

REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR DO TIPO $\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$ NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA

Heloísa do Nascimento Souza, André Miranda da Silva, José Jailson Nicacio Alves; Bianca Viana de Sousa Barbosa

Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciência e Tecnologia, Unidade Acadêmica de Engenharia Química. Rua Aprígio Veloso, 882 – Bairro Universitário. E-mail para contato: heloiisans@gmail.com

Resumo: A procura por combustíveis que diminuam os teores de gases poluentes na atmosfera, faz com que o biodiesel surja como uma alternativa de biocombustível que contribui com o desenvolvimento sustentável. O biodiesel pode ser produzido a partir da reação de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais, com álcoois de cadeias curtas. Catalisadores homogêneos ou heterogêneos são utilizados nessa reação, no entanto a catalise heterogênea possui diversas vantagens sendo uma delas a fácil separação do catalisador e sua reutilização em novos ciclos reacionais. Diversos metais e óxidos metálicos como trióxido de molibdênio que possui acidez de Lewis, interessante para a reação de transesterificação, vêm sendo utilizados como componentes ativos em catalisadores suportados. A peneira molecular MCM-41 é muito utilizada como suporte, pois possui características interessantes como uma alta área superficial e uma estrutura hexagonal bem organizada. Todavia esses catalisadores só se tornam interessantes se tiverem um tempo de vida grande e valores de conversão desejáveis para a indústria. Neste trabalho o trióxido de molibdênio, em um percentual de 30% foi impregnado por incorporação por saturação de volume de poro na peneira molecular mesoporosa MCM-41 e foi aplicado na reação de transesterificação metálica. O catalisador foi reutilizado em mais dois ciclos reacionais, sem a utilização de nenhum tipo de regeneração. Os óleos obtidos foram avaliados de acordo com as especificações descritas no Regulamento Técnico ANP N° 3/2014 que está anexado a Resolução ANP N° 45, de 25 de agosto de 2014, onde os óleos alcançaram rendimentos acima de 50%, e densidade dentro dos parâmetros da ANP.

Palavras-chave: MCM-41, molibdênio, biodiesel, desativação catalítica, transesterificação.

Introdução

Diante da preocupação mundial em relação a poluição, especialmente à atmosférica, o biodiesel surge como uma alternativa para a substituição do óleo diesel, contribuindo para minimizar a dependência do petróleo, fonte de diversos combustíveis utilizados no setor automobilístico, que geram gases poluentes (GERIS *et al.*, 2007). É um biocombustível e pode ser obtido a partir de óleos vegetais, gorduras animais e fontes alternativas, tais como bio-óleos e algas. Além disso, é facilmente disponível, ambientalmente favorável e exibe um papel importante como biocombustível (EVANGELISTA *et al.*, 2012).

A reação de transesterificação para obtenção do biodiesel, também conhecida como alcoólise, consiste na reação entre óleos ou gorduras de origem vegetal ou animal, reagindo com álcoois de cadeia curta (MENEGHETTI *et al.*, 2013). Ela utiliza catalisadores homogêneos ou heterogêneos, no entanto, o processo

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

por catálise de base homogênea sofre sérias limitações, resultando em altos custos na produção de biodiesel. Esses problemas podem ser minimizados com o uso de catalisadores heterogêneos no processo de transesterificação (EVANGELISTA *et al*, 2012).

Determinados catalisadores heterogêneos são formados a partir de componentes ativos que são incorporados em suportes, para que se tenha catalisadores mais estáveis, as peneiras moleculares são um exemplo de suporte. A peneira molecular mesoporosa MCM-41 vem sendo muito utilizada em diversas reações por possuir características interessantes como o seu arranjo hexagonal e suas altas áreas de superfície específicas que se tornam atraentes para diversas áreas de pesquisa (NASCIMENTO *et al*, 2016). O trióxido de molibdênio é um exemplo de material ativo que pode ser incorporado a peneira molecular MCM-41, ele possui características relevantes como a alta acidez de Lewis, que é interessante para a reação de transesterificação (BIGI *et al*, 2014).

Uma das principais características dos catalisadores heterogêneos é de poder ser reutilizado, todavia, com o passar do tempo os catalisadores sofrem uma desativação, que é a perda da atividade de um catalisador ao longo do tempo, e é ocasionada pelo tipo de aplicação e pelos contaminantes da reação (OKOYE & HAMEED, 2015). Diversos mecanismos de desativação podem ocorrer ao catalisador, como adsorção de componentes venenosos, deposição de coque e alterações químicas do catalisador (sinterização) (SATYANARAYANA, 2016). Mesmo se utilizando a regeneração catalítica, a longo prazo, a desativação irreversível levará ao descarte do catalisador (TRIMM, 1989).

