

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de **P&D** em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO SUPORTADO NA PENEIRA MOLECULAR
MCM-41 PARA APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

AUTORES:

Maria Rosiane de Almeida Andrade¹, Josiele Souza Batista Santos¹, Heloísa do Nascimento Souza¹,
José Jailson Nicácio Alves¹, Bianca Viana de Sousa¹

INSTITUIÇÃO:

¹Universidade Federal de Campina Grande

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 9º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 09 a 11 de novembro de 2017, em Maceió/AL. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 9º PDPETRO.

TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO SUPORTADO NA PENEIRA MOLECULAR MCM-41 PARA APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Abstract

The high consumption of fossil fuels and concern about the environmental impacts caused by their burning, especially those related to greenhouse gas emissions, has taken to the development of alternative sources of fuels. The Biodiesel is a biodegradable fuel derived from *replaceable* sources, which can be produced from vegetable oils, waste oils and animals fats. The main route of biodiesel production is the reaction of homogeneous transesterification, however, the heterogeneous route has been increasingly studied due to recovery of the catalyst and the facility separation of the biodiesel, since no soaps are produced. Among the heterogeneous catalysts stand out the molybdenum catalysts due to their acidity of Lewis and Brønsted-Lowry, supported in mesoporous silica, such as the molecular sieve MCM-41. So, the objective of this present article was to support the molybdenum trioxide (MoO_3) in the molecular sieve MCM-41 using different techniques and to evaluate the catalytic potential of the catalysts in the reaction of transesterification by methyl route of soybean oil. The molecular sieve MCM-41, was synthesized from tetraethyl orthosilicate, ammonium hydroxide, cetyltrimethylammonium bromide and water. Then, the ammonium heptamolybdate incorporation was carried out in the structure of MCM-41, using the techniques of wet impregnation and pore volume saturation. Subsequently, the catalysts went through a process of activation by calcination in order to decompose the salt and obtain the molybdenum trioxide. The molecular sieve MCM-41 and the catalyst $\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$, were characterized by X-Ray Diffraction and the oils obtained from the reaction were analyzed using the techniques of density, viscosity and content of esters. From the X-Ray Diffractograms it was possible to confirm the obtaining of the molecular sieve MCM-41 and to identify the peaks referring to molybdenum trioxide active. The oils obtained in the transesterification reactions did not present the ester content in the standards established by the resolution of the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP) N° 51 of 25/11/2015. However, the oils produced using the catalyst in which MoO_3 was incorporated from the pore volume saturation technique, presented the density and viscosity in the allowable limits.

Introdução

As constantes emissões de gases do efeito estufa pela queima de combustíveis fósseis, tem incentivado a busca de fontes alternativas de energia. O biodiesel se encaixa nesse conceito, uma vez que é um combustível renovável e biodegradável, obtido a partir de óleos vegetais e gorduras animais, sendo os óleos vegetais mais utilizados devido a sua ampla disponibilidade. O biodiesel apresenta também baixos teores de enxofre e baixa emissão de CO_2 , causando menos impacto ao meio ambiente, diminuindo assim o efeito estufa (BARNWAL e SHARMA, 2005).

O biodiesel pode ser obtido através das reações de transesterificação, esterificação ou craqueamento, onde tais reações têm por objetivo aproximar as propriedades do óleo vegetal ao diesel (PINHO e SUAREZ, 2016). A reação de transesterificação é uma reação química entre triacilglicerídeos e monoálcoois, na presença de um catalisador, produzindo monoésteres e glicerol (BARNWAL e SHARMA, 2005; SHAHA *et al.*, 2015).

A produção de biodiesel apresenta um grande desafio para as pesquisas, no que se refere a minimização dos custos de produção. A seleção das matérias-primas e do tipo de catalisador exigem 75% do investimento total (BASKAR e AISWARYA, 2016). Nesse sentido, estudos têm sido desenvolvidos sobre a síntese de catalisadores heterogêneos, uma vez que estes não produzem sabões, tornam mais simples o processo de purificação do biodiesel, são facilmente recuperados e podem ser reutilizados.

