

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2$ -MCM-41 PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Thiago Rodrigo Barbosa Barros¹; Emylle Laisa Santos Souza¹; José Jailson Nicacio Alves¹; Bianca Viana de Sousa¹

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Química
-thiagojdbarbosa@gmail.com

RESUMO

O biodiesel é produzido a partir da transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com álcool, geralmente metanol ou etanol, e apresenta-se como uma alternativa de substituição total ou parcial de combustíveis fósseis, como o diesel. Materiais mesoporosos têm sido estudados para o processamento de triglicerídeos visando à produção de biocombustíveis. Entre eles, a peneira molecular MCM-41 apresenta potencial para produção de biodiesel devido ao diâmetro de poros favorável e elevada área superficial. A inserção de óxidos metálicos na peneira molecular aumenta sua atividade catalítica e possibilita a preparação de catalisadores com maior atividade, seletividade e estabilidade térmica. O presente trabalho teve como objetivo a obtenção do catalisador $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2$ -MCM-41 para aplicação na reação de transesterificação para produção do biodiesel. A peneira molecular foi sintetizada partindo-se de um gel com a seguinte composição molar: $1\text{SiO}_2 : 0,30 \text{CTABr} : 11 \text{NH}_3 : 144 \text{H}_2\text{O}$. Após a remoção do direcionador, os metais cério e molibdênio foram incorporados no suporte catalítico, com teores de 25% e 10% em peso, respectivamente. O método escolhido para a incorporação dos metais foi à impregnação por via úmida, com o intuito de obter um material com uma melhor dispersão das espécies ativas. Os materiais foram caracterizados por análise termogravimétrica e difração de raios X. Os difratogramas identificam as fases dos óxidos de cério e molibdênio na estrutura da peneira molecular, confirmando a eficiência dos processos de impregnação e ativação dos óxidos por calcinação.

Palavras-chave: peneira molecular, incorporação, Mo/Ce -MCM-41.

1. INTRODUÇÃO

Há uma crescente necessidade de buscar fontes alternativas (naturais e renováveis) que possam contribuir no desenvolvimento de produtos e processos mais limpos, minimizando os impactos ambientais pela emissão de poluentes. Neste contexto, os biocombustíveis surgem como uma alternativa para produção de combustíveis líquidos, podendo substituir total ou parcialmente os combustíveis derivados de

petróleo, para atender tanto as necessidades energéticas quanto ambientais.

O biodiesel apresenta propriedades que tornam seu uso uma possível substituição dos combustíveis fósseis, como: ser obtidos a partir de matérias primas renováveis, ser biodegradável e conter baixas emissões de enxofre, além de ser produzido a partir de diferentes fontes lipídicas, tais como óleo de mamona, soja, babaçu, canola, milho, mandioca, algodão, etc. O biodiesel pode ser também utilizado como aditivo ao óleo diesel,

garantindo lubrificidade ao combustível [INTRATEC, 2006].

Dentre os métodos existentes para obtenção do biodiesel o mais utilizado é a transesterificação alcoólica, que consiste na reação entre um óleo vegetal e um monoálcool primário, geralmente metanol ou etanol, promovendo a quebra da molécula dos triglicerídeos e gerando uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos correspondentes, liberando glicerol como subproduto. Os monoésteres produzidos através desse processo apresentam características semelhantes às do óleo diesel [FABIANO, 2010].

A peneira molecular MCM-41 tem sido bastante estudada desde sua criação, devido as suas possibilidades de aplicação em processamento de moléculas de ácidos graxos, visando a produção de biocombustíveis. Além de possuir sistema unidirecional e arranjo hexagonal de mesoporos bem definidos, diâmetros de poro variando entre 16 e 100 Å e boa capacidade de adsorção [CORMA, 1997], a MCM-41 chamou a atenção dos pesquisadores devido ao fato das demais estruturas da família M41S serem instáveis termicamente ou difíceis de sintetizar [MEYNEN, 2009].

Ao longo dos anos, a MCM-41 tem sofrido modificações visando melhorar suas aplicações em catálise e adsorção, assim como aperfeiçoar o seu potencial catalítico e

produzir novos catalisadores. A inserção de heteroelementos, comumente íons de metais de transição trivalentes ou tetravalentes, na estrutura e/ou na superfície dos poros desse material aumenta a atividade catalítica da peneira molecular e possibilita a preparação de catalisadores com maior atividade, seletividade e estabilidade térmica [SILVA, 2009].

