

TRIOXÍDEO DE MOLIBDÊNIO (MoO_3) SUPORTADO NA PENEIRA MOLECULAR SBA-15 PARA APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Bruno Taveira da Silva Alves¹; José Jailson Nicácio Alves¹; Bianca Viana de Sousa¹

¹ *Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia química –*
brunotdsa@gmail.com

Resumo: O constante aumento do consumo mundial de combustíveis fósseis tem incentivado o desenvolvimento de novas tecnologias para a produção de combustíveis de fontes renováveis, atendendo as necessidades econômicas e energéticas da sociedade. Entre os combustíveis alternativos, têm-se o biodiesel que é um combustível que pode ser produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais através da reação de transesterificação com um monoálcool de cadeia curta, na presença de um catalisador. Materiais mesoporosos, como a SBA-15, vem sendo estudados na aplicação da reação de transesterificação por possuir uma estrutura hexagonal com microporos interconectados, apresentando uma elevada área superficial, estabilidade térmica e tamanho de poros uniformes. A adição de um óxido metálico, como o trióxido de molibdênio, possibilita o aumento da atividade catalítica e seletividade, melhorando seu desempenho na reação de transesterificação. O presente trabalho tem como objetivo sintetizar, caracterizar e avaliar na reação de transesterificação o catalisador trióxido de molibdênio suportado na peneira molecular SBA-15. O trióxido de molibdênio foi incorporado à peneira molecular SBA-15, já sintetizada, em dois percentuais: 10% e 15%, através da técnica de impregnação por via seca. Os materiais foram caracterizados por análise termogravimétrica, difração de raios X e adsorção/dessorção de nitrogênio. Os difratogramas confirmaram a incorporação do óxido metálico a partir das fases do óxido de molibdênio na estrutura da peneira molecular. O óleo obtido foi avaliado de acordo com a norma da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis através das técnicas de cromatografia gasosa, massa específica e índice de acidez.

Palavras-chave: Material mesoporoso, biocombustível, catálise heterogênea, biodiesel.

1 Introdução

Fatores econômicos, políticos, sociais e ambientais têm conduzido ao desenvolvimento de combustíveis alternativos, dentre os quais se destaca o biodiesel. O método para obtenção do biodiesel mais utilizado na indústria é a transesterificação alcoólica utilizando-se catalisadores homogêneos, devido ao processo ser mais rápido e requerer temperaturas mais amenas. Consiste na reação entre um triglicerídeo e um monoálcool primário, geralmente metanol ou etanol, gerando uma mistura de ésteres dos ácidos graxos correspondentes, liberando glicerol como subproduto. (FABIANO,

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

2010; PEREIRA, 2016). A catalise homogênea sofre limitações quanto a recuperação do catalisador e da glicerina, sendo necessário várias lavagens com água para a purificação do produto final. Desse modo, a catálise heterogênea oferece vantagens quanto a purificação dos monoésteres alquílicos (ALVES *et al.*, 2017).

A peneira molecular SBA-15, desenvolvida e sintetizada na Universidade da Califórnia – Santa Bárbara, EUA apresenta em sua estrutura hexagonal mesoporosa e interligados por microporos, possibilitam o alojamento ou a difusão de grandes moléculas, o que confere uma vasta aplicabilidade na área de catálise. Por possuir característica amorfa, é necessário a adição de metais para melhorar seu desempenho catalítico. As rotas de impregnação podem ser divididas em procedimentos que incorporam o metal diretamente na síntese do material. E os métodos em que o material é sintetizado na forma de silício e após pronto ocorrem com a incorporação do metal de interesse (SCHWANKE *et al.*, 2016).

Os catalisadores de trióxido de molibdênio (MoO_3) estão associados a processos de redução e oxidação, uma vez que o alto estado de oxidação deste tipo de metal pode possibilitar a sua atuação tanto como sítios ácidos de Lewis quanto de Brønsted-Lowry. Em virtude destas características químicas, a aplicação destes óxidos na obtenção de biodiesel apresenta-se como uma opção viável para a indústria de biocombustíveis (SILVA, 2011).

Portanto, este trabalho teve como objetivo a incorporação do trióxido de molibdênio no suporte mesoporoso SBA-15, com teores de 10% e 15% em massa por meio da técnica de impregnação seca para obtenção do catalisador $\text{MoO}_3/\text{SBA-15}$ para posterior aplicação na reação de transesterificação do óleo de soja.