Esse trabalho tem como objetivo sintetizar o catalisador $\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$ com 30% de trióxido de molibdênio, e aplica-lo na reação de transesterificação do óleo de soja, assim como, avaliar a influência da reutilização do catalisador em novos ciclos reacionais.

Metodologia

- **Síntese da Peneira Molecular MCM-41**

A metodologia utilizada na síntese da peneira molecular MCM-41 foi baseada no trabalho de Cruz (2010). Inicialmente adicionou-se o direcionador estrutural CTABr em água deionizada à 50°C sob agitação constante, permanecendo nestas condições por trinta minutos. Em seguida, deixou-se a solução esfriar até a temperatura ambiente e adicionou-se o agente mineralizante NH_4OH , agitando-se a mistura por mais quinze minutos. Posteriormente, foi adicionada a fonte de sílica TEOS, agitando-se a

solução por mais duas horas. Após o término do tempo reacional, o gel obtido foi submetido a um tratamento térmico em autoclaves sob pressão autógena, a 30°C por 24 horas. O material obtido foi então lavado com água deionizada, até atingir pH = 11 e em seguida foi seco em estufa a 60°C por 24 horas. A remoção do direcionador estrutural se deu pelo processo de ativação por calcinação em duas etapas, a primeira etapa sob fluxo de nitrogênio, da temperatura ambiente até 200°C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, permanecendo nesta temperatura por 1 hora. Em seguida o fluxo de nitrogênio foi substituído por ar sintético, aquecendo a amostra de 200°C até atingir 550°C, numa taxa de 2°C/min permanecendo nesta temperatura por 6 horas.

- **Síntese do catalisador MoO₃/MCM-41**

A incorporação do sal heptamolibdato de amônio tetra hidratado (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O na estrutura da peneira molecular MCM-41, foi realizada a partir da impregnação por saturação de volume de poros. A peneira molecular mesoporosa MCM-41 foi inicialmente seca por 24 horas a 60 °C. Posteriormente, a massa do sal precursor do molibdênio a ser incorporada na peneira foi dissolvida em um volume de água deionizada, referente à quantidade de volume de poros do suporte, e então adicionou-se a solução ao suporte até atingir o ponto de umidade incipiente. O material obtido foi seco na estufa a 60 °C por 24 horas. Em seguida o material foi submetido ao processo de ativação por calcinação, o material foi aquecido da temperatura ambiente até 200 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de nitrogênio a uma vazão de 100 mL/g_{cat}.min, permanecendo por 1 hora nestas condições. Em seguida, o fluxo de nitrogênio foi substituído por Ar sintético e a amostra foi aquecida até atingir 450 °C, a uma taxa de aquecimento de 2 °C/min, passando 2 horas nessas condições.

- **Teste Catalítico**

O catalisador de 30% de MoO₃ suportado na MCM-41 foi testado na reação de transesterificação metílica do óleo de soja, processada em um reator PAAR modelo 4848 de alta pressão, do tipo batelada. Foram adicionados, o óleo de soja e o metanol, numa razão de 1:20 e 3% de catalisador. A reação foi conduzida a uma temperatura de 150°C por 4 horas. Após o término da reação, a mistura foi colocada em um funil de decantação, permanecendo em repouso por um período de 24 horas para que houvesse a completa separação das fases.

Posteriormente foi retirado o catalisador e em seguida a glicerina, restando apenas o óleo. Em seguida, foi realizada a lavagem do óleo, inicialmente com uma solução de ácido clorídrico a 10% e posteriormente com água deionizada até atingir o pH 7 e então, o óleo foi submetido à etapa de secagem com sulfato de magnésio.

- **Caracterizações**

Caracterização do suporte e do catalisador

O suporte e o catalisador foi caracterizado através das suas propriedades estruturais obtidas por difratometria de raios X. Essa análise foi realizada em um difratômetro da marca Shimadzu XRD-6000, utilizando a radiação Cu-K α , tamanho de passo de 0,020, tempo de contagem por passo de 1.000s e 2 θ de 1,5° a 10° para a peneira molecular MCM-41 e de 1,5° a 80° para o catalisador MoO₃/MCM-41.

Caracterização do óleo obtido

Os óleos obtidos após as reações de transesterificação foram caracterizados através do teor de éster convertido, o rendimento e a densidade do óleo.

A determinação do teor de ésteres foi realizada por meio de cromatografia gasosa, onde foi utilizado um cromatógrafo gasoso Shimadzu modelo CG 2010 Plus, equipado com injetor split/splitless, detector por ionização em chama (FID), autoinjeter AOC-20i e coluna capilar 100% dimetil-polisiloxano RTX-WAX 30m x 0,32mm x 0,25 μ m (Restek Corporation). As condições de operação da análise foram FID em 250 °C, temperatura inicial da coluna em 210 °C e final de 250 °C, velocidade linear do H₂ em 50 cm/s e injeção em modo split na razão de 1:50.

