Incorporação de molibdênio na MCM-41 para reação de transesterificação: síntese direta e pós-síntese

Jéssica Caroline Freitas Cavalcante1, André Miranda da Silva1, Paula Mikaelly Batista Caldas1, Helder Pereira de Lucena1, Bianca Viana de Sousa Barbosa1 e José Jailson Nicácio Alves1

\*Email: carolfcavalcant@gmail.com

*1 Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia Química*

Resumo/Abstract

RESUMO - O objetivo deste trabalho foi incorporar o molibdênio na peneira MCM-41 por síntese direta e pós-síntese, e avaliá-los na reação de transesterificação por rota metílica utilizando o óleo de soja e o óleo de milho. A impregnação pós-síntese do MoO3 foi por saturação de poros e os catalisadores obtidos foram caracterizados por análise térmica, difratometria de raios X e Fisissorção de N2. Os óleos transesterificados foram caracterizados por viscosidade, densidade e índice de acidez. Os termogramas demonstraram a temperatura de decomposição do direcionador e do sal precursor do MoO3. Nos difratogramas foram identificadas as fases estruturais da MCM-41 e o plano referente ao MoO3 usando o método de impregnação. A partir das isotermas de adsorção evidenciou perfil do tipo IV, característico de materiais mesoporosos. Foi encontrada uma maior área superficial específica na MCM-41 modificada por síntese direta como resultado da incorporação de Mo na estrutura mesoporosa e o bloqueio parcial dos poros por impregnação pós-síntese. As viscosidades e densidades dos óleos transesterificados com o MoO3 incorporado pós-síntese estão dentro do estabelecido pela norma da ANP.

*Palavras-chave:MCM-41, Molibdênio, Síntese direta, Saturação de poros, Transesterificação*

ABSTRACT - The objective of this work was to incorporate molybdenum into MCM-41 sieve through direct and post-synthesis methods, and evaluate them in the methyl route transesterification reaction using soybean oil and corn oil. The post-synthesis impregnation of MoO3 was done through pore saturation, and the obtained catalysts were characterized by thermal analysis, X-ray diffraction, and N2 physisorption. The transesterified oils were characterized by viscosity, density, and acidity index. The thermograms demonstrated the decomposition temperature of the template and the precursor salt of MoO3. The diffraction patterns identified the structural phases of MCM-41 and the peak corresponding to MoO3 using the impregnation method. The adsorption isotherms showed a type IV profile, characteristic of mesoporous materials. A higher specific surface area was found in the MCM-41 modified by direct synthesis as a result of Mo incorporation into the mesoporous structure and partial pore blocking by post-synthesis impregnation. The viscosities and densities of the transesterified oils with post-synthesis incorporated MoO3 are within the limits established by ANP standards.

*Keywords: MCM-41, Molybdenum, Direct synthesis, Pore saturation, Transesterification*

## Introdução

O setor de bioenergia é de extrema importância para o alcance das metas de descarbonização garantindo a segurança energética e alimentar. O Brasil pode assumir a liderança global nesses dois temas, diante das vantagens comparativas que tem na produção de biocombustíveis e pelo fato de ser um dos maiores produtores de commodities agrícolas do mundo cujos produtos, ou subprodutos, apresentam alto potencial energético (1).

A indústria deve produzir cerca de 41,4 bilhões de litros de biodiesel até 2025 e esse processo é realizado principalmente, por reação de transesterificação, em que os triglicerídeos reagem com álcool e geram ésteres e diglicerídeos, que por sua vez reagem com álcool e geram monoglicerídeos e ésteres e, por fim, esses monoglicerídeos reagem com o álcool e geram ésteres e glicerol (2,3).

A presença do catalisador é necessária para aumentar a velocidade da reação e o rendimento da reação de transesterificação. O uso de sílica ou silicatos vem despertando grande interesse na reação de transesterificação para a produção de biodiesel (4)

Os suportes catalíticos heterogêneos mesoporosos, como a MCM-41, exibem uma elevada área superficial específica e distribuições de tamanho de poros que influenciam nas propriedades químicas. Permitindo a inserção de óxidos metálicos em sua estrutura aumentando a quantidade de sítios ativos. O óxido de molibdênio (MoO3) é um dos metais mais utilizados em suportes porosos, pois pode aumentar a atividade catalítica (5).

