

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



Realização



TÍTULO DO TRABALHO:

EFEITO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO CATALISADORES HÍBRIDOS

AUTORES:

Núbia Barbosa de Siqueira¹, André Miranda da Silva¹, Vitória de Andrade Freire¹, José Jailson Nicácio Alves¹, Bianca Viana de Sousa Barbosa¹

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Campina Grande

EFEITO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO CATALISADORES HÍBRIDOS

Abstract

Demand for clean and sustainable energy sources with a lower environmental impact caused biofuels to emerge as an alternative to oil. Its main route of production is the transesterification reaction in which an oil and an alcohol react in the presence of a homogeneous catalyst. However, due to difficulties in the separation of reagents and products and, consequently reuse, its industrial use has been limited. In this context the development of heterogeneous catalysts stands out, due to elimination of separation steps. In order to improve the characteristics of the catalysts micro-mesoporous, hybrid materials which bind the high acidity and thermal stability of the zeolites with larger pores of the molecular sieves mesoporous that allows better diffusion of molecules of larger sizes. Metals can be used to optimize characteristics related to acid sites, when they are incorporated into the micro-mesoporous hybrid materials such as molybdenum due to its ability to form Bronsted and Lewis acid sites in the support. The objective of this study was to identify the best reaction conditions in transesterification to obtain biodiesel using the MCM-22/MCM-41 hybrid molecular sieve supported with molybdenum oxide. The zeolite MCM-22 was synthesized by the static hydrothermal method and the MCM-22/MCM-41 hybrid material through the seed, the incorporation of different percentages (10 and 20%) of MoO_3 was carried out by pore saturation impregnation. The structural and textural properties indicated the obtaining a micro-mesoporous structure. From the diffractograms it was possible to perceive the formation of molybdenum trioxide in the hybrid molecular sieve MCM-22/MCM-41. The catalysts were used in the reaction of transesterification of soybean oil by ethyl route, with the following conditions fixed operations: temperature 150 ° C and oil / alcohol ratio 1:10. The percentages of molybdenum trioxide in the catalyst and the reaction time were varied. The oils obtained were characterized according to Resolution No. 51 of the National Agency of Natural Gas and Fuel Oil through density, gas chromatography and acidity. It was found that the best conversion to ethyl esters obtained was 49,6%, with 4 hours of reaction, 20% of molybdenum trioxide in the catalyst, and the ratio of oil/ethanol 1:10.

Introdução

O petróleo é amplamente utilizado na indústria, como matéria-prima e como fonte de combustíveis, porém a sua queima libera gases que contribuem para o efeito estufa e para formação de chuvas ácidas. Havendo assim a necessidade de busca de fontes energéticas limpas e sustentáveis que provoquem menor impacto ao meio ambiente, como os biocombustíveis, que são produzidos a partir de fontes renováveis e biodegradáveis. O biodiesel pode substituir de forma parcial ou total o diesel de origem mineral, pois é formado por uma mistura de ésteres e ácidos graxos resultantes da reação de transesterificação, na qual um óleo de origem animal ou vegetal reage com um álcool na presença de um catalisador homogêneo. Alguns parâmetros podem influenciar a reação de transesterificação tais como o tipo de catalisador, razão molar álcool/óleo vegetal, temperatura, agitação e pureza dos reagentes (GARCIA, 2006; PETROBRAS, 2007).

Os catalisadores homogêneos possuem maior eficiência catalítica por estarem na mesma fase dos reagentes, porém sua utilização industrial tem sido limitada devido à dificuldade de separação dos produtos e, conseqüentemente, não podem ser regenerados e reutilizados. Com isso, o uso de catalisadores heterogêneos nas misturas reacionais, formados por materiais com estruturas híbridas que reúnem sistemas micro e mesoporosos associados ou não a óxidos de metais, diminuem os custos operacionais industriais relacionados à recuperação e reutilização dos catalisadores, como também, a eliminação das etapas de processos de purificação associados ao produto final.

