

AVALIAÇÃO DO CATALISADOR MoO_3 /HZSM-5 NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Paula Mikaelly Batista Caldas¹
Vitória de Andrade Freire²
José Jaílson Nicácio Alves³
Bianca Viana de Sousa Barbosa⁴

RESUMO

Com o aumento da demanda energética e a necessidade da produção de combustíveis através de fontes limpas e renováveis fez com que biocombustíveis surgissem como alternativa para os derivados do petróleo. Uma das rotas de produção dos biocombustíveis é através da reação de transesterificação metílica de triglicerídeos na presença de um catalisador homogêneo, porém neste processo catalisador não é separado do produto final. O uso de catalisadores heterogêneos se destacam por serem de fácil separação. O objetivo deste trabalho foi determinar as condições reacionais para produção do biodiesel utilizando óxido de molibdênio suportado na zeólita H-ZSM-5. A zeólita Na-ZSM-5 foi sintetizada pelo método hidrotérmico estático. A troca iônica para obtenção da zeólita na forma amoniacal NH_4 -ZSM-5 foi realizada com uma solução de NH_4Cl por 24 h. As propriedades estruturais e texturais, indicaram a obtenção de uma estrutura microporosa. A partir dos difratogramas foi possível perceber a formação do trióxido de molibdênio na zeólita. Os catalisadores foram empregados na reação de transesterificação etílica do óleo de soja. Os óleos obtidos foram caracterizados através de densidade, cromatografia gasosa e acidez. Verificou-se que a melhor conversão em ésteres etílicos obtida foi de 73%, com 2 horas de reação, 12% de trióxido de molibdênio.

Palavras-chave: Catálise heterogênea, H-ZSM-5, Reação de transesterificação, Biodiesel.

¹ Graduando do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - PB, paulamikaelly87@gmail.com;

² Doutoranda pelo Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - PB, gvitoriaqi14@email.com;

³ Professor orientador: Doutor, Universidade Federal de Campina Grande - PB, jailson@deq.ufcg.edu.br;

⁴ Professora orientadora: Doutora, Universidade Federal de Campina Grande - PB biancavianaec@gmail.com.

INTRODUÇÃO

Com a redução do petróleo bruto e os efeitos ambientais prejudiciais das emissões tóxicas bem como a diversificação da matriz energética, o biodiesel ganhou importância como uma fonte limpa, biodegradáveis, não-tóxicos e renovável de energia (MOINA, 2020).

O biodiesel é produzido por meio da reação de transesterificação utilizando um óleo de origem animal ou vegetal com álcool na presença de um catalisador resultando em uma mistura de ésteres e ácidos graxos. A catálise homogênea básica é a mais utilizada para a produção de biodiesel de óleos vegetais, pois catalisadores homogêneos têm a seu favor baixo custo e alta atividade catalítica. Porém, esses catalisadores têm inúmeras desvantagens, incluindo alta toxicidade, corrosão de equipamentos e a necessidade de neutralizar o biodiesel produzido e os catalisadores homogêneos não podem ser reciclados e reutilizados. (KONGPENG *et al.*, 2017).

Uma alternativa para a melhoria do processo de produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação é a utilização de catalisadores heterogêneos. Tal estratégia oferece vantagens técnicas e ambientais em relação à catálise homogênea, pois facilita a purificação dos monoésteres alquílicos, permite a reciclagem do catalisador sólido ao longo de sua vida útil e minimiza a geração de efluentes. Além disso, facilita consideravelmente a recuperação e a purificação da glicerina. Vários sólidos têm sido estudados e desenvolvidos como catalisadores em potencial para a síntese do biodiesel. (ZABETI *et al.*, 2009).

A zeólita ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil – Five) é uma zeólita que faz parte da família pentasil com diâmetro médio de poros (~6 Å) e canais tridimensionais definidos por anéis de 10 membros. Apresenta poderosa estabilidade térmica e hidrotérmica, grande área de superfície específica e porosidade significativa o que pode efetivamente melhorar o contato físico entre as moléculas de óleo e o catalisador portanto é frequentemente considerado como um material de suporte adequado. (NANDIWALE *et al.*, 2013).

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. Tal característica permite o uso destes na obtenção de biodiesel. A presença destes sítios ácidos em MoO_3 permite inferir que a adição destes óxidos metálicos à estrutura de um suporte catalítico promoverá a reação de transesterificação e esterificação (SILVA, 2011).

