

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Efeito do teor do MoO_3 na peneira molecular Al_2O_3 -SBA-15 na produção de biodiesel

AUTORES:

Bruno Taveira da Silva Alves, Joyce Salviano Barros de Figueiredo, Ruth Nóbrega Queiroz, Bianca Viana de Sousa Barbosa.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Campina Grande

EFEITO DO TEOR DO MoO_3 NA PENEIRA MOLECULAR Al_2O_3 -SBA-15 NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Abstract

Increasing energy consumption from fossil fuels and consequent climate change have encouraged the development of new renewable energy sources. Renewable fuels include biodiesel which is a fuel that can be produced from vegetable oils or animal fats by transesterification reaction with a short chain monoalcohol in the presence of a catalyst. Mesoporous materials, such as SBA-15 have been studied as catalytic supports in the transesterification reaction because they have attractive properties such as high surface area, good thermal stability and uniform pore sizes. The incorporation of metal oxides such as aluminum trioxide and molybdenum in the SBA-15 structure enhances catalytic activity and selectivity, increasing their catalytic performance in the transesterification reaction for biodiesel production. Thus, the objective of the present work was to evaluate the catalytic potential of the MoO_3 / Al_2O_3 – SBA-15 catalyst in the soybean oil transesterification reaction by methyl route. To this end, aluminum trioxide was incorporated via direct synthesis into the reaction mixture formed by the Pluronic triblock copolymer (P123), hydrochloric acid and the silica source (TEOS) under stirring at 40 ° C for 24h, and then passed through a calcination activation process for removal of the structural director. MoO_3 was incorporated into the Al_2O_3 – SBA-15 molecular sieve by pore saturation method at 5 and 15% percentages. In the transesterification reaction, the 4-hour reaction time, temperature of 150 ° C and oil / alcohol ratio of 1:20 were used as fixed operating variables. From X-ray diffractometry it was possible to confirm the formation of molecular sieve Al_2O_3 -SBA-15 and also to identify characteristic peaks concerning molybdenum. The oils obtained were evaluated according to the standard established by Resolution given by ANP N° 45 of 08/25/2014. From the results of conversion of triglycerides to methyl esters, it was found that the catalyst with 15% MoO_3 / Al_2O_3 – SBA-15 at 150 ° C and 4h reaction time obtained greater conversion of 95.6%.

Introdução

A necessidade de substituição das fontes de combustíveis fósseis devido a fatores econômicos, políticos e sociais alinhado à crescente preocupação com as mudanças climáticas faz com que as energias provenientes de fontes renováveis estejam cada vez mais presentes na matriz energética brasileira (PINHO *et al.*, 2016). Nesse contexto, dentre os biocombustíveis existentes destaca-se a produção de biodiesel, por ser uma alternativa viável em termos de combustível renovável. O biodiesel é obtido principalmente a partir da transesterificação dos triglicerídeos e/ou esterificação dos ácidos graxos presente nos óleos vegetais e gordura animal (VIEIRA, 2011). Industrialmente, o mesmo é produzido por meio da catálise homogênea. No entanto, a catálise homogênea apresenta a impossibilidade de reutilização do catalisador e a elevada geração de efluentes e resíduos. Neste cenário, a catálise heterogênea surge com o objetivo de superar as limitações do processo industrial, tendo como vantagens a facilidade de separação e recuperação dos produtos, além de permitir a produção de biodiesel com elevada pureza (DONATO *et al.*, 2016).

A peneira molecular mesoporosa SBA-15 tem se destacado na catálise heterogênea por ter características atrativas como poros tubulares uniformes, boa estabilidade hidrotérmica e grande área superficial (MEYNEN *et al.*, 2009). Devido a isso, a SBA-15 é considerada como uma classe promissora de materiais para a catálise e separação. No entanto, apresenta baixa reatividade devido ao caráter amorfo de suas paredes. Estudos tem mostrado que a sílica mesoporosa dopada com alumínio exibe forte acidez de Brönsted e é uma alternativa para a catálise ácida (KOEKKOEK *et al.*, 2012).

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, e tal característica, teoricamente, permite o uso destes na obtenção de biodiesel (SILVA, 2011).

Dessa forma, o objetivo do presente trabalho é avaliar o potencial catalítico dos catalisadores $5\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SBA-15}$ e $15\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SBA-15}$ na reação de transesterificação do óleo de soja por rota metálica.

