



UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL

**ERIVALDO GENUINO LIMA**

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES METÁLICOS DE MOLIBDÊNIO  
SUPPORTADOS EM ARGILA ESMECTITA DESTINADO A REAÇÃO DE  
TRANSESTERIFICAÇÃO DO OLÉO DE SOJA**

**CAMPINA GRANDE – PB  
2016**

**ERIVALDO GENUINO LIMA**

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES METÁLICOS DE MOLIBDÊNIO  
SUPPORTADOS EM ARGILA ESMECTITA DESTINADO A REAÇÃO DE  
TRANSESTERIFICAÇÃO DO OLÉO DE SOJA**

Monografia apresentada ao Departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba como requisito parcial para obtenção do título de Graduação em Química Industrial.

Orientadora: Prof(a) Msc. Rochelia Silva Souza Cunha

**CAMPINA GRANDE – PB  
2016**

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação.

L732d Lima, Erivaldo Genuíno.

Desenvolvimento de catalisadores metálicos de molibdênio suportados em argila esmectita destinado a reação de transesterificação do óleo de soja [manuscrito] / Erivaldo Genuíno Lima. - 2016.

40 p. : il. color.

Digitado.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2016.

"Orientação: Profa. Ma. Rochelia Silva Souza Cunha, Departamento de Química".

1. Biodiesel. 2. Argilas esmectíticas. 3. Catalisador. 4. Transesterificação. I. Título.

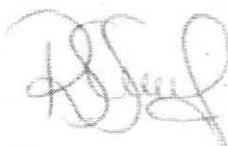
21. ed. CDD 662.88

ERIVALDO GENUINO LIMA

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES METÁLICOS DE MOLIBDÊNIO  
SUPPORTADOS EM ARGILA ESMECTITA DESTINADO A REAÇÃO DE  
TRANSESTERIFICAÇÃO DO OLÉO DE SOJA**

Monografia apresentada ao Departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba como requisito parcial para obtenção do título de Graduação em Química Industrial.

Aprovada em 30 / 05 /2016



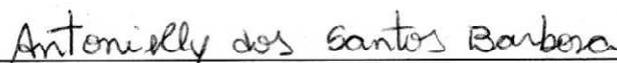
---

Prof(a) Msc. Rochelia Silva Souza Cunha / UEPB  
Orientadora



---

Prof(a) Dra. Ligia Maria Ribeiro Lima/ UEPB  
Examinadora



---

Pesq. Dra. Antonielli dos Santos Barbosa/ UFCG  
Examinadora

Á Deus como todas as vezes que contei,  
aos meus pais e ao meu irmão,  
**DEDICO.**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradecer é uma das mais bonitas formas de reconhecer a importância do outro em nossa vida.

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus pelo dom da vida e da sabedoria, pela sua infinita misericórdia.

Aos meus pais, pessoas de extrema importância em minha vida.

Ao meu irmão, pelo apoio e carinho.

A minha orientadora, Rochelia, pelo apoio, incentivo e paciência.

A banca examinadora, pela dedicação e apoio.

A professora Meiry Gláucia, por ter cedido o espaço do LABNOV para desenvolvimento da pesquisa.

Aos Amigos Paula Castro e Allyson Veiga, pelo incentivo, companheirismo e apoio incondicional.

Aos amigos do LABNOV.

Aos amigos da UEPB.

A todos os professores e mestres da Universidade Estadual da Paraíba.

Enfim, agradeço a todos que torceram por mais essa vitória em minha vida.

## RESUMO

O biodiesel é um 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, além da melhor qualidade das emissões durante o processo de combustão. O objetivo deste trabalho foi a incorporação do molibidênio na argila esmectítica e sua avaliação na reação de transesterificação do óleo de soja. A deposição do molibidênio sobre a argila esmectítica verde dura foi realizada por impregnação via úmida, empregando-se uma solução aquosa de 0,1M de Molibdato de Amônio ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). 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  $\text{N}_2$  (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 molibidênio suportado na argila mostrou-se ativo na reação de transesterificação do óleo de soja, apresentando elevada conversão em todo o tempo reacional.