Peneiras moleculares são empregadas nas reações como catalisadores (SANTOS *et al.*, 2016). As zeólitas são peneiras moleculares microporosas que podem ser utilizadas em processos industriais como a petroquímica e química fina, podendo substituir os catalisadores convencionais em diversos processos químicos devido às propriedades de atividade e seletividade (GIANETTO, 1990). A zeólita MCM é caracterizada pela presença de dois sistemas de poros médios e grandes independentes que apresentam estabilidade térmica e hidrotérmica permitindo que a mesma seja utilizada a altas temperaturas em processos catalíticos (BERLIER *et al.*, 2005). Porém essas estruturas apresentam limitações difusionais com relação ao transporte de moléculas volumosas.

Os materiais híbridos micro-mesoporos, são materiais que reúnem as características como a elevada acidez, estabilidade térmica e hidrotérmica dos materiais microporosos com a melhor difusão dos materiais mesoporosos. Dentre as estruturas mesoporosas passíveis de formar híbridos com as zeólitas, se destaca a MCM-41 composta por mesoestruturas com arranjos hexagonais de poros uniformes e unidimensionais, apresentando boa estabilidade térmica, elevada área superficial específica (SANTANA *et al.*, 2015).

Os metais como o molibdênio podem ser utilizados para o aprimoramento de características de força dos sítios ativos nos catalisadores, devido ao seu elevado estado de oxidação possui a capacidade de atuar como ácido de Lewis ou precursor de sítios ácidos de Bronsted-Lowry. Os catalisadores de molibdênio são utilizados em reações como oxidação de alquenos, reações de esterificação e transesterificação (BAIL, 2012).

Portanto, o desenvolvimento desta pesquisa tem como objetivo identificar as condições reacionais de transesterificação para a obtenção do biodiesel utilizando a peneira molecular híbrida MCM-22/MCM-41 suportada com o óxido de molibdênio.

Metodologia

Síntese do MCM-22P e obtenção da zeólita MCM-22 por calcinação

A síntese do precursor MCM-22P foi realizada por adaptações do método desenvolvido por Marques *et al.*, (2000). Inicialmente, o NaOH e o NaAlO₂ foram dissolvidos em H₂O. A esta solução foi adicionado o direcionador HMI e logo após foi adicionada a SiO₂. Ao fim do envelhecimento, este gel foi levado a estufa a temperatura de 150 °C por 9 dias, após decorrido os 9 dias, o material foi lavado até atingir pH = 7 e seco a 60 °C por 24 horas. O material obtido foi ativado por calcinação para obtenção da forma zeolítica MCM-22 e a calcinação foi realizada a 250 °C por uma hora com uma rampa de aquecimento de 10 °C•min⁻¹ e depois a 550 °C por seis horas a 10 °C•min⁻¹.

Síntese do material micro-mesoporoso MCM-22/MCM-41

O material foi sintetizado conforme a metodologia adaptada por Xue (2010), inicialmente adicionou-se o direcionador estrutural, brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), em água deionizada a 50 °C sob agitação durante trinta minutos. Em seguida adicionou-se o agente mineralizante, NH₄OH, por 15 minutos e logo após foi adicionado a fonte de sílica, ortossilicato de tetraetilo (TEOS), deixando-se sob agitação por duas horas e ao fim adicionou-se 1% em peso da zeólita MCM-22 ao gel de síntese da peneira molecular mesoporosa e deixou-se sob agitação por trinta minutos. O material foi levado a estufa por um período de 24 h a 30 °C. O material foi lavado com água deionizada para ajuste do pH = 11, e seco a 60 °C por 24 h. A amostra foi calcinada a 200 °C por uma hora com uma rampa de aquecimento de 10 °C•min⁻¹ e depois a 550 °C por seis horas a 2 °C•min⁻¹.

Incorporação do sal heptamolibdato de amônio por saturação de poros

Inicialmente, secaram-se os suportes a 60 °C durante 24 horas. Após esse tempo, pesou-se a massa do sal requerida em relação ao percentual de óxido de molibdênio desejado (10 e 20% de MoO_3) e dissolveu-se em um volume de água deionizada, o volume de água utilizado na diluição do sal foi proporcional ao volume de poros do suporte. Com o auxílio de uma pipeta de Pasteur dispersou-se a solução no suporte até atingir a saturação dos poros do mesmo. A amostra impregnada foi seca a 60 °C durante 24 horas. A ativação foi realizada em uma única etapa sob fluxo de ar da temperatura ambiente até 550 °C, a uma taxa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹, permanecendo nesta temperatura por 5 horas.