A introdução de heteroátomos em uma estrutura mesoporosa pode ser realizada a partir de alguns tipos de procedimento: pela incorporação de forma direta, no qual o heteroátomo é introduzido durante o processo de síntese do suporte; pelo método de impregnação, que ocorre após o suporte ter sido sintetizado e o metal é introduzido a partir de uma solução; e pelo método de troca iônica (6).

O método de impregnação garante a acessibilidade das espécies metálicas suportadas, mas apresenta o alto risco de lixiviação das espécies ativas. A incorporação de forma direta apresenta altos graus de dispersão das espécies metálicas, mas a acessibilidade aos sítios ativos nem sempre é alcançada (7).

Modificações e ajustes nas condições de síntese pela inclusão de metal têm sido feitos na estrutura da MCM-41 para obter propriedades que a tornam útil para processos industriais de catálise e adsorção (8).

O objetivo deste trabalho foi avaliar as propriedades texturais e estruturais do molibdênio incorporado na peneira MCM-41 por síntese direta e pós-síntese, verificando qual catalisador apresenta maior disponibilidade de sítios ativos para que a reação ocorra. Os catalisadores foram avaliados na reação de transesterificação por rota metílica utilizando o óleo de soja e milho para analisar a influência do molibdênio na conversão de triglicerídeos com diferentes composições de ácidos graxos.

## Experimental

*Síntese da peneira molecular MCM-41*

Inicialmente, adicionou lentamente 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 a mistura por mais quinze minutos. Posteriormente, foi adicionada a fonte de sílica TEOS, agitando a solução por mais 2 h. Após o término do tempo reacional, o gel obtido foi submetido a um tratamento térmico em autoclaves sob pressão autógena, à 70 °C por 24 h. O material obtido foi lavado com água deionizada até atingir pH 11 e em seguida foi seco em estufa à 60 °C por 24 horas. O material foi ativado por calcinação em N2 (1h -10 °C·min-1) e Ar sintético (6h -2°C·min-1)

*Incorporação do heptamolibdato de amônio*

O precursor foi seco a 60 °C por 24 h. A incorporação do molibdênio foi realizada pelo método de umidade incipiente. O volume da solução de heptamolibdato de amônio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) utilizado como precursor para obter o MoO3 foi disperso na peneira MCM-41 utilizado foi de acordo com a quantidade do volume de poros da peneira obtido pelo método de BET (1 cm³·g-1). O suporte catalítico, foi seco à 60 °C por 24 h e ativado por calcinação sob fluxo de ar à 450°C (5h – 5°C·min-1)

*Síntese do catalisador Mo-MCM-41*

Nesse método o sal heptamolibdato de amônio ((NH4)6Mo7O24·4H2O) foi incorporado a peneira molecular MCM-41 pelo método de síntese direta, no qual o sal é adicionado junto com a fonte de sílica (TEOS). O procedimento de síntese é análogo ao da MCM-41, diferindo na etapa de adição do TEOS, pois o sal foi adicionado simultaneamente referente a razão 1:20 (Si/Mo). O processo posterior ocorreu como o descrito na síntese da MCM-41. O material foi ativado por calcinação em N2 (1h -10°C·min-1) e Ar sintético (6h -2°C·min-1)

*Caracterização do suporte catalítico e do catalisador*

Termogravimetria TG/DTG: As análises térmicas foram conduzidas em um equipamento Shimadzu TGA-50 numa faixa de temperatura de 25 a 1000 °C com taxa de aquecimento de 10 °C·min-1 sob vazão de ar sintético 50 mL·min-1.

Difração de Raios-X (DRX): Os difratogramas foram registrados utilizando um difratômetro de raios-X Shimadzu XRD-6000 com radiação CuKα, operando em uma tensão de 40 kV, corrente 30mA, tempo por passo de 0,6 s com varredura entre 2θ = 1,5 e 60°.

Adsorção e dessorção de N2 (BET): A área de superfície de BET foi calculada utilizando o equipamento Quantachrome modelo NOVAtouch LX2, numa faixa de pressão 0 – 1,0 da adsorção e a distribuição de tamanho de poros de Barrette-Joyner-Halenda (BJH) foi obtida a partir da dessorção da isoterma.

