

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO CATALISADORES HETEROGÊNEOS

AUTORES:

Bianca Viana de Souza Barbosa, Vitória de Andrade Freire, André Miranda da Silva, Jéssica Caroline Freitas Cavalcante, José Jailson Nicácio Alves

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Campina Grande – UFCG

PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO CATALISADORES HETEROGÊNEOS

Resumo

Diversificar a matriz energética com a produção de biocombustíveis obtidos a partir de fontes renováveis tem se tornado uma estratégia promissora para atender ao crescente consumo de combustíveis derivados do petróleo. O biodiesel é obtido a partir da reação de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais utilizando catalisadores. A zeólita MCM-22 é um suporte catalítico que apresenta um sistema de poros complexos, alta estabilidade térmica e elevada acidez. Com o intuito de melhorar as propriedades de adsorção de moléculas reagentes e catalíticas das estruturas porosas, óxidos metálicos são incorporados e formam os sítios ativos de Brønsted e Lewis, essenciais para a catálise. Este trabalho teve por objetivo avaliar a influência dos óxidos metálicos La_2O_3 e MoO_3 suportados na zeólita HMCM-22 para produção de biodiesel por meio da reação de transesterificação do óleo de soja via rota metílica. A zeólita NaMCM-22 foi obtida pelo método hidrotérmico estático e seus íons compensadores de carga foram trocados por NH_4 e ativada em fluxo de ar sintético a 500 °C por 2 h, obtendo HMCM-22. Os sais precursores dos óxidos de lantânio e molibdênio foram incorporados à zeólita HMCM-22 por umidade incipiente. Os catalisadores foram caracterizados por meio das propriedades cristalinas e texturais e os óleos transesterificados por cromatografia gasosa, densidade e índice de acidez. As propriedades cristalinas indicaram a obtenção da zeólita HMCM-22. No catalisador 15_ MoO_3 /5_ La -H-MCM-22 não foram identificados picos referentes aos óxidos. Os parâmetros texturais evidenciaram a redução da área específica de BET e do volume de poros após a incorporação dos óxidos metálicos. O rendimento em biodiesel de 81,5% foi alcançado utilizando o catalisador 15_ MoO_3 /5_ La HMCM-22, no qual o La_2O_3 atua como promotor estrutural e o MoO_3 como fase ativa.

Palavras-chave: biodiesel, HMCM-22, lantânio, molibdênio, transesterificação, biodiesel.

Abstract

Diversifying the energy matrix with the production of biofuels derived from renewable sources has become a promising strategy to meet the growing consumption of petroleum-derived fuels. Biodiesel is obtained from the transesterification reaction of vegetable oils or animal fats using catalysts. The zeolite MCM-22 is a catalytic support that features a complex pore system, high thermal stability, and high acidity. To improve the adsorption properties of reagent molecules and the catalytic properties of the porous structures, metal oxides are incorporated, forming the Brønsted and Lewis active sites essential for catalysis. This work aimed to evaluate the influence of La_2O_3 and MoO_3 metal oxides supported on HMCM-22 zeolite for biodiesel production through the transesterification reaction of soybean oil via the methanol route. The NaMCM-22 zeolite was obtained by the static hydrothermal method, and its charge-compensating ions were exchanged for NH_4 and activated in synthetic air flow at 500 °C for 2 hours, resulting in HMCM-22. The precursor salts of lanthanum and molybdenum oxides were incorporated into HMCM-22 zeolite by incipient wetness impregnation. The catalysts were characterized by their crystalline and textural properties, and the transesterified oils were analyzed by gas chromatography, density, and acid value. The crystalline properties indicated the formation of HMCM-22 zeolite. In the 15_ MoO_3 /5_ La -H-MCM-22 catalyst, no peaks corresponding to the oxides were identified. The textural parameters showed a reduction in BET specific surface area and pore volume after the incorporation of the metal oxides. A biodiesel yield of 81.5% was achieved using the 15_ MoO_3 /5_ La -HMCM-22 catalyst, where La_2O_3 acts as a structural promoter and MoO_3 as the active phase.

Keywords: Biodiesel, HMCM-22, lanthanum, molybdenum, transesterification, biodiesel.