Caracterizações dos materiais sintetizados

A análise térmica foi realizada utilizando um Thermogravimetric Analyzer TGA51 Shimadzu. As amostras foram analisadas a uma faixa de temperatura de 30 a 1000 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ (para a zeólita e o material micro-mesoporoso) e a 5 °C·min⁻¹ para o suporte impregnado com sal e fluxo de 100 mL·min⁻¹, sob atmosfera de ar sintético.

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°.

As análises de adsorção física de N₂ foram realizadas através do equipamento Quantachrome Instruments version 3.01. 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. Os materiais sintetizados foram caracterizados por adsorção e dessorção de N₂ a aproximadamente 77 K.

Avaliação catalítica (reação de transesterificação)

Os catalisadores sintetizados foram avaliados na reação de transesterificação etílica do óleo de soja, utilizando a temperatura de 150 °C, percentual de 3 % de catalisador e razão óleo/álcool de 1:10 como condições reacionais fixas.

Inicialmente foram inseridos o catalisador $\text{MoO}_3/\text{MCM-22}/\text{MCM-41}$, o etanol e o óleo de soja no reator, que foi fechado e programado conforme as condições de operação desejadas. Concluída a reação o óleo obtido foi transferido para um funil de decantação, onde permaneceu durante 24 horas, tempo necessário para que aconteça a completa separação entre as fases (óleo, glicerina e catalisador). Posteriormente a glicerina e o catalisador foram removidos por escoamento. A lavagem do biodiesel aconteceu em duas etapas, primeiramente com uma solução de ácido clorídrico a 10% e em seguida com água deionizada até que o pH neutro fosse atingido. A amostra seguiu para secagem, onde permaneceu em contato com o sulfato de magnésio. O biodiesel foi centrifugado e encaminhado para análise.

Caracterizações dos óleos transesterificados

Densidade

Os dados de densidade foram determinados através do equipamento da marca Anton Paar Density Master DMA 4100 M. O densímetro digital é formado por um tubo de amostra oscilante em forma de U e um sistema para excitação eletrônica, frequência contínua e visor. O resultado de densidade foi feito com precisão de $5 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ a temperatura de 20 °C.

Cromatografia Gasosa

As análises por Cromatografia gasosa foram realizadas em um cromatógrafo gasoso Shimadzu modelo CG 2010 Plus, equipado com injetor split/splitless, detector por ionização em chama (FID), autoinjeter AOC20i e coluna RTX-WAX. A análise qualitativa e quantitativa dos ésteres de ácidos graxos foi utilizando o método por comparação ao padrão interno (heptadecanoato de metila mg.mL^{-1} em heptano), e área normalizada pelo programa GC Solution Postrum, sendo os resultados expressos em porcentagem de ésteres.