**Palavras Chaves:** Biodiesel, Argila, Catalisador, Transesterificação.

## ABSTRACT

Biodiesel is an example of the use of biomass for renewable energy production. This has advantages over petroleum diesel, it is not toxic and is from renewable sources, as well as better quality of emissions during the combustion process. The objective of this work was the incorporation of molybdenum in the smectite clay and its evaluation in the transesterification of soybean oil. The deposition of molybdenum on the hard green smectite clays was carried out by the wet impregnation, using an aqueous solution of 0.1M ammonium molybdate ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). After the impregnation process the materials were subjected to calcination and characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Fluorescence Spectroscopy X-Ray Energy Dispersive (FRX-EDX) and N<sub>2</sub> adsorption physical (BET method). The reaction conditions: soybean chemical reactor using high pressure oil with stirring (600 rpm) at 200 ° C with 1, 2, 3 and 4 hours of reaction. After the synthesis, the biodiesel was subjected to characterization by gas chromatography. The molybdenum-based catalyst supported on clay proved active in the transesterification reaction of soybean oil having high conversion throughout the reaction time.

**Keywords:** Biodiesel, Clay, Catalysts, Transesterification.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	9
1.1 OBJETIVOS.....	12
1.1.1 <b>Objetivo geral</b> .....	12
1.1.2 <i>Objetivos específicos</i> .....	12
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	13
2.1 Biodiesel.....	13
2.2 Obtenção de Biodiesel.....	16
2.3 Transtesterificação e esterificação.....	26
2.4 Argilas.....	19
2.5 Argilas Esmectíticas.....	21
2.6 Molibdênio .....	24
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	27
3.1 Materiais.....	27
3.2 Argila Verde Dura.....	27
3.3 Preparação dos catalisadores – Impregnação de molibdênio.....	28
3.4 Avliação Catalítica.....	28
3.5 Caracterizações.....	30
3.5.1 Difração de raios X (DRX) .....	30
3.5.2 Espectroscopia por Fluorescencia de Raios X por energia dispersiva (FRX-ED).....	30
3.5.3 Adsorção Física de nitrogênio (Metodo BET).....	30
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	31
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	36
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	37

## 1 INTRODUÇÃO

O petróleo, matriz para a produção de combustíveis, tais como, a gasolina e o diesel, é a fonte de energia mais consumida no mundo, entretanto, o seu uso intensivo tem ocasionado grandes problemas ambientais, o principal deles é o impacto ambiental, provenientes dos grandes níveis de poluição gerada pelos gases tóxicos produzidos na queima de tais combustíveis (LEUNG et al, 2006).

O biodiesel é um 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, além da melhor qualidade das emissões durante o processo de combustão (LOTERO et al., 2005). Embora o biodiesel forneça uma quantidade de energia cerca de 10% menor que o diesel de petróleo, seu desempenho no motor é praticamente o mesmo no que diz respeito à potência (LOTERO et al., 2005). Por apresentar maior viscosidade, o biodiesel proporciona maior lubricidade que o diesel mineral, logo, tem-se observado redução no desgaste das peças e tubulações e redução na deposição de resíduos no interior dos motores e maior eficiência de queima. (LEUNG et al., 2006).

A obtenção de biocombustíveis pode ser por diferentes processos químicos, sendo os principais: transesterificação, esterificação, micro emulsão, pirólise, entre outros. 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 como 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, 2010).

Os catalisadores homogêneos, amplamente utilizado em processos comerciais têm algumas desvantagens, incluindo os seguintes fatos, eles não podem ser reutilizados, produzem grandes quantidades de águas residuais e que produzem como um subproduto glicerol. Em contraste, o processo catalítico heterogêneo, oferece algumas simplificações no processo de produção e de 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 uma comparação e avaliação e comparação de catalisadores sólidos inorgânicos (ZABETI et al., 2009; DI SERIO, 2006).