Catalisadores de óxidos de metais de transição têm sido bastante utilizados devido ao seu baixo custo, preparação fácil e elevada atividade catalítica, o último os quais está relacionado principalmente com a acidez de Lewis e Brønsted-Lowry (MARTINS e DILSON, 2006). O trióxido de molibdênio (MoO_3) apresenta características de ácidos de Lewis quanto de Brønsted, o que o torna um catalisador

com grande potencial de aplicação na obtenção do biodiesel. Entretanto, catalisadores com molibdênio são instáveis, por causa da lixiviação do metal, sendo assim, tem-se a necessidade da utilização de suportes a base de sílica (REN *et al.*, 2008).

Dentre os materiais a base de sílica, destaca-se a peneira molecular MCM-41. A estrutura da MCM-41 é um agregado de tubos cilíndricos de sílica amorfa que formam um arranjo hexagonal poroso altamente ordenado, o que propicia uma elevada área específica de até 1400 m²/g, com poros distribuídos uniformemente. Apresenta ainda elevada capacidade de troca iônica e alta estabilidade térmica e hidrotérmica, tornando-a não só um ótimo suporte para um material ativo cataliticamente, mas também como adsorventes e catalisadores heterogêneos (MARTINS e DILSON, 2006; BERNAL, 2015).

Nesse sentido, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar os catalisadores MoO₃/MCM-41 com 15% de trióxido de molibdênio, a partir de diferentes técnicas de incorporação e ativação do óxido e avaliar sua atividade catalítica na reação de transesterificação metílica do óleo de soja para produção de biodiesel.

Metodologia

• Síntese da Peneira Molecular MCM-41

A metodologia utilizada na síntese da peneira molecular MCM-41 foi baseada no trabalho de Grun (10). O gel foi preparado a partir do ortossilicato de tetraetila (TEOS), brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr), hidróxido de amônio (NH₄OH) e água.

Inicialmente adicionou-se o direcionador estrutural CTABr em água deionizada à 50°C sob agitação constante, permanecendo nestas condições por trinta minutos. Em seguida, deixou-se a solução esfriar até a temperatura ambiente e adicionou-se o agente mineralizante NH₄OH, agitando-se a mistura por mais quinze minutos. Posteriormente, foi adicionada a fonte de sílica TEOS, agitando-se a solução por mais duas horas. Após o término do tempo reacional, o gel obtido foi submetido a um tratamento térmico em autoclaves sob pressão autógena, a 30°C por 24 horas. O material obtido foi então lavado com água deionizada, até atingir pH 11 e em seguida foi seco em estufa a 60°C por 24 horas. A remoção do direcionador estrutural se deu pelo processo de ativação por calcinação, inicialmente, sob fluxo de nitrogênio, da temperatura ambiente até 200°C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min por 1 hora. Em seguida o fluxo de nitrogênio foi substituído por ar sintético, aquecendo a amostra de 200°C até atingir 550°C, numa taxa de 2°C/min permanecendo nestas condições por 6 horas.

• Síntese do catalisador MoO₃/MCM-41

O trióxido de molibdênio suportado na estrutura da peneira molecular MCM-41, foi obtido a partir da decomposição do sal heptamolibdato de amônio tetra hidratado (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, incorporado através de dois métodos: incorporação por saturação de volume de poro (SVP) e incorporação úmida (IU). O percentual de trióxido de molibdênio incorporado foi de 15% e os catalisadores foram denominados de IU-15MoO₃/MCM-41 e SVP-15MoO₃/MCM-41, para os catalisadores preparados por incorporação úmida e por saturação de volume de poros, respectivamente.

