



COMPARAÇÃO DE CATALISADORES (VD E MoO_3/VD) NA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

COMPARATION OF CATALYSTS (VD AND MoO_3/VD) IN THE TRANSESTERIFICATION OF SOYBEAN OIL FOR BIODIESEL PRODUCTION

E. G. LIMA^{1,*}, T. L. A. BARBOSA¹, P. N. M. VASCONCELOS² and M. G. F. RODRIGUES¹

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Campina Grande, Paraíba, Brasil.

² RHI Magnesita, Brumado, Bahia

*Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Campina Grande, Paraíba, Brazil, Phone: +55 83 2101-1488
Endereço de e-mail: erigenuino@hotmail.com.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2018-10-15

Accepted 2018-12-22

Available online 2019-04-25

palavras-chave

Argila verde dura

Molibdênio

Impregnação

Biodiesel

keywords

Hard green clay

Molybdenum

Impregnation

Biodiesel

ABSTRACT

The aim of this work was to prepare heterogeneous catalysts based on natural hard green clay (VD) and impregnation of molybdenum oxide. These catalysts were evaluated in the reaction of transesterification of soybean oil with methanol to produce biodiesel. The effects of the reaction time (1, 2, 3, 4, 5 and 6 h) and catalyst (VD and MoO_3/VD) were evaluated on the kinematic viscosity of biodiesel. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray Energy Dispersion Spectrophotometer (EDX), Scanning Electron Microscopy (SEM), Infrared spectroscopy (IR), N_2 adsorption-desorption and Temperature-Programmed Desorption (TPD). Transesterification reactions were carried out in a batch reactor without stirring. The reactions were conducted at 200 °C for different reaction times (1, 2, 3, 4, 5 and 6 hours) using a soybean oil /methanol molar ratio of 1/12 and 5 % of catalyst based on the mass of oil used. The kinematic viscosity and density of the biodiesel samples were then determined. The values of the kinematic viscosities for catalyst (VD) are very far from the standards established by the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP), No. 4 of 2012. While the values of the kinematic viscosities for the MoO_3/VD catalyst with the reaction times of 5 and 6 hours approached the standards. In this sense, the insertion of molybdenum into green clay produced a positive effect on the catalyst.

RESUMO

O trabalho teve como objetivo produzir catalisadores heterogêneos a base de argila verde dura natural (VD) e impregnação do óxido de molibdênio. Estes catalisadores foram avaliados na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol para produzir biodiesel. Foram avaliados os efeitos do tempo de reação (1, 2, 3, 4, 5 e 6 h) e catalisador (VD e MoO_3/VD) sobre a viscosidade cinemática do biodiesel. Os catalisadores (VD e MoO_3/VD) foram caracterizados por DRX, FRX-ED, Adsorção física de N_2 , MEV, IV e TPD. A reação de transesterificação do óleo de soja foi conduzida em reator batelada sem agitação, durante tempos diferentes de reação (1, 2, 3, 4 e 6 horas) a 200 °C, utilizando uma relação óleo de soja/metanol de 1:12 e 5 % de catalisador. O produto obtido foi caracterizado a partir da viscosidade cinemática. Foi observado com o catalisador VD que os valores estão muito distantes aos padrões estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), nº 4 de 2012. Enquanto que os valores de viscosidade com o catalisador MoO_3/VD com os tempos de 5 e 6 horas de reação se aproximaram aos padrões estabelecidos pela ANP. Nesse sentido, a inserção do molibdênio na argila verde dura natural proporcionou um efeito positivo ao catalisador.

1. INTRODUÇÃO

A matriz energética mundial é fortemente dependente do petróleo. No Brasil, o petróleo representa 43 % da matriz energética enquanto a matriz energética mundial tem a participação de 80 % de fontes de carbono fossilizadas, sendo 36 % do petróleo. Os combustíveis fósseis são poluidores ambientais porque sua combustão leva à liberação de gases com efeito estufa; e devido à presença de componentes tóxicos que contaminam o solo e a água quando derrames contínuos ocorrem (SILVA e FREITAS, 2008).

Desde o século passado, os combustíveis derivados do petróleo têm sido a principal fonte mundial de energia. No entanto, as previsões de que este recurso chegará ao fim, além de preocupações crescentes sobre o meio ambiente, instigaram a procura de fontes renováveis de energia (TASHTOUSH et al., 2003).

Existe um alerta, desde os anos 80, dado pelos cientistas, sobre o fenômeno do aquecimento global que apresentou evidências de que a temperatura da terra estava subindo acima do esperado pelos registros históricos devido às ações humanas. A principal causa mencionada seria a queima de combustíveis fósseis, o que auxilia a elevar os níveis de dióxido de carbono a atmosfera que é o principal gás do efeito estufa (LEITE e LEAL, 2007).

É interessante notar que em cada crise de combustível, novas perspectivas para fontes alternativas de energia estavam emergindo no Brasil e no mundo. Crises de petróleo estão ocorrendo durante as últimas décadas, associadas à crescente demanda por combustíveis e com as crescentes preocupações ambientais, que incentiva a busca contínua por novas fontes alternativas de energia bem como a substituição por outras fontes de combustível (KISS, 2014).

Diante deste cenário, a possibilidade de utilização de recursos renováveis para produzir combustíveis é muito importante e necessária e deve ser cada vez mais explorada, para diminuir a dependência de fontes não renováveis de energia. Os investigadores concentraram-se no desenvolvimento de novos insumos básicos, de caráter renovável, para produzir combustíveis para substituir os derivados de petróleo, o que coloca a biomassa em destaque devido à sua natureza renovável, ampla disponibilidade, biodegradabilidade e baixos custos (SUAREZ et al., 2009).

O consumo de energia tem crescido desde a revolução industrial até os dias atuais. Esse consumo, em função do desenvolvimento das indústrias produtoras de bens e combustíveis é para atender o transporte e as necessidades residenciais. A economia e o crescimento industrial, hoje, são baseados nos recursos naturais (petróleo) e esta fonte está se tornando escassa e é altamente poluente, por este motivo, novas fontes de energia renováveis estão sendo buscadas.

A utilização de combustíveis renováveis é, portanto, cada vez mais atraente. Para atender a esta preocupação da escassez de combustíveis fósseis, é também crucial encontrar uma nova fonte de energia que possa ser sustentável e que atenda às exigências ambientais. Muitas tentativas têm sido desenvolvidas e uma delas, particularmente, tem atraído a atenção dos cientistas e industriais, que é o biocombustível (MA e HANNA, 1999; TREVISANI et al., 2007).

O biodiesel é um excelente exemplo, do emprego da biomassa para produção de energia renovável. Este possui vantagens sobre o diesel de petróleo, pois não é tóxico e é proveniente de fontes renováveis, e possui melhor qualidade nas emissões durante o processo de combustão (CORRÊA e ARBILLA, 2006; FEYZI e KHAJAVI, 2014).