Este trabalho delimitou-se em preparar catalisadores heterogêneos com características competitivas com os catalisadores homogêneos para serem aplicados na reação de transesterificação do óleo de soja.

METODOLOGIA

Síntese da zeólita Na-ZSM-5

A síntese hidrotérmica da zeólita foi adaptada de SUBSADSANA *et al.* (2013). Inicialmente o tetraortossilicato (TEOS - Aldrich) foi adicionado ao direcionador hidróxido de tetrapropilâmonio (TPAOH - Merck) e agitou-se a 80 °C por 24 horas. Logo após, adicionou-se a mistura numa solução contendo água deionizada, hidróxido de sódio (NaOH - Merck) e aluminato de sódio (NaAlO₂ -Merck) e deixou-se sob agitação por uma hora a 25 °C, em seguida o gel foi levado a estufa a temperatura de 170 °C por 24 horas. O material obtido foi lavado até atingir pH=7 O material obtido foi seco na estufa a 60 °C por 24h.

Ativação por calcinação da zeólita Na-ZSM-5

A ativação do material Na-ZSM-5 foi realizada pelo processo de calcinação da temperatura ambiente até 550 °C, com uma rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, permanecendo nessas condições por seis horas sob fluxo

Troca iônica

O procedimento de troca iônica foi realizado na Na-ZSM-5 com o objetivo de obter-se a forma amoniacal NH₄-ZSM-5 realizado a partir da metodologia adotada por Gomes (2011). Inicialmente, foi preparada uma solução de cloreto de amônio (NH₄Cl - Impex,) com concentração 1M para troca de cátions amônio utilizando uma razão entre o volume da solução e massa da zeólita de $R (V_{\text{solução}}/m_{\text{zeólita}}) = 14 \text{ mL/g}$. O sistema permaneceu sob agitação por 24 h à temperatura ambiente. Após o tempo de troca iônica o material foi lavado com água destilada para remover os íons cloreto presentes na zeólita. O teste de cloretos foi realizado adicionando 2 gotas de uma solução de nitrato de prata (AgNO₃ - Vetec) 0,2 M ao

filtrado. Caso fosse identificada turbidez no filtrado, indicaria a presença de íons cloreto na forma de cloreto de prata. Após filtração, a zeólita na forma amoniacal foi seca em estufa a 110 °C por 2 h.

Incorporação do sal heptamolibdato de amônio por saturação de poros na zeólita NH₄-ZSM-5.

Inicialmente, secou-se a zeólita NH₄-ZSM-5 a 60 °C durante 24 horas. Em seguida, pesou-se a massa de [(NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O - Vetec] com relação ao percentual desejado (6 e 12%, em relação a massa do suporte) e dissolveu-se em água deionizada proporcional ao volume de poros. O volume de água utilizado para a diluição do sal foi proporcional ao volume de poros da zeólita. Com o auxílio do conta-gotas dispersou-se a solução do sal sobre o suporte até atingir a saturação de poros. O material impregnado foi seco a 60 °C durante 24 horas.

Ativação por calcinação do sal de heptamolibdato de amônia no material H-ZSM-5

A ativação do MoO₃ foi realizada em única etapa sob o fluxo de ar da temperatura ambiente até 550 °C, com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, permanecendo nesta temperatura durante cinco horas.

Caracterização dos suporte e catalisadores

A análise térmica através da TG/DrTG é uma técnica que permite avaliar a perda de massa de uma determinada amostra em um ambiente que é aquecido ou resfriado a uma taxa controlada, tendo como variáveis o tempo e/ou temperatura. As análises térmicas das amostras sintetizadas foram conduzidas em um equipamento Shimadzu TGA-50 numa faixa de temperatura de 25 a 1000 °C com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ sob vazão de nitrogênio 50 mL.min⁻¹.

Na difratometria de Raios X (DRX) foi utilizado o método de varredura, que consiste na incidência dos raios X sobre uma amostra em forma de pó, compactada sobre um suporte. O aparelho utilizado foi XRD 6000 da marca Shimadzu, com radiação K do cobre, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 e tempo por passo de 1,000 s. A amostra foi varrida na faixa de 2θ de 1,5 a 50°.

Reação de transesterificação

Os catalisadores $\text{MoO}_3/\text{H-ZSM-5}$ foram avaliados na reação de transesterificação, onde utilizou-se um reator PARR modelo 4848 (Figura 1) de alta pressão do tipo batelada. As condições operacionais fixas utilizadas para todos os ensaios estão mostradas na Tabela 1.