Para o método de incorporação por saturação de volume de poros, a peneira molecular mesoporosa MCM-41 foi inicialmente seca a 60°C por 24 horas. Em seguida a massa do sal precursor do molibdênio a ser incorporada na peneira foi dissolvida em um volume de 1,4 mL de água deionizada, referente à quantidade de volume de poros do suporte, e então adicionou-se ao suporte até atingir o ponto de umidade incipiente. Posteriormente, o material foi seco a 60°C por 24 horas e em seguida foi submetido a uma ativação por calcinação. O material foi aquecido da temperatura

ambiente até 200 °C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sob fluxo de nitrogênio a uma vazão de 100 mL/gcat.min e permanecendo por 1 hora nestas condições. Em seguida o fluxo de nitrogênio foi substituído por ar sintético e a amostra foi aquecida até atingir 450°C, a uma taxa de aquecimento de 2°C/min, passando 2 horas nessas condições.

Ao utilizar o método de incorporação úmida, foi utilizada uma solução de 0,1 mol/L do sal precursor, onde o suporte ficou em contato com a solução por 1 hora a 80°C sob agitação. Após o tempo estabelecido, a mistura foi seca a 60 °C por 24 horas. Posteriormente, o material foi ativado por calcinação, onde se aqueceu a amostra sob fluxo contínuo de ar sintético com vazão de 150 mL/gcat.min, da temperatura ambiente até 300 °C com uma rampa de aquecimento de 3 °C/min permanecendo nesta condição por 3 horas.

• Teste Catalítico

Os catalisadores de 15% de MoO₃ suportados na MCM-41 a partir de diferentes técnicas de incorporação, foram testados na reação de transesterificação metílica do óleo de soja, processada em um reator PAAR modelo 4848 de alta pressão, do tipo batelada. Foram adicionados, o óleo de soja e o metanol, numa razão de 1:10 e 3% de catalisador. A reação foi conduzida a uma temperatura de 150°C por 3 horas. Após o término da reação, a mistura foi colocada em um funil de decantação, permanecendo em repouso por um período de 24 horas para que houvesse a completa separação das fases. Posteriormente foi retirado o catalisador e em seguida a glicerina, restando apenas o óleo. Em seguida, foi realizada a lavagem do óleo, inicialmente com uma solução de ácido clorídrico a 10% e posteriormente com água deionizada até atingir o pH 7 e então, o óleo foi submetido à etapa de secagem com sulfato de magnésio.

• Caracterizações

- Difratometria de raios X

A difratometria de raios X dos materiais foram realizadas em um difratômetro da marca Shimadzu XRD-6000, utilizando a radiação Cu-K α , tamanho de passo de 0,020, tempo de contagem por passo de 1.000s e 2 θ de 1,5° a 10° para a peneira molecular MCM-41 e de 1,5° a 80° para o catalisador MoO₃/MCM-41.

- Teor de Ésteres

A determinação do teor de ésteres foi realizada por meio de cromatografia gasosa, onde foi utilizado um cromatógrafo gasoso Shimadzu modelo CG 2010 Plus, equipado com injetor split/splitless, detector por ionização em chama (FID), autoinjeter AOC-20i e coluna capilar 100% dimetil-polisiloxano RTX-WAX 30m x 0,32mm x 0,25 μ m (Restek Corporation). As condições de operação da análise foram FID em 250 °C, temperatura inicial da coluna em 210 °C e final de 250 °C, velocidade linear do H₂ em 50 cm/s e injeção em modo split na razão de 1:50.

- Densidade e Viscosidade

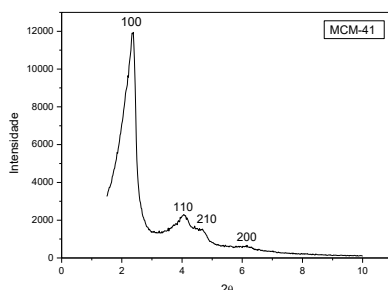
A densidade e a viscosidade cinemática foram determinadas utilizando um equipamento Density Meter DMA 4100M. A densidade é calculada automaticamente utilizando um densímetro digital constituído de um tubo de amostra oscilante em forma de U e um sistema para excitação eletrônica, frequência contínua e visor. As viscosidades foram obtidas em um microviscosímetro automático de esfera em queda, com precisão igual a 1 $\times$ 10⁻⁴ mPa.s. A faixa de medição abrange viscosidades cinemáticas de 0,3 a 2000 mPa.s e a faixa de temperaturas de 40 °C.