A reação de transesterificação de muitos tipos diferentes de matérias-primas renováveis surge como uma alternativa viável. O biodiesel pode ser obtido a partir de óleo de algodão, gergelim, milho, soja, amendoim, óleo de microalgas, óleo de oiticica, andiroba, copaíba, entre outros. No Brasil, tem-se destacado a produção de biodiesel a partir dos óleos de soja e de algodão (MELERO et al., 2012; MORALES et al., 2011).

Nas pesquisas e nos processos industriais se destacam a transesterificação de óleo vegetal e a esterificação de um ácido graxo com um álcool de baixo peso molecular, como etanol ou metanol, através de uma reação com a presença ou ausência de um catalisador homogêneo ou heterogêneo. Porém, na ausência dos catalisadores essas reações necessitam de um elevado tempo e altas temperaturas, ocasionando um alto custo energético, inviabilizando assim a finalização destas reações sem catalisadores (OTERA e NISHIKIDO, 2010).

Os catalisadores amplamente investigados para a transesterificação são ácidos ou bases, homogêneos e heterogêneos (SERIO et al., 2008). Os catalisadores heterogêneos têm sido amplamente utilizados em indústrias petroquímicas especialmente para reações orgânicas. Esses catalisadores podem apresentar acidez de Bronsted ou Lewis (ENDALEW et al., 2011).

Alguns materiais naturais apresentam características essenciais para a aplicação em reações químicas orgânicas, baixo custo, abundância na natureza e composição química adequada. Materiais naturais, tais como, as argilas apresentam porosidade e são consolidadas na produção de catalisadores e aplicadas em diversas reações (craqueamento catalítico, desidratação e hidratação de compostos orgânicos, isomerização, desidratação de óleos vegetais, esterificação, entre outras) (SOUZA SANTOS, 1992a, BERGAYA et al., 2006).

Dentro deste contexto, o grupo de pesquisa (Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, UFCG, Brasil) tem publicado alguns trabalhos (SILVA et al., 2019a; SILVA et al., 2019b; BARBOSA et al., 2018; LIMA et al., 2018; SILVA et al., 2016; BARBOSA et al., 2016; PAULA et al., 2016; ROCHA et al., 2016; MARINHO et al., 2016a; MARINHO et al., 2016b; LIMA et al., 2015a; LIMA et al., 2015b; LIMA et al., 2015c; LIMA et al., 2015d; SEVERO et al., 2015; EDUARDO et al., 2015a; EDUARDO et al., 2015b; EDUARDO et al., 2015c; RODRIGUES et al., 2015; LIMA et al., 2013; LIMA et al., 2013; RODRIGUES et al., 2013a; RODRIGUES et al., 2013b; RODRIGUES et al., 2013c) sobre produção de catalisadores para serem avaliados na transesterificação de óleos vegetais para produção de biodiesel com álcoois de cadeia curta (metanol ou etanol).

Com base nos desafios e nas motivações apresentadas, a presente pesquisa está motivada pela crescente importância da geração de energia alternativa (biodiesel), utilizando catalisadores heterogêneos, preparados a partir de argila “in natura” e impregnada com óxido de molibdênio (MoO_3) como catalisadores na reação de transesterificação do óleo de soja

para produção de ésteres metílico em reator batelada sem agitação. Neste estudo, foi realizado em condições de escala de laboratório, a preparação de catalisadores e os efeitos individuais do tempo de reação (1, 2, 3, 4, 5 e 6 horas) e catalisador (VD e MoO₃/VD) sobre viscosidade cinemática do biodiesel produzido foram investigados.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Argila

A argila adotada para aplicação como catalisador nesta pesquisa possui a nomenclatura comercial denominada Argila Verde Dura natural (VD), extraída no município de Boa Vista – PB, cedida ao Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais pela empresa BENTONISA.

2.2. Produção do catalisador – Impregnação do MoO₃

Para a preparação do catalisador foi adotada a metodologia de impregnação úmida (Figura 1), utilizando uma solução 0,1 mol/L do sal heptamolibdato de amônio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) para garantir a presença de 8 % de óxido de molibdênio sobre a argila verde dura. Para tal finalidade, foram colocados em contato um volume necessário da solução do sal, utilizando temperatura de 100 °C, sob agitação magnética durante 4 horas. Em seguida, o material foi submetido à secagem em estufa à 100 °C por 24 horas e o sólido foi submetido à calcinação em forno mufla, com uma rampa de aquecimento de 5 °C/min até atingir a temperatura de 550 °C permanecendo nessa temperatura por 4 horas.

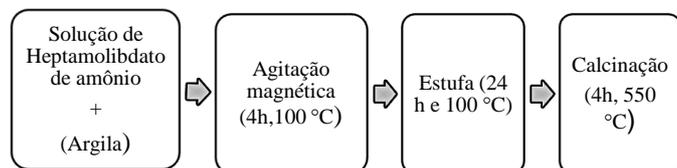


Figura 1 – Diagrama do processo de impregnação úmida.

2.3. Caracterização

Difração de raios X (DRX): Os dados coletados das amostras utilizando o método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação CuK α , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2 θ e tempo por passo de 1,000 s, com velocidade de varredura de 2°(2 θ)/min, com ângulo 2 θ percorrido de 2° a 50°.

Análise Química através do Espectrômetro de raios X por Energia Dispersiva (EDX): Foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva EDX-720 Shimadzu.

Adsorção Física de N₂: As características texturais das

amostras analisadas foram investigadas mediante isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a -196°C, utilizando equipamento Micromeritics ASAP 2020.

Microscopia Eletrônica de Varredura: O aparelho utilizado para esta análise foi um microscópio eletrônico de varredura, Tescan, Vega3. As amostras na forma de pó foram depositadas em uma fina camada sobre um porta amostra de alumínio e em seguida recobertas com uma fina camada de ouro por um metalizador.

Espectroscopia na região do Infravermelho: Os espectros de FTIR foram obtidos em comprimentos de onda na faixa de 550-4000 cm⁻¹ e com resolução de 2 cm⁻¹. As amostras foram submetidas a um tratamento físico, que consiste na mistura de 0,007 g e 0,1 g de KBr, trituração e prensagem da mistura sólida a 5 toneladas durante 30 s, de modo a formar uma pastilha que permite a passagem da luz. A caracterização foi realizada utilizando um espectrofotômetro de infravermelho (AVATAR TM 360 ESP FT-IR).

