

COMPARAÇÃO DE CATALISADORES (VD e MoO₃/VD) NA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Erivaldo Genuino Lima (1), Tellys Lins de Almeida Barbosa* (1), Patrícia Noêmia Mota Vasconcelos (2), Meiry Gláucia Freire Rodrigues (1)

(1) Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais/Unidade Acadêmica de Engenharia Química/Universidade Federal de Campina Grande/ Campina Grande, Brasil.

(2) RHI Magnesita, Brumado, Bahia

*E-mail: tellyslins@hotmail.com

Resumo: O trabalho teve como objetivo produzir catalisadores heterogêneos e avaliá-los na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol para produzir biodiesel. A deposição do óxido de molibdênio foi realizada pelo método de impregnação por via úmida. Os catalisadores (VD e MoO₃/VD) foram caracterizados por DRX, FRX-ED, Adsorção física de N₂. A reação de transesterificação do óleo de soja foi conduzida em reator batelada sem agitação, durante tempos diferentes de reação (1, 2, 3, 4 e 6 horas) a 200°C, utilizando uma relação soja/metanol de 1:12 e 5% de catalisador. O produto obtido foi caracterizado a partir da viscosidade cinemática. Após a análise de viscosidade cinemática foi observado com o catalisador argila verde dura natural os valores estão muito distantes aos padrões estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), n° 4 de 2012. Enquanto que os valores de viscosidade com o catalisador MoO₃/VD com os tempos de 5 e 6 horas de reação se aproximaram aos padrões estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), n° 4 de 2012. Nesse sentido, a inserção do molibdênio a argila verde dura natural proporcionou um efeito positivo ao catalisador.

Palavras-chave: argila verde dura, molibdênio, impregnação, transesterificação, biodiesel.

Abstract: The objective of the work was to prepare heterogeneous catalysts and to evaluate them in the reaction of transesterification of soybean oil with methanol to produce biodiesel. The deposition of molybdenum oxide was carried out by wet impregnation method. The catalysts (VD and MoO₃ / VD) were characterized by DRX, FRX-ED, physical adsorption of N₂. The transesterification reaction of soybean oil was conducted in a batch reactor without stirring during different reaction times (1, 2, 3, 4 and 6 hours) at 200°C, using a soybean / methanol ratio of 1:12 and 5 % catalyst. The product obtained was characterized from the kinematic viscosity. After the analysis of kinematic viscosity was observed with the natural hard green clay catalyst the values are very distant to the standards established by the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP), No. 4 of 2012. While the values of viscosity with the MoO₃ / VD catalyst with the reaction times of 5 and 6 hours approached the standards established by the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP), No. 4 of 2012. In this sense, the insertion of molybdenum into green clay produced a positive effect on the catalyst.

Keywords: hard green clay, molybdenum, impregnation, biodiesel.

1. INTRODUÇÃO

O petróleo, principal matriz para a produção de combustíveis, tais como, a gasolina e diesel, é a fonte de energia mais consumida no mundo, entretanto, o seu uso intensivo tem ocasionado grandes problemas ambientais, o principal deles é o impacto ambiental, provenientes dos grandes níveis de poluição causados pelos gases tóxicos produzidos na queima de tais combustíveis [1].

Uma das alternativas para tentar amenizar tal problema, é a utilização de energia que seja proveniente de fontes renováveis que seja produzida em larga escala, assim, essa fonte de energia será apontada como uma grande opção podendo contribuir para o desenvolvimento sustentável nas áreas ambiental, social e econômica [2].

O biodiesel é um excelente exemplo, do emprego da biomassa para produção de energia renovável. Este possui vantagens sobre o diesel de petróleo, pois não é tóxico e é proveniente de fontes renováveis, e possui melhor qualidade nas emissões durante o processo de combustão [3].

Nas pesquisas e nos processos industriais se destacam a transesterificação de óleo vegetal e a esterificação de um ácido graxo com um álcool de baixo peso molecular, como etanol ou metanol, através de uma reação com a presença ou ausência de um catalisador homogêneo ou heterogêneo. Porém, na ausência dos catalisadores essas reações necessitam de um elevado tempo e altas temperaturas, ocasionando um alto custo energético, inviabilizando assim a finalização destas reações sem catalisadores [4].