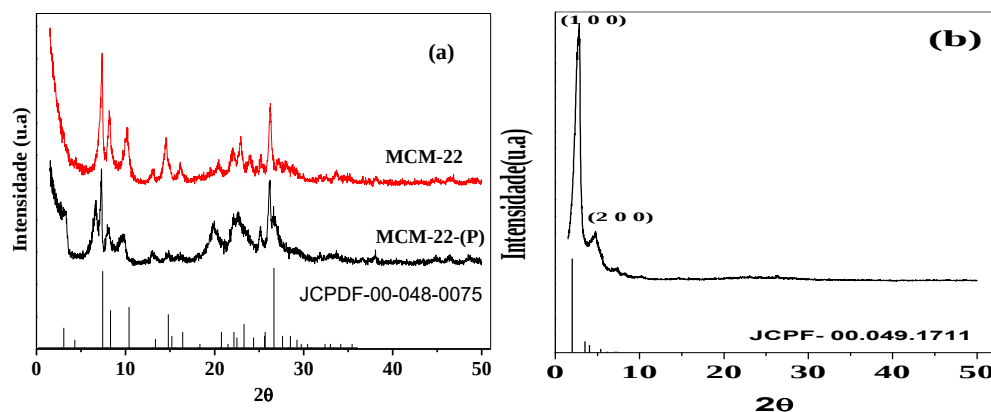
Índice de Acidez

Para a realização do teste de índice de acidez, pesa-se 2 gramas da amostra de biodiesel, em seguida, em um erlenmeyer adiciona-se 25 ml da solução de éter etílico + álcool etílico, na proporção 2:1. Agita-se a mistura e adiciona-se duas gotas do indicador fenolftaleína. Titula-se a mistura com hidróxido de potássio (KOH) à 0,1M, até a mudança de coloração. A partir do volume de KOH gasto na titulação calcula-se o índice de acidez.

Resultados e Discussão*Caracterizações dos materiais sintetizados*

A Figura 1 apresenta os difratogramas do precursor zeolítico MCM-22P e da zeólita MCM-22 (a) e do material micro-mesoporoso do tipo MCM-22/MCM-41 (b).

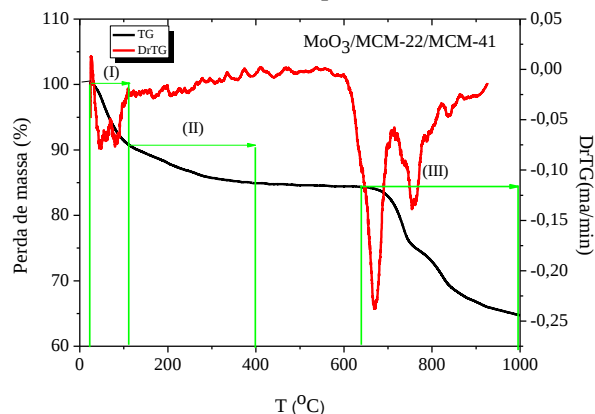
Figura 1. Difratogramas do precursor zeolítico MCM-22P e da zeólita MCM-22 (a) e do material micro-mesoporoso MCM-22/MCM-41(b).



De acordo com o difratograma, Figura 1 (a) referente ao precursor zeolítico e a zeólita MCM-22, há presença dos picos nos planos (0 0 1) e (0 0 2) no precursor zeolítico, em $2\theta = 3,12$ e $6,60^\circ$, respectivamente, relacionados a estrutura da topologia MWW, caracterizada pela estrutura intercalada por moléculas de direcionador orgânico (HMI). Pode-se observar no difratograma da zeólita MCM-22, que após calcinação os picos nos planos (0 0 1) e (0 0 2) se sobrepõem ao pico no plano (1 0 0) dando origem a estrutura da zeólita MCM-22, além do surgimento de novos picos na região em $2\theta = 25,50 - 28,08^\circ$. De acordo com a Figura 1 (b) observou-se a presença de dois picos característicos da estrutura da peneira molecular MCM-41 no material micro-mesoporoso, o primeiro com alta intensidade em $2\theta = 2,78^\circ$, correspondente a linha de reflexão no plano (1 0 0), relacionado a formação da estrutura hexagonal, e o segundo relacionado a organização estrutural com intensidade menor em $2\theta = 4,72^\circ$ correspondente a linha de inflexão no plano (2 0 0).

A Figura 2 apresenta o termograma referente ao óxido de molibdênio incorporado no material micro-mesoporoso.

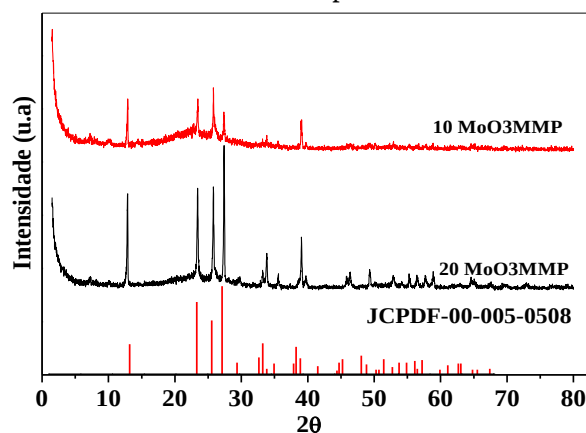
Figura 2. Termograma para o óxido de molibdênio incorporado no material micro-mesoporoso.