Dessorção Termoprogramada de Amônia (TPD-NH₃): A acidez dos catalisadores foi avaliada mediante a técnica de dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH₃). Inicialmente a amostra (~250 mg) foi inserida em um reator de quartzo e aquecida a uma taxa de 10 °C/min até atingir 500 °C sob fluxo de hélio (30 mL/min), permanecendo nesta temperatura durante 65 minutos. O pré-tratamento teve como objetivo remover moléculas fisissorvidas nos sítios ácidos do catalisador. O sistema foi então resfriado até 100 °C e submetido a um fluxo de amônia por 40 minutos. Em seguida, efetuou-se a purga da amostra com hélio ao longo de 1 h a 100 °C, para remover moléculas de NH₃ fisissorvidas. O sistema foi então aquecido a uma taxa de 10 °C/min até 800 °C sob fluxo de hélio, monitorando-se a quantidade de amônia dessorvida em função da temperatura com um detector de condutividade térmica (TCD).

2.4. Reação de Transesterificação do óleo de soja (Produção do Biodiesel)

Os catalisadores (argila verde dura (VD) e MoO₃/VD) foram submetidos aos testes reacionais para verificar a eficiência dos mesmos na reação de transesterificação do óleo de soja, utilizando um reator batelada (Figura 2). As condições reacionais estudadas foram as seguintes: Temperatura de 200 °C, com tempos reacionais de 1, 2, 3, 3, 5 e 6 horas, uma razão molar óleo/metanol de 1/12 e 5 % de catalisador referente à massa de óleo utilizada (RODRIGUES et al., 2015). Ao término de cada tempo reacional, o reator foi resfriado, posteriormente a mistura foi lavada com água deionizada aquecida a 26 °C \pm 5 °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 beakers e levadas à estufa a temperatura de 110 °C por aproximadamente 1 hora para a completa remoção de água.

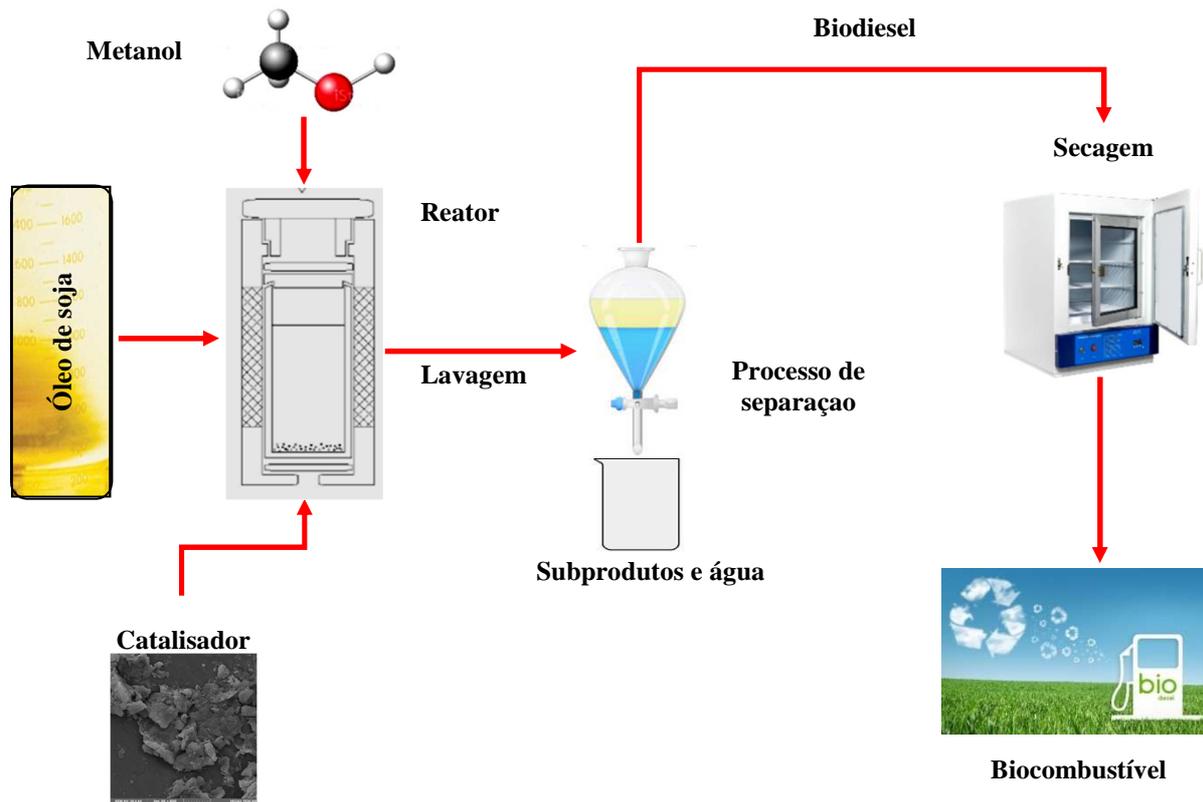


Figura 2 – Sistema de transesterificação de óleo de soja com metanol para produção de biodiesel em reator em batelada, sem agitação e purificação do biodiesel.

2.5. Caracterização do Biodiesel

Viscosidade Cinemática (μ): A viscosidade das amostras foi determinada utilizando o viscosímetro de Cannon Fenske, este equipamento utiliza de um banho a 40 °C com um tubo capilar de numeração 300, a determinação da viscosidade é resultado do escoamento total do líquido presente no bulbo do tubo no capilar, multiplicado pelo tempo gasto para esse escoamento, conforme a Equação 1:

$$V = K \cdot t \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que, $K=0,2407 \text{ mm}^2/\text{s}^2$, é a constante; t (s) é o tempo de escoamento do líquido pelo capilar.

Massa Específica (ρ): Para determinação da densidade do óleo e dos produtos das reações foi utilizado um densímetro digital da ANTON PAAR modelo DMA 35 N.

Índice de Acidez (IA): Para sua determinação, inicialmente pesou-se 1 g da amostra de biodiesel obtido a partir do óleo de soja em um erlenmeyer de 125 mL e em seguida foram adicionados 10 mL da solução de éter/álcool (2:1) no erlenmeyer contendo óleo e outro sem amostra (prova em branco). Após o referido procedimento foram adicionadas a amostra 4 (quatro) gotas de fenolftaleína 1 % titulando-se com hidróxido de sódio a 0,1 mol/L, até o ponto de equivalência. Para os cálculos de índice de acidez, utiliza-se a seguinte expressão:

$$I. A. = \frac{(V - PB) \cdot F. M. (56 \text{ g. mol}^{-1}) \text{ ou } (40 \text{ g. mol}^{-1})}{P}$$

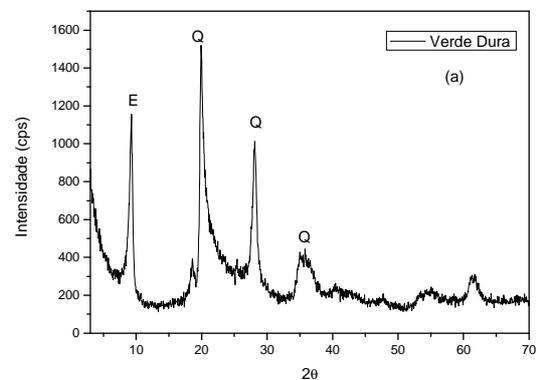
Em que:

V = volume de NaOH ou KOH gasto pela amostra (mL);

P = massa pesada da amostra em gramas;
 F = fator de correção;
 PB = volume gasto na prova em branco;
 M = molaridade do NaOH.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os difratogramas de raios X dos catalisadores (argila verde dura (VD) e MoO_3/VD) estão apresentados na Figura 3.