Os catalisadores amplamente investigados para a transesterificação são ácidos ou bases, homogêneas e heterogêneas [5]. Os catalisadores heterogêneos têm sido amplamente utilizados em indústrias petroquímicas especialmente para reações orgânicas. Esses catalisadores podem apresentar acidez de Bronsted ou Lewis [6].

Alguns materiais naturais apresentam características essenciais para a aplicação em reações químicas orgânicas, baixo custo, abundância na natureza, estrutura cristalina e composição química adequada. Materiais naturais, tais como, as argilas apresentam porosidade e são consolidadas na produção de catalisadores e aplicadas em diversas reações (craqueamento catalítico, desidratação e hidratação de compostos orgânicos, isomerização, desidratação de óleos vegetais, esterificação, entre outras) [7].

Dentro deste contexto, o grupo de pesquisa (Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, UFCG, Brasil) tem publicado alguns trabalhos (ROCHA et al, 2016; BARBOSA et al., 2016; SILVA et al., 2016; PAULA et al., 2016;

RODRIGUES et al., 2013; LIMA et al., 2013; MARINHO et al., 2014., RODRIGUES et al., 2015; LIMA et al., 2015) sobre produção de catalisadores para serem avaliados na transesterificação de óleos vegetais para produção de biodiesel com álcoois de cadeia curta (metanol ou etanol).

Com base nos desafios e nas motivações apresentadas, a presente pesquisa está motivada pela crescente importância da geração de energia alternativa (biodiesel), utilizando catalisadores heterogêneos, preparados a partir de argila “in natura” e impregnada com óxido de molibdênio (MoO_3) como catalisadores na reação de transesterificação do óleo de soja para produção de ésteres metílico buscando a utilização de um reator batelada sem agitação.

2. METODOLOGIA

2.1 Origem da argila

A argila adotada para aplicação como catalisador nesta pesquisa possui a nomenclatura comercial denominada Argila Verde Dura (VD), classificada como argila esmectita, extraída no município de Boa Vista – PB, cedida ao Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais pela empresa BENTONISA.

2.2 Produção do catalisador - Impregnação do MoO_3

Para o preparo do catalisador foi adotada a metodologia de impregnação úmida, utilizando uma solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ do sal heptamolibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) para garantir a presença de 8% de Óxido de Molibdênio sobre a argila verde dura. Para tal finalidade, foram colocados em contato com um volume necessário da solução do sal, utilizando temperatura de 100°C , sob agitação magnética contínua durante 4 horas, em seguida, o material foi submetido à secagem em estufa à 100°C por 24 horas. Logo após, o sólido foi submetido à calcinação em forno mufla, com uma rampa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ até atingir a temperatura de 550°C permanecendo nessa temperatura por 4 horas.

2.3 Caracterização

Difração de raios X (DRX): Os dados coletados das amostras utilizando o método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de $0,020 \text{ } 2\theta$ e tempo por passo de 1,000s, com velocidade de varredura de $2^\circ(2\theta)/\text{min}$, com ângulo 2θ percorrido de 2° a 50° .

Análise Química através do Espectrômetro de raios X por Energia Dispersiva (EDX): Foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva EDX-720 Shimadzu.

Adsorção Física de N_2 : As características texturais das amostras analisadas foram investigadas mediante

isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a -196°C, utilizando equipamento Micromeritics ASAP 2020.

2.4 Transesterificação do óleo de soja

Os catalisadores (argila verde dura e MoO₃/VD) foram submetidos aos testes reacionais para verificar a eficiência dos mesmos na reação de transesterificação do óleo de soja, utilizando um reator batelada. As condições reacionais estudadas foram as seguintes: Temperatura = 200 °C, com tempos reacionais = 1, 2, 3, 3, 5 e 6 horas, uma razão molar óleo/metanol de 1/12 e 5 % de catalisador referente à massa de óleo utilizada [8]. Ao término do tempo reacional, o reator foi resfriado, posteriormente a mistura foi lavada com água deionizada aquecida a 26,5°C ± 5°C e com o auxílio de um funil de separação ocorreu à remoção do catalisador e da glicerina formada durante a reação. As amostras foram colocadas em beakers e levadas à estufa a temperatura de 110 °C por aproximadamente 1 hora para a completa remoção de água.