Os catalisadores ácidos sólidos têm sido comumente utilizados em indústrias petroquímicas especialmente para reação orgânicas, tal como reações FriedeleCrafts. Os sólidos ácidos podem apresentar sítios de Bronsted ou acidez de Lewis. A atividade e seletividade do catalisador pode depender dessas propriedades. A síntese de ácido de Lewis puro é bastante difícil devido a associação Brønsted com Lewis complicações ácido-base (ENDALEW, et al. 2011).

O tamanho dos poros no suporte de catalisador é bastante importante para alcançar a seletividade requerida em reações orgânicas. Isto é devido ao fato de que as moléculas orgânicas são principalmente maiores em tamanho e o tamanho dos poros é uma questão importante na criação de catalisador altamente seletivo. Os sólidos ácidos como catalisadores podem apresentar uma excelente atividade nas reações de esterificação e transesterificação, separadas ou simultaneamente. No entanto, os catalisadores ácidos sólidos em transesterificação reação tem taxa de reação lenta e reações secundárias adversos (ENDALEW, et al. 2011).

Os catalisadores sólidos podem apresentar elevados valores de área específica de várias dezenas a centenas de  $m^2/g$ , o efeito da atividade do catalisador na reação química é linearmente proporcional a área específica do catalisador. Alguns materiais naturais apresentam características essenciais para a aplicação em reações orgânicas, devido a estabilidade térmica, baixo custo, abundância na natureza, possível modificação das propriedades, estrutura cristalina e composição química adequada. Esses materiais são comumente nomeados de argilas apresentando porosidade, granulação fina e plasticidade quando umedecidos com água, podem apresentar estrutura lamelar ou fibrosa, com partículas de diâmetro inferior a  $2 \mu m$ , o que as tornam um excelente suporte para íons e óxidos metálicos (SOUZA SANTOS, 1992).

As argilas são consolidadas na produção de catalisadores e aplicados em diversas reações (Craqueamento catalítico, Desidratação e hidratação de compostos orgânicos, isomerização, desidratação de óleos vegetais, esterificação, entre

outros). Na sua forma natural geralmente possuem baixa capacidade para participar das reações catalíticas, porém, este comportamento pode ser modificado por tratamentos químicos/físicos, os quais podem aumentar a sua atividade catalítica produzindo catalisadores com alta acidez, elevada área superficial, alta porosidade e termicamente estáveis (SOUZA SANTOS, 1992)

Diante do exposto, as argilas com a sua estrutura lamelar e cristalina ordenada com a presença de poros, apresentando propriedades físicas, químicas e texturais adequadas para o acesso a inserção de metais em sua estrutura, ampliando o campo de aplicação desses materiais, apresentando como ideia a utilização em reações catalíticas destinadas a produção de combustíveis alternativos.

Sendo assim, com base nos desafios e nas motivações apresentadas, o presente estudo é motivado pela crescente importância da geração do biodiesel usando catalisadores heterogêneos, o principal objetivo desta pesquisa foi avaliar a argila esmectita como suporte natural e catalisador na reação de transesterificação do óleo de soja.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Geral

Desenvolver catalisadores de molibdênio (Mo) suportados em argila Esmectita, destinados a aplicação na reação de transesterificação do óleo de soja visando a produção de biodiesel.

### 1.1.2 Específicos

- Preparar os catalisadores metálicos de Mo suportados na argila Esmectita verde dura;
- Caracterizar os suportes e catalisadores pelos métodos de Difração de raios-X (DRX), Adsorção Física de Nitrogênio e Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED);
- Avaliar atividade catalítica dos catalisadores, verde dura (VD) e Mo/VD na reação de transesterificação metílica do óleo de soja.
- Analisar o rendimento e as propriedades físico-químicas do biodiesel obtido nas reações pela determinação do teor de éster.