Dois fatores importantes no processo catalítico, que veem sendo relatados por diversos pesquisadores, são a influência do método de preparação dos catalisadores e a combinação de diferentes metais de transição em um mesmo suporte. Tais métodos de preparação, que podem ser aplicados na preparação de catalisadores à base de cério e molibdênio, são: decomposição térmica, combustão, co-precipitação, impregnação e sol-gel [MEIRELES, 2003].

Por ser simples e rápida, a impregnação é um dos métodos mais utilizados na preparação de catalisadores heterogêneos. Existem dois métodos de impregnação, a impregnação incipiente e a impregnação por via úmida. Na impregnação incipiente, o volume de solvente adicionado ao suporte é igual ao seu volume de poro de modo que, após a adição da solução, o suporte parece estar apenas úmido. Já na impregnação por via úmida, a quantidade de solvente adicionado excede o volume de poro do suporte [CIOLA, 1981].

A impregnação é uma técnica de incorporação do catalisador ao suporte, que consiste em impregnar o suporte com uma solução do componente ativo, evaporar o solvente e em seguida calcinar, para que ocorra a decomposição do precursor e a deposição do catalisador na superfície interna e externa do suporte [CIOLA, 1981].

O cério é o membro mais abundante da série dos elementos conhecidos como lantanídeos ou terras raras, em forma de óxido tem sido amplamente estudado como promotor estrutural e eletrônico para melhorar a capacidade de armazenamento e liberação de oxigênio, atividade, seletividade e estabilidade térmica dos catalisadores [TROVARELLI, 1999]. A dopagem de CeO_2 na MCM-41 conduz a uma elevada atividade na oxidação de ciclohexano e na acilação de álcoois, tióis e fenóis [KADGAONKAR, 2004].

Além dessas propriedades, o CeO_2 tem aplicações nos processos catalíticos tais como: catalisadores de três vias (TWC) para tratamento de gases de exaustão (HC,CO,NO) de veículos, reações redox e processo de craqueamento catalítico do petróleo (FCC) para remoção de SO. Dentre essas aplicações, o CeO_2 apresenta grande potencial na remoção de fuligem da exaustão dos motores a diesel, para a deposição de orgânicos de águas residuais e como aditivo para

catalisadores de combustão [TABARELLI, 2012].

Na maioria dos casos, o catalisador de molibdênio mais convencional está associado a processos de redução e oxidação. Estudos mais recentes têm defendido que o alto estado de oxidação deste tipo de metal possibilita a sua atuação, dependendo das suas características físico-químicas, como um ácido de Lewis ou precursor de sítios ácidos de Bronsted-Lowry. Curiosamente, tanto os compostos contendo molibdênio no estado de oxidação zero como os contendo o Mo(VI), tais como, $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ e $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$, respectivamente, mostram atividade catalítica semelhante e são considerados precursores da espécie catalítica ativa [BAIL, 2012].

Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo incorporar o dióxido de cério (CeO_2) e o trióxido de molibdênio (MoO_3), com teores de 25% e 10% em peso respectivamente, na peneira molecular mesoporosa MCM-41, para obtenção do catalisador Mo/Ce-MCM-41 para aplicação em reações catalíticas.

2. METODOLOGIA

2.1 Síntese da peneira molecular MCM-41

A peneira molecular MCM-41 foi sintetizada através do método hidrotérmico convencional [SANTOS, 2014]. Os reagentes utilizados na síntese foram: a água como

solvente, o direcionador Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTABr), a fonte de sílica Ortossilicato de Tetraetila (TEOS) e a Amônia a 25% (NH_3). A composição molar da mistura reacional resultante foi: 1 SiO_2 : 0,3 CTABr : 11 NH_3 : 144 H_2O .

Após a obtenção do gel de síntese, este foi acondicionado em autoclaves (recipiente de teflon com revestimento de aço inox) e aquecido em estufa a 30°C , por 24h. O produto obtido foi lavado com água deionizada e centrifugado por várias vezes, para auxiliar na remoção do direcionador orgânico e no controle do pH, que deve ser mantido próximo a 11. O sólido úmido foi seco em estufa a 60°C por 24 h.