2.5 Viscosidade Cinemática

A viscosidade das amostras foi determinada utilizando o viscosímetro de Cannon Fenske, este equipamento utiliza de um banho a 40°C com um tubo capilar de numeração 300, a determinação da viscosidade é resultado do escoamento total do líquido presente no bulbo do tubo no capilar, multiplicado pelo tempo gasto para esse escoamento, conforme a Equação 1:

$$V = K \cdot t \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que, $K=0,2407 \text{ mm}^2/\text{s}^2$, é a constante; t (s) é o tempo de escoamento do líquido pelo capilar.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de raios X dos catalisadores preparados para aplicação na reação de transesterificação do óleo de soja estão apresentados na Figura 1.

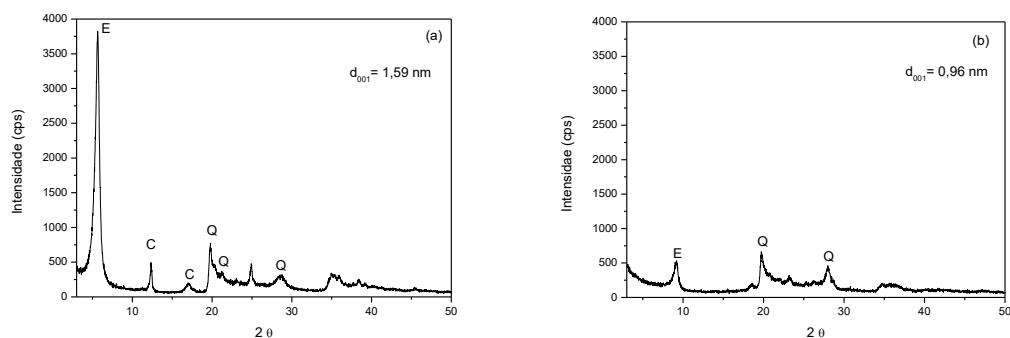


Figura 1. Difratomogramas de raios X dos catalisadores, (a) Argila verde dura natural e (b) MoO₃/VD.

Nos gráficos de difração de raios X observa-se que o material argiloso pertence a classe das esmectitas apresentando o pico com reflexão em 5,79° referente ao material esmectítico com espaçamento basal (d_{001}) de 1,59 nm com o pico da fase esmectita conforme à biblioteca do International Center for Diffractional Data (JCPDS), de acordo com a carta cristalográfica JCPDS (29-1497), típicos de argilas esmectitas hidratadas.

Nas argilas esmectitas os padrões de difração de raios X são caracterizados pela reflexão do plano basal próximo a 1,4 nm que pode variar com a umidade e tratamento por temperatura [7]. Observam-se nos ângulos (12,4°, 16,9°) as fases predominantes do grupo da caulinita e nos ângulos (19,8°, 24,9° e 28,3°) os picos que fazem referência ao óxido de silício (quartzo). No caso da caulinita e do quartzo são apresentados como impurezas ou como materiais não esmectíticos presentes na argila natural [9].

No difratograma referente ao MoO₃/VD, observa-se que a estrutura cristalina da argila foi colapsada, conseqüentemente, ocorrendo a mudança no espaçamento basal de 1,54 nm referente a fase esmectita da argila natural para 0,96 nm da mesma fase para a argila impregnada, juntamente com a diminuição da intensidade houve deslocamento angular do pico característicos da fase esmectita, explicado pela temperatura de 550°C utilizada na calcinação após a impregnação do óxido de molibdênio, ocasionando a contração e colapso da estrutura.

Na Tabela 1, estão apresentados os resultados da análise química.

Tabela 1. Composição química dos catalisadores.