Metodologia

Síntese direta da peneira molecular $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SBA-15}$

A peneira molecular mesoporosa $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SBA-15}$ utilizada como suporte catalítico para preparação do catalisador foi sintetizada a partir de uma adaptação da metodologia descrita por Li *et al.* (2016) e Zhao *et al.* (1998a). O gel obtido apresenta a composição molar: 1SiO_2 : $0,017\text{P123}$: $4,96\text{HCl}$: $0,054\text{Al}_2\text{O}_3$: $35,42\text{EtOH}$. Inicialmente, dissolveu-se o copolímero tribloco Pluronic P123 em uma solução aquosa de HCl ($1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), onde manteve-se sob agitação à 35°C . Após obter a mistura homogênea, adicionou-se o tetraetilortosilicato (TEOS) ao meio reacional. Em outro recipiente, dissolveu-se o nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$) em etanol e uma solução de HCl ($1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), onde manteve-se sob agitação à 35°C . Misturou-se as duas soluções e levou-se para o roto evaporador, onde permaneceu por 24 horas à 40°C . O gel obtido foi levado para o processo de cristalização na estufa à 100°C , durante 48 horas. Após este período, o material foi resfriado até a temperatura ambiente e em seguida foi lavado com água deionizada, para remover o excesso de direcionador. A lavagem foi finalizada quando o filtrado atingiu o $\text{pH}=7$. Em seguida, o material foi seco em estufa à 60°C . A peneira molecular foi calcinada sob fluxo de ar sintético, da temperatura ambiente até 550°C , com taxa de fluxo de $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e rampa de aquecimento de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, permanecendo nestas condições por 6 horas.

Impregnação do trióxido de molibdênio na peneira molecular $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SBA-15}$

A incorporação do sal heptamolibdato de amônio $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ à peneira molecular $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SBA-15}$ foi realizada através do método de impregnação por saturação de volume de poro. O percentual de MoO_3 adotado para a incorporação foi de 5 e 15% em massa. Inicialmente, pesou-se a massa de sal requerida em relação ao percentual de óxido de molibdênio desejado e dissolveu-se em um volume de água deionizada. Em seguida, dispersou-se a solução no suporte até atingir a saturação dos poros do mesmo. Após a impregnação, o material foi seco em estufa à 60°C . Os catalisadores foram calcinados nas mesmas condições que a peneira molecular.

Caracterização dos precursores catalíticos

Difratometria de Raios-X: Foi realizada a partir do método de pó, utilizado o equipamento SHIMADZU XRD-6000® com radiação $\text{CuK}\alpha$, operando à uma tensão de 40 kV, uma de corrente 30 mA, tempo por passo de 0,60s e varredura de $2\theta= 0,5^\circ$ à 10° e $2\theta= 1,5^\circ$ à 60° .

Análise termogravimétrica (TG/DrTG): A análise térmica foi realizada 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 de 30 a 1000°C , a uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e uma taxa de fluxo de ar de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Avaliação Catalítica: Reação de Transesterificação

Na reação de transesterificação utilizou-se como variáveis operacionais fixas: tempo reacional de 4 horas, temperatura de 150 °C, razão óleo/álcool de 1:20 e 3% em massa de catalisador. O catalisador, o metanol e o óleo de soja foram colocados sob agitação em um reator PAAR modelo 4848. A mistura foi transferida para funil de decantação, onde permaneceu por 24 horas para a separação das fases. Observou-se a formação de duas fases distintas, a fase menos densa contendo o biodiesel e a outra composta de glicerina, excesso de catalisador e álcool. Separou-se as duas fases, sendo o biodiesel obtido lavado em dois ciclos, primeiramente com uma solução a 10% de HCl e em seguida com água deionizada até atingir pH=7,0. Por último, o material foi deixado em repouso com o agente dessecante, $MgSO_4$ em excesso por 24 horas. E após esse tempo o material foi centrifugado para separar o biodiesel da água.

Resultados e Discussão

Análise termogravimétrica (TG/DrTG) da peneira molecular Al_2O_3 -SBA-15

A Figura 1 apresenta a curva termogravimétrica da peneira molecular Al_2O_3 -SBA-15, a partir da qual foi possível determinar a temperatura de decomposição dos sais precursores do alumínio.

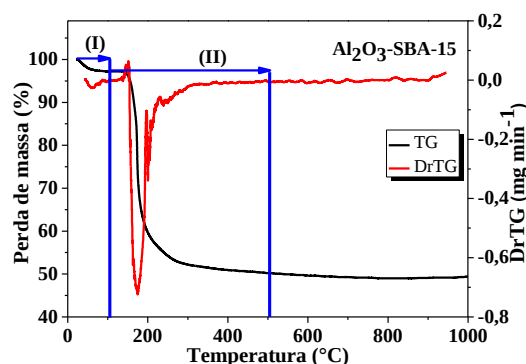


Figura 1 - Curva termogravimétrica da peneira molecular Al_2O_3 -SBA-15.