2.2 Incorporação dos metais cério e molibdênio na MCM-41

Os óxidos de cério e molibdênio foram incorporados na peneira molecular MCM-41 via impregnação úmida nas porcentagens de 25 e 10%, respectivamente, utilizando o nitrato de cério hexa-hidratado $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e heptamolibdato de amônio tetra-hidratado $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ como sais precursores. Inicialmente, a peneira molecular foi submersa em uma solução aquosa 0,1 M do sal precursor contendo cério, durante 30 minutos, sob agitação.

O suporte impregnado foi seco em estufa a 100°C por 24 horas. Após secagem, foram submetidos a tratamento térmico. Em

seguida o molibdênio foi incorporado na amostra Ce-MCM-41 utilizando o método de impregnação por via úmida, com uma solução 0,1 M do sal precursor contendo molibdênio. A suspensão foi mantida sob agitação no roto evaporador durante 1 hora a temperatura de 80°C . Após secagem em estufa a 60°C por 24 horas, o material foi submetido a tratamento térmico para ativação do catalisador.

2.3 Tratamento térmico (calcinação)

A remoção do direcionador da peneira molecular MCM-41 foi realizada sob 2 rampas de aquecimento. A primeira sob fluxo de nitrogênio, com vazão de 100 mL/gcat.min, da temperatura ambiente até 200°C com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ permanecendo por 1 hora nessas condições. A segunda rampa de aquecimento foi de $2^\circ\text{C}/\text{min}$, sob fluxo de ar sintético, de 200°C até 550°C , permanecendo por 6 horas nessas condições.

O óxido de cério suportado na peneira molecular foi ativado sob fluxo de ar sintético com vazão 100 mL/gcat.min com rampa de aquecimento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$, da temperatura ambiente até 400°C permanecendo por 4 horas nessas condições. A ativação do óxido de molibdênio suportado no Ce/MCM-41 foi realizada em 2 rampas. A primeira sob fluxo de nitrogênio com vazão de 100 mL/gcat.min, da temperatura ambiente até 200°C com rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$,

permanecendo nessa condição por 1 hora. A segunda rampa com uma taxa de aquecimento de 2°C/min, sob fluxo de ar sintético, de 200°C até 450°C, permanecendo por 2 horas nessas condições.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Difractometria de raios X (DRX)

As Figuras 1a e 1b apresentam os difratogramas de raios-X do suporte mesoporoso MCM-41 sintetizado e calcinado, respectivamente.

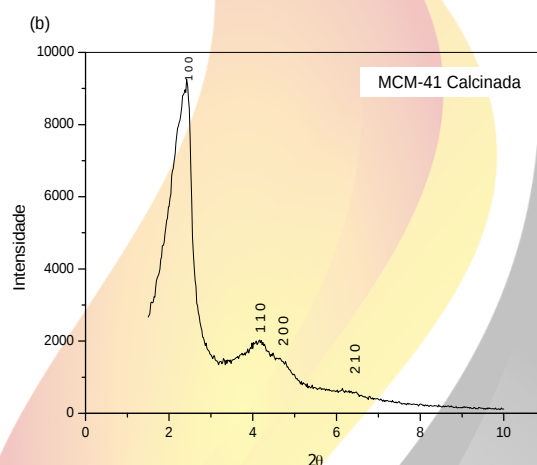
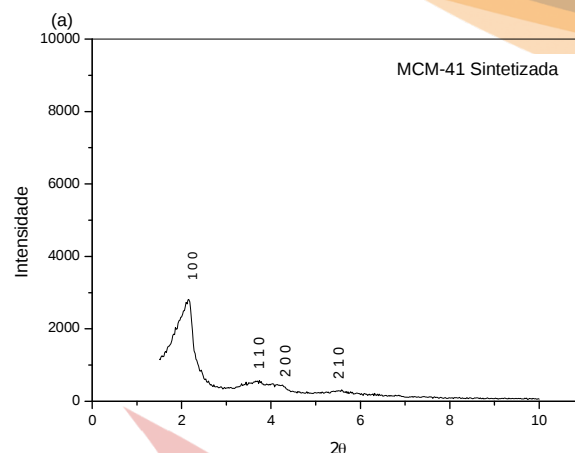


Figura 1: Difratomogramas das amostras: (a) MCM-41 sintetizada e (b) MCM-41 calcinada.