2 Metodologia

Síntese do suporte

A síntese da peneira molecular SBA-15 foi realizada através do método hidrotérmico proposto por ZHAO *et al.* (1998) com adaptação de COSTA (2015), que utiliza o etanol como co-solvente.

Inicialmente, o copolímero tribloco Pluronic P123, o ácido clorídrico ($2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) e o co-solvente etanol (P.A.), foram misturados à água deionizada sob agitação contínua até completa solubilização. A fonte de sílica, TEOS, foi gotejada no meio reacional que se manteve em agitação por 2 horas. A solução foi transferida para um rotoevaporador, onde permaneceu sob agitação por 20 horas em uma temperatura constante de $35 \text{ }^\circ\text{C}$. O gel formado foi transferido para cadinhos de teflon, encapsulados em autoclaves de

aço inoxidável e levados para a estufa para a cristalização à uma temperatura de 80 °C por 48 horas. Formado o núcleo, o material obtido foi resfriado e em seguida lavado com água deionizada em um sistema de filtração a vácuo para a remoção do excesso de direcionador orgânico, até que a solução filtrada atingisse pH 7. O material foi seco em estufa a 60°C, durante 24 horas. A ativação da peneira molecular SBA-15 foi realizada através do processo de calcinação. Em um reator, uma quantidade do material foi aquecida da temperatura ambiente até a temperatura de 500 °C com rampa de aquecimento de 3 °C·min⁻¹, em atmosfera de ar a uma taxa de fluxo de 150 mL·min⁻¹, permanecendo sob essas condições por 6 horas.

Incorporação do trióxido de molibdênio (MoO₃) ao suporte

O heptamolibdato de amônio tetra hidratado [(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O] foi impregnado ao suporte SBA-15 a partir de uma solução cujo o volume de água deionizada foi igual ao volume total de poros do material obtido pelo método de BET com os percentuais de 10 e 15% de MoO₃, utilizando-se método por saturação de volume de poro. Na qual, o suporte é seco em estufa à 60° C por 24 horas e subsequentemente o precursor do molibdênio foi impregnado até atingir o ponto de umidade incipiente. Após isso, o material foi seco em estufa a 60° C durante 24 horas. A ativação dos materiais obtidos foi realizada em forno de calcinação sob fluxo de ar sendo aquecido até 550° C, com taxa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹, com uma vazão de 150 mL·min⁻¹, permanecendo sob essas condições por 6 horas. Os catalisadores obtidos nessa etapa foram denominados: 10MoO₃/SBA-15 e 15MoO₃/SBA-15.

Caracterizações dos suportes e catalisadores

Análise termogravimétrica e termodiferencial (TG/DTG): As inflexões foram obtidas utilizando um Thermogravimetric Analyzer TGA-51 Shimadzu acoplado a um computador monitorado pelo Software TA-60 WS Collection Monitor. As amostras foram analisadas na escala da temperatura ambiente a 1000 °C, a uma taxa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹ e uma taxa de fluxo de ar de 50 mL·min⁻¹.

Difratometria de Raios-X (DRX): Foi realizada a partir do método de pó, utilizando do equipamento SHIMADZU XRD-6000 com radiação CuK α , operando em uma tensão de 40 kV, corrente 30 mA, tempo por passo de 0,6s e amostras varridas de 2 θ = 0,5° à 10° e 2 θ = 1,5° e 60°.

Adsorção Física de N₂: As análises foram realizadas através do equipamento ASAP 2020. A técnica de BET possibilita a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa, das quais se extrai informações como a área superficial, volume poroso e distribuição do tamanho de poros.

Avaliação catalítica (reação de transesterificação)

A peneira molecular SBA-15 e os catalisadores 10MoO₃/SBA-15 e 15MoO₃/SBA-15 foram avaliados na reação de transesterificação metílica do óleo de soja, utilizando um reator PAAR modelo 4848 do tipo batelada, operando nas condições apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Condições operacionais para a reação de transesterificação

Variáveis	Condições
Catalisador (m/m)	5%
Razão óleo:metanol	1:20
Temperatura (°C)	150
Tempo (h)	3

As quantidades necessárias de óleo de soja, metanol e catalisador foram determinadas a partir da estequiometria da reação. Concluída a reação, a mistura foi colocada em um funil de decantação, para que houvesse a completa separação das fases. O óleo obtido foi lavado em dois ciclos, primeiramente com uma solução 2 mol·L⁻¹ de ácido clorídrico (HCl) e em seguida com água deionizada até atingir pH = 7. A amostra seguiu para secagem, em contato com sulfato de magnésio (MgSO₄). O óleo obtido foi centrifugado e encaminhado para análise.