Resultados e Discussão

Caracterização dos catalisadores

Na Figura 1 está apresentado o difratograma de raios X da peneira molecular MCM-41.

Figura 1- Difratograma de raios X da peneira molecular MCM-41

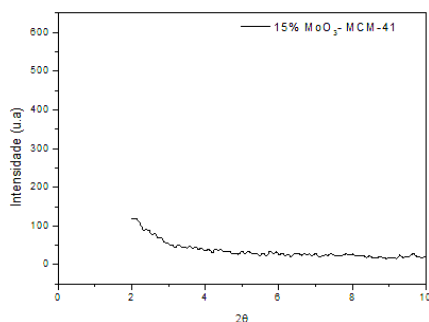


Fonte: Os Autores

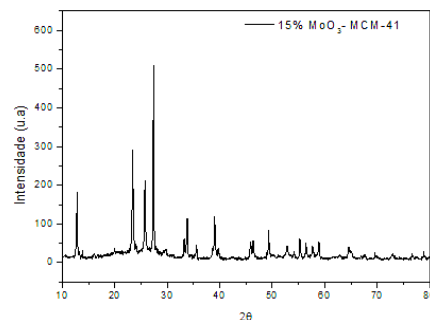
O difratograma de raios X da Figura 1 comprova a formação da estrutura da peneira molecular MCM-41, onde pode - se observar os picos característicos 2θ entre $1,5^\circ$ e 7° , sendo o do plano (100) o pico de maior intensidade e os picos de menor intensidade nos planos (110), (200) e (220) que segundo os pesquisadores da Mobil Oil Research and Development Co são característicos da estrutura hexagonal mesoporosa e organização da peneira molecular, respectivamente (BECK *et al*, 1992).

Na Figura 2 estão apresentados os difratogramas de raios X dos catalisadores de $15\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$, preparados via incorporação úmida e por saturação de volume de poro.

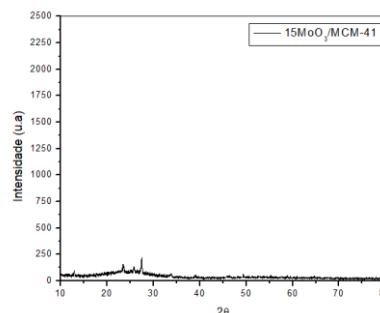
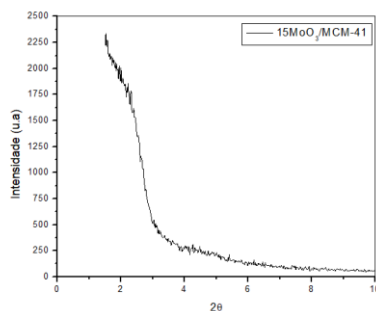
Figura 2 - Difratogramas de raios X dos catalisadores: a) IU- $15\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$ e b) SVP- $15\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$



a) IU- $15\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$



b) SVP- $15\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$



Fonte: Os Autores

A partir dos difratogramas apresentados na Figura 2 é possível observar que a peneira molecular MCM-41 sofreu modificações na sua organização estrutural devido ao processo de incorporação do trióxido de molibdênio. Os picos referentes aos planos (1 1 0), (2 1 0) e (2 0 0) desapareceram e o pico característico da MCM-41 referente ao plano (1 0 0) apresentou menor intensidade para ambos os catalisadores, o que indica o preenchimento da fase hexagonal. Além disso, é possível perceber que a maior redução da intensidade do pico referente ao plano (1 0 0) foi para o catalisador preparado por incorporação úmida, o que pode ser atribuído ao excesso de volume de solução, quando comparado com o volume de poro da MCM-41, utilizado nesta técnica.