O difratograma de raios-X apresentado na Figura 1a confirma que o material obtido é característico da peneira molecular MCM-41, devido a presença de picos entre $2\theta = 2^\circ$ e 7° descritos como indicativa de um material de estrutura bem definida [BECK, 1992]. O primeiro pico, identificado como $2\theta = 2,2^\circ$ e atribuído a linha de reflexão do plano (1 0 0), possui elevada intensidade e é característico

da estrutura hexagonal. Os demais, de menor intensidade, são correspondentes as linhas de reflexão dos planos (1 1 0), (2 0 0) e (2 1 0), característicos da organização estrutural da peneira molecular.

O difratograma apresentado na Figura 2b indica que o tratamento térmico para retirada do direcionador não comprometeu a estrutura da MCM-41, uma vez que os picos correspondentes à fase hexagonal foram mantidos. Observou-se também um aumento na intensidade dos picos após o processo de calcinação, ou seja, o processo favoreceu a organização da estrutura da peneira molecular. Esse fato está relacionado com a contração da estrutura devido à reorganização dos íons de Si-O e a condensação do grupo silanol ($\equiv\text{Si-OH}$), pela saída do direcionador, deslocando o ângulo dos picos para valores maiores. Essa contração leva a uma maior ordenação do sistema poroso, provocando um aumento da intensidade e área dos picos [WANG, 1998; KRUK, 2000].

O difratograma de raios-X da amostra impregnada com 25% de cério, após o processo de impregnação e calcinação, está mostrado na Figura 2.

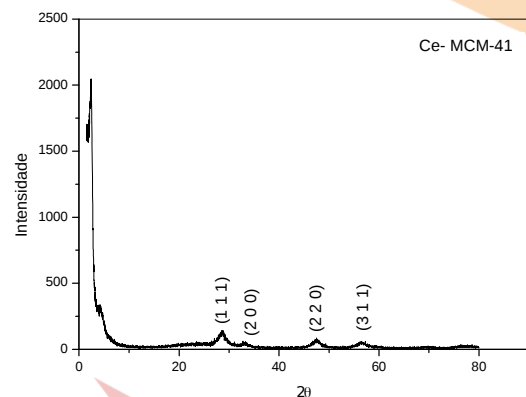


Figura 2: Difratograma de raios X da amostra Ce-MCM-41 após impregnação e calcinação.

Através do difratograma de raios X apresentado na Figura 2, foi possível identificar as espécies do óxido de cério, formado a partir da decomposição do sal precursor ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) sobre a peneira molecular mesoporosa MCM-41. Os picos característicos do óxido de cério foram identificados com auxílio da biblioteca do ICDD (International Center for Diffraction Data), onde estão disponíveis cartas cristalográficas de diversos materiais. Para o óxido de cério (CeO_2) utilizou-se a carta cristalográfica número 00-004-0593.

A caracterização do catalisador Mo/Ce-MCM-41 pode ser observada na Figura 3, a partir do difratograma de raios X.

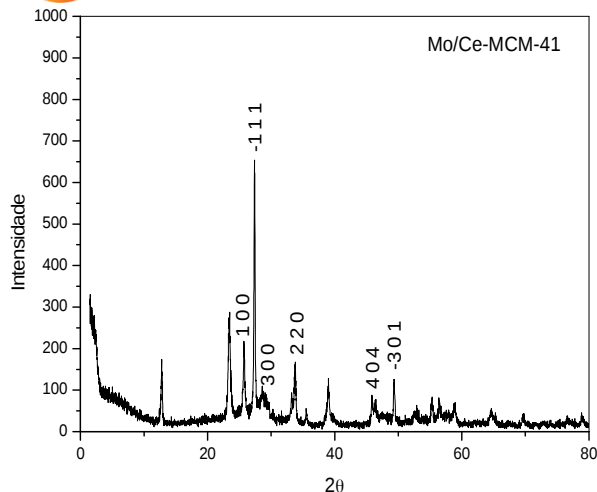


Figura 3: Difratoograma de raios X da amostra Mo/Ce-MCM-41 após impregnação e calcinação.