Figura 1. Reator PARR modelo 4848 de alta pressão do tipo batelada



Tabela 1. Condições operacionais para todos os ensaios

Variáveis	Condições
Temperatura (°C)	150°C
Razão óleo/álcool	1:20
Rotação (rpm)	500
Pressão (Psi)	Autógena

Inicialmente, o catalisador, o óleo de soja e o álcool (metanol) foram adicionados ao reator, nas condições operacionais apresentadas na Tabela 1 por duas horas. Após o término da reação, a mistura foi colocada em um funil de decantação, permanecendo em repouso durante 24h para que houvesse a completa separação das fases. Posteriormente, a glicerina, foi retirada restando apenas o produto da reação de transesterificação do óleo de soja. Posteriormente, o óleo obtido foi tratado com uma solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) à 10%, até completa remoção da fase aquosa. O processo de lavagem seguiu com água deionizada até que o óleo atingisse pH 7. O óleo obtido foi seco com sulfato de magnésio (MgSO_4) e centrifugado.

Caracterização do biodiesel

A 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, acoplado com detector de ionização em chama (FID), injetor split/splitless, autoinjeter AOC-20i e coluna RTX-WAX com dimensão de 30 m de comprimento, 0,32 de diâmetro e 0,25 µm de espessura do filme (Restek Corporation). O equipamento operou com as seguintes condições: FID em 250 °C, temperatura inicial da coluna em 210 °C e final de 250 °C, velocidade linear do H₂ em 30 cm/s e injeção em modo split na razão de 1:50. A porcentagem dos ésteres de ácidos graxos foi obtida a partir do método por comparação ao padrão interno (heptadecanoato de metila 1 mg.mL⁻¹ em hexano), e área normalizada pelo programa GC Solution Postrum.

Os dados de densidade e viscosidade cinemática foram determinados para a amostra que obteve maior conversão. Para isso, utilizou-se o equipamento da marca Anton Paar Density Master DMA 4100 M acoplado a um viscosímetro. O resultado de densidade foi feito com precisão de 5x10⁻⁵ g.cm⁻³ a temperatura de 20 °C.

O índice de acidez é definido como o número de mg de KOH necessária para neutralizar os ácidos livres de 1 grama de amostra. Para determinação no índice de acidez das amostras, pesou-se em um erlenmeyer 2 gramas de Biodiesel e adicionou 25 mL de solução de éter etílico + álcool etílico (2:1). Agitou-se a mistura e adicionou-se duas gotas do indicador fenolftaleína. Titulou-se a amostra com hidróxido de sódio 0,1 M até a mudança de coloração. A partir do volume de KOH gasto na titulação, calculou-se o índice de acidez pela Equação 1 (MORETTO e FETT, 1998).

$$IA = [(V_a - V_b) \cdot C_b \cdot MM_{base}] / P \quad (1)$$

Onde,

IA = índice de acidez (mg de KOH/g de óleo);

V_a = volume de KOH gasto na titulação (mL);

V_b = volume de KOH gasto na prova em branco (mL);

C_b = concentração da base;

MM_{base} = Massa molar da base (g/mol)

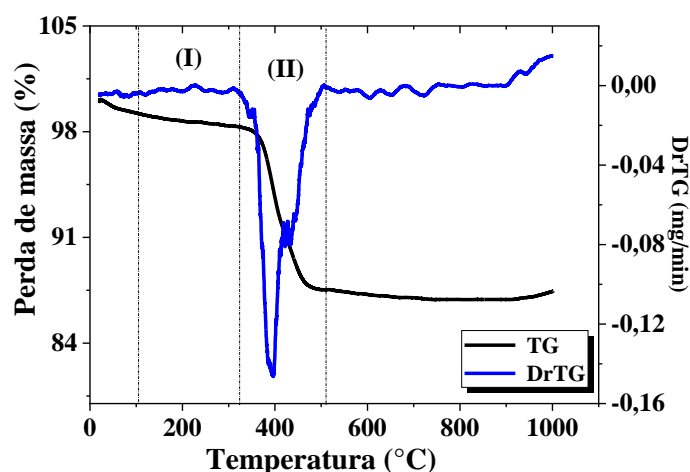
P = peso da amostra (g).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização da zeólita Na-ZSM-5

A Figura 2 apresenta a curva termogravimétrica do precursor zeolítico Na-ZSM-5, a partir do qual foi possível determinar a temperatura de ativação da zeólita.