Shao *et al.* (2012) incorporaram o trióxido de molibdênio em diferentes percentuais na MCM-41 por dispersão física e impregnação via úmida. O difratograma do catalisador com o MoO_3 incorporado por dispersão física apresentou uma redução na intensidade do pico, cujo plano de reflexão é o (1 0 0) e os planos (1 1 0) e (2 0 0) e (2 1 0) desapareceram quando foi incorporado um percentual maior que 16,67% de molibdênio. E o difratograma do catalisador com o MoO_3 incorporado por via úmida, mostrou que a estrutura mesoporosa da MCM-41 estava destruída.

Através da análise dos difratogramas e com o auxílio das cartas cristalográficas da biblioteca do JCPDS (International Center for Diffraction Data) por meio da carta de N°00-005-0508, foi possível identificar os picos referentes ao trióxido de molibdênio, formados a partir da decomposição do sal de molibdato de amônio sobre a MCM-41. A Tabela 1 apresenta os picos do trióxido de molibdênio presente em cada catalisador e seus referentes planos.

Tabela 1 - Picos e planos dos catalisadores IU-15 MoO_3 /MCM-41 e SVP-15 MoO_3 /MCM-41

IU-15 MoO_3 /MCM-41		SVP-15 MoO_3 /MCM-41
2 θ		(h k l)
12,82	12,89	0 2 0
23,32	23,49	1 1 0
25,77	25,85	0 4 0
27,33	27,32	0 2 1
33,89	33,92	1 1 1
38,94	38,81	0 6 0
-	46,382	2 1 0
45,74	-	2 0 0
-	49,45	0 0 2
52,84	-	2 1 1
57,67	-	1 7 1
58,84	-	0 8 1

Fonte: Os Autores

Através dos dados apresentados na Tabela 1 percebe-se que no catalisador preparado por incorporação úmida e calcinado apenas na presença do ar, a 300°C foi possível identificar 10 picos característicos do MoO_3 e que estes apresentaram elevadas intensidade. No entanto, para o catalisador de 15% de MoO_3 incorporado por saturação de volume de poros foram identificados apenas 8 picos característicos do trióxido de molibdênio e estes apresentaram uma baixa intensidade, o que pode ser atribuído a elevada dispersão do óxido na estrutura da MCM-41.

Teste Catalítico

Os catalisadores do tipo 15 MoO_3 /MCM-41 foram testados na reação de transesterificação metílica do óleo de soja e os óleos obtidos foram caracterizados através das análises de cromatografia gasosa, densidade e viscosidade, a fim de verificar se os mesmos se encontravam dentro das especificações da resolução da ANP N° 51 de 25/11/2015 para o biodiesel puro (B100). Estão

apresentados na Tabela 2 os dados de conversão em ésteres, que é o principal parâmetro para avaliação da atividade catalítica, viscosidade e densidade.

Tabela 2 - Conversão em ésteres, viscosidade e densidade dos óleos obtido na reação de transesterificação usando os catalisadores IU-15MoO₃/MCM-41 e SVP-15MoO₃/MCM-41

Catalisador	Conversão em Ésteres (%)	Viscosidade à 40°C (mm ² /s)	Densidade à 20°C (Kg/m ³)
IU-15MoO ₃ -MCM-41	58,9	9,68	906,10
SVP-15MoO ₃ -MCM-41	87,2	4,75	887,70

Fonte: Os Autores

Através dos dados apresentados na Tabela 2, percebe-se que os teores de ésteres dos óleos obtidos nas reações de transesterificação não estão de acordo com as normas da ANP para o biodiesel B100 que é de 96,5%.

É possível observar que o catalisador com o trióxido de molibdênio incorporado por saturação de volume de poro, apresentou uma maior atividade catalítica, uma vez que sua conversão foi de 87,2%, o que representa um aumento de 32% em relação ao catalisador sintetizado por incorporação úmida. Esse fato pode ser atribuído, a uma melhor dispersão do MoO₃ na peneira molecular, onde provavelmente facilitou a passagem das moléculas de triglicerídeos, bem como o contato com o MoO₃ ativo.

