

PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO O CATALISADOR HETROGÊNEO $\text{MoO}_3/\text{MCM-22}$

Vitória de Andrade Freire ¹
José Jaílson Nicácio Alves ²
Bianca Viana de Sousa Barbosa ³

RESUMO

O biodiesel é produzido pelo processo de transesterificação de óleos de soja. A zeólita MCM-22 é um material promissor para produção de biodiesel por apresentar um sistema de poros dinâmico, alta estabilidade térmica e acidez. Neste trabalho, a zeólita MCM-22 foi obtida pelo método hidrotérmico estático e suportada com 15 % (em peso) de MoO_3 . O precursor catalítico e o catalisador foram avaliados na produção de biodiesel a partir da transesterificação do óleo de soja e seus produtos foram analisados por cromatografia gasosa. O termograma evidenciou que a temperatura de 550 °C é ideal para decomposição do direcionador orgânico estrutural HMI. As propriedades cristalinas, indicaram a obtenção da MCM-22 e o MoO_3 suportado na zeólita. O catalisador $15\text{MoO}_3/\text{HZSM-5}$, com 1 hora de reação a 100 °C foi eficiente na produção de biodiesel, com rendimento de ésteres de 79,3 % obtida com o catalisador.

Palavras-chave: Biodiesel, MCM-22, transesterificação e molibdênio.

INTRODUÇÃO

A maior parte de toda energia consumida no mundo são de fontes fósseis. Entretanto, estas fontes são limitadas e poderão se esgotar no futuro. A única solução possível para esta crise é encontrar uma fonte sustentável e economicamente viável de energia alternativa.

Diante da política energética mundial, as fontes alternativas advindas da agricultura tem encontrado ampla área de aplicação devido a infraestrutura de distribuição dos combustíveis, melhor exatidão durante a emissão de gases de escape (CO_2 , CO, SO_2 , além de vapores dos combustíveis que não queimaram totalmente) são renováveis, biodegradáveis e

¹ Doutoranda do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, vitoriaqil@gmail.com;

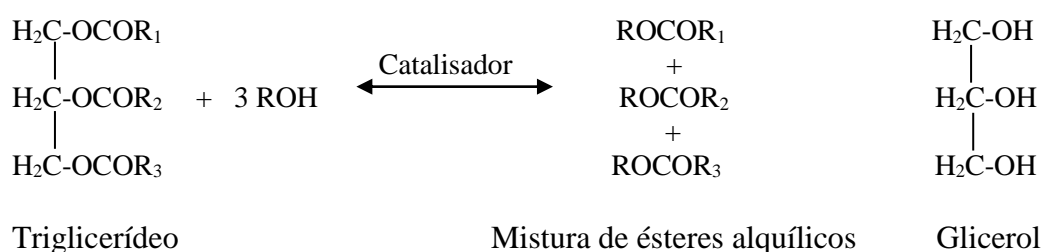
² Doutor, Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, jailson@eq.ufcg.edu.br;

³ Professora orientadora: Doutora, Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, bianca.viana@eq.ufcg.edu.br

sustentáveis (YASAF, 2020). O uso de biocombustíveis no setor de transporte reduz a emissão de gases nocivos que causam grande impacto no efeito estufa.

O biodiesel é obtido através da transesterificação dos triglicerídeos de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal com um mono-álcool de cadeia curta, metanol, na presença de um catalisador, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol (KNOTHE *et al.*, 2006, MARWAHA, *et al.*, 2018, CHOZHAVENDHAN *et al.*, 2020). A Figura 1 mostra o mecanismo de transesterificação para a produção de biodiesel.

Figura 1. Mecanismo para a reação de transesterificação.



Fonte: MARWAHA, *et al.*, (2018).

Legenda: R1, R2 e R3, representam a cadeia dos hidrocarbonetos (triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos) entre 15 a 21 átomos de carbono.

Devido as características reversíveis da reação, o álcool que atua como agente transesterificante é adicionado em excesso, aumentando o rendimento do éster e auxiliando o processo de separação do glicerol formado (GERIS *et al.*, 2007, PINHO *et al.*, 2016). Os catalisadores homogêneos, utilizados industrialmente, tendem a consumir o catalisador envolvendo as etapas de lavagem e purificação, além da geração de efluente (BASKAR e AISWARYA, 2016). Com o intuito de suprimir essa desvantagem tem-se utilizado os catalisadores heterogêneos, que são de fácil separação, podem ser regenerados e possuem maior vida útil (CHOZHAVENDHAN *et al.*, 2020).

