

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR (MO/VD) PREPARADO A BASE DE ARGILA ESMECTÍTICA VERDE DURA PARA A PRODUÇÃO DE ÉSTER METÍLICO

Erivaldo Genuino Lima*, Gustavo Medeiros de Paula¹, Luana do Nascimento Rocha¹, Antonielly dos Santos Barbosa¹, Meiry Gláucia Freire Rodrigues¹

*¹Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LabNov)/Unidade Acadêmica de Engenharia Química/ Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Brasil.

*E-mail: erigenuino@hotmail.com

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi a incorporação do molibdênio na argila esmectítica e sua avaliação na reação de transesterificação do óleo de soja. A deposição do molibdênio sobre a argila esmectítica verde dura foi realizada por impregnação via úmida, empregando-se uma solução aquosa de 0,1M de Molibdato de Amônio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O). Após o processo de impregnação os materiais obtidos foram submetidos à calcinação e caracterizados por Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-EDX) e Adsorção física de N₂(método BET). As condições de reação: óleo de soja utilizando reator químico de alta pressão com agitação (600 rpm) à 200 °C com 1, 2, 3 e 4 horas de reação. Após as sínteses, o biodiesel foi submetido à caracterização por cromatografia gasosa. O catalisador à base de molibdênio suportado na argila mostrou-se ativo na reação de transesterificação do óleo de soja, apresentando elevada conversão em todo o tempo reacional.

Palavras chave: argila, molibdênio, óleo de soja, biodiesel.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, várias pesquisas têm sido desenvolvidas visando aumentar o rendimento da reação e facilitar o processo de purificação do biodiesel [1][2]. Dentre os processos estudados, a rota metílica vem sendo amplamente utilizada, pois o metanol apresenta maior reatividade que o etanol, o que implica em menor tempo e temperatura de reação. [3].

Os parâmetros que definem a qualidade do biodiesel são divididos em dois

grupos, o primeiro contém aspectos gerais, os quais podem ser usados também como referência para o combustível diesel, o segundo refere-se à composição química e às purezas dos ácidos graxos presentes. Dentre os vários parâmetros, a viscosidade e o teor de éster apresentam-se como as principais propriedades, em virtude da influência direta na qualidade do combustível, visto que são responsáveis pelo controle do bombeamento e da circulação do combustível na câmara de injeção [4][18].

Os catalisadores homogêneos, amplamente utilizado em processos comerciais, apresentam algumas desvantagens no processo, destacando os seguintes fatos, eles não podem ser reutilizados, produzem grandes quantidades de águas residuais e produzem como uma grande quantidade de glicerol. Em contrapartida, o processo catalítico heterogêneo, oferece algumas simplificações durante o processo de produção e purificação. Por isso, muitos catalisadores heterogêneos adequados para produção de biodiesel a partir de vários óleos têm sido desenvolvidos e avaliados em diferentes processos, ocorrendo um estudo detalhado de diversos sólidos inorgânicos [5].

Os catalisadores ácidos sólidos têm sido comumente utilizados em indústrias petroquímicas especialmente para reações orgânicas. Os sólidos ácidos podem apresentar acidez de Bronsted ou acidez de Lewis. A atividade e seletividade do catalisador pode depender dessas propriedades [6-7].

As argilas podem apresentar em suas propriedades a acidez de Bronsted e Lewis dependendo da eletronegatividade dos cátions interlamelares trocáveis ligados a estrutura dos aluminossilicatos. Tipicamente, a maior forte acidez do catalisador é atribuída a maior densidade de cátions presentes dentro dos sítios eletronegativos do catalisador.

Conseqüentemente, a troca de cátions ou tratamento ácido são utilizados para aumentar a quantidade e força de sítios de ácido de Bronsted e de Lewis presentes nas argilas [8] [9].

É neste contexto que o objetivo deste trabalho consiste em estudar o desempenho da argila esmectítica verde dura (VD) impregnada com molibdênio na reação de transesterificação do óleo de soja para a produção de ésteres metílicos.

2. METODOLOGIA

2.1 Preparação do Catalisador

Para preparação do catalisador foi utilizado uma argila proveniente do município de Boa Vista – PB, denominada argila verde dura (VD). O catalisador Mo-VD foi preparado pelo processo de impregnação do sal Molibdato de Amônio (Merck) como fonte de molibdênio. A deposição do metal sobre o suporte foi realizada com um percentual de 5% pelo método de impregnação via úmida com excesso de solução. A solução manteve-se em agitação durante 30 minutos a temperatura ambiente, em seguida foi seca a 100 °C por 24 horas em estufa e calcinada a uma temperatura de 550°C durante 4 horas [4].