Caracterização do óleo obtido

Cromatografia gasosa: Foi realizada com intuito de determinar os percentuais de ésteres metílicos de ácidos graxos nas amostras de biodiesel. Para isso, utilizou o equipamento cromatógrafo a gás, da marca Shimadzu, modelo CG 2010 Plus.

Massa específica: Utilizou-se um Densímetro Portátil DMA™ 35 Basic.

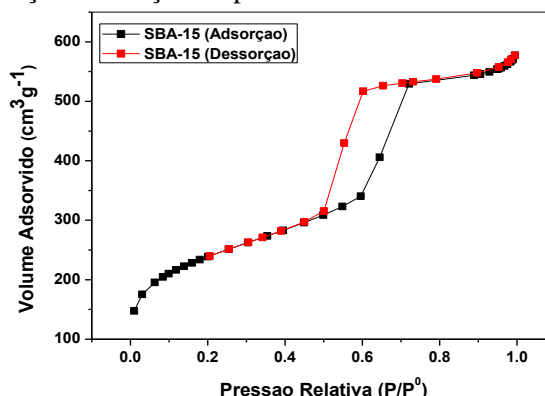
Índice de acidez (IA): Em um erlenmeyer 2 gramas de Biodiesel e adicionou 25 mL de solução de éter etílico e álcool etílico (2:1). Agitou-se a mistura e adicionou-se duas gotas do indicador fenolftaleína. Titulou-se a amostra com NaOH 0,1 M até a mudança de coloração. A partir do volume de KOH gasto na titulação, calculou-se o índice de acidez.

3 Resultados e Discussão

Adsorção física de nitrogênio (Método BET)

O perfil da isoterma de adsorção e dessorção de N₂ da peneira molecular SBA-15 foi analisado para a verificação do volume de poros, necessário para a impregnação do óxido de molibdênio no suporte, através da Figura 1.

Figura 1 – Isotermas de adsorção/dessorção da peneira molecular SBA-15



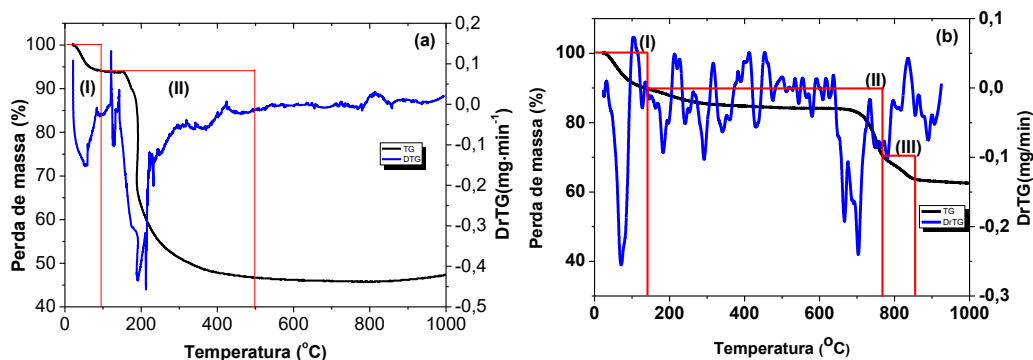
Podem-se observar na Figura 1 que a amostra obteve isoterma do tipo IV. Segundo a classificação das isotermas de Brunauer *et al.* (1938) este comportamento é característico de materiais mesoporosos.

Três regiões podem ser distinguidas nessa isoterma: a primeira, a baixas pressões relativas ($P/P^0 < 0,2$), corresponde à adsorção de N_2 na monocamada; a segunda, ($P/P^0 = 0,45 - 0,72$), ocorre a condensação capilar característica dos materiais mesoporosos, a curva apresenta “loop” de histerese do tipo H1, característica de materiais com sistema de poros cilíndricos; a terceira, ($P/P^0 > 0,72$) ocorre a formação de multicamadas. A peneira molecular SBA-15 obteve como resultados texturais: $S_{BET} = 845,89 \text{ m}^2/\text{g}$; $S_{EXT} = 620,10 \text{ m}^2/\text{g}$; $DP^{Ads} = 52,76 \text{ \AA}$; $DP^{Des} = 47,87 \text{ \AA}$. Tais resultados foram calculados a partir das isotermas, do diâmetro e volume de poros, usando o método de BJH; e a área específica, usando o método de BET.

Análise termogravimétrica e termodiferencial (TG/DTG)

A Figura 2 apresenta a curva termogravimétrica da peneira molecular SBA-15 e do catalisador $15\text{MoO}_3/\text{SBA-15}$.