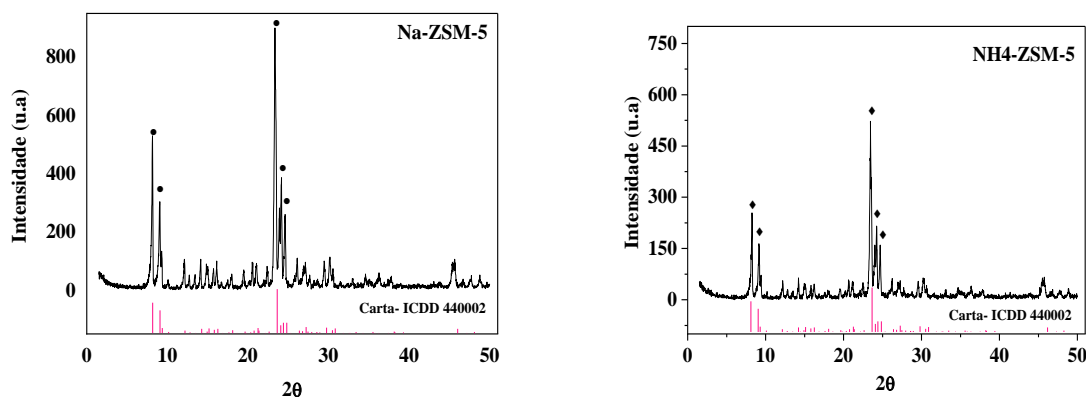
Figura 2 . Curva termogravimétrica do precursor zeolítico Na-ZSM-5.



Observa-se na Figura 2 que a zeólita sintetizada apresentou curva termogravimétrica com duas perdas de massa, a primeira da temperatura ambiente até 105 °C correspondente a 1% relacionado à eliminação de água fisissorvida e a segunda na faixa de 320 °C a 510 °C com perda de 10,7%, relacionada a decomposição do direcionador de estrutura hidróxido de tetrapropilâmonio (TPAOH). Portanto, a temperatura de calcinação do material adotada para remoção do direcionador orgânico deve ser acima de 510 °C e no presente trabalho foi adotada 550 °C.

A Figura 3 apresenta o difratograma da zeólita ZSM-5, antes e após o processo de troca iônica com o NH₄Cl.

Figura 3. Difratogramas das zeólitas: (a) Na-ZSM-5 e (b) NH₄-ZSM-5.

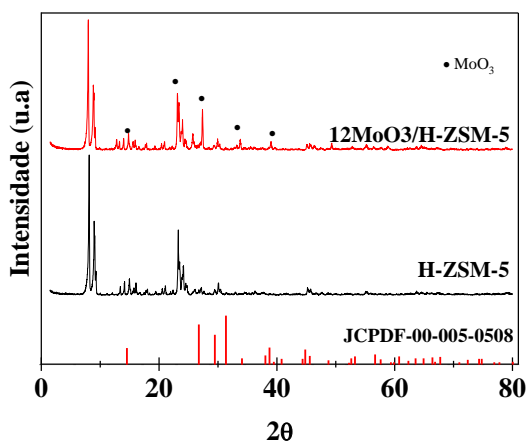


A partir do difratograma, Figura 3 (a), confirmou-se a obtenção da estrutura cristalina da zeólita Na-ZSM-5. Observa-se que o material sintetizado apresenta reflexões referente ao índice de Miller (1 0 1) em $2\theta = 8,13^\circ$ e (5 0 1) em $2\theta = 23,22^\circ$ indicando a obtenção de um material com uma estrutura bem definida. Os picos foram identificados de acordo com a cara ICDD de N^o. 440002.

Na Figura 3 (b) é possível observar que a estrutura cristalina da zeólita após troca iônica permaneceu com todos os seus picos característicos.

A Figura 4 apresenta os difratogramas da zeólita H-ZSM-5 e do catalisador 12%_MoO₃/H-ZSM-5

Figura 4. Difratogramas da zeólita H-ZSM-5 e do catalisador do tipo 12%_MoO₃/H-ZSM-5.



Através dos difratogramas mostrado na Figura 4, verifica-se os picos do trióxido de molibdênio cristalino formado após o processo de calcinação da zeólita. Com auxílio da carta cristalográfica JCPDS padrão de N^o. 00-005-0508, os referentes picos foram identificados em

$2\theta = 12,79 - 26,83^\circ$ e $2\theta = 12,98 - 50, 74^\circ$. Os picos mais intensos podem está relacionados a dispersão de MoO_3 na superfície externa da zeólita.