Devido as propriedades texturais, ácidas e desempenho catalítico, a zeólita MCM-22 é utilizada em diversos processos industriais. Wu *et al.*(2010) utilizaram La e Ce suportados na zeólita MCM-22 como promotores na reação de hidrossulfurização do n-hepatano, Carriço, *et al.* (2013) avaliaram o efeito das nas razões Si/Al na desidratação glicerol em acroleína, WANG *et al.*, (2014) produziram biodiesel a partir da transesterificação da trioleína utilizando como catalisadores as zeólitas MCM-22 e a Beta modificadas com troca iônica.

Com o objetivo de melhorar a atividade e seletividade são incorporados espécies ativas nos materiais microporosos Os óxidos metálicos são utilizados como fase ativas dos

catalisadores, favorecendo o aumento da quantidade de sítios ativos nas reações. E dentre esses óxidos metálicos os de molibdênio podem ser utilizados (RHIMI *et al.*, 2016). Os catalisadores de molibdênio são utilizados em reações como oxidação de alquenos, desidratação de álcoois, reações de transesterificação. O molibdênio possui vários estados de oxidação sendo o mais estável o +6, esse alto estado de oxidação permite a atuação como ácido de Lewis ou precursor de sítios ácidos de Bronsted-Lowry. (BAIL, 2012).

Portanto o desenvolvimento deste trabalho, baseou-se na produção de catalisador heterogêneo formado pelo MoO₃ suportado no precursor zeolítico MCM-22 por saturação de poros, e avaliados na reação de transesterificação do óleo de soja. O precursor zeolítico e o catalisador foram caracterizados por meio de suas propriedades térmicas, cristalinas e avaliados na reação de transesterificação.

METODOLOGIA

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

A síntese do precursor lamelar MCM-22(P) foi realizada a partir de adaptações da metodologia de Marques *et al.* (2000). Inicialmente, o (NaOH, 97%, Merck) e o (NaAlO₂, 50-56% Al₂O₃, máximo 0,05% Fe₂O₃, 40-45% Na₂O, Riedel-de-Haën) foram dissolvidos em água deionizada. A esta solução foi adicionado o direcionador estrutural (HMI, 99%, Sigma Aldrich) gota a gota. Em seguida a fonte de sílica (SiO₂, Aerosil 200) foi adicionada e deixou-se sobre agitação por 30 min. Ao fim do tempo de envelhecimento de 30 minutos sob agitação, este gel foi levado à estufa a temperatura de 150 °C por 9 dias para cristalização. Após este período, o material foi lavado com água deionizada até atingir pH = 7 e seco a 60 °C por 24 horas. O material obtido foi ativado por calcinação a 550 °C por 6 horas em mufla.

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 15% de MoO₃ 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 através da TG/DrTG é uma técnica termoanalítica que permite avaliar a perda de massa de uma determinada amostra ao longo do processo de aquecimento com programação de temperatura. As análises térmicas das amostras sintetizadas foram conduzidas no equipamento *Shimadzu* TGA-50 numa faixa de temperatura de 25 a 1000°C com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ sob fluxo de ar sintético de 50 mL.min⁻¹.

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° para a MCM-22 e para o MoO₃ 2θ de 1,5 a 80°.

Avaliação catalítica (reação de transesterificação)

O precursor catalítico (HMCM-22) e o catalisador (15MoO₃/MCM-22) utilizados como catalisadores heterogêneos foram avaliados na reação de transesterificação metílica do óleo de soja, nas seguintes condições operacionais: temperatura de 150 °C, concentração de 3 % de catalisador, razão óleo/álcool de 1:20 e tempo reacional de 1 h.

O catalisador heterogêneo, o metanol e o óleo de soja foram colocados em agitação no reator de batelada. O óleo transesterificado foi transferido para um funil de decantação, onde permaneceu por 24 horas, para a completa separação entre as fases (óleo, glicerina e catalisador). A lavagem do biodiesel aconteceu em duas etapas: primeiramente, com uma solução de ácido clorídrico a 10%; e em seguida, com água deionizada até pH neutro. O óleo transesterificado foi centrifugado e caracterizado.

Caracterizações dos óleos transesterificados

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 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ em heptano), e área normatizada pelo programa GC Solution Postrum, sendo os resultados expressos em percentagem rendimento de ésteres.