Introdução

O desenvolvimento de novas fontes de energia sustentável tem impulsionado novas pesquisas que visam mitigar as emissões de gases do efeito estufa. Entre as soluções estudadas, destacam-se os biocombustíveis, que desempenham um papel crucial no desenvolvimento socioeconômico e ambiental (Yang et al., 2024). O Brasil é considerado um grande consumidor e produtor de biocombustíveis, ocupando lugar de destaque no cenário mundial no que diz respeito ao uso do etanol e biodiesel em motores de combustão interna. Na produção de biodiesel, o óleo de soja é a biomassa mais utilizada (Tiburcio et al., 2023).

A reação de transesterificação é um dos métodos de obtenção do biodiesel, envolve a mistura de óleo vegetal ou gordura animal com metanol ou etanol e o uso de catalisador (homogêneo ou heterogêneo) (Chozhavendhan et al., 2020, Camilo et al., 2024). O emprego de catalisadores heterogêneos sólidos é notável na produção de biodiesel, pois tornam o processo mais sustentável e econômico, ao permitir a etapa de separação e reutilização do catalisador em ciclos reacionais consecutivos (Mohiddin et al., 2021). O desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos suportados tem se destacado devido à alta estabilidade química e térmica, alta atividade para melhores taxas de reação e interação sinérgica benéfica entre a fase ativa e o suporte (Mukhtar et al., 2022).

Para este fim, são utilizados materiais porosos como as peneiras moleculares zeolíticas. A zeólita MCM-22 é uma peneira molecular com topologia MWW composta por dois sistemas de canais independentes (grande e médio). São materiais porosos cristalinos formados de silicato de alumínio com propriedades catalíticas ajustáveis, seletividade geométrica e propriedade de troca iônica (Gong e Liu, 2023, Camilo et al., 2024). Com o intuito de potencializar a atividade catalítica da zeólita MCM-22 são incorporados óxidos metálicos, dentre os óxidos, temos o La_2O_3 e o MoO_3 os quais têm se destacados devido sua ampla aplicação na produção de biodiesel (Yan et al., 2009).

O óxido de lantânio (La_2O_3) é bem conhecido como suporte de catalisador e promotor catalítico em catálise heterogênea, devido às suas propriedades químicas e forte interação com o metal ativo (Li et al., 2024). As formas sólidas do óxido de lantânio apresentam durabilidade, resistência térmica, fortes propriedades mecânicas e tratamento de emissão de luz (Kalyani et al., 2020). A incorporação de um segundo óxido formando um óxido binário contribui com a atividade catalítica.

O MoO_3 se destaca na catálise para produção de biodiesel por possuir sítios ácidos de Lewis e Brønsted-Lowry que podem levar a altas conversões (Santos et al., 2019). O MoO_3 também se destaca pela sua notável atividade oxidante, a qual lhe confere propriedades catalíticas significativas. Sua versatilidade catalítica é influenciada pelo estado de valência dos íons de molibdênio e pelo ambiente local em que estão inseridos. A capacidade do molibdênio, na forma de trióxido, de promover processos de oxirredução o torna uma escolha valiosa em sistemas catalíticos, contribuindo para a eficiência e seletividade de diversas reações (Rocha et al., 2024).

Portanto, este estudo tem como objetivo obter biodiesel de alta qualidade utilizando um catalisador heterogêneo bimetálico, explorando a interação sinérgica do La_2O_3 com o MoO_3 na superfície da zeólita HMCM-22. O potencial do catalisador 15_ MoO_3 /5_ La -H-MCM-22 para converter óleo de soja em biodiesel foi testado e comparado com o potencial dos óxidos incorporados separadamente na zeólita HMCM-22.

Metodologia

Síntese do MCM-22P e obtenção da zeólita HMCM-22

O precursor MCM-22P foi sintetizado conforme adaptações da metodologia de Marques *et al.*, (1999). 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. O gel obtido foi levado a estufa a temperatura de 150 °C por 9 dias. Em seguida foi lavado até atingir pH = 7 e seco a 60 °C por 24 h. O precursor obtido foi calcinado a 550 °C por 6h em forno mufla para obtenção da zeólita NaMCM-22. A zeólita foi trocada por íons NH₄Cl a 1M durante 2 ciclos e seca a 110 °C por 2 h para obter a NH₄MCM-22 e ativada por calcinação a 500 °C por 2h em fluxo de ar sintético obtendo a forma HMCM-22.