Catalisador	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	BaO	CaO	MoO ₃	Imp.
-------------	------------------	--------------------------------	--------------------------------	-----	-----	-----	------------------	------

Argila verde dura natural (VD)	52,70	30,26	11,40	3,84	0,41	0,40	-	0,99
MoO ₃ /VD	51,87	20,70	8,46	2,86	0,27	0,38	8,03	7,43

Pela análise dos resultados apresentados na Tabela 1, observa-se que a argila verde dura natural (VD) apresenta uma grande quantidade de óxido de alumínio (Al₂O₃) e adicionado ao óxido de silício (SiO₂), totaliza um percentual acima de 82% da composição total. Encontra-se também um teor elevado de óxido de ferro na forma de óxido de ferro III (Fe₂O₃). O magnésio, o cálcio e o bário, estão presentes, normalmente, como óxidos de cátions trocáveis, característicos dos argilominerais nas suas formas naturais. Estes resultados se assemelham com os valores encontrados na literatura para argilas brasileiras (SOUZA SANTOS, 1992). Na amostra MoO₃/VD a presença do óxido de molibdênio (MoO₃) é resultado do procedimento de impregnação úmida, confirmando que o MoO₃ foi impregnado na argila verde dura natural (VD).

A acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos é fundamental para a seleção de materiais sólidos utilizados como catalisadores heterogêneos. Por isso, a avaliação textural é de grande importância em catalisadores sólidos. Na Figura 2 estão ilustradas as isotermas de adsorção e dessorção para os catalisadores.

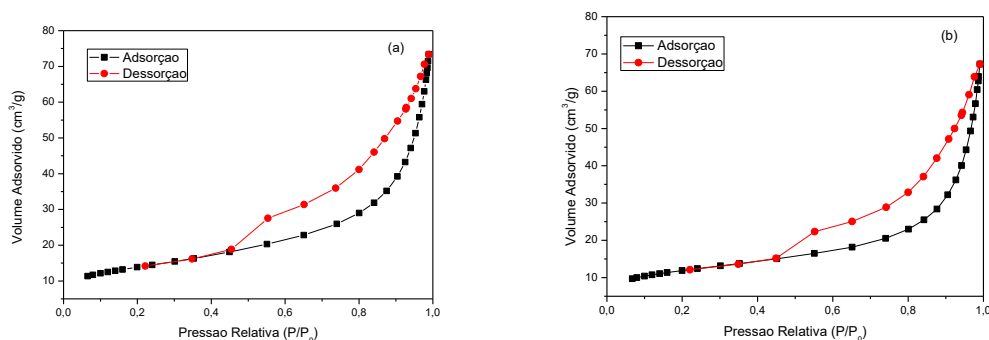


Figura 2. Isotermas de adsorção e dessorção, (a) Argila verde dura natural (VD) e (b) MoO₃/VD.

Observa-se que as isotermas são classificadas como isotermas do tipo II conforme classificação da IUPAC, apresentando em pressões relativas baixas até 0,4 ocorre à formação da monocamada de moléculas de N₂ adsorvidas, com o aumento da pressão relativa inicia-se a formação de múltiplas camadas até atingir a pressão de condensação. Este tipo de isoterma é

frequentemente encontrada em sólidos não porosos ou com poros maiores que microporos, o que explica os baixos valores de volume de microporos e o elevado valor do volume de mesoporos. As histereses em ambas as isotermas pode ser classificada como H3, predominantemente encontrada em sólidos constituídos por agregados ou aglomerados de partículas formando poros em forma de fenda com tamanhos não uniformes [10].

A reação de transesterificação do óleo de soja com metanol foi realizada num reator batelada, onde a reação foi conduzida a temperatura de 200 °C durante 1, 2, 3, 4, 5 e 6 horas, utilizando razão molar soja/metanol de 1/12 e teor de catalisador de 5%, com os materiais como catalisadores (Argila verde dura natural (VD) e MoO₃/VD) e o teste sem catalisador (teste em Branco).

Na Tabela 2, estão apresentados os resultados de viscosidade cinemática e percentual de redução da viscosidade do óleo de soja e dos biodieseis obtidos.