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 $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

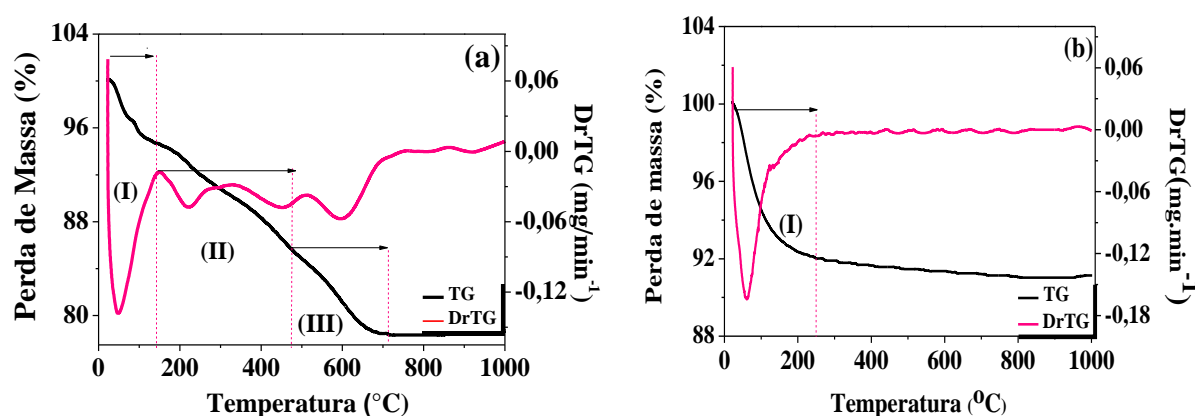
Para a realização do teste de índice de acidez, pesa-se 2 gramas da amostra de biodiesel. Em seguida, em um erlenmeyer adiciona-se 25 mL da solução de éter etílico + álcool etílico, na proporção 2:1. Agita-se a mistura e adiciona-se duas gotas do indicador fenolftaleína. Titula-se a mistura com hidróxido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

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos materiais obtidos

A Figura 2 apresenta os eventos presente nos termogramas referente do precursor da zeólita MCM-22(P) e a zeólita Na-MCM-22.

Figura 2. Termograma do material precursor e da zeólita sódica: (a) MCM-22 (P), (b) Na-MCM-22.

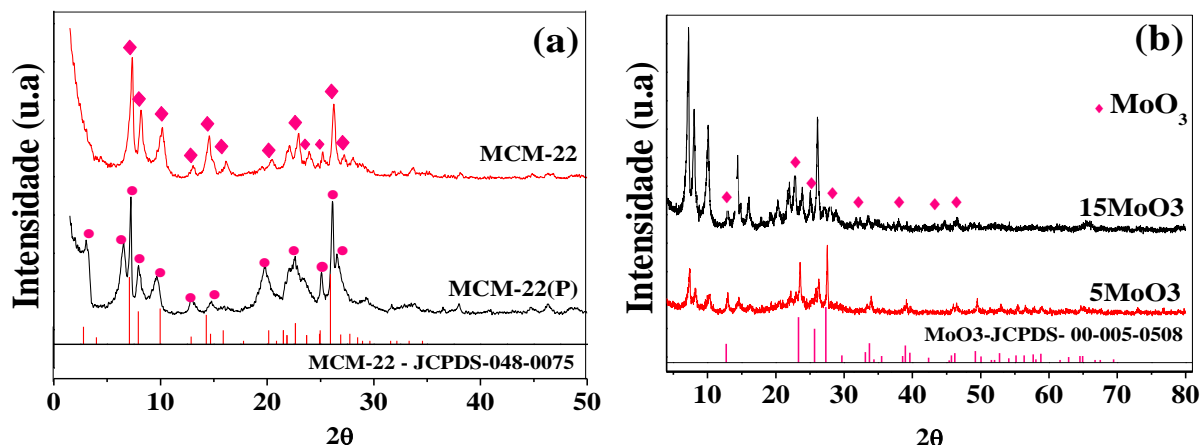


A partir das curvas da Figura 2 (a) é possível identificar 3 eventos distintos. O primeiro evento, que se encontra no intervalo de temperatura entre 23 e $150 \text{ }^\circ\text{C}$, apresentou perda de massa de 8,7%, correspondente à dessorção de água; o segundo evento, no intervalo de temperatura entre 150 e $460 \text{ }^\circ\text{C}$, apresentou perda de massa de 10,68%, tem-se a remoção da

maioria da hexametilenoimina; e o terceiro evento, no intervalo de temperatura entre 460 e 723 °C apresentou perda de massa de 7,7%, que é atribuído a desidroxilação e partes ainda presentes do direcionador ou de resíduos de sua composição (MARQUES, 2000). Na Figura 2 (b) é possível observar um único evento que se encontra no intervalo 23 a 232°C que apontou uma perda de massa de 7,85%. Com isso, confirma-se que temperatura de ativação por calcinação do precursor zeolítico adequada para desobstrução do sistema de cavidades do precursor catalítico MCM-22(P) é de 550 °C (FREIRE, 2016; HO, *et al.*, 2018).