Incorporação do nitrato de lantânio hexahidratado

A zeólita HMCM-22 foi seca a 60 °C por 24 h. A incorporação do óxido de lantânio foi realizada pelo método de umidade incipiente. A solução de lantânio hexahidratado La(NO₃)₃·6H₂O foi dispersa na HMCM-22 para obter o teor de 5 % de La₂O₃ e a quantidade de água utilizada na solução foi proporcional ao volume de poros obtido pelo método de BET para a zeólita. O catalisador foi seco a 60 °C por 24 h e ativado sob fluxo de ar à 700 °C por 5h.

Incorporação do nitrato de heptamolibdato de amônio

Os catalisadores foram secos a 60 °C por 24 h. A incorporação do molibdênio foi realizada pelo método de umidade incipiente. A solução de heptamolibdato de amônio [(NH₄)₆Mo₇O₂₄·H₂O] foi dispersa na HMCM-22 e no 5La/HMCM-22 para obter o teor de 15% de MoO₃. Os catalisadores foram secos à 60 °C por 24 h e ativado sob fluxo de ar sintético à 450 °C por 5h.

Avaliação catalítica

Os catalisadores obtidos foram avaliados na reação de transesterificação metílica do óleo de soja, utilizando razão óleo/álcool de 1/20, 3 % de catalisador, à 150 °C por 4 h. O catalisador, o metanol e o óleo foi adicionado ao reator e programado conforme as condições reacionais. Ao fim do tempo reacional o óleo obtido foi transferido para um funil de decantação, onde permaneceu por 24 h, para a completa separação entre as fases (óleo, glicerina e catalisador). A lavagem do biodiesel ocorreu em duas etapas, primeiro com uma solução de ácido clorídrico a 10% e em seguida com água deionizada até pH=7 e seco com sulfato de magnésio.

Caracterizações dos suportes e do catalisador

A difratometria de raios X (DRX) foi realizada no equipamento SHIMADZU XRD-6000 com radiação CuK α operando com a tensão 40 Kv, corrente de 30 mA, tempo por passo de 0,6 s e varredura 2 θ = 1,5 a 50°. A fisissorção de N₂ foi realizada no equipamento T2 on NOVA Touch 2LX por adsorção e dessorção de N₂ a aproximadamente 77 K. A equação de (Brunauer-Emmet-Telle BET) foi utilizada para determinar a área específica e as isotermas de adsorção-dessorção.

Caracterizações dos óleos transesterificados

A cromatografia gasosa foi realizada no cromatógrafo a gás, da marca Shimadzu, modelo CG 2010 Plus, acoplado com detector de ionização em chama (FID), injetor split/splitless, auto injetor AOC-20i e coluna RTX-WAX. A densidade foi obtida utilizando o equipamento da marca Anton Paar Density Master DMA 4100, seguindo as normas EN ISO 3675/12185 e ASTM D1298. O índice de acidez foi obtido utilizando titulação conforme as normas ASTM D664 e EN 14104.

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra os difratogramas das zeólitas e dos catalisadores.

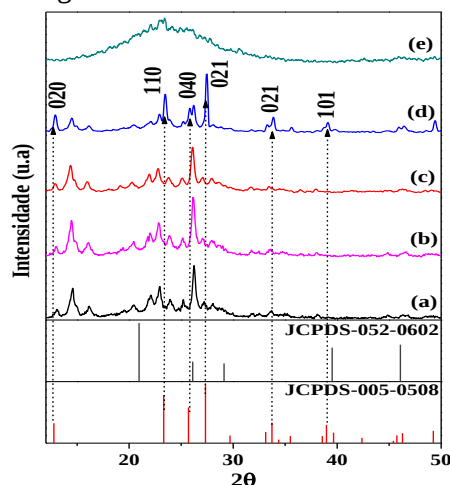


Figura 1. Difratogramas da (a) NaMCM-22, (b) HMCM-22, (c) 5_La/HMCM-22, (d) 15_MoO₃/HMCM-22 e (e) 15_MoO₃/5_LaHMCM-22.

A Figura 1a mostra o difratograma da zeólita NaMCM-22 obtida após o processo de ativação por calcinação, resultante da condensação dos grupos silanóis com a sobreposição das reflexões 001 e 002 na intercâmara, surgindo a reflexão intracâmara 100 (Ahmad et al., 2020). A zeólita HMCM-22 obtida após o processo de troca iônica, Figura 1b, manteve os picos de difração em $2\theta = 7,3, 8,0, 10,0, 14,4$ e $16,0^\circ$ e entre 20 e 30° , demonstrando excelente cristalinidade e organização, conforme relatado por Yang et al. (2024).