Figura 2: Análise termogravimétrica: (a) peneira molecular SBA-15; (b) catalisador $15\text{MoO}_3/\text{SBA-15}$.

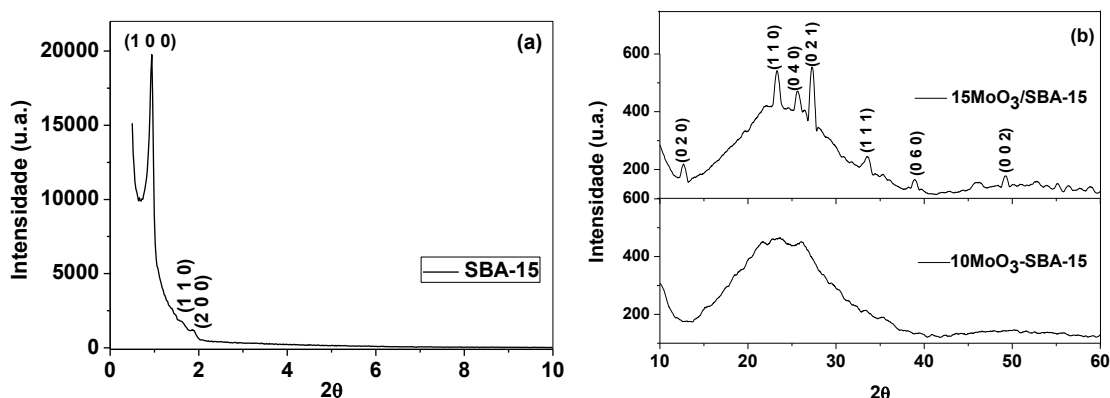


Através da análise das curvas TG e DTG representadas na Figura 1, verificou-se a presença de dois eventos de perda de massa na Figura 1 (a), e três eventos na Figura 1 (b), ocorrendo em diferentes intervalos de temperatura. Sendo o evento (I): para a Figura 1 (a) da temperatura de 22 até 94 °C havendo uma perda de 5,75% em massa; para a Figura 1 (b) na faixa de 28 a 138 °C com perda de 10,30%, para ambos os materiais essa perda é referente a dessorção de água fisissorvida e materiais voláteis, como o etanol. O evento (II): para a Figura 1 (a) vai da temperatura 94 °C até 497 °C havendo uma perda de 47,52% em massa, é referente a decomposição do agente direcionador de estrutura (P123); para a Figura 1 (b) entre 138 a 767,7 °C com perda de 19,2%, decorrente da decomposição do sal molibdato de amônio tetra hidratado. O evento (III) ocorre para a Figura (b) da temperatura 767,7 °C até 852,9 °C, em que a perda de massa é de 6,7% e é atribuída ao processo de difusão do óxido de molibdênio (ANDRADE, 2017; ALVES *et al.*, 2017).

Difratometria de Raios X (DRX)

Na Figuras 3 estão apresentados os difratogramas de raios X da peneira molecular SBA-15 e dos catalisadores de MoO₃/SBA-15.

Figura 3: Difratometria de raios X: (a) peneira molecular SBA-15; (b) catalisador 15MoO₃/SBA-15.



A partir do difratograma apresentado na Figura 2 (a) observar-se a presença de três reflexões referentes aos planos de difração cujo índice de Miller é (1 0 0), (1 1 0) e (2 0 0) que são característicos de uma estrutura hexagonal mesoporosa bidimensional de materiais do tipo SBA-15, confirmando a obtenção da peneira molecular conforme Zhao *et al.*, (1998).

Através dos difratogramas de raios-X da Figura 2 (b) foram identificadas às espécies de óxidos de molibdênio cristalinos formados após o processo de calcinação das amostras impregnadas com o sal precursor. Verifica-se nos difratogramas do material 15MoO₃/SBA-15 que os picos característicos do óxido de molibdênio apresentados estão entre $2\theta = 12,7^\circ$, $2\theta = 23,3^\circ - 27,3^\circ$ e

$2\theta = 33,7 - 49,2^\circ$. No material $10\text{MoO}_3/\text{SBA-15}$ devido a menor concentração de trióxido de molibdênio, houve uma menor dispersão do mesmo na superfície externa do material mesoporoso. Os referentes picos foram identificados com o auxílio da carta cristalográfica JCPDS padrão de N°. 00-005-0508.