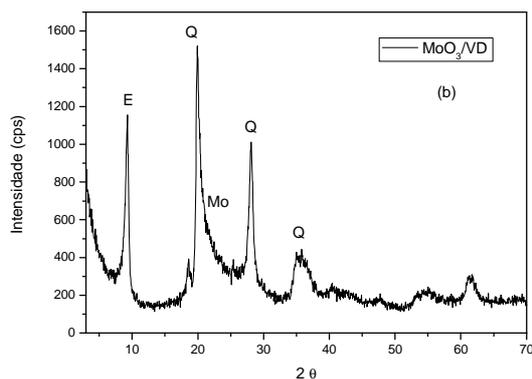


Figura 3 – Difratogramas de raios X dos catalisadores, (a) Argila verde dura natural (VD) e (b) MoO₃/VD.

*Os dados experimentais referentes aos catalisadores correspondem aos publicados por Silva et al. 2019.

Observa-se que o material argiloso pertence a classe das esmectitas apresentando o pico com reflexão em 5,79° referente ao material esmectítico com espaçamento basal (d_{001}) de 1,59 nm com o pico da fase esmectita conforme à biblioteca do International Center for Diffraction Data (JCPDS), de acordo com a carta cristalográfica JCPDS (29-1497), típicos de argilas esmectitas hidratadas. Nas argilas esmectitas os padrões de difração de raios X são caracterizados pela reflexão do plano basal próximo a 1,4 nm que pode variar com a umidade e tratamento térmico (SOUZA SANTOS, 1992b). Observam-se nos ângulos (12,4°, 16,9°) as fases predominantes do grupo da caulinita e nos ângulos (19,8°, 24,9° e 28,3°) os picos que fazem referência ao óxido de silício (quartzo). No caso da caulinita e do quartzo são apresentados como impurezas ou como materiais não esmectíticos presentes na argila natural (BERGAYA et al., 2006; RODRIGUES, 2003; MOTA et al., 2014).

No difratograma referente ao catalisador MoO₃/VD, verifica-se que a estrutura cristalina da argila foi colapsada, consequentemente, ocorrendo a mudança no espaçamento basal de 1,54 nm referente a fase esmectita da argila natural para 0,96 nm da mesma fase para a argila impregnada, juntamente com a diminuição da intensidade houve deslocamento angular do pico característicos da fase esmectita, explicado pela temperatura de 550 °C utilizada na calcinação após a impregnação do óxido de molibdênio, ocasionando a contração e colapso da estrutura.

Na Tabela 1, estão apresentados os resultados da análise química e constata-se que a argila verde dura natural (VD) apresenta uma grande quantidade de óxido de alumínio (Al₂O₃) e óxido de silício (SiO₂), totaliza um percentual acima de 82 % da composição total. Encontra-se também um teor elevado de ferro na forma de óxido de ferro III (Fe₂O₃). O percentual de impurezas (magnésio, cálcio e bário), estão presentes como óxidos de cátions trocáveis, característicos dos argilominerais nas suas formas naturais. Estes resultados se assemelham com os valores encontrados na literatura para argilas brasileiras (SOUZA SANTOS, 1992; RODRIGUES, 2003). Na amostra MoO₃/VD a presença do óxido de molibdênio (MoO₃) é resultado do procedimento de impregnação úmida, confirmando que houve a impregnação na argila verde dura natural (VD).

Tabela 1 – Composição química dos catalisadores.

Análise química						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	MoO ₃	Imp.
VD	52,7	30,2	11,4	3,8	-	1,7
MoO ₃ /VD	51,9	20,7	8,5	2,8	8,0	8,0

A acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos é fundamental para a seleção de materiais sólidos utilizados como catalisadores heterogêneos. Por este motivo, a avaliação textural é de grande importância em catalisadores sólidos. Na Figura 4 estão ilustradas as isotermas de adsorção e dessorção para os catalisadores.

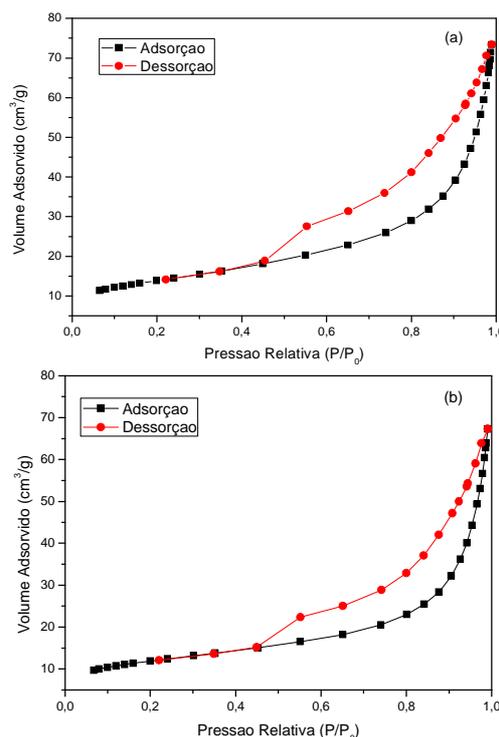


Figura 4 – Isotermas de adsorção e dessorção, (a) Argila verde dura natural (VD) e (b) MoO₃/VD*.

*Os dados experimentais referentes aos catalisadores correspondem aos publicados por Silva et al. 2019.

Verifica-se que as isotermas são classificadas como isotermas do tipo II conforme classificação da IUPAC, apresentando em pressões relativas baixas até 0,4 ocorre à formação da monocamada de moléculas de N₂ adsorvidas, com o aumento da pressão relativa inicia-se a formação de múltiplas camadas até atingir a pressão de condensação. Este tipo de isoterma é frequentemente encontrada em sólidos não porosos ou com poros maiores que microporos, o que explica os baixos valores de volume de microporos e o elevado valor do volume de mesoporos. As histereses em ambas as isotermas pode ser classificada como H3, predominantemente encontrada em sólidos constituídos por agregados ou aglomerados de partículas formando poros em forma de fenda com tamanhos não uniformes (LEOFANTI et al., 1998; BERGAYA et al., 2006; RHUTVEN, 1984).

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados obtidos referente as medidas de adsorção física de N₂, estimados a partir das isotermas, volume de microporos (V_{microporos}), volume de mesoporos (V_{mesoporos}) e área superficial específica (A_{BET}).