2.2 Difração de raios X (DRX)

Os dados coletados das amostras utilizando o método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de $0,020\ 2\theta$ e tempo por passo de 1,000s, com velocidade de varredura de $2^\circ(2\theta)/\text{min}$, com ângulo 2θ percorrido de 2° a 70° .

2.2 Análise Química através do Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

Esse ensaio consiste em determinar a composição química do material em termos qualitativo e semiquantitativo. Para esta finalidade foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva EDX-720 Shimadzu.

2.3 Adsorção Física de N_2

As características texturais das amostras analisadas foram investigadas mediante isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a -196°C , utilizando equipamento Micromeritics ASAP 2020. As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 foram obtidas na faixa de pressão relativa (P/P_0) entre de 0,006 e 0,977. As áreas superficiais específicas (SBET) foram calculadas pelo método de BET.

2.4 Testes Catalíticos

Os catalisadores preparados foram submetidos aos testes reacionais para verificar a eficiência dos mesmos na reação de transesterificação do óleo de soja, utilizando um Reator químico de alta pressão com agitação de 600 rpm. As condições reacionais estudadas foram às mesmas utilizadas por Rodrigues [4], utilizando temperatura igual a 200°C com variação do tempo em 1, 2, 3 e 4 horas de reação, utilizando uma razão molar óleo/metanol de 1/12 e 5 % de catalisador referente à massa de óleo utilizada.

Ao término do tempo reacional, o reator foi resfriado, posteriormente a mistura foi lavada com água deionizada aquecida a $26,5^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ e com o auxílio de um funil de separação ocorreu à remoção do catalisador e da glicerina formada durante a reação. As amostras foram colocadas em béckers e levadas à estufa a temperatura de 110°C por aproximadamente 1 hora para a completa remoção de água. Em seguida, as amostras foram armazenadas em vidro âmbar e dispostas em local sem umidade e luminosidade protegendo-as de uma possível degradação quando expostas a luz. Após esta etapa, o produto foi submetido à análise de determinação do teor de éster metílico por cromatografia gasosa.

2.5 Teor de éster

As análises dos ésteres metílicos foram determinadas por Cromatografia em fase Gasosa, utilizando o Cromatógrafo a gás Varian 450c com detector de ionização de chamas, coluna capilar de fase estacionária Varian Ultimetral “Select Biodiesel Glycerides + RG” (15m x 0,32mm x0,45µm). O preparo das amostras consistiu na diluição de 50mg destas em 50mL de n-hexano padrão UV/HPLC (Vetec P.A./A.C.S.) e posterior injeção de 1µL da solução. O padrão utilizado foi padrão interno fornecido pela Varian Inc.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de Raios X do catalisador (Mo/VD) e da argila esmectítica verde dura natural (VD) são apresentados na Figura 1. A partir da análise dos resultados dos difratogramas verifica-se que a argila utilizada como suporte, refere-se a um material mineral da classe das esmectitas apresentando o pico em 5,79° referente ao material esmectítico, nos ângulos (12,52°; 19,98° e 24,76°) as fases predominantes do grupo da caulinita e em (35,58 e 61,84°) os picos que fazem referência ao quartzo.

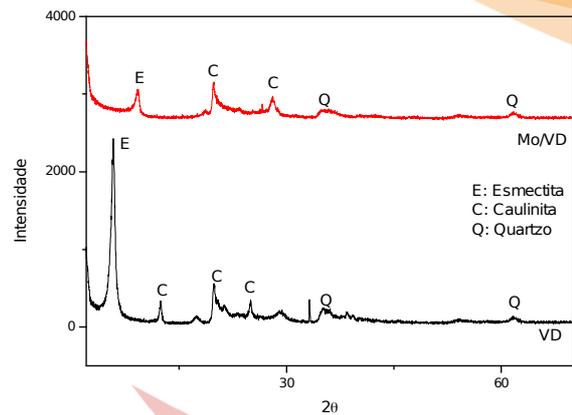
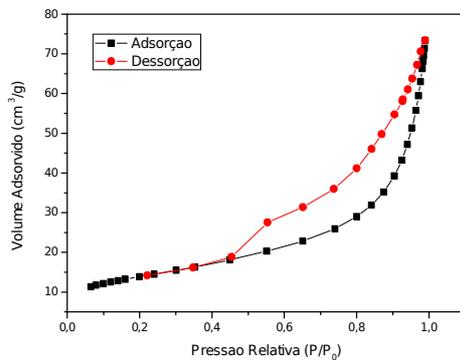


Figura 2. Difratoformas de Raios X do catalisador Mo/VD e da argila verde dura natural (VD).