O rendimento da reação de transesterificação foi calculado através da Equação 01, que relaciona a quantidade de óleo utilizada inicialmente na reação e massa de ésteres do óleo resultante.

$$\text{Rendimento} = \frac{m_{\text{éster}}}{m_{\text{óleo}}} * 100 \quad (1)$$

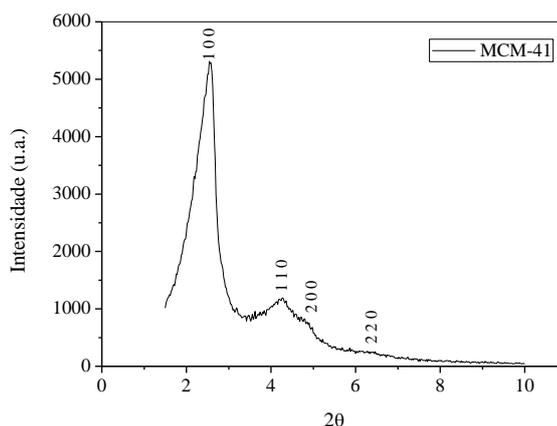
O teste de densidade cinemática foi feito no equipamento da marca Anton Paar Densímetro Portátil DMATM 35 Basic. O resultado de densidade foi feito a temperatura de 20 °C.

Resultados e Discussão

Caracterização do suporte e do catalisador

A Figura 1 apresenta o difratograma da peneira molecular mesoporosa MCM-41.

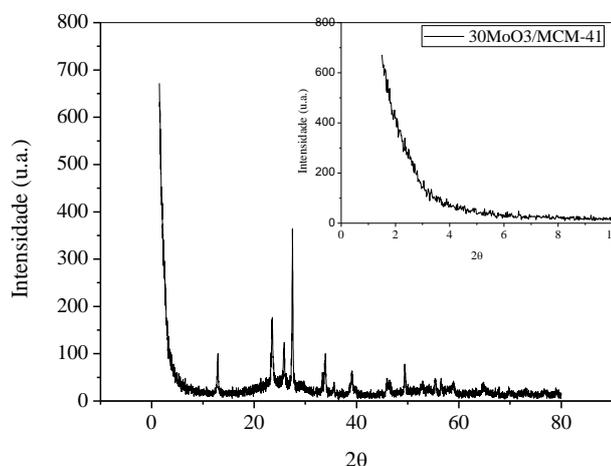
Figura 1 – Difratograma de raio-X da amostra MCM-41



O difratograma de raio-X da Figura 1 comprova a formação da estrutura da peneira molecular MCM-41, onde pode-se observar os picos característicos em 2θ entre $1,5^\circ$ e 7° , sendo o do plano (1 0 0) característico da estrutura hexagonal mesoporosa, e os planos (1 1 0), (2 0 0) e (2 2 0) da organização da peneira molecular, comprovando que o material apresentou estrutura semelhante ao da Mobil Oil Research and Development Co. (BECK *et al*, 1992).

A Figura 2 apresenta o difratograma de raio-X do catalisador 30MoO₃/MCM-41

Figura 2 - Difratograma de raio-X do catalisador 30MoO₃/MCM-41



A partir dos difratogramas apresentados na Figura 2 é possível observar que a peneira molecular MCM-41 sofre modificações na sua organização estrutural devido ao processo de incorporação do trióxido de molibdênio. Os picos referentes aos planos (1 1 0), (2 1 0) e (2 0 0) desapareceram e o pico característico da MCM-41 referente ao plano (1 0 0) apresentou menor intensidade, o que indica o preenchimento da fase hexagonal.

Através da análise dos difratogramas e com o auxílio das cartas cristalográficas da biblioteca do JCPDS (International Center for Diffraction Data) por meio da carta de N°00-005-0508, foi possível identificar os picos referentes ao trióxido de molibdênio, formados a partir da decomposição do sal de molibdato de amônio sobre a MCM-41. Verifica-se no difratograma que os picos característicos do óxido de molibdênio apresentados estão entre $2\theta = 12$ a 65° . A Tabela 1 apresenta os referentes picos do trióxido de molibdênio, com seus respectivos planos

Tabela 1 - Picos e planos do catalisador $30\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$

2θ	(h k l)						
12,92	0 2 0	33,32	1 0 1	46,46	2 1 0	58,96	0 8 1
23,54	1 1 0	33,92	1 1 1	49,41	0 0 2	64,83	1 9 0
25,86	0 4 0	35,62	0 4 1	52,90	2 1 1	-	-
27,47	0 2 1	39,13	1 5 0	55,32	1 1 2	-	-
29,72	1 3 0	45,94	2 0 0	56,49	0 4 2	-	-

Caracterização do óleo obtido

A Tabela 2 apresenta a conversão em ésteres, rendimento e densidade do óleo obtido na reação de transesterificação do catalisador em sua primeira reação e em reações consecutivas.