Pela análise dos resultados apresentados na Tabela 2,

observa-se que o catalisador VD possui um valor de área superficial específica de 49 m²/g, com baixo volume de microporos (0,0045 cm³/g) e elevado volume de mesoporos, em concordância com o tipo de isortema encontrada, sendo um

sólido não poroso ou com poros maiores que microporos, explicando assim, os baixos valores de volume de microporos e o elevado valor do volume de mesoporos (YANG et al., 2006; SOUSA SANTOS, 1992; LEOFANTI et al., 1998).

Tabela 2 - Propriedades texturais dos Catalisadores*.

Catalisador	A _{BET} (m ² /g)	V _{total} (cm ³ /g)	V _{Mesoporos} (cm ³ /g)	V _{Microporos} (cm ³ /g)
VD	49	0,1091	0,1046	0,0045
MoO ₃ /VD	46	0,0987	0,0953	0,0034

*Os dados experimentais referentes aos catalisadores correspondem aos publicados por Silva et al. 2019.

Analisando os resultados para o catalisador MoO₃/VD, contata-se que a inserção do MoO₃ ocasionou redução na área superficial específica. Este fato pode ser atribuído a presença das fases do óxido sobre o suporte e para o volume de poros, sendo ocasionado, pelo bloqueio parcial dos poros provocado pela aglomeração do MoO₃ e demais espécies do molibdênio. A impregnação do molibdênio provocou uma leve redução de 6 % no valor da área superficial específica (BURCH, 1978).

Nas Figuras 5 e 6 estão apresentadas as micrografias dos catalisadores VD e MoO₃/VD, respectivamente. De forma geral, analisando as micrografias apresentadas nas Figuras 5 e 6, identifica-se uma morfologia de aglomerados de partículas com perfil irregular, apresentando-se na forma de placas ou pequenas folhas com ondulações que revela o empilhamento destas folhas, tamanhos diferenciados e a não uniformidade na distribuição dos grãos, sem um contorno definido, esse tipo de morfologia é característico de argilas da classe das esmectitas (SOUZA SANTOS,1992b; GONZAGA et al., 2007; SILVA et al., 2007).

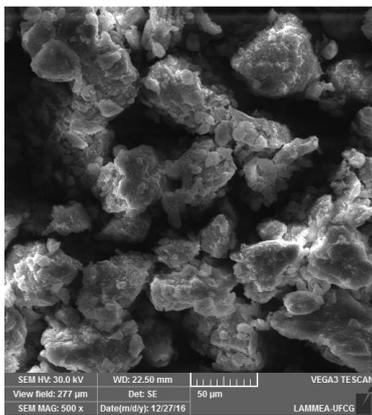


Figura 5 – Micrografia do catalisador VD.

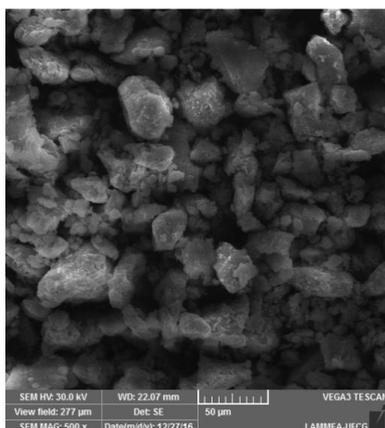


Figura 6 – Micrografia do catalisador MoO₃/VD.

Nas Figuras 7 (a e b) estão apresentados os espectros na região do infravermelho na faixa de 550 - 4000 - cm⁻¹ das bandas de absorção dos catalisadores.

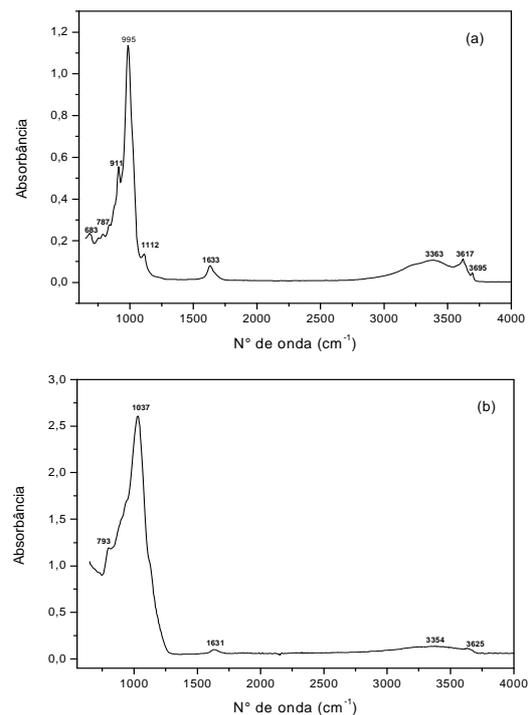


Figura 7 – Espectros dos catalisadores (a) VD e (b) MoO₃/VD.

Analisando os espectros na região do infravermelho dos catalisadores, verifica-se, que para os catalisadores que estão representados nas Figuras 7 (a e b) a existência de bandas existentes na região de 3750-3400 cm⁻¹, são relativas às vibrações de estiramento do grupo funcional OH livre ou combinado (Al – OH) (HAIR, 1967). As bandas presentes na região em todo de 1620 – 1380 cm⁻¹ são atribuídos às vibrações (H-OH) e (O-H-O) presentes nas moléculas de água adsorvidas. As bandas presentes na região de 900 - 1150 cm⁻¹ são características das ligações Si-O-Si e grupos silanois (Si-OH) presentes na estrutura dos catalisadores e as próximas as bandas abaixo da região de 900 cm⁻¹ são correspondentes às características das ligações Si-O-Al (KOZAC e DONCA, 2004; PEREIRA et al., 2005; RUSSEL e FRASER, 1994).

Nas Figuras 8 (a e b), estão apresentados os perfis de dessorção de amônia em função da temperatura para os catalisadores.

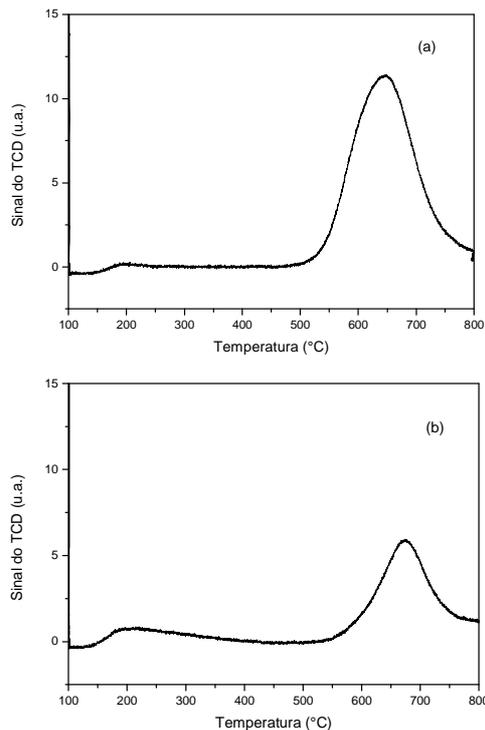


Figura 8 – TPD dos catalisadores (a) VD e (b) MoO₃/VD.