Após o tratamento térmico, para a inserção do molibdênio na estrutura do suporte, observa-se reduções significativas e deslocamento do pico referente a fase principal constituinte da esmectita, reduzindo significativamente o espaçamento basal lamelar de 1,59 nm da argila natural para 0,98 nm para o catalisador, esse ocorrido pode ser explicado pelo aquecimento (calcinação) do material para a fixação e espalhamento do metal na superfície do suporte, sendo assim ocorre um empilhamento das lamelas constituintes pela retirada das moléculas de água reduzindo o espaçamento basal das fases. Na amostra Mo-VD pela análise do difratograma não foi possível observar a presença de fases referentes as diversas formas que o molibdênio pode apresentar, devido a pequena quantidade de metal impregnado na amostra.

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a -196 °C referente à argila verde dura natural (VD) e ao catalisador (Mo/VD) são apresentadas na Figura 2.

(a)



(b)

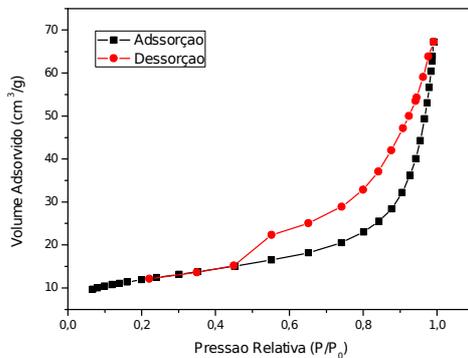


Figura 2. Isotherma de adsorção e dessorção das amostras, a) Argila verde dura natural (VD) e b) catalisador (Mo/VD).

De acordo com a definição da IUPAC [12] as isotermas apresentadas pela argila verde dura natural e pelo catalisador Mo/VD, Figura 2 (a) e (b), podem ser classificadas

como isoterma do tipo II e histerese tipo H3 característica de materiais macroporosos, onde a baixa pressão relativa ocorre a formação de monocamada de moléculas adsorvidas, ao passo que a alta pressão relativa ocorre a formação de multicamadas. A histerese do tipo H3 é normalmente encontrada em sólidos onde a macroporosidade é resultado de agregados ou aglomerados de partículas amontoados que formam poros em forma de fenda [13].

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados da área superficial específica dos catalisadores.

Tabela 1. Área superficial específica da argila verde dura natural (VD) e do catalisador (Mo/VD).

	Área superficial específica (m ² .g ⁻¹)
VD	80
Mo/VD	42

A argila verde dura apresenta um valor de área superficial específica de 80 m²/g, valor típico de argila esmectítica, o que corrobora com os resultados apresentados na Figura 3 (a) e (b), revelando que a porosidade do material é devido a macroporos formados por aglomerados de partículas amontoadas aleatoriamente [14][15][16].

É possível observar que o catalisador (Mo/VD) apresentou uma redução na área superficial específica em comparação com a argila esmectítica verde dura natural (VD).

Esse fato é devido o preenchimento parcial dos poros do suporte com as espécies de óxidos de molibdênio.

Os valores referentes à composição química do suporte (VD) e do catalisador (Mo-VD) estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Composição química da argila natural (VD) e do catalisador (Mo/VD).

Amostr a	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MoO ₃
VD	52,7 0	30,2 6	11,39	0,38 2	---
Mo/VD	47,6 3	28,0 9	9,90	0,34 2	7,195

Observa-se que a argila natural tem como composição principal, os óxidos de silício, alumínio e cálcio como composição principal, característica principal de minerais argilosos. Observa-se que o processo de impregnação foi efetivo revelando a presença de aproximadamente 7,19 % de MoO₃ resultando em 5,01 % do metal (Molibdênio) no suporte, indicando a eficiência do processo de impregnação utilizado.

As amostras foram submetidas aos testes catalíticos na reação de transesterificação do óleo de soja.

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados referentes às conversões obtidas para cada amostra de biodiesel sob diferentes condições reacionais.