*Avaliação catalítica*

As reações de transesterificação ocorreram em um reator Paar, do tipo batelada. Adicionou o catalisador, óleo de milho e metanol (1:20) ao reator, foi fechado e ajustado para a condições de operação, logo após iniciou a reação de transesterificação por 3h à 150 °C. O óleo transesterificado foi colocado em um funil de decantação permanecendo em repouso por 24 h, tempo necessário para a completa separação das fases. Após a retirada das fases mais densas, foram realizadas duas lavagens ao óleo transesterificado com solução de ácido clorídrico [2M], e as demais foram com volumes fixos de 15 mL de água deionizada até o pH neutro. O material seguiu para secagem, onde permaneceu em contato com o sulfato de magnésio. O óleo transesterificado foi centrifugado e encaminhado para análise de viscosidade.

*Caracterização do óleo transesterificado*

Viscosidade Cinemática: determinada através do equipamento da marca Anton Paar Density Master DMA4100M acoplado a um viscosímetro automático de esfera em queda com precisão de 1x104mPa·s-1 à 40°C.

A densidade foi obtida utilizando o equipamento da marca Anton Paar Density Master DMA 4100, seguindo as normas EN ISO 3675/12185 e ASTM D1298.

O índice de acidez foi medido conforme a norma ASTM D664 e EN 14104, por titulação utilizando uma solução de éter etílico e álcool etílico (2/1), utilizando hidróxido de potássio 0,1 M.

## Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra três eventos distintos de perda de massa acontecendo em diferentes intervalos de temperatura. O evento (I) na faixa de 22,74 à 327,11 °C com perda de 13,12% referente a eliminação da água fisissorvida nos poros e da decomposição do sal heptamolibdato de amônio tetrahidratado. O evento (II) na faixa de 626,88 à 744,75 °C, com perda de 2,49% atribuída ao processo de fusão do trióxido de molibdênio; o evento (III) entre 744,75 e 914,14 °C, com perda de 5,84%, está associado ao processo de sublimação do molibdênio (10). Estes resultados demonstram que a temperatura de calcinação deve ser superior a 327,11 °C para decomposição do sal e formação do MoO3.

**Figura 1.** Termograma do MoO3/MCM-41.

A Figura 2 mostra três eventos distintos de perda de massa acontecendo em diferentes intervalos de temperatura. O evento (I) na faixa de 17,75 à 130,77°C com perda de 6,85% referente a eliminação da água fisissorvida. O evento (II) na faixa de 130,77 à 288,28 °C, com perda de 30,01% atribuída a decomposição de sal heptamolibdato de amônio e o evento (III) entre 288,28 a 381,66 °C, com perda de 5,64%, associado a decomposição do direcionador estrutural (CTABr).

**Figura 2.** Termograma do Mo-MCM-41.

A Figura 3 (a) apresenta o difratograma da MCM-41 com um pico característico da estrutura hexagonal mesoporosa em 2θ = 2,55° referente ao plano (1 0 0) e os picos em 2θ = 4,42 e 5,15° referente aos planos (1 1 0) e (2 0 0) indicando a organização estrutural e o arranjo hexagonal bem definido de poros. Após a incorporação do MoO3 no suporte MCM-41 (Figura 3b) houve um deslocamento do pico no plano (1 0 0) referente a fase mesoposora em direção as distâncias interplanares superiores comparadas com a da MCM-41 e um aumento da constante de célula unitária (a0), esse aumento confirma que houve a dispersão do óxido de molibdênio sobre a superfície do suporte mesoporoso. O difratograma (Figura 3c), do catalisador obtido por síntese direta ficou semelhante ao do suporte MCM-41 com o pico (1 0 0) referente à simetria hexagonal em 2θ = 2,55° e a presença dos picos (1 1 0) e (2 0 0) em 2θ = 4,40 e 5,01° indicativo de uma estrutura com elevada ordem estrutural com organização a curto alcance dos poros

**Figura 3.** Difratogramas (a) MCM-41 (b)MoO3/MCM-41 (c) Mo-MCM-41.

O catalisador MoO3/MCM-41 não apresentou nenhum pico de difração detectável do MoO3, apresentou apenas um halo amorfo, atribuído às características estruturais da sílica amorfa. No difratograma do catalisador Mo-MCM-41 (Figura 4b) os picos referentes ao molibdênio não foram detectados. Na síntese direta, os átomos de Mo estão ligados diretamente na estrutura da peneira molecular, formando ligações Mo – O – Si (Cardoso 2022).