Pela análise das curvas de dessorção para os catalisadores VD (Figura 8a) e MoO₃/VD (Figura 8b), verifica-se duas regiões de adsorção de NH₃. A primeira região obedecendo uma faixa de 150 – 250 °C, correspondente à remoção da amônia adsorvida em sítios ácidos fracos, nesse caso sítios ácidos de Lewis formados pela presença de cátions Al³⁺ livres sem moléculas de água adsorvida, ficando disponíveis para receber pares de elétrons. Esse primeiro pico pode ainda está associado à dessorção de moléculas de NH₃ fisissorvidas via ligação de hidrogênio formando cátions NH₄⁺ oriundos da quimissorção prévia da amônia em sítios ácidos de Brønsted originados pelos grupos Si-OH, H₃O⁺ e Al-OH-H. Por outro lado, o pico observado nas temperaturas superiores a 500 °C corresponde a dessorção de NH₃ de sítios ácidos fortes, nesse caso sendo necessária uma maior energia para promover a dessorção, nesse caso esses centros ativos são constituídos pelos grupos Si-(OH)-Al como sítios de Brønsted de elevada força, mas também por sítios fortes de Lewis (YANG et al., 2006; LAMBERT, 1997; MORTLAND, 1968).

A reação de transesterificação do óleo de soja com metanol foi realizada num reator batelada, onde a reação foi conduzida a temperatura de 200 °C durante 1, 2, 3, 4, 5 e 6

horas, utilizando razão molar soja/metanol de 1/12 e teor de catalisador de 5 %, com os catalisadores (VD e MoO₃/VD) e o teste sem catalisador (teste em branco).

Na Tabela 3, estão apresentados os resultados de viscosidades cinemáticas e percentuais de redução das viscosidades do óleo de soja e dos biodieseis obtidos.

A viscosidade cinemática é um parâmetro físico-químico de elevada importância, que é utilizado como indicativo na conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos pela redução, ocasionada pela quebra das cadeias maiores de triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos a ésteres metílicos que possuem cadeias menores.

A viscosidade cinemática para o óleo de soja utilizado nesse trabalho foi de 34,28 mm²/s (40 °C). Os resultados das viscosidades demonstraram que os produtos da reação apresentaram redução na viscosidade do produto final.

Efeito do catalisador

Os valores de viscosidades com o catalisador argila verde dura natural (VD) estão distantes aos padrões estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), n° 4 de 2012. Enquanto que os valores de viscosidade com o catalisador MoO₃/VD com os tempos de 5 e 6 horas de reação se aproximaram aos padrões estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), n° 4 de 2012. Portanto, há um indicativo de que a inserção do óxido de molibdênio (MoO₃) a argila verde dura natural (VD) proporcionou um efeito positivo ao catalisador.

Os resultados de índice de acidez e massa específica dos catalisadores VD e MoO₃/VD estão próximos aos valores estabelecidos pela ANP, independente do catalisador usado.

Efeito do tempo de reação

A redução da viscosidade no decorrer do tempo indica a quebra das cadeias dos triglicerídeos em cadeias menores de di, monoglicerídeos e ésteres.

Neste estudo, as condições de reação foram as mesmas, os dois catalisadores foram VD e MoO₃/VD.

Independente do catalisador utilizado (VD ou MoO₃/VD), a viscosidade cinemática reduz com o decorrer do tempo. Com o aumento do tempo de reação, a viscosidade cinemática do biodiesel diminui devido ao aumento no rendimento da reação de transesterificação e tem um valor mínimo em 6 h.

Tabela 3 – Resultados de viscosidades cinemáticas e redução do óleo de soja e dos biodieseis.

	t (h)	1	2	3	4	5	6
Branco	μ	31,9	31,5	30,4	29,8	28,7	27,7
	RV (%)	6,9	8,1	11,3	13,0	16,2	19,2
VD	μ	29,6	24,9	22,7	20,9	19,7	15,9
	RV (%)	13,6	27,4	33,8	39,0	42,5	53,6
MoO ₃ /VD	μ	14,5	14,3	12,3	12,0	11,8	10,9
	RV (%)	57,7	58,3	64,1	65,0	65,5	68,2

Tabela 4 – Resultados de massa Especifica e indice de acidez do óleo de soja e dos biodieseis.

	t (h)	1	2	3	4	5	6
Branco	ρ	0,917	0,917	0,916	0,915	0,915	0,914
	IA	0,54	0,50	0,53	0,52	0,51	0,51
VD	ρ	0,917	0,914	0,914	0,914	0,912	0,912
	IA	0,55	0,51	0,52	0,52	0,51	0,52
MoO ₃ /VD	ρ	0,912	0,910	0,907	0,907	0,900	0,898
	IA	0,55	0,53	0,54	0,54	0,54	0,53

As seguintes observações podem ser identificadas a partir dos resultados:

(i) Os resultados mostram que, no início da reação (1 hora) o catalisador VD apresenta valor de viscosidade cinemática de 29,6 mm²/s e que diminui com o tempo de reação. A viscosidade cinemática final (6 horas) alcança um valor de 15,9 mm²/s.

(ii) Para o catalisador MoO₃/VD, os resultados mostram que no início da reação (1 hora) apresenta um valor de viscosidade cinemática de 14,5 mm²/s, e depois reduz lentamente. Ao final (6 horas) alcança um valor de 10,9 mm²/s.

No caso do catalisador baseado na argila verde dura natural (VD) observa-se que conduziu a valores de viscosidades cinemáticas mais elevadas, quando comparados com o catalisador MoO₃/VD. A diminuição da viscosidade cinemática no início da reação (1 h) é muito mais brusca com o catalisador MoO₃/VD. Este fato, pode ser explicado pelos diferentes catalisadores. A inserção do óxido de molibdênio pode modificar significativamente as propriedades do catalisador conforme foi explicado anteriormente com os resultados apresentados das análises texturais dos catalisadores.

Com relação aos resultados do índice de acidez e massa específica dos catalisadores (VD e MoO₃/VD) praticamente permaneceram constantes ao longo do tempo de reação.

4. CONCLUSÕES

Nos resultados de viscosidade cinemática dos biodieseis obtidos a partir da reação de transesterificação do óleo de soja com metanol, o catalisador MoO₃/VD apresentou maior desempenho na reação, ocasionando à diminuição da viscosidade cinemática ocorrida pela diminuição da cadeia dos triglicerídeos no decorrer do tempo reacional, essa maior redução em elevados tempos reacionais (6 horas) foi ocasionada pelo maior contato do catalisador com a mistura óleo/metanol e pela elevada temperatura (200°C) adotada para desenvolvimento desta pesquisa. Como conclusão geral, a inserção do óxido de molibdênio a argila verde dura afetou positivamente na performance do catalisador.