A Figura 3 apresentam os difratogramas de raios-X o qual é possível observar a formação da zeólita MCM-22 e o MoO₃ suportado na MCM-22.

Figura 3. Difratograma de raios X do materiais sintetizados:(a) MCM-22(P) e MCM-22 e (b)5MoO₃ e 15 MoO₃.



Legenda: (●) picos característicos da zeólita MCM-22.
(◆) picos característicos do MoO₃.

A partir da Figura 3 (a) verifica-se que os picos referentes aos planos (0 0 1) e (0 0 2) associados à estrutura de topologia MWW do precursor zeolítico MCM-22 (P) desaparecem após a eliminação do direcionador estrutural HMI presente nos espaçamentos interlamelares do precursor zeolítico, formando um pico mais intenso e agudo correspondente ao plano (1 0 0). O material precursor foi identificado através da formação dos picos indexados no plano (0 0 1) e (0 0 2), em $2\theta = 3,10^\circ$ e $2\theta = 6,5^\circ$ associados ao direcionador orgânico (HMI), com camadas lamelares bidimensionais 2D. Após a calcinação do precursor, ocorre a condensação das lamelas pela formação de pontes do tipo Si – O – Si para formar a estrutura tridimensional 3D da MCM-22. Observa-se também o aparecimento de novos picos em $2\theta = 11$ a 16° e 20 a 27° , resultado semelhante relatado por (DÍAZ *et al.*, 2014; FREIRE, 2016). A identificação

dos picos característicos da estrutura zeolítica estão em concordância com a carta cristalográfica JCPDS-00-048-0075.

A Figura 3 (b) mostra o difratograma de raios X para o catalisador 15MoO₃/MCM-22. Os picos característicos do óxido de molibdênio foram identificados em $2\theta = 8,3; 17,83; 19,97; 21,39; 27,13; 31,84^\circ$, que correspondem aos planos (0 2 0), (1 1 0), (0 4 0), (0 2 1), (1 0 1) e (1 3 1), respectivamente, indicando que ocorreu uma boa dispersão do metal na superfície da zeólita MCM-22. Os picos do MoO₃ foram identificados a partir da carta cristalográfica JCPDS-00-05-0508 (LIM *et al.*, 2018).

A Tabela 1 apresenta os parâmetros cristalográficos obtidos pós análise dos picos de difração de raios-X da zeólita MCM-22, e os com obtidos pela *Data base of Zeolite Structures – IZA Structure-Commission*.

Tabela 1. Resultados dos parâmetros cristalográficos da MCM-22.

Zeólita	Parâmetros de rede (Å)			Volume da cela unitária (Å) ³
	a	b	c	
MCM-22*	14,11	14,11	28,64	44, 39
MCM-22 (IZA, 2017)	14,39	14,39	25,20	44, 18

Fonte: IZA (2017), dados da pesquisa*.

A zeólita MCM-22 apresenta simetria hexagonal e caracteriza-se por possuir os parâmetros de cela unitária $a = b \neq c$. Este fato é confirmado pelos resultados apresentados na Tabela 1, em que a zeólita apresentaram os valores $a = b = 14,11 \text{ \AA}$; $c = 28, 64 \text{ \AA}$. De fato, o parâmetro $a = b$ permanece constante, indicativo que a estrutura básica das camadas do precursor é essencialmente inalterada após a calcinação, entretanto, a diminuição no parâmetro c indica que após ativação por calcinação do precursor zeolítico, ocorre o empacotamento das camadas lamelares MWW.

As propriedades estruturais do catalisador 15MoO₃/MCM-22 são apresentados na Tabela 2, obtidos a partir da análise de DRX.

Tabela 2. Parâmetros cristalográficos do MoO₃ após incorporação.

Material	h k l ^a	2θ	d ₁₀₀ (Å) ^b	a ₀ (Å) ^c	TC(nm)
MCM-22	1 0 0	7,3	12,11	13,98	22,70
15%MoO ₃ MCM-22	1 0 0	7,38	11,98	13,83	47,35

^a Índice de Miller; ^b distâncias interplanares; ^c parâmetro de célula unitária

A partir da Tabela 2 observa-se uma diminuição da distância entre os planos e um aumento no tamanho do cristalito devido a presença do MoO_3 . De acordo com Selvaraj e Lee (2015) o aumento observado para a d_{100} e o a_0 está relacionado ao comprimento da ligação de Mo-O- ($\approx 1,94 \text{ \AA}$) com a superfície do suporte, serem maiores que a ligação Si-O- ($\approx 1,62 \text{ \AA}$).