Tabela 2. Viscosidade cinemática e redução do óleo de soja e dos produtos oriundos da reação de transesterificação do óleo de soja com metanol para produção de biodiesel.

	t (h)	1	2	3	4	5	6
Branco	μ	31,9	31,5	30,4	29,8	28,7	27,7
	RV (%)	6,9	8,1	11,3	13,0	16,2	19,2
VD	μ	29,6	24,9	22,7	20,9	19,7	15,9
	RV (%)	13,6	27,4	33,8	39,0	42,5	53,6
MoO₃/VD	μ	14,5	14,3	12,3	12,0	11,8	10,9
	RV (%)	57,7	58,3	64,1	65,0	65,5	68,2

A viscosidade cinemática é um parâmetro físico-químico de elevada importância, que é utilizado como indicativo na conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos pela redução, ocasionada pela quebra das cadeias maiores de triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos a ésteres metílicos que possuem cadeias menores.

A viscosidade cinemática para o óleo de soja utilizado nesse trabalho foi de 34,28 mm²/s (40°C). Nesse sentido, os resultados das viscosidades demonstraram que os produtos da reação apresentaram redução na viscosidade do produto final. Nesse sentido a redução da viscosidade no decorrer do tempo indica a quebra das cadeias dos triglicerídeos em cadeias menores de di, monoglicerídeos e ésteres. Os valores de viscosidade com o catalisador argila verde dura natural estão muito distantes aos padrões estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), n° 4 de 2012. Enquanto que os valores de viscosidade com o catalisador MoO₃/VD com os tempos de 5 e 6 horas de reação se aproximaram aos padrões estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), n° 4 de 2012. Portanto, a

inserção do molibdênio a argila verde dura natural proporcionou um efeito positivo ao catalisador.

4. CONCLUSÕES

Nos resultados de viscosidade cinemática dos biodieseis obtidos a partir da reação de transesterificação do óleo de soja com metanol, o catalisador MoO_3/VD apresentou maior desempenho na reação, ocasionando à diminuição da viscosidade cinemática ocorrida pela diminuição da cadeia dos triglicerídeos no decorrer do tempo reacional, essa maior redução em elevados tempos reacionais (6 horas) foi ocasionada pelo maior contato do catalisador com a mistura óleo/álcool e pela elevada temperatura (200°C) adotada para desenvolvimento desta pesquisa. Como conclusão geral a inserção do molibdênio afetou positivamente na performance do catalisador.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] WANG, C.; JIANG, X.; ZHOU, L.; GUANGQIANG X.; CHEN ZHENG, J.; MING D.; X, I. A. J., Chemical Engineering Journal, v.219, p.469, 2013.
- [2] TREVISANI, L.; FABBRI, M.; NEGRINI, F.; RIBANI, P. L., Energy Convers, Manage, v. 48, p. 146, 2007.
- [3] CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G., Environment Environ, v.40, p. 6821, 2006.
- [4] OTERA, J.; NISHIKIDO, J., Esterification, 2ª ed., Wiley-VCH Verlag GmbH e Co: Weinheim, 2010.
- [5] SERIO, D. M.; TESSER, R.; PENGMEI, L.; Energy Fuels, v. 22, p. 207, 2008.
- [6] ENDALEW, A. K.; KIROS, Y.; ZANZI, R., Biomass and bioenergy, v. 35, p. 3787, 2011.
- [7] SOUZA SANTOS, P; Ciência e Tecnologia de Argilas, Volume 3, 2 eds., São Paulo – Brasil, 1992.
- [8] RODRIGUES, J. J.; MARINHO, J. C.; EDUARDO, R. S.; LIMA, E. G.; RODRIGUES, M. G. F. Brazilian Journal of Petroleum and Gas, v. 9, p. 11, 2015.

- [9] LAGALY, G.; BERGAYA, F.; THENG, B. K. G., Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science, Elsevier Science, Amsterdam, v. 1, 2006.
- [10] LEOFANTI, G., PADOVAN, M., TOZZOLA, VENTURELLI, B., Catalysis Today, v. 41, p. 207, 1998.