A Figura 1 apresenta duas faixas de temperatura onde ocorrem dois eventos que podem ser verificados pela perda de massa. No primeiro evento, na faixa de temperatura entre 28 a 102 °C há uma perda de massa de 2,93%; no segundo evento que vai da faixa de 102 até 502°C ocorre uma perda de massa de 46,94%. A perda de massa da peneira molecular Al_2O_3 -SBA-15 referente ao primeiro evento (I) corresponde a perda de água fisissorvida e materiais voláteis na cavidade porosa do material. Já a perda de massa referente ao segundo evento (II) corresponde a eliminação das moléculas do direcionador copolímero tribloco Pluronic P123 e decomposição dos sais precursores e formação dos óxidos de alumínio (MARINHO, 2016).

Difratometria de Raios X da peneira molecular Al_2O_3 -SBA-15

Na Figura 2 está apresentado o difratograma de raios X da peneira molecular Al_2O_3 -SBA-15.

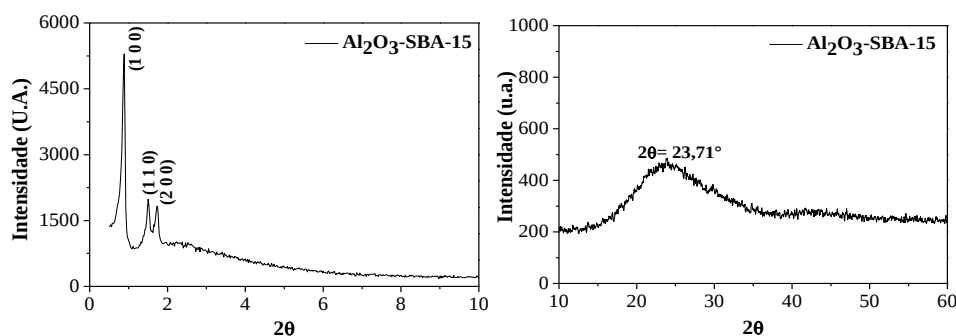


Figura 2 - Difratograma de raios X da peneira molecular Al_2O_3 -SBA-15.

A partir do difratograma de raios X, pode-se confirmar a obtenção da peneira molecular mesoporosa Al_2O_3 -SBA-15. Em $2\theta = 0$ à 10° é possível perceber que o pico apresentado no plano (1 0 0) refere-se a formação da estrutura hexagonal e os picos apresentados no plano (1 1 0) e (2 0 0) referem-se a uma estrutura de simetria hexagonal, ou a presença de tubos de sílica organizados na forma hexagonal conforme descrito por Zhao *et al.* (1998a). A ampla região ($23,71^\circ$) apresentada no intervalo de $2\theta = 10$ à 60° na Figura 2 é característica de materiais de sílica amorfo. Não foram identificados picos característicos do óxido de alumínio, isso pode ser explicado devido ao fato de que na síntese direta os átomos do alumínio se ligam diretamente na estrutura da peneira molecular SBA-15. CABRERA-MUNGUÍA *et al.* (2017) obtiveram resultados similares ao deste trabalho ao sintetizarem Al_2O_3 -SBA-15 onde verificaram que houve ausência de picos do trióxido de alumínio (Al_2O_3) indicando uma boa incorporação do alumínio na estrutura da SBA-15.

A Tabela 1 mostra os parâmetros cristalográficos da peneira molecular Al_2O_3 -SBA-15 obtidos por DRX.

Tabela 1 - Parâmetros cristalográficos da peneira molecular Al_2O_3 -SBA-15.

Peneira Molecular	2θ	hkl	$d_{100}(\text{\AA})$	$a_0(\text{\AA})$
Al_2O_3 -SBA-15	0,889	1 0 0	99,956	115,419

Zhao *et al.* (1998a) ao sintetizarem a peneira molecular SBA-15 obtiveram uma distância interplanar $d_{100} = 95,7 \text{ \AA}$ e um parâmetro de rede (a_0) = $110 \text{ \AA}$. Comparando os valores de Zhao *et al.* (1998a) com os apresentados na Tabela 1 percebe-se que houve uma alteração no parâmetro de rede (a_0), o que corrobora com o fato de que o alumínio pode estar incorporado no interior das paredes da SBA-15.