**Figura 4.** Difratogramas (a) MoO3/MCM-41 (b) Mo-MCM-41

A Tabela 1 mostra que a incorporação de 10% de MoO3 por impregnação na estrutura da MCM-41 não alterou o diâmetro médio de poro. O catalisador MoO3/MCM-41 apresentou uma redução na área superficial e volume de poros devido a um bloqueio parcial dos mesoporos.

**Tabela 1:** Parâmetros texturais dos catalisadores MoO3/MCM-41e Mo-MCM-41.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Parâmetros | MCM-41 | MoO3/MCM-41 | Mo-MCM-41 |
| SBET (m²/g) | 1645 | 308,3 | 1335,2 |
| Sext (m²/g) | 1423 | 139,3 | 1199,8 |
| Smicro (m²/g) | 221,9 | 169,2 | 135,4 |
| Vmeso (cm³/g) | 0,49 | 0,15 | 0,41 |
| Vmicro (cm³/g) | 0,06 | 0,94 | 0,02 |
| Vtotal (cm³/g) | 0,55 | 1,09 | 0,43 |
| D (A) | 36,6 | 36,7 | 34,1 |

A adição do molibdênio por síntese direta à MCM-41 apresentou propriedades texturais menores em relação a peneira molecular MCM-41 pura. Esta redução indica que parte do molibdênio incorporado na síntese ficou disperso na forma de molibdato (MoO4-2) na superfície do catalisador.

A Figura 5a mostra que a curva de adsorção de N2 da MCM-41apresenta isoterma perfil tipo IV. As isotermas da MCM-41 apresentam três regiões bem definidas: a primeira, à baixa pressão (P/P0 < 0,2) corresponde à adsorção de N2 na monocamada; a segunda no intervalo (0,2 < P/P0 < 0,5) ocorre à condensação capilar em mesoporos primários, a curva apresenta histerese H1 característica de materiais com sistemas de poros cilíndricos; a terceira região (P/P0 > 0,5) a adsorção de N2 ocorre nas multicamadas da superfície externa da peneira, a histerese H3 caracteriza materiais com poros estreitos e uniformes.

Após a incorporação do MoO3 as isotermas, Figura 5b, permaneceram do tipo IV. Isotermas com duas regiões: na primeira região (P/P0 < 0,45) ocorre a adsorção de N2 na monocamada e a segunda região (P/P0 > 0,45) ocorre adsorção de N2 nas multicamadas da superfície externa dos catalisadores, com histerese do tipo H3.

A Figura 5c mostra que a curva adsorção de N2 do Mo-MCM-41 apresenta isoterma perfil tipo IV. As isotermas do Mo-MCM-41 apresentam três regiões bem definidas: a primeira, à baixa pressão (P/P0 < 0,2) corresponde à adsorção de N2 na monocamada; a segunda no intervalo (0,2 < P/P0 < 0,5) ocorre à condensação capilar em mesoporos primários, a curva apresenta histerese H1 característica de materiais com sistemas de poros cilíndricos; a terceira região (P/P0 > 0,5) a adsorção de N2 ocorre nas multicamadas da superfície externa da peneira, a histerese H3 caracteriza materiais com poros estreitos e uniformes.



**Figura 5.** Isotermas de adsorção de N2 (a) MCM-41, (b) MoO3/MCM-41 e (c) Mo-MCM-41.

A isoterma de adsorção do catalisador Mo-MCM-41 obtido por síntese direta é semelhante à isoterma obtida para a peneira molecular MCM-41, diferenciando apenas o volume de N2 adsorvido. A peneira MCM-41 adsorveu um maior volume de N2, indicativo que suas propriedades texturais são maiores que as do catalisador Mo-MCM-41.

*Avaliação da eficiência dos catalisadores*

A Tabela 2 apresenta as caracterizações dos óleos transesterificados.

**Tabela 2.** Caracterizações dos óleos transesterificados.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Óleo | Catalisador | V1 (mm2/s) | D2(Kg/m3) | IA3(mg.KOH/g) |
| Milho | MoO3/MCM-41 | 4,417 | 882,1 | 0,688 |
| Mo-MCM-41 | 10,990 | 908,2 | 0,458 |
| Soja | MoO3/MCM-41 | 3,973 | 881,8 | 0,715 |
| Mo-MCM-41 | 17,830 | 920,3 | 1,142 |
|  | Resolução ANP Nº 45. Viscosidade cinemática (mm2‧s-1): 3,0 – 6,0; Densidade (kg∙m-3): 850 – 900; Índice de Acidez (mg∙KOH∙g-1) < 0,50. |