Caracterização dos óleos transesterificados

Os resultados das análises de cromatografia gasosa, densidade e acidez e os parâmetros estabelecidos pela ANP N° 51 DE 25/11/2015 são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Parametros analisados dos óleos transesterificados.

Materiais	Densidade (Kg/m^3)	Índice de acidez (gKOH/g)	Teor de ésteres (%)
MCM-22	9180	0,88	7
15MoO3	9130	0,719	79,3

Resolução ANP N° 51 % ésteres: $>96,5$; Densidade (Kg/m^3): 850 – 900; Índice de acidez (mgKOH/g): 0,50.

Com base na Tabela 3 é possível observar que o maior rendimento foi obtido com o catalisador de $15\text{MoO}_3/\text{HZSM-5}$. Este aumento está relacionado com as propriedades texturais do catalisador, que favorece a maior interação com as moléculas de triglicerídeos.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por meio da termogravimétrica indicou que a temperatura de calcinação ideal para completa remoção do direcionador orgânico do precursor zeolítico MCM-22 (P). Os difratogramas de raios-X permitiram a identificação da formação das fases cristalinas da zeólita MCM-22, e os picos característicos do MoO_3 .

Baseado nos padrões estabelecidos na resolução da ANP n°51/2014, os resultados obtidos para densidade e teor de ésteres metílicos não estão dentro dos padrões exigidos, porém o índice de acidez está em conformidade.

AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem a CAPES/UFMG/UAEQ/LACCBIO.

REFERÊNCIAS

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

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**. Doutorado em Química, Universidade Federal do Paraná – UFPR, 2012.

CARRIÇO, C.S, CRUZ, F.T, SANTOS, M.B, PASTORE, H.O, ANDRADE, H.M.C, MASCARENHAS, A.J.S. Efficiency of zeolite MCM-22 with different SiO₂/Al₂O₃ molar ratios in gas phase glycerol dehydration to acrolein. **Microporous and mesoporous materials**, v.181, p.74-82, 2013.

CHOZHAVENDHAN, S; PRADHAP SINGH, 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.

DÍAZ, U e CORMA, A. Layered zeolitic materials: an approach to designing versatile functional solids. **Dalton Transactions**, v.43, p.10292 - 10316, 2014.

FREIRE, V. de A. **Desenvolvimento de material micro-mesoporoso do tipo MCM-22 / MCM-41: Síntese e caracterização**. 2016. 93f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2016.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja – Reação de transesterificação para aulas práticas de química. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1369-1373, 2007.

HO, T.V; NACHTIGALL, P; GRAJCIAR, L. The Lewis acidity of three- and two-dimensional zeolites: The effect of framework topology. **Catalysis Today**, v.304, p.12-21, 2018.

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 do biodiesel: problemas associados e formas de controle**. v. 1, cap. 1, 2016

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Blucher, 2006.

LIM, T.H; NAM, K; SONG, I.K; LEE, K-Y; KIM, D.H. Effect of Si/Al₂ratios in Mo/H-MCM-22 on methane dehydroaromatization. **Applied catalysis A: General**, v.552, p.11-20, 2018.

MARQUES, A. L. S. **Preparação de MCM-22 em sistemas estático e agitado**. 2000. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

MARWAHA, A; ROSHA, P; MOHAPATRA, S.K; MAHLA, S.K; DHIR, A. Waste materials as potential Catalysis for biodiesel production: Current state and future scope. **Fuel Processing Technology**, v.181, p.175-186, 2018.

RHIMI, B.; MHAMDI, M.; GHORBEL, A.; KALEVARU, V. N.; MARTIN, A.; CADENAS, M. P.; RUIZ, A. G. Ammoxidation of ethylene to acetonitrile over vanadium and molybdenum supported zeolite catalysts prepared by solid-state ion exchange. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 416, p.127-139, 2016.

YASAR, F. Comparison of fuel properties of biodiesel fuels produced from diferent oils to determine the most suitable feed stock type. **Fuel**, v.264, p. 116817, 2020.

WANG Y.Y, WANG, H.H, CHUANG, T.L, CHEN, B.H, LEE, D.J. Biodiesel produced from catalyzed transesterification of triglycerides using ion-exchanged zeolite Beta and MCM-22. **Energy procedia**, v.61, p.933 -936, 2014.

WU, Y; WANG, J; LIU, P; ZHANG, W; GU, J; WANG, X. Framework-Substituted Lanthanide MCM-22 Zeolite: Synthesis and Characterization. **Journal of the American Chemical Society**, v.132, n.51, p.17989 - 17991 2010.