REFERÊNCIAS

BARBOSA, T. L. A.; LIMA, E. G.; RODRIGUES, M. G. F., Preparação dos catalisadores (zeólita NaA e MoNaA) aplicados na reação de transesterificação do óleo de soja; In: XXV Congresso Iberoamericano de Catalisis, Cícat, 2016, Montevideo, Uruguay.

BARBOSA, T. L. A.; LIMA, E. G.; RODRIGUES, M. G. F., Transesterificação do óleo de soja com metanol para produção do biodiesel: Efeito da estrutura dos catalisadores NaMordenita e NaA, In: CONAPESC, 2018, Campina Grande, Brasil.

BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G., "Handbook of Clay Science," Elsevier, Amsterdam, 2006.

BURCH, R. Preparation of high surface area reduced molybdenum oxide catalysts, **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 74, 2982-2990, 1978.

CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G., Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust, **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 6721-6725, 2006.

EDUARDO, R. S.; LIMA, E. G.; RODRIGUES, J. J.; RODRIGUES, M. G. F., Influência da fonte de sílica na preparação da SBA-15 utilizada como suporte de catalisadores a base de ferro empregados na transesterificação do óleo de soja. In: 18º Congresso Brasileiro de Catálise, 2015a, Arraial D'Ajuda, Brasil.

EDUARDO, R. S.; LIMA, E. G.; RODRIGUES, J. J.; RODRIGUES, M. G. F., Soybean Oil Transesterification Applying Iron-Based Catalysts Supported on Mesoporous Silica SBA-15. In: 12th European Congress on Catalysts, 2015b, Kazan, Rússia.

EDUARDO, R. S.; LIMA, E. G.; RODRIGUES, J. J.; RODRIGUES, M. G. F., Avaliação de catalisadores de níquel e cobalto suportados em SBA-15 na síntese do biodiesel de soja. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2015c, Florianópolis.

ENDALEW, A. K.; KIROS, Y.; ZANZI, R. Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils, **Biomass and Bioenergy**, v. 35, p. 3787-3809, 2011.

F. BERGAYA; B. K. G. THENG; G. LAGALY, "Handbook of Clay Science," Elsevier, Amsterdam, 2006.

FEYZI, M.; KHAJAVI, G. Investigation of biodiesel production using modified strontium nanocatalysts supported on the ZSM-5 zeolite. **Industrial Crops and Products**, v. 58, p. 298-204, 2014.

GONZAGA, A. C., SOUSA, B. V., SANTANA, L. N. L., NEVES, G. A., RODRIGUES, M. G. F., Study of different methods in the preparation of organoclays from the bentonite with application in the petroleum industry, **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 1, p. 16-25, 2007.

KISS, A. A., Process Intensification Technology for Biodiesel, Production Reactive Separation Processes, Springer, 2014.

KOZAK, M.; DONKA, L. Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite. **Journal of Physical and Chemistry Solids**, v.65, p.441, 2004.

LAMBERT, J. F.; PONCELET, G., Acidity in pillared clays: origin and catalytic manifestations. **Topics in Catalysis**, v. 4, p. 43, 1997.

LEITE, R. C. C.; LEAL, M. R. L. V., O biocombustível no Brasil, **Novos Estudos**, v. 78, p. 15-21, 2007.

LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, VENTURELLI, B., Surface area and pore texture of catalysts, **Catalysis Today**, v. 41, p. 207, 1998.

LIMA, E. G.; SILVA, F. M. N.; RODRIGUES, M. G. F.; Desenvolvimento de catalisadores do tipo (Mo/Mordenita e Mo/VD) destinados a aplicação na reação de transesterificação do óleo de soja. In: XIX Congresso Argentino de Catálisis E VIII Congresso de Catálisis del Mercosur, 2015b, Bahia Blanca.

LIMA, E. G., EDUARDO, R. S., BARBOSA, A. S., RODRIGUES, M. G. F., Preparation and Characterization of Mo Catalysts Supported on Clay for the Transesterification of Soybean Oil. In: 12th European Congress on Catalysis, 2015d, Kazan, Rússia.

LIMA, E. G., RODRIGUES, J. J., PAULA, G. M., BARBOSA, A. S., RODRIGUES, M. G. F., Síntese e Caracterização de catalisadores do tipo (Mo/VD e Mo/SBA-15) destinados a reação de transesterificação do óleo de soja. In: XIX Congresso Argentino de Catálisis e VIII Congresso de Catálisis del Mercosur, 2015a, Bahia Blanca.

LIMA, E. G., RODRIGUES, J. J., MARINHO, J. C., BARBOSA, A. S., RODRIGUES, M. G. F., Síntese e caracterização de catalisadores do tipo (Co/SBA-15 e Co/VD) aplicados na reação de transesterificação do óleo de soja, In: 8º Congresso Internacional de Bioenergia São Paulo, 2013, São Paulo, Brasil.

LIMA, E. G., SILVA, F. M. N., BARBOSA, T. L. A., BARBOSA, A. S., RODRIGUES, M. G. F., Biodiesel

production from soybean oil in the presence of MoO₃/Mordenite zeolite catalyst, In: IV Simpósio Nordestino de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, 2018, Maceió, Brasil.

LIMA, L. A., EDUARDO, R. S., MENEZES, V. R., LIMA, E. G., RODRIGUES, M. G. F., Utilização de catalisadores 10%Co/MCM-41 sintetizados com diferentes fontes de sílica na obtenção do biodiesel de soja. In: 17º Congresso Brasileiro de Catálise VII Congresso de Catálise do Mercosul, 2013, Gramado, Brasil.

M. L. HAIR, "Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry," Dekker, New York, N. Y., 1967.

MA, F.; HANNA, M. A., Biodiesel production: a review, **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1 – 15, 1999.

MARINHO, J. C.; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F. Preparação da peneira molecular Al-SBA-15 com duas razões Si/Al como catalisador para uso na reação de transesterificação do óleo de soja. In: 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2016a, Águas de Lindóia, Brasil

MARINHO, J. C.; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F. Preparação da peneira molecular Al-SBA-15 como catalisador e testes na reação de biodiesel. In: 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2016b, Águas de Lindóia, Brasil.

MELERO, J. A.; BAUTISTA, L. F.; IGLESIAS, J.; MORALES, G.; VAZQUEZ, R. S., Zr-SBA-15 acid catalyst: Optimization of the synthesis and reaction conditions for biodiesel production from low-grade oils and fats, **Catalysis Today**, v. 195, p. 44-53, 2012.