A Figura 1c mostra o difratograma do catalisador 5_La/HMCM-22, no qual não foi possível identificar picos referentes ao óxido de lantânio, os picos foram caracterizados com o auxílio da carta cristalográfica JCPDS -00-005-0602. Os picos referentes a zeólita HMCM-22 mantiveram-se constantes sugerindo que o caráter zeolítico impregnada com La₂O₃ é mantido sem qualquer alteração estrutural. A Figura 1d mostra o difratograma do catalisador 15_MoO₃/HMCM-22 com picos característicos da fase ortorrômbica do α -MoO₃, os picos foram identificados em $2\theta = 12,8^\circ$ (020), $23,8^\circ$ (110), $25,8^\circ$ (040), $27,7^\circ$ (021) e 33° (111) com o auxílio da carta JCPDS 00-005-050. Para o catalisador 15_MoO₃/5_LaHMCM-22, Figura e, não foi possível detectar picos referentes aos óxidos de La₂O₃ e MoO₃ devido à alta dispersão do óxido de molibdênio no 5_La/HMCM-22.

A zeólita NaMCM-22 apresentou isoterma do tipo I característica de material microporoso com loop de histerese do tipo H4, após o processo de troca iônica ocorreu a mudança da isoterma para do tipo III com loop do tipo H3. Já os catalisadores 5_La/HMCM-22 e 15MoO₃_HM-22 apresentaram isotermas do tipo III com loop do tipo H3, a isoterma do catalisador 15MoO₃_5La/HMCM-22 é do tipo IV com loop H4. As isotermas dos catalisadores apresentaram três regiões distintas. A região em $P/P_0 < 0,4$ é relacionada à adsorção do N₂ na monocamada; a segunda região, correspondente ao intervalo entre $0,4 < P/P_0 < 0,9$ apresenta uma inflexão acentuada característica da condensação capilar nos mesoporos e a terceira, em alta pressão $P/P_0 > 0,9$, é atribuída à adsorção nas multicamadas da superfície externa das partículas. Entretanto, para o catalisador 15_MoO₃/5_LaHMCM-22 a primeira região foi em $P/P_0 < 0,5$ devido ao preenchimento dos microporos e mesoporos pelo MoO₃.

A Figura 2 (b) exibem os gráficos de distribuição de poros, a NaMCM-22 com distribuição de poros monomodal, a HMCM-22, 15MoO₃/HMCM-22 e 15MoO₃/5La/HMCM-22 com distribuição de poros bimodal e o catalisador 5_LaHMCM-22 com distribuição de poros polimodal.

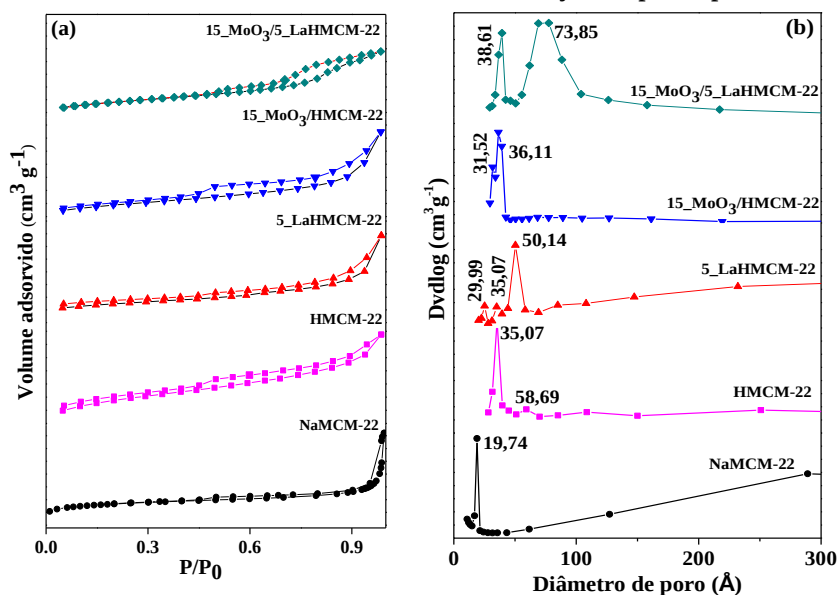


Figura 2. (a) Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e (b) gráficos de distribuição de tamanho de poros dos catalisadores.