Através da análise do termograma, Figura 2, verificou-se a presença de 3 eventos de perdas de massa: o primeiro (I) de 25 a 111 °C com perda de massa de 9%, associada a dessorção de água fisissorvida, o segundo (II) de 111 a 396 °C com perda de 6%, referente a decomposição do sal de molibdato de amônio tetrahidratado e formação do MoO_3 , e o terceiro (III) entre 637 e 1000 °C, com perda de 19%, relacionada ao processo de fusão do trióxido de molibdênio.

A Figura 3 apresenta os difratogramas do trióxido de molibdênio suportado nos materiais micro-mesoporos, com diferentes porcentagens.

Figura 3. Difratogramas do trióxido de molibdênio suportado no material micro-mesoporoso.



Através dos difratogramas, Figura 3, observou-se picos referentes ao trióxido de molibdênio cristalino formado após o processo de calcinação do material micro-mesoporoso impregnado com o sal precursor. Com auxílio da carta cristalográfica JCPDS padrão de No. 00-005-0508, os picos referentes ao trióxido do molibdênio foram identificados nos catalisadores 10 $\text{MoO}_3/\text{MCM-22/MCM-41}$ e 20 $\text{MoO}_3/\text{MCM-22/MCM-41}$ em $2\theta = 12,86 - 46,42^\circ$, e $2\theta = 12,86 - 64,52^\circ$, respectivamente.

Caracterizações dos óleos transesterificados

Os resultados de conversão de triglicerídeos em ésteres etílicos, densidade e índice de acidez e os parâmetros estabelecidos pela ANP N° 51 DE 25/11/2015 são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Caracterizações dos óleos transesterificados e os parâmetros estabelecidos pela ANP N° 51 DE 25/11/2015.

Catalisador	Tempo (h)	Conversão (%)	Densidade (Kg/m ³)	Índice de acidez (mgKOH/g)
10 MoO ₃ /MCM-22/MCM-41	2	39,9	900,5	0,8826
20 MoO ₃ /MCM-22/MCM-41	2	37,1	899,5	0,6895
10 MoO ₃ /MCM-22/MCM-41	4	49,3	891,4	0,9199
20 MoO ₃ /MCM-22/MCM-41	4	49,6	893,5	0,6909
Resolução ANP N° 51: Conversão de ésteres (%): >96,5; Densidade(Kg·m ³): 850 – 900; Índice de acidez (mgKOH/g): 0,50.				

De acordo com a Tabela 1 observou-se que a maior conversão em ésteres etílicos obtida foi de 49,6%, para as maiores condições reacionais adotadas (20% de MoO₃ e tempo reacional 4h) verificando a influência dessas variáveis reacionais na conversão em ésteres. Comparando-se as duas reações com tempo reacional de 2 horas verificou-se uma pequena variação de conversão ($\pm 2,8\%$) e em relação as reações com o tempo reacional de 4 horas verificou-se o mesmo comportamento ($\pm 0,3\%$), essa pequena variação em relação ao percentual de conversão de triglicerídeos em ésteres etílicos indica que a variação do %MoO₃ adotado não foi tão significativo em relação a conversão. Em relação a variação de tempo reacional, quando comparamos as reações utilizando o catalisador 10 MoO₃/MCM-22/MCM-41 com diferentes tempos reacionais (2 e 4 horas) observou-se uma variação significativa de percentual de conversão e para as reações com o catalisador 20 MoO₃/MCM-22/MCM-41 em diferentes tempos reacionais (2 e 4 horas) o mesmo perfil foi observado, indicando que a variação do tempo reacional foi significativa e que a conversão aumenta com o aumento do tempo reacional. Em relação as densidades a 20°C, a maioria dos óleos transesterificados obtidos estão em conformidade com a resolução da ANP, exceto o ensaio realizado com as menores condições reacionais, 10 % de MoO₃ e tempo reacional 2 horas, sendo este o ensaio com conversão de 39,9% de triglicerídeos em ésteres etílicos. Os óleos obtidos apresentaram índice de acidez superior ao limite máximo permitido pela ANP que é de 0,5 mg KOH/g, estes altos índices de acidez podem estar relacionados a ácidos graxos livres, como também a produtos intermediários diglicerídeos e monoglicerídeos livres, provavelmente a proporção de óleo:álcool de 1:10 utilizada não seja suficiente para que o catalisador reaja com o álcool formando o alcóxido e ataque as moléculas intermediárias ao longo da reação. Segundo Andrade (2017) este alto índice de acidez o índice de acidez pode ser atribuído a lixiviação do molibdênio para o óleo aumentando o índice de acidez visto que o mesmo apresenta características ácidas.