## **2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

### **2.1 Biodiesel**

Os estudos com óleos vegetais como combustíveis teve seu início em meados do ano de 1890, quando um mecânico alemão Rudolph Diesel, que inventou o primeiro motor de ignição por compressão. Ele acreditava que esse motor poderia ser alimentado com óleos ou gorduras e contribuir para o desenvolvimento da agricultura nos países que os utilizassem. Entretanto com o desenvolvimento da indústria de petróleo e o baixo custo de seus derivados a ideia de se aplicar óleos vegetais em motores de ignição por compressão foi substituída pelo óleo diesel (ORCHARD et al., 2007).

Com a crise do petróleo na década de 1970 surgiu o interesse novamente em utilizar óleos vegetais como combustível, conseqüentemente com o surgimento dessa ideia o mercado de óleos vegetais obteve uma certa valorização. No entanto, o uso de óleos vegetais em motores do ciclo diesel não foi favorável, devido a sua alta viscosidade que é cerca de 20 vezes maior que o óleo diesel, ocasionando a deterioração do óleo e combustão incompleta. Com isso, a investigação de métodos para a produção de um produto de baixa viscosidade a partir de óleos vegetais foi se tornando mais atrativa e novas pesquisas com uma variedade de métodos foram surgindo, tais como, transesterificação, esterificação, micro emulsão, pirólise, entre outros (ZHOU, 2010).

Em 1979, a África do Sul inicia as pesquisas na produção de biodiesel utilizando óleo de Girassol. A partir de 1980, o biodiesel ganhou uma atenção especial no cenário mundial, uma revolução bastante positiva. Com o andamento das pesquisas uma pequena planta piloto foi construída na Áustria em 1985, e em 1987 uma planta de produção de biodiesel baseado em microalgas foi construída no Novo México (LIN et al., 2011).

A comercialização de biodiesel utilizando uma variedade de matérias-primas, tais como, óleo de algodão, milho, soja, gergelim, amendoim, pião manso, sebo bovino, óleo de microalgas, óleo de fritura, gordura hidrogenada foi impulsionado na década de 1990 e até os dias atuais (ABDULLAH et al., 2009).

Segundo a Lei nº 11.097 de 13 de setembro de 2005 o biodiesel é um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente o combustível de origem fóssil.

Diante deste panorama o biodiesel é uma das escolhas mais apropriadas para a substituição de alguns derivados do petróleo, apresenta algumas características fundamentais, tais como: alto ponto de inflamação, alto número cetano, baixa viscosidade, biodegradabilidade, baixa toxicidade, redução na emissão de SO<sub>2</sub> e CO, hidrocarbonetos parcialmente queimados e de materiais particulados (ZHOU et al, 2011).

Para garantir a qualidade do biodiesel é de extrema importância estabelecer padrões de qualidade, fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho interno no motor, a integridade e a segurança no transporte e manuseio. Devem ser monitoradas também possíveis degradações do produto durante o processo de estocagem (KNOTHE, 2005).

A Áustria foi o primeiro país a definir e aprovar os padrões de qualidade para biodiesel, aplicados a ésteres metílicos de colza. Em seguida, padrões de qualidade foram sendo estabelecidos em outros países (SHARMA et al., 2008; BONDIOLI et al., 2005). Atualmente o padrão de qualidade americano, foi elaborado pela ASTM (*American Society of Testing and Materials*), através da norma ASTM D6751, e na União Européia através da norma EN 14214 do Comitê Europeu de Normalização (*Comité Européen de Normalisation - CEN*) figuram como os mais conhecidos e são geralmente utilizados como referência ou base para outros padrões (KNOTHE, 2005).

No Brasil a Lei nº 11.097 instituiu a obrigatoriedade da adição de 2% de biodiesel ao diesel denominado B2 a