O difratograma de raios X do catalisador IU-15MoO₃-MCM-41, indicou um maior número de picos característicos do trióxido de molibdênio e com elevada intensidade, do que o catalisador SVP-15MoO₃-MCM-41. A alta resolução desses picos indica a formação de grandes cristais, dessa forma no catalisador sintetizado por incorporação úmida, pode ter ocorrido formação de grandes cristais de MoO₃, que podem ter impedido a passagem das moléculas de triglicerídeos, ocasionando a diminuição da conversão em ésteres.

A viscosidade é um dos principais fatores pelo qual se faz necessária à reação de transesterificação dos óleos vegetais. A viscosidade do óleo de soja é de 29,11 mm²/s, que está muito acima do estabelecido pela ANP que é de 3 à 6 mm²/s. Viscosidades muito altas causam problemas na bomba de injeção que não consegue fornecer combustível suficiente para encher a câmara de bombeamento, combustíveis com alta viscosidade tendem a formar gotículas maiores na injeção, o que pode gerar uma combustão incompleta e a formação de fuligem e o aumento de emissões (RAO, 2011). Apenas o óleo obtido da reação de transesterificação utilizando o catalisador SVP-15MoO₃-MCM-41, conseguiu reduzir a viscosidade do óleo de soja para um valor (4,75 mm²/s) dentro dos limites estabelecidos pela ANP.

Da mesma forma, apenas a densidade do óleo também produzido com catalisador SVP-15MoO₃-MCM-41 ficou dentro dos limites estabelecidos pela ANP, que é entre 850 e 900 Kg/cm³. Valores de densidade fora das especificações causam problemas na injeção da massa de combustível, uma vez que a bomba injetora dosa o combustível de acordo com a faixa de densidade.

A alta viscosidade do óleo produzido utilizando o catalisador IU-15MoO₃-MCM-41, pode está relacionada com os elevados teores de glicerídeos não reagidos (tri, di, mono), uma vez que houve uma baixa conversão em ésteres, presença de sabões e de produtos da degradação oxidativa do biodiesel, que aumentam a viscosidade do combustível (LOBO, FERREIRA e CRUZ, 2009). Já a elevada densidade pode ser atribuída à presença de impurezas, como o álcool ou substâncias adulterantes que afetam a densidade.

Conclusões

A partir dos difratogramas de raios X apresentados pode-se confirmar a formação da estrutura hexagonal da MCM-41 e os picos característicos do MoO_3 após os processos de incorporação por saturação de volume de poro e incorporação úmida.

Nas condições operacionais em que a reação de transesterificação foi conduzida, os óleos obtidos não apresentaram teor de ésteres dentro dos limites estabelecidos pela ANP. Mas, para o óleo obtido da reação cujo catalisador utilizado foi o sintetizado através da incorporação por saturação de volume de poros, a densidade e a viscosidade ficaram dentro dos limites estabelecidos pela ANP.

Agradecimentos

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

Referências Bibliográficas

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP nº 51, de 25 de Novembro de 2015. Disponível em: <<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu>> Acesso em: 01/05/17.

BARNWAL, B. K.; SHARMA, M. P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 9, p. 363-378, 2005.

BASKAR, G.; AISWARYA, R. Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 57, p. 496–504, 2016.

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T-W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B. and SCHLENKER, J. L. Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 114, p. 10834-10840, 1992.

BERNAL, Y. P. Síntese e caracterização do material mesoporoso MCM-41 para o desenvolvimento de capacitores MOS. 2015. 146p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2015.

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

MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Química Nova**, vol. 29, p. 358-364, 2006

RAO, P. V. **World Acad. Sci., Eng. Technol**, vol 5, p. 629-642, 2011.

REN, J.; WANG, A.; LI, X.; CHEN, Y.; LIU, H.; HU, Y. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by Ni-Mo sulfides supported on a mixture of MCM-41 and HY zeolite. **Applied Catalysis A: General**, vol. 344, p. 175-182, 2008.

SHAO, X.; ZHANG, X.; YU, W.; WU, Y.; QINA, Y.; SUN, Z.; SONG, L. Effects of surface acidities of MCM-41 modified with MoO_3 on adsorptive desulfurization of gasoline. **Applied Surface Science**, vol. 263, p. 1–7, 2012.