Conclusões

Por meio dos difratogramas foi possível comprovar a formação das estruturas da zeólita MCM-22 e da peneira micro-mesoporosa do tipo MCM-22/MCM-41, além da formação do trióxido de molibdênio. Dentre os fatores reacionais avaliados, verificou-se que o tempo reacional foi o fator que mais influenciou na conversão de triglicerídeos em ésteres etílicos, sendo no tempo reacional de 4 horas e 20% de MoO₃ uma conversão de 49,6%. Através da cromatografia gasosa e índice de acidez verificou-se que os óleos obtidos apresentaram valores de conversões em ésteres etílicos e acidez abaixo dos parâmetros estabelecidos pela ANP N° 51 DE 25/11/2015. Verificou-se que as densidades dos óleos obtidos encontram-se dentro das especificações estabelecidas da ANP, exceto o ensaio usando 10% de MoO₃ e tempo reacional de 2 horas.

Agradecimentos

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

Referências Bibliográficas

ANDRADE, Maria. Rosiane Almeida. **MoO₃ suportado na MCM-41 como catalisador heterogêneo reutilizável na reação de transesterificação**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2017

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. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

BERLIER, G., POURNY, M., BORDIGA, S., SPOTO, G., ZECCHINA, A., LAMBERTI, C., Coordination and oxidation changes undergone by iron species in Fe-MCM-22 upon template removal, activation and red-ox treatments: an in situ IR, EXAFS and XANES study. **Journal of Catalysis**, v. 229, p. 45-54, 2005.

GARCIA, Camila Martins. **Transesterificação de óleos vegetais**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

GIANETTO, G. Zeólitas: **Características, propiedades y aplicaciones industriales**. 1. Ed., Caracas, Ed. Edit – Ediciones Innovación Tecnológica, 1990. 170 p. ISBN 98000-0392-4.

MARQUES, Ana Lúcia. Santos. **Preparação de MCM-22 em sistemas estático e agitado**. 2000. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

PETROBRAS. Biocombustíveis: 50 perguntas e respostas sobre este novo mercado. Disponível em: <<http://livroaberto.ibict.br/bitstream/1/594/1/Biocombust%C3%ADveis%2050%20perguntas%20e%20respostas%20sobre%20este%20novo%20mercado.pdf>>. Acesso em :22/02/2019.

SANTANA, J. C.; MACHADO, S. W.; SOUZA, M. J.; PEDROSA, A. M. Desenvolvimento de materiais híbridos micro-mesoporosos do tipo ZSM-12/MCM41. **Química Nova**, v. 38, p. 321-327, 2015.

SANTOS, A. V.; VIANA, M. M.; MEDEIROS, F. H. A.; MOHALLEM, N.D.S. O Incrível Mundo dos Materiais Porosos - Características, Propriedades e Aplicações, **Química e Sociedade**. v. 38, p.4-11, 2016.

XUE, B.; XU, J.; XU, C.; WU, R.; LI, Y.; ZHANG, K. A novel shape-selective HMCM-22/MCM-41 composite catalyst: Synthesis, characterization and catalytic performance. **Catalysis Communications**, v. 12, p. 95-99, 2010.