Caracterização dos ésteres metílicos

Os resultados de conversão dos triacilglicerídeos em ésteres metílicos, massa específica e índice de acidez e os valores dos parâmetros estabelecido pela ANP N° 51 DE 25/11/2015 são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados das análises por cromatografia gasosa, viscosidade, densidade e índice de acidez.

Catalisador	Conversão (%)	Densidade ($\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Índice de Acidez ($\text{mgKOH}\cdot\text{g}^{-1}$)
SBA-15	1,2	919,1	0,1
$10\text{MoO}_3/\text{SBA-15}$	74,8	883,0	1,14
$15\text{MoO}_3/\text{SBA-15}$	79,0	882,8	1,16

Resolução ANP N° 51: Conversão de ésteres (%): $>96,5$; Massa específica ($\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}$): 850 – 900; Índice de acidez ($\text{mgKOH}\cdot\text{g}^{-1}$): 0,50.

Para a SBA-15, a reação não apresentou conversão em ésteres metílicos significativa, tal fato está associado a não existência de sítios ativos que favoreçam a reação. Após a incorporação da fase ativa MoO_3 , percebe-se um aumento considerativo da conversão. Apesar de não alcançar a quantidade de ésteres metílicos exigida pela ANP, foi possível perceber que com o aumento do teor de MoO_3 melhorou o desempenho catalítico da SBA-15, um maior percentual de MoO_3 poderia colocar a conversão dentro do valor estabelecido.

A massa específica obtida com os catalisadores $10\text{MoO}_3/\text{SBA-15}$ e $15\text{MoO}_3/\text{SBA-15}$ encontram-se dentro da faixa estabelecida pela ANP. Porém ambas apresentam um índice de acidez elevado, pode-se atribuir a esses valores a lixiviação do molibdênio para o óleo, uma vez que o mesmo apresenta características ácidas (ANDRADE, 2017).

4 Conclusões

A análise dos difratogramas confirmou a formação da estrutura da SBA-15, assim como também a incorporação do trióxido de molibdênio. Através dos termogramas foi possível determinar a melhor temperatura para a decomposição dos direcionadores orgânicos e do sal precursor de molibdênio. Por meio da análise textural, pelo método BET, foi confirmado a formação da estrutura hexagonal mesoporosa característica da peneira molecular SBA-15 e por meio desta, determinar o volume de poro necessário para a incorporação do MoO_3 pelo método de impregnação seca. A partir dos dados obtidos por cromatografia foi constatada a conversão de ésteres metílicos que aumentou conforme o

catalisador apresentava maior teor de MoO_3 , porém os valores obtidos para conversão e índice de acidez não atenderam as especificações estabelecidas pela resolução dada pela ANP Nº 51 de 25/11/2015.

Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem a CAPES / LACCBIO / UAEQ / UFCG.

Referências

AGENCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GAS NATURAL E BIOCMBUSTIVEIS (ANP). **Resolução ANP Nº. 51, de 25 de novembro de 2015**. Disponível em: <

<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=310514>>. Acessado em: 18 de abril de 2017.

ALVES, B. T. S.; ALBUQUERQUE, J. S.; QUEIROZ, R. N.; SOUSA, B. V.; ALVES, J. J. N.; BRITO, A. L. F. **Síntese direta do catalisador CeO₂-SBA-15 para reação de transesterificação do óleo de soja**. In: IX Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2017, Maceió. 9º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2017.

ANDRADE, M. R. A. **MoO₃ suportado na MCM-41 como catalisador heterogêneo reutilizável na reação de transesterificação**. 2017. 94p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - UFCG. Campina Grande, PB. 2015.

COSTA, F. O. **Otimização das propriedades estruturais da peneira molecular SBA-15 por meio de diferentes rotas de síntese**. 2015. 73p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - UFCG, PB. 2015.

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.

PEREIRA, M. F. **Óxido de zinco dopado para produção de biodiesel**. 2016. 121p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, PB. 2016.

SCHWANKE, A.; SANTOS, A.; SANTOS, A. G.; BIESEKI, L.; SOUZA, L.; CAMPOS, P.; PERGHER, S. **Materiais mesoporosos um caminho acessível**. Natal: Edufrn. 181p. 2016.

SILVA, A. S. **Avaliação de catalisadores de NiO e MoO₃, suportados em MCM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão**. 2011, P. 142. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – UFCG, Campina Grande – PB, 2011.

ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. **Triblock copolymer syntheses of mesoporous sílica with periodic 50 to 300 angstrom pores**. Science, v. 279, (5350), p. 548-552, 1998.