Difratometria de Raios X da peneira molecular Al_2O_3 -SBA-15 impregnada com MoO_3

Na Figura 3 estão apresentados os difratogramas da peneira molecular Al_2O_3 -SBA-15 impregnada com 5 e 15% de MoO_3 em massa.

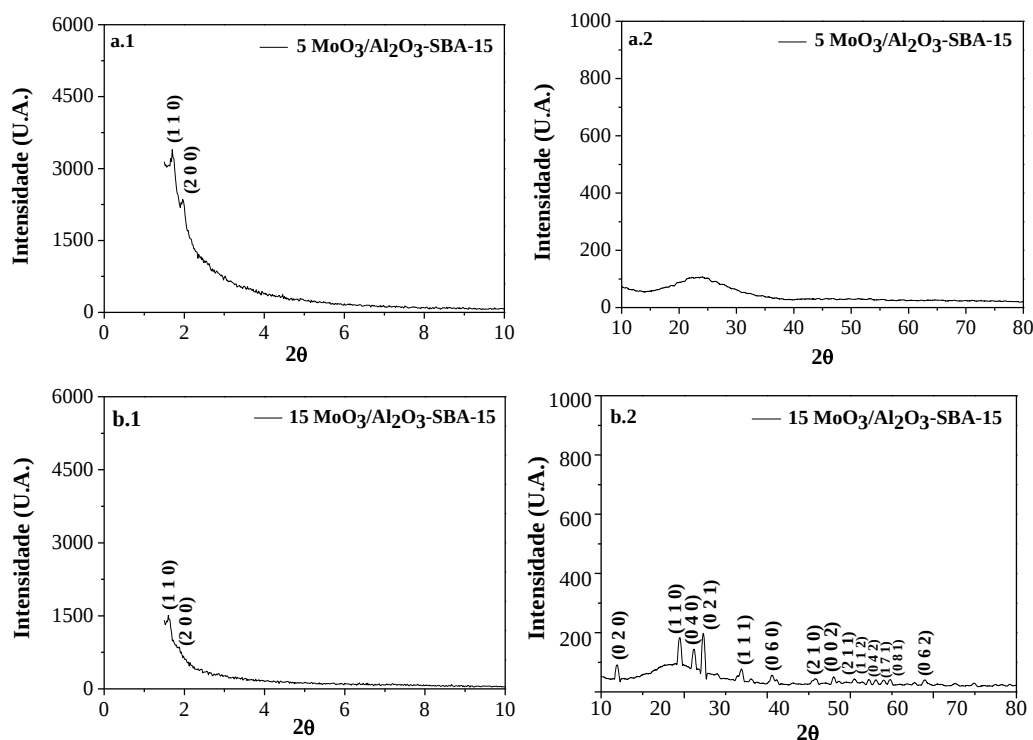


Figura 3 - Difratograma de raios X da impregnação do MoO_3 em 5 e 15% em massa na peneira Al_2O_3 -SBA-15.

A partir do difratograma de raios X da Figura 3 (a.1, b.1) verifica-se que os picos característicos referentes aos planos (1 1 0) e (2 0 0) foram deslocados para a direita após o processo de incorporação e ativação por calcinação do trióxido de molibdênio. Não foi possível identificar o pico referente ao plano (1 0 0) devido a varredura ter iniciado em $2\theta = 1,5^\circ$. Na Figura 3 (a.1) verifica-se que não foram evidenciados picos referente ao MoO_3 . De acordo com Shao *et al.* (2012) esse resultado não é surpreendente pois isso pode acontecer devido ao suporte ter múltiplos poros, o que faz com que as espécies ativas se dispersem dentro deles. É possível perceber na Figura 3 (b.2) que foram identificadas as espécies de óxidos de molibdênio cristalinos. Os referentes picos que indicam as espécies de trióxido de molibdênio foram identificados de acordo com a biblioteca do International Center for Diffractional Data (JCPDS), com o auxílio da carta cristalográfica N° JCPDS 00-005-0508.

Cromatografia Gasosa, Densidade e Índice de Acidez

A Tabela 2 apresenta as conversões, densidade e índice de acidez dos óleos obtidos.

Tabela 2 - Conversão, densidade e índice de acidez dos óleos obtidos.

Percentual de MoO_3 na peneira molecular (%)	Conversão (%)	Densidade (kg.m^{-3})	Índice de acidez (mg.KOH.g^{-1})
5	89,2	881,9	0,8887
15	95,6	881,0	0,9216
Óleo de soja	-	920	0,000
Resolução ANP N° 45: Conversão de ésteres (%): >96,5; Densidade(Kg.m^{-3}): 850 – 900; Índice de acidez (mg.KOH.g^{-1}): 0,50.			

