	82,0
2	6,41	891,3	1,32	57,5
3	7,95	900,6	2,31	48,2
4	15,73	909,9	0,66	23,2

Resolução ANP Nº 45: ^aViscosidade ($\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$): 3 - 6, ^bDensidade ($\text{Kg}.\text{m}^{-3}$): 850 - 900; ^cÍndice de acidez ($\text{mg}.\text{KOH}.\text{g}^{-1}$): < 0,50; ^dRendimento em ésteres (%): > 96,5.

Conclusões

As técnicas de caracterização confirmaram a síntese da peneira molecular MCM-41 e a formação do catalisador MoO_3 /MCM-41. A análise de DRX evidenciou os picos característicos da estrutura hexagonal da MCM-41 e mostrou redução na ordenação após a impregnação com óxido de molibdênio, sem formação de fases cristalinas. A análise por adsorção e dessorção de N_2 demonstrou a

presença de mesoporos cilíndricos bem definidos na peneira e indicou uma redução na área superficial e no volume de poros no catalisador. Os termogramas mostraram quatro eventos principais de perda de massa, sendo que a regeneração com n-hexano foi eficiente na remoção da glicerina dos poros, mas pouco eficaz na eliminação de triglicerídeos. Os óleos produzidos não atingiram o rendimento mínimo de ésteres estabelecido pela ANP, embora apresentassem viscosidade e densidade dentro dos limites especificados. No primeiro ciclo, os rendimentos foram de 82,0% para a metodologia de regeneração por lavagem, com queda progressiva nos ciclos seguintes.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), ao Laboratório de Catálise Caracterização e Biocombustíveis (LACCBIO); à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Paraíba (FAPESQ) e ao Programa de Bolsas para Inovação MAI-DAI do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Referências

1. M. Yue; S. L. Rokhum; X. Ma; T. Wang; H. Li; Z. Zhao; Y. Wang; H. Li, *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* **2024**, 205, 109997.
2. J. C. F. Cavalcante; A. M. Silva; P. M. B. Caldas; B. V. S. Barbosa; H. B. S. Júnior; J. J. N. Alves, *Catal. Today* **2025**, 446, 115119;.
3. T. F. Oliveira; M. L. P. Silva; A. L. Moriama; C. P. Souza, *Ceramics Int.* **2021**, 47, 29509–29514;.
4. A. Aziz Shaikh; J. Bhattacharjee; P. Datta; S. Roy, *Sustainable Chem. Environ.* **2024**, 7, 100125;.
5. E.M.N. Thiloka Edirisooriya; P. S. Senanayake; P. Xu; H. Wang, *J. Environ. Chem. Eng.* **2025**, 13, 116467.
6. F. J. Méndez; G. Bravo-Ascención; M. González-Mota; I. Puente-Lee; X. Bokhimi; T. E. Klimova, *Catal. Today* **2020**, 349, 217–227;.
7. L. F. A. M. Oliveira, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2021.