MORALES, I. J.; GONZÁLEZ, J. S.; TORRES, P. M.; LÓPEZ, A. J., Aluminum doped SBA-15 silica as acid catalyst for the methanolysis of sunflower oil, **Applied of Catalysis B: Environmental**, v. 105, p. 199-205, 2011.

MORTLAND, M.M.; RAMAN, K.V., Surface acidity of smectites in relation to hydration exchangeable cation and structure. **Clays and Clay Minerals**, v.16, p. 393-398, 1968.

MOTA, M. F.; RODRIGUES, M. G. F.; MACHADO, F., Oil–water separation process with organoclays: A comparative analysis, **Applied Clay Science**, v. 99, p. 237–245, 2014.

OTERA, J.; NISHIKIDO, J., Esterification, 2ª ed., Wiley-VCH Verlag GmbH e Co: Weinheim, 2010.

PAULA, G. M.; LIMA, E. G.; SILVA, F. M. N.; RODRIGUES, M. G. F., Transesterificação de óleo de soja sobre catalisadores (Ni, Co, Mo/SBA-15), In: XXV Congresso Iberoamericano de Catalysis, Cícat, 2016, Montevideo, Uruguay.

PEREIRA, K. R. O.; HANNA, R.A.; VIANNA, M. M. G. R.; PINTO, C. A.; RODRIGUES, M. G. F.; VALENZUELA-DIAZ, F. R., Brazilian organoclays as nanostructured sorbents of petroleum-derived hydrocarbons, **Materials Research**, v. 8, p. 77–80, 2005.

ROCHA, L. N.; LIMA, E. G.; PAULA, G. M.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F., Síntese e Caracterização do catalisador (Mo/VD) preparado a base de argila esmectítica verde dura para a produção de éster metílico. In: II Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2016, Natal, Brasil.

RODRIGUES, J. J.; LIMA, E. G.; EDUARDO, R. S.; MARINHO, J. C., RODRIGUES, M. G. F., Estudo da acidez das peneiras moleculares SBA-15 e Al-SBA-15 aplicadas na reação, do biodiesel de soja, In: 8º Congresso Internacional de Bioenergia São Paulo, 2013a, São Paulo, Brasil.

RODRIGUES, J. J.; LIMA, E. G.; MARINHO, J. C.; RODRIGUES, M. G. F., Obtenção do Biodiesel utilizando óleo de soja e catalisadores Co/SBA-15 e Mo/SBA-15: Influência do suporte e do método de preparação. In: 17 Congresso Brasileiro de Catálise VII Congresso de Catálise do Mercosul, 2013b, Gramado, Brasil.

RODRIGUES, J. J.; LIMA, L. A.; MARINHO, J. C.; LIMA, E. G.; RODRIGUES, M. G. F., Al supported catalysts on SBA-15 for the synthesis of bio-diesel. In: 11th European Congress on Catalysis EuropaCat-XI, 2013c, Lyon, França.

RODRIGUES, J. J.; LIMA, E. G.; MARINHO, J. C.; EDUARDO, R. S., RODRIGUES, M. G. F., Study of the application of Mo/SBA-15 and Ni/SBA-15 catalysts, prepared by microwave heating, in the synthesis of biodiesel, **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 9, p. 11-18, 2015.

RODRIGUES, M. G. F., Physical and catalytic characterization of smectites from Boa-Vista, Paraíba, Brazil. **Cerâmica**, v. 49, p. 146–150, 2003.

RUSSEL, J.D., FRASER, A.R. Infrared Methods, In: Wilson, M.J. (Ed.), Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods, 1st ed. Springer Netherlands, London, 1994.

RUTHVEN, D. M. Principals of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley & Sons, 1984.

SERIO, D. M.; TESSER, R.; PENGMEI, L.; Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production, **Energy Fuels**, v.22, p. 207-217, 2008.

SEVERO, W. K. G., RODRIGUES, J. J., LIMA, E. G., EDUARDO, R. S., MARINHO, J. C., RODRIGUES, M. G. F., Estudo do catalisador Co₃O₄/SBA-15 sintetizado com cinzas da casca de arroz na obtenção do Biodiesel de Soja. In: 18º Congresso Brasileiro de Catálise, 2015, Arraial D'Ajuda, Brasil.

SILVA, A. A.; F. R. VALENZUELA-DIAZ; G. S. V. MARTINS; M. G. F. Rodrigues, Preparação de argilas organofílicas usando diferentes concentrações de sal quaternário de amônio, **Cerâmica**, v. 53, p. 417 – 422, 2007.

SILVA, F. M. N.; LIMA, E. G.; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F., Characterization and application of catalysts hard green clay and MoO₃/Hard Green Clay in transesterification reaction of soybean oil, **Materials Science Forum**, 2019a .

SILVA, F. M. N.; LIMA, E. G.; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F., Evaluation of catalysts Mordenite and MoO₃/Mordenite in the production of biodiesel, **Materials Science Forum**, 2019b .

SILVA, F. M. N., LIMA, E. G., MARINHO, J. C., BARBOSA, A. S., PAULA, G. M., RODRIGUES, M. G. F., Síntese, caracterização e aplicação dos catalisadores NaMOR e MoNaMOR na reação de transesterificação do óleo de girassol. In: XXV Congreso Iberoamericano de Catalisis, 2016, Montevideo, Uruguay.

SILVA, F. M. N.; LIMA, E. G.; RODRIGUES, M. G. F., Preparation and Characterization of MOR Catalysts, Mo-MOR Ni-MOR and for Application in the Transesterification of Soybean Oil. In: 12th European Congress on Catalysis, 2015c, Kazan, Rússia.

SILVA, P. R. F.; FREITAS, T. F. S., Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. **Ciência Rural**, v. 38 p. 843-851, 2008.

SOUZA SANTOS, P. Ciência e Tecnologia de Argilas. 2a Ed; São Paulo: Edgard Blücher. v. 2, 1992.

SOUZA SANTOS, P; Ciência e Tecnologia de Argilas, Volume 3, 2 eds., São Paulo – Brasil, 1992.

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; M. B. ALVES, Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v. 32, p. 768–775, 2009.

TASHTOUSH, G.; AL-WYDYAN, M. I.; AL-SHYOUKH, A., Combustion performance and admissions of ethyl ester of a waste vegetable oil in a water-cooled furnace. **Applied Thermal Engineering**, v. 23, p. 285-293, 2003.

TREVISANI, L.; FABBRI, M.; NEGRINI, F.; RIBANI, P. L., Advanced energy recovery systems from liquid hydrogen, **Energy Conversion Management**, v. 48, p. 146-154, 2007.

YANG, T.; WEN, X.; LI, J.; YANG, L., Theoretical and experimental investigations on the structures of purified clay and acid-activated clay, **Applied Surface Science**, v. 252, p. 6154–6161, 2006.