A partir da Tabela 2, verifica-se que nas condições operacionais adotadas, o percentual de MoO_3 na peneira molecular teve influência na reação de transesterificação, visto que a conversão em ésteres metílicos apresentou um aumento de 7,1%. De acordo com as normas estabelecidas pela ANP N° 45 de 25/08/2014 a especificação de densidade para o biodiesel deve estar entre 850 kg.m^{-3} e 950 kg.m^{-3} . Sendo assim, os valores de densidade encontram-se dentro dos padrões estabelecidos e corroboram com os resultados obtidos para a conversão de ésteres metílicos. Em relação ao índice de acidez, a Resolução da ANP estabelece que a especificação do índice de acidez para o biodiesel deve ser $0,5 \text{ mg KOH.g}^{-1}$. Pelos valores apresentados na Tabela 2, percebe-se que as duas amostras estão acima do permitido. Uma possível causa dos altos valores de índice de acidez pode ser devido a lixiviação do MoO_3 para o meio reacional, pois tal molécula apresenta acidez elevada (ALVES, 2018).

Conclusões

Os difratogramas de raios X apresentados confirmam a obtenção da peneira molecular Al_2O_3 -SBA-15, a incorporação do trióxido de alumínio na estrutura da SBA-15 e a identificação dos picos característicos referente ao MoO_3 na superfície da estrutura mesoporosa. A análise termogravimétrica indica que a temperatura de calcinação deve ser de até 550°C . Os óleos obtidos alcançaram altas concentrações de ésteres metílicos e o percentual de MoO_3 influenciou no aumento da conversão. Os valores de densidade dos ésteres metílicos encontram-se dentro dos padrões estabelecidos pela ANP (2015) e o índice de acidez para as duas reações encontram-se fora das normas da ANP.

Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem ao LACCBIO/UAEQ/UFCG.

Referências Bibliográficas

ALVES, B. T. S. **Síntese direta do catalisador CeO₂-SBA-15 dopado com MoO₃ para aplicação na reação de transesterificação do óleo de soja.** 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande. 2018.

CABRERA-MUNGUÍA, D. A.; GONZÁLES, H.; GUTIÉRREZ-ALEJANDRE, A. G.; RICO, J. L.; ACUÑA, R. H.; MAYA-YESCAS, R.; RÍO, R.E. Heterogeneous acid conversion of a tricaprilyn-palmitic acid mixture over Al-SBA-15 catalysts: Reaction study for biodiesel synthesis. **Catalysis today**, v. 282, p.195 – 203.

DONATO, Alexandre. **Produção do Biodiesel empregando a tecnologia de destilação reativa.** In: MENEZES, R. S. (Organizador). Biodiesel no Brasil: Impulso Tecnológico. Minas Gerais: Lavras, 68p, 2016.

KOEKKOEK, A. J. J.; VEEN, J. A. R. V.; GERTTISEN, P. B.; GILTAY, P.; MAGUSIN, P. C.M.M.; HENSEN, E. J. M. Bromaste aceite of Al/SBA-15. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 151, p. 34–43, 2012.

LI, M.; LIU, N.; WU, Z.; LI, Y.; LI, S.; XU, W.; LUO, Z.; LIU, Y. A facile and novel route for dual-template method synthesis of mesoporous silica material Al-Ce-SBA-15. **Material Letters**, v.185, p.85-88, 2016.

MARINHO, J. C. **Catalisadores do tipo SBA-15 e Al-SBA-15 usados na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol para produção do biodiesel em reator batelada sem agitação.** 2016. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande. 2016.

MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E. F. Verified synthesis of mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 125, p.170-223, 2009.

PINHO, D. M. M.; SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; RANGEL, E. T. Problemas de formação de borras durante a estocagem verificados após a obrigatoriedade do biodiesel e as possíveis causas. **Armazenagem e uso de biodiesel: problemas associados e formas de controle.** Brasília: Centro de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico - CDT, UnB. p. 12- 26, 2016.

SHAO, X.; ZHANG, X.; YU, W.; WU, Y.; QIN, Y.; SUN, Z.; SONG, L. Effects of surface acidities of MCM-41 modified with MoO₃ on adsorptive desulfurization of gasoline. **Applied Surface Science**, v. 263, p. 1-7, 2012.

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

VIEIRA, S. S. **Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos.** 2011. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais. 2011.

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