1Viscosidade cinemática à 40°C

2Densidade

3Índice de Acidez

Os sítios ativos do catalisador MoO3/MCM-41 estão acessíveis a moléculas de triglicerídeos para que ocorra a reação de transesterificação e uma redução na viscosidade e na densidade do óleo transesterificado. Já os sítios ativos do catalisador Mo-MCM-41 obtido por síntese direta não estão acessíveis as moléculas de triglicerídeos e por isso os óleos transesterificados apresentam um alto valor de viscosidade e densidade, devido ao alto teor de ácidos graxos insaturados presentes nos óleos que não foram convertidos em ésteres metílicos. Este resultado está em conformidade com os parâmetros texturais, o MoO3/MCM-41 apresentou uma redução nos parâmetros mesoporosos, indicando que o óxido está disperso na superfície do catalisador.

Em relação ao índice de acidez, quando foram avaliados os catalisadores na transesterificação do óleo de milho, observa-se que ao utilizar o catalisador obtido na síntese direta (Mo-MCM-41) o índice de acidez foi dentro do estabelecido pela ANP, menor que 0,5 mg KOH·g-1. Embora os valores de viscosidade e densidade estejam dentro do padrão estabelecido pela ANP, o índice de acidez ao utilizar o catalisador MoO3/MCM-41 foi maior, isto sugere a lixiviação do molibdênio ao se utilizar este catalisador aumentando o índice de acidez do óleo transesterificado.

Ao comparar os índices de acidez obtidos ao transesterificar o óleo de soja, observa-se que os óleos apresentaram valores de índice de acidez fora do estabelecido pela ANP. Utilizando o catalisador Mo-MCM-41 o valor do índice de acidez foi superior ao do MoO3/MCM-41. Este elevado alto índice de acidez está relacionado aos ácidos graxos livres que não foram convertidos em ésteres metílicos, visto que dentre as reações esta foi a que apresentou o óleo com maior viscosidade e densidade.

## Conclusões

A partir dos termogramas a temperatura de calcinação do catalisador MoO3/MCM-41 deve ser acima de 327,11°C para decomposição do direcionador estrutural e do sal para formação do MoO3 e do catalisador Mo-MCM-41 deve ser acima de 381,66°C. Os difratrogramas mostraram que houve formação da estrutura da MCM-41 e o catalisador MoO3/MCM-41 apresenta óxido de molibdênio disperso sobre a superfície. No catalisador Mo-MCM-41 os átomos de molibdênio ligaram diretamente na estrutura formando ligações Mo–O–Si. As propriedades texturais mostraram que a incorporação do MoO3 reduziu a área externa e o volume de mesoporos, indicando que o óxido está disperso na superfície do catalisador. As curvas de adsorção de N2 apresentam isoterma do tipo IV. A reação de transesterificação do óleo de milho e de soja utilizando catalisador MoO3/MCM-41 reduziu a viscosidade cinemática e a densidade dentro do limite estabelecido pela norma da ANP. O índice de acidez utilizando o catalisador MoO3/MCM-41 sugere a lixiviação molibdênio.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado da Paraíba FAPESQ, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química – PPGEQ e ao Laboratório de Caracterização, Catálise e Biocombustíveis - LACCBIO.

## Referências

1. Pires A.; Pascon B., *E. Poder 360*, **2023**.
2. Mahmud, S.; Haider, A. R.; Shahriar, S. T.; Salehin, S.; Hasan, A. M.; Johansson, M. T., *E. Reports*, **2022,** 8, 1741-1756.
3. Okechukwu, O. D.; Joseph, E.; Nonso, U. C.; Kenechi, N. O., *C. C. Engineering*, **2022,** 41, 10 -38.
4. Borges, M.E.; Díaz L., *R. S. E. Reviews*, **2012,** 16, 2839-2849.
5. Gonçalves M. A; Mares E. K. L.; Zamian J. R., *Fuel*, **2021**, 304.
6. B. T. Alves, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina Grande, 2023.
7. Melero J. A.; Iglesias J.; Arsuaga J.M.; Sainz-Pardo J.; Frutos P. Blazquez S., *A. Catalysis*, **2007**, 84-94.
8. Fernandes G. J. T.; Coriolano A. C. F.; Silva J. B.; Castro F. L.; Fernandes V. J.; Araújo A. S., *J. T. A. Calorim*, **2017**, 131, 691-695.