A partir do difratograma de raios X da Figura 3, foi possível identificar as espécies dos óxidos de molibdênio, formados da decomposição do sal precursor, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Os picos característicos do óxido de molibdênio (MoO_3) foram identificados com auxílio da carta cristalográfica número 00-021-0569. Além desses picos, identificou-se ainda a presença do óxido MoO_2 , através da carta cristalográfica número 00-032-0671.

3.2 Análise termogravimétrica (TG)

As Figuras 4 e 5 apresentam as curvas termogravimétricas e suas derivadas para a peneira molecular MCM-41 e para o catalisador Mo/Ce-MCM-41, respectivamente.

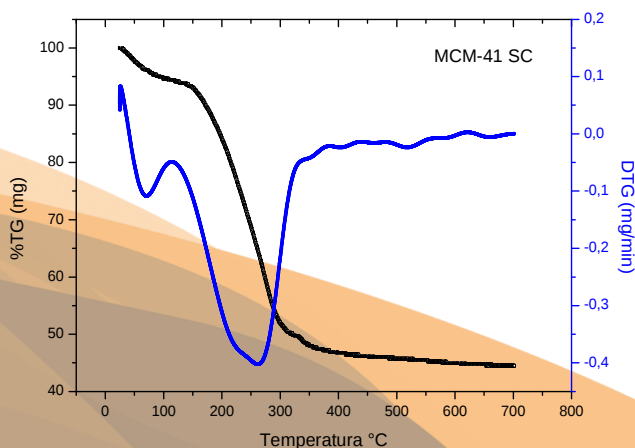


Figura 4: Análise termogravimétrica da peneira molecular MCM-41.

A partir da curva termogravimétrica da Figura 4, pode-se observar três eventos de perda de massa. Esses eventos são atribuídos, na faixa de 30-100°C, à dessorção de água fisiossorvida nos poros do material, na faixa de 100-350°C à remoção dos íons direcionadores (CTABr) e na faixa de 350-550°C à remoção residual do CTABr e liberação de água, proveniente do processo de condensação secundária dos grupos silanóis [ARAÚJO, 2000].

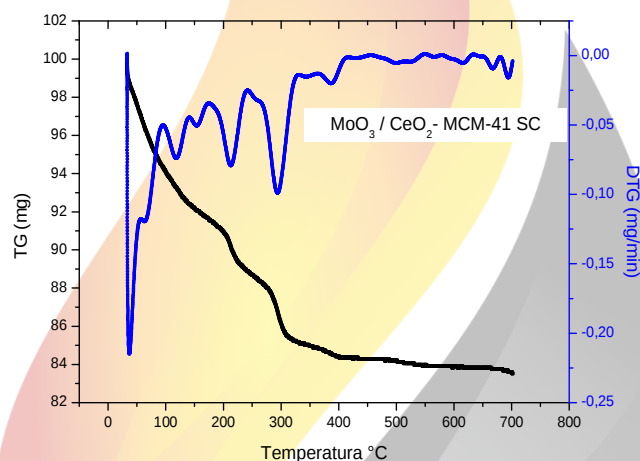


Figura 5: Análise termogravimétrica do catalisador Mo/Ce-MCM-41.

Através de TG foi possível então analisar os perfis de decomposição do nitrato amoniacal de cério hexa-hidratado $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e heptamolibdato de amônio tetra-hidratado $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e determinar assim as melhores condições de calcinação.

De acordo com a Figura 5, nota-se que há uma contínua perda de massa até aproximadamente 450°C. A perda inicial de massa de 50 a 150°C deve-se provavelmente a perda do solvente (água) presente nas amostras. Já na faixa de 150 a 400°C acontece a decomposição dos sais precursores das fases metálicas de cério e molibdênio. Acima da temperatura de 400°C, não há perdas significativas de massa. Desta maneira, é seguro afirmar que um tratamento térmico realizado a 400°C seria suficiente para eliminar a grande maioria dos compostos orgânicos e voláteis presentes nas amostras [SENISSE, 2012].