A Tabela 1 mostra os parâmetros texturais das zeólitas e dos catalisadores.

Tabela 1: Parâmetros texturais dos catalisadores.

Catalisadores	S _{BET} (m ² /g)	S _{Ext} (m ² /g)	S _{micro} (m ² /g)	V _{total} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	D (nm)
NaMCM-22	371,96	107,57	264,38	0,27	0,15	0,12	19,14
HMCM-22	73,10	67,37	5,73	0,08	0,07	0,01	35,35
5La/HMCM-22	53,17	43,50	9,67	0,10	0,09	0,01	17,60
15Mo/HMCM-22	51,84	46,31	5,53	0,06	0,06	0,00	35,16
15Mo/5LaHMCM-22	14,48	13,22	1,26	0,02	0,02	0,00	39,32

Ao incorporar o La₂O₃ na zeólita HMCM-22 a área específica reduziu e a área de microporos aumentou indicando que o óxido obstruiu parcialmente os mesoporos. A redução do poro é causada devido ao preenchimento parcial desses poros favorecendo a permanência do óxido nos mesoporos impedindo a migração para os microporos. Ao incorporar o MoO₃ na zeólita HMCM-22 a área específica e o volume total de poros reduziram, indicando que o MoO₃ ficou disperso tanto nos microporos quanto nos mesoporos. O diâmetro de poros permaneceu constante após a incorporação do MoO₃. Ao incorporar o MoO₃ no catalisador 5La/HMCM-22, observou-se redução nas propriedades texturais e o aumento no diâmetro dos poros. Isso ocorre devido à uma expansão térmica diferencial entre o suporte e o óxido, resultando na criação de poros maiores. Esse aumento no diâmetro dos poros favorece a acessibilidade aos sítios ativos e a difusão dos reagentes, aumentando a atividade catalítica.

A partir da análise da Tabela 2, é possível confirmar a influência das espécies ativas de molibdênio no aumento do rendimento em ésteres metílicos. E que o óxido de lantânio atuou como promotor estrutural. O rendimento de 81,5% em ésteres foi obtido utilizando o catalisador

15_MoO₃/5_LaHMCM-22. Este rendimento é devido à influência do MoO₃, na qual a atividade catalítica está relacionada à presença de sítios ativos na superfície do catalisador, promovendo a interação entre os reagentes e produtos (ATES e HATIPOGLU et al., 2023).

Tabela 2: Densidade, índice de acidez e rendimento em ésteres metílicos.

Materiais	Densidade (kg/cm³)	Índice de acidez (mg KOH/g)	Rendimento em ésteres (%)
HMCM-22	911	1,02	19,9
5_LaHMCM-22	918	0,24	25,9
15_MoO ₃ HMCM-22	881	0,83	79,30
15_MoO ₃ /5_LaHMCM-22	882	1,07	81,50

Resolução ANP N° 51: Densidade (Kg/m³): 850 – 900, Índice de Acidez (mg KOH/g) < 0,50 e Rendimento em ésteres (%): > 96,5.

As densidades dos óleos com menores rendimentos foram superiores ao estabelecido pela norma, este fato está associado à maior quantidade de moléculas grandes devido às reações não serem completamente realizadas por falta de sítios ativos disponíveis para a reação ocorrer. O índice de acidez para o óleo obtido com a HMCM-22 foi elevado devido aos ácidos graxos que não foram convertidos em ésteres metílicos e ao utilizar o catalisador 15_MoO₃/5_LaHMCM-22 o alto índice de acidez está relacionado ao MoO₃ lixiviado para o óleo transesterificado obtido.

Conclusões

As zeólitas NaMCM-22 e HMCM-22 foram obtidas para serem suportadas com La₂O₃ e MoO₃. Os catalisadores 5_LaHMCM-22, 15_MoO₃/HMCM-22 e 15_MoO₃/5L_a/HMCM-22 foram desenvolvidos para a transesterificação heterogênea do óleo de soja em biodiesel. Técnicas de caracterização como DRX e BET demonstraram os componentes responsáveis pelo desempenho catalítico do material sintetizado. A natureza estrutural e textural do catalisador permitiram a obtenção de biodiesel com um teor máximo em éster de 81,5% nas seguintes condições reacionais: razão molar MeOH:óleo de 20:1, 3,0% em massa de catalisador, à 150 °C por 3 horas. Assim, esta pesquisa forneceu um catalisador heterogêneo promissor com desempenho catalítico para sintetizar biodiesel.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado da Paraíba – FAPESQ, Universidade Federal da Campina Grande – UFCG, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química – PPGEQ e ao Laboratório de Caracterização Catalise e Biocombustíveis - LACCBIO.