Tabela 2 - Conversão em ésteres, rendimento e densidade dos óleos.

Reação	Conversão em Ésteres (%)	Rendimento	Densidade à 20°C (Kg/m^3)
Inicial	88,8	78,73	879,0
Reuso I	69,6	58,20	888,0
Reuso I	69,5	57,94	889,0

Os óleos obtidos não atingiram a especificação determinada pelo Regulamento Técnico ANP N° 3/2014, a que se refere ao biodiesel, onde o teor de ésteres mínimo é de 96,5%. Os rendimentos

alcançados pela reação inicial, e pelos reusos I e II foram de 88,8, 58,20 e 57,94% respectivamente, diminuindo a cada ciclo reacional. Observa-se que todos os valores de densidade estão dentro dos parâmetros do Regulamento Técnico ANP N° 3/2014, que é entre 850 e 900 Kg/cm³.

Assim como a conversão e o rendimento diminuem à medida que um novo reuso é feito, há também um aumento na densidade do óleo. Segundo Andrade (2017) a diminuição catalítica pode estar relacionada com o bloqueio dos sítios ativos pelo depósito de glicerina, presente no catalisador, após a primeira reação, diminuindo sua atividade catalítica.

Conclusão

A peneira molecular MCM-41 foi obtida a partir da síntese adotada, uma vez que os difratogramas de raios-X apresentaram os picos característicos da MCM-41, assim como constatou-se a incorporação do trióxido de molibdênio incorporado a peneira molecular MCM-41, onde seus picos característicos também foram identificados através do difratograma de raios-X. Os óleos obtidos não ficaram dentro do parâmetro mínimo de conversão de ésteres regido pelo Regulamento Técnico ANP N° 3/2014, mas alcançaram resultados de densidade dentro dos parâmetros da ANP e rendimentos acima de 50%. É perceptível que a medida que uma nova reação é realizada, o teor de ésteres convertidos e o rendimento diminuem, isso ocorre devido a desativação do catalisador e devido a adsorção de contaminantes.

Agradecimentos

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

Referencias

ANDRADE, M. R. A. **MoO₃ suportado na MCM-41 como catalisador heterogêneo reutilizável na reação de transesterificação.** 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal Campina Grande, Campina Grande, 2017.

BIGI, Franca; PISCOPO, Calogero Giancarlo; PREDIERI, Giovanni; SARTORI, Giovanni; SCOTTI, Roberto; ZANONI, Robertino; MAGGI, Raimondo. Molybdenum-MCM-41 silica as heterogeneous catalyst for olefin epoxidation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 386, p. 108-113, 2014.

CRUZ, F. **Efeito das condições de preparação da [CTA+] – SiMCM-41 na atividade da transesterificação.** 90f. 2010. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós Graduação: Engenharia Química.

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D. E.; CARVALHO, J. R. M., Biodiesel de soja – reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**, v. 30, p. 1369-1373, 2007.

EVANGELISTA, João P.C.; CHELLAPPA, Thiago.; CORIOLANO, Ana C.F.; FERNANDES Valter J. Jr.; SOUZA, Luiz D.; ARAUJO, Antonio S. Synthesis of alumina impregnated with potassium iodide catalyst for biodiesel production from rice bran oil. **Fuel Processing Technology**, v. 104, p. 90-95, 2012.

NASCIMENTO, G. E. do; DUARTE, M. M. M. B.; BARBOSA, C. M. B. M. Cerium incorporated into a mesoporous molecular sieve (MCM-41). **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 33, p. 541 - 547, 2016.

MENEGHETTI, S. M. P; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y.C. A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, 2013, v. 5, p. 63-73, 2013.

OKOYE, P.U.; HAMEED, B.H. Review on recent progress in catalytic carboxylation and acetylation of glycerol as a byproduct of biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p.558-574, 2016.

SATYANARAYANA, C.V.; SRIKANT D.; GURAV, H.R. Catalyst Deactivation and Regeneration. **Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals**, p. 339-346, 2016.

TRIMM, D.L. Deactivation, Regeneration And Disposal Of Hydroprocessing Catalysts. **Catalysts in Petroleum Refining**, p. 41-60, 1989.