Caracterização dos ésteres metílicos

A Tabela 1 apresenta os resultados de rendimento de ésteres metílicos, densidade e índice de acidez dos óleos obtidos utilizando os catalisadores H-ZSM-5 e $12\text{MoO}_3/\text{H-ZSM-5}$ de acordo com as condições operacionais adotadas dispostas nas Tabela 1. Os resultados obtidos foram comparados com o parâmetro estabelecido pela Resolução de nº 51 da ANP (2014).

Tabela 1. Resultados das conversões, densidade e índice de acidez dos produtos obtidos com o precursor catalítico e com o catalisador H-ZSM-5 e $12\text{MoO}_3/\text{H-ZSM-5}$, respectivamente.

Amostra	Rendimento de ésteres metílicos (%)	Densidade (kg.m^{-3})	Índice de acidez (mg.KOH.g^{-1})
Padrão	<96,5	850-900	0,5
H-ZSM-5	11,4	913	0,873
12%-$\text{MoO}_3/\text{H-ZSM-5}$	73,0	881,7	0,593

A partir da Tabela 1, observou-se que a adição de trióxido de molibdênio a estrutura da zeólita H-ZSM-5 favoreceu a um aumento no rendimento de 11,4 para 73% de ésteres metílicos. Verificou-se que as amostras de biodiesel, no que se refere a densidade, os dados obtidos foram coerentes de acordo com as especificações para o catalisador 12%- $\text{MoO}_3/\text{H-ZSM-5}$. Segundo Lôbo e Ferreira (2009) a densidade está diretamente ligada ao comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, ou seja, quanto maior a cadeia maior a densidade, porém este valor decresce com o aumento das insaturações presentes nas moléculas. Segundo Andrade (2017), o índice de acidez indica a conservação do combustível que possui ação corrosiva nos componentes metálicos do motor, os óleos obtidos apresentaram índice de acidez superior ao limite máximo permitido pela ANP que é de 0,5 mg KOH/g.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

No termograma observou-se as perdas de massa referente à degradação do direcionador orgânico e demais adsorvatos. Com base na difratometria de raios X foi possível comprovar a formação das estruturas da zeólita Na-ZSM-5, NH₄-ZSM-5 além da formação do trióxido de molibdênio sob a estrutura H-ZSM-5. O percentual de ésteres formados, assim como, o índice de acidez obtido indica que o catalisador 12%MoO₃ suportado na zeólita apresentou melhor rendimento. Os valores obtidos de densidade para as condições reacionais, aprensam índices superiores aos da especificações estabelecidas pela Resolução de nº 51 da ANP.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

ANDRADE, M. R. A. **Estudo da aplicação da peneira molecular CTA⁺-MCM-41 na reação de transesterificação do óleo de soja.** 2014. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, 2014.

GOMES, F. A. **Isomerização do n-Hexano por platina suportada na zeólita H-ZSM-5.** 2011, 82p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2011.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v.32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

MOINA, A.; SADAF Z. A review of the feedstocks, catalysts, and intensification techniques for sustainable biodiesel production. **Jornal of environmental chemical engineering**, v.8, p. 16, 2020.

MORETTO, E.; FETT, R.. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos. São Paulo, **Varela**; v.1; p.150; 1998.

Nandiwale K .Y.; Sonar S.K; Niphadkar P.S.; Joshi P. N.; Deshpande S.S., Patil V.S. Aualização catalítica de ácido levulínico renovável para levulinao de etila usando ácido dodecatungsofosfórico apoiado em h-zsm- dessilicada como catalisador. **App. Catal. Gen.**, v.46, p. 90-98, 2013.

SILVA, A. S. **Avaliação de catalisadores de NiO e MoO₃, suportados em MCM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão.** 2011, 113p. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2011.

SUBSADSANA, M.S.; KHAMOR, P.; SANGDARA, P.; SUWANNASOM, P. Synthesis and catalytic performance of bimetallic NiMo- and NiW-ZSM-5/MCM-41 composites for production of liquid biofuels. **Journal of fuel Chemistry and Tecnology.** v. 45, p. 805-816, 2017.

KONGPENG C.; IEWKITTAYAKORN J.; CHOTIGEAT A. Efeito do tempo de armazenamento e da concentração de óleo de cozinha usado na produção de polihidroxicanoatos (PHAs) por *Cupriavidus necator* H16. **Sains Malays.** ,v. 46 , p. 1465 – 1469, 2017.

ZABETI, M.; WAN, D. W. M. A.; AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review. **Fuel Process Technology.** v. 90, p. 770–777, 2009.