Referências Bibliográficas

- ATEŞ, A.; HATİPOĞLU, H. Synthesis and characterization of molybdenum trioxide with an orthorhombic crystal structure for supercritical watergasification application. **Journal of Molecular Structure**, v. 1275, 134563, 2023.
- AHMAD, A.; NAQVI, S. R.; RAFIQUE, M.; NASIR, H.; SAROSH, A. Synthesis, characterization and catalytic testing of MCM-22 derived catalysts for n-hexane cracking. **Scientific Reports**, v. 10, 21786, 2020.
- CAMILO, G. L.; QUEIROZ, A.; RIBEIRO, A. E.; GOMES, M. C. S.; BRITO, P. Review of biodiesel production using various feedstocks and its purification through several methodologies, with a specific emphasis on drywashing. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 136, p. 1-15, 2024.
- CHOZHAVENDHAN, S.; PRADHAP, S. M. V.; FRANSILA, B.; KUMAR, R. P.; DEVI, G. K. A review on influencing parameters of biodiesel production and purification processes. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 1-2, p. 1-6, 2020.
- GONG, F.; LIU, N.; MENG, L. S. Application of alkali-treated MCM-22 zeolite in catalytic 1-decene oligomerization reaction. **Fuel**, v. 344, 128104, 2023.
- KAYANI, Z. N.; AMIR, B.; RIAZ, S.; NASEEM, S. Antibacterial, magnetic, optical and dielectric analysis of novel La_2O_3 doped ZnO thin films. **Optical Materials**, v. 109, 110287, 2020.
- LI, L.; FENG, H.; TAN, L.; LIN, H.; XIONG, J. Oxygen vacancies promoted catalytic hydrodefluorination over Pd/ La_2O_3 catalyst for the efficient degradation of fluorophenols at mild condition. **Applied Catalysis A, General**, v. 683, 119856, 2024.
- MARQUES, A. L. S.; MONTEIRO, J. L. F.; PASTORE, H. O. Static Crystallization of zeolites MCM22 and MCM-49. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 32, p. 131-145, 1999.
- MOHIDDIN, M. N. B.; TAN, Y. H.; SEOW, Y. X.; KANSEDO, J.; MUBARAK, N. M.; ABDULLAH, M. O.; CHAN, Y. S.; KHALID, M. Evaluation on feedstock, technologies, catalyst and reactor for sustainable biodiesel production: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 98, p. 60-81, 2021.
- MUKHTAR, A.; SAQIB, S.; LIN, H.; SHAH, M. U. H.; ULLAH, S.; YOUNAS, M.; REZAKAZEMI, M.; IBRAHIM, M.; MAHMOOD, A.; ASIF, S.; BOKHARI, A. Current status and challenges in the heterogeneous catalysis for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 157, 112012, 2022.
- ROCHA, L. V. M.; SILVA, P. S. R. C.; SOUZA, D. H. S.; TAVARES, M. I. B. Molybdenum trioxide (MoO_3) - a scoping review of its properties, synthesis and applications. **Concilium**, v. 24, p. 444-446, 2024.
- SANTOS, T. V.; BRAINER, N. S.; PRYSTON, D. B. A.; AVELINO, D. O. S.; DORNELAS, C. B.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. Study of Neat and Mixed Sn(IV) and Mo(VI) Oxides for Transesterification and Esterification: Influence of the Substrate on Leaching. **Catalysis Letters**, v. 149, p. 3132-3137, 2019.
- TIBURCIO, R. S.; MACEDO, T. R.; NETO, A. M. P. Brazilian Biofuels Policy (RenovaBio): Overview and generation of decarbonization credits by biodiesel production facilities. **Energy for Sustainable Development**, v. 77, 101334, 2023.
- YAN, S.; KIM, M.; SALLEY, S. O.; SIMON, K. Y. Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum. **Applied Catalysis A: General**, v. 360, p. 163-170, 2009.
- YANG, H.; ZUO, Q.; NING, X.; ZHENG, J. L. I. W.; LI, R. MCM-22 zeolite-based system to produce jet fuel from the 1-hexene oligomerization. **Carbon Resources Conversion**, v. 7, 100189, 2024.