4. CONCLUSÕES

O processo de síntese adotado permitiu a obtenção da fase hexagonal da peneira molecular mesoporosa MCM-41, uma vez que os difratogramas de raios-X apresentaram picos característicos da estrutura mesoporosa.

O catalisador $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2\text{-MCM-41}$ apresentou picos característicos do óxido de cério (CeO_2) e óxidos de molibdênio (MoO_3 e MoO_2), confirmando a eficiência dos processos de impregnação e ativação dos óxidos por calcinação, para possível aplicação do mesmo na reação de transesterificação do óleo de soja, visando a obtenção de biodiesel.

As curvas termogravimétricas do catalisador permitiram observar que a

ativação do mesmo pode ser realizada em faixas de temperaturas entre 400 a 450°C.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, A. S.; JARONIEC, M. *Thermogravimetric monitoring of the MCM-41 synthesis*. Thermoclim. Acta, v. 175, p. 363, 2000.

BAIL, A. *Utilização de sólidos contendo molibdênio na catálise heterogênea para a obtenção de ésteres metílicos e etílicos a partir da esterificação de ácidos graxos e transesterificação de óleos vegetais*. 2012. 128 p. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós Graduação em Química. Curitiba – PR.

BECK, J. S.; VARTULI, C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T-W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; McCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L. *A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates*. Journal of the American Chemical Society, v. 114, p. 10834, 1992.

CIOLA, R. *Fundamentos da Catálise*. Ed. Moderna, 1981.

CORMA, A. *From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis*. Chemical Review, v. 97, p. 2373, 1997.



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

FABIANO, D. P. *Síntese e avaliação de sílica tipo M41S contendo cátions CTA em transesterificação catalítica*. 2010. 128 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - UFSCar, São Carlos – SP, 2010.

INTRATEC, *Biodiesel Business Plan*, 200p. 2006, Disponível em: <www.intratec.us/br/>. Acesso em: jun 2016.

KADGAONKAR, M. D.; LAHA, S. C.; PANDEY, R. K.; KUMAR, P.; MIRAJKAR, S. P.; KUMAR, R. *Cerium-containing MCM-41 materials as selective acylation and alkylation catalysts*. *Catalysis Today*, v. 97, p. 225-231, 2004.

KRUK, M.; JARONIEC, M. *Gas adsorption characterization of ordered organic - inorganic nanocomposite materials*. *Chemistry of Materials*, v. 13, p. 3169, 2000.

MEIRELES, T. P.; RODRIGUEZ, C. E.; JIMENEZ, L. A. [Gas-phase hydrogenation of acetonitrile on zirconium-doped mesoporous silica-supported nickel catalysts](#). *Journal of Molecular Catalysis*, v.193, p. 185-196, 2003.

MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E. F. *Verified syntheses of mesoporous materials*. *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 125, p. 170, 2009.

SANTOS, J. S. B.; MEDEIROS, C. D.; PEREIRA, C. E. ; SOUSA, B. V. *Efeito do etanol como co-solvente na síntese da peneira molecular MCM-41*. X Encontro Brasileiro Sobre Adsorção, Guarujá - SP, 2014.

SENISSE, C. A. de L. *Obtenção de estruturas celulares de óxido de cério a partir de solução coloidal (gelcasting) e caracterização de sua microestrutura e atividade catalítica na combustão de metano*. 2012, 74p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais. Porto Alegre - RS.

SILVA, J.C.M. *Preparação e caracterização de catalisadores mesoporosos modificados do tipo MCM-41*. 2009. 72 p. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química da Universidade de Brasília, Programa de Pós Graduação em Química. Brasília - DF

TABARELLI, T. R. E. *Síntese e caracterização de catalisadores de Céria e Zircônia suportados em alumina para aplicação na combustão de metano*. 2012. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de

www.conepetro.com.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

pós-graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e Materiais. Porto Alegre – RS.

TROVARELLI, C.; LEITENBURG, M.;
BOARO, G. *The utilization of ceria in
industrial catalysis*. Catalysis Today, v. 50, p.
353, 1999.

WANG, X.; DOU, T.; XIAO, Y. *Synthesis of
double-mesopore silica using aqueous
ammonia as catalyst*. Chemical
Communications, p. 1035, 1998.



[www.conepetro.com](http://www.conepetro.com.br)
.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br