Tabela 2. Resultados de conversão dos testes catalíticos

Amostra	Conversão (%)
Mo/VD (1 hora)	93,82
Mo/VD (2 horas)	93,93
Mo/VD (3 horas)	95,06
Mo/VD (4 horas)	99,26

A portaria da ANP n° 4 de 2012 [17] especifica limites de teor de éster metílico presentes no biodiesel com mínimo de 96,5 %. De acordo com a literatura (Jacobson et al) [11] as melhores condições reacionais para a transesterificação incluem temperatura de 200 °C, razão molar de 1:6 de óleo/metanol, 3% em massa de catalisador em relação à massa de óleo, 10 horas de reação e catalisador impregnado com 5% de molibdênio.

Os testes realizados neste trabalho mostraram que os valores de conversão em relação a presença de éster (biodiesel) estão próximos ao limite estipulado para o diesel usado como referência. Os testes resultaram em valores de 93,82 %, 93,93%, 95,06% e 99,26% para o biodiesel obtido com o catalisador Mo/VD nos diferentes tempos de reação.

Segundo estudos realizados por Umbarkar et al. [10], a adição de molibdênio na estrutura de SiO₂ ou Al₂O₃ promove o aparecimento de sítios ácidos de Lewis e Brønsted. Desta forma, a elevada conversão

obtida nos testes catalíticos pode ser explicada pela presença do molibdênio sobre a superfície da argila natural, visto que argila natural não possui atividade nesta reação, necessitando de um tratamento ou aditivo modificando e melhorando as propriedades desse material.

4. CONCLUSÃO

Os padrões de difração de raios X apresentaram picos característicos da fase esmectita, caulinita e quartzo, picos características dos materiais argilosos. A análise de EDX indicou que o teor de metal impregnado mostrou-se bem próximo do valor esperado. A reação de transesterificação do óleo de soja com metanol efetuada neste trabalho apresentou uma eficiente conversão variando de 93,82% com o catalisador Mo/VD com menor tempo reacional e de 99,26 com maior tempo. O parâmetro físico-químico avaliado neste experimento demonstrou que o biodiesel apresentou características semelhantes às do diesel e, está bem próximo aos limites estabelecidos pela ANP para o diesel de petróleo, mesmo no biodiesel puro. De acordo com as análises realizadas neste estudo, é possível dizer que o biodiesel obtido apresenta propriedades físico-químicas satisfatórias. Pelo fato de ser originado de uma matéria prima que tem um custo relativamente baixo, pode ser utilizado como uma alternativa ao diesel de petróleo,

gerando vantagens como a diminuição da poluição ambiental e economia para os consumidores.

5. AGRADECIMENTOS

A Coordenação de Aperfeiçoamento do Pessoal de Nível Superior – CAPES e a PETROBRAS pelo incentivo financeiro.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A. Demirbas, *Energ. Convers. Manage.*, 2008, 49, 125.
2. D. Y. C. Leung; X. Wu; M.K.H. Leung, *Appl. Energy*. 2010, 87, 1083.
3. A. Bouaid; M. Martinez; J. A. Aracil, *Chem. Eng. J.* 2007, 134, 93.
4. J.J. Rodrigues, E. G. Lima, J. C. Marinho, M. G. F. Rodrigues in *anais do 17º Congresso Brasileiro de Catálise, Gramado – RS, 2013.*
5. M. ZABETI; W. M. A. WAN DAND; M. K. AROWA. *Fuel Processing Technology*, vol. 90, p. 770-777, 2009.
6. H. HATTORI. *Appl Catal A*, 2001; 222: 247 e 59.
7. A. K. ENDALEW; Y. KIROS; R. ZANZI, *Biomass and bioenergy*, 2011;
8. R.A. Sheldon, H. van Bekkum (Eds.), *Fine Chemicals Through Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
9. M.H. Valkenberg, W.F. Hölderich, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 44 (2002) 321–374
10. J. J. Rodrigues, L. A. Lima, W. S. Lima, M. G. F. Rodrigues, F. A. N. Fernandes, *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, 5, 2011, 149-157.
11. S. B. Umbarkar; A. V. Biradar, S. M. Mathew; S. B. Shelke; K. M. Malshe, *Green Chemistry*, 2006, 8, 448- 493.



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

12. K. Jacobson; R. Gopinath; L. C. Meher;
A. K. Dalai, *Appl. Catal., B.*, 2008, 85, 86-91

13. IUPAC – International Union of Pure and
Applied Chemistry. *Manual of Symbols and
Terminology for Physico-Chemical Quantities
and Units*; Butterworth: Londres, 1972.

14. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B.
Venturelli. *Catalysis Today* 41, (1998) 207-
219.



[www.conepetro.com](http://www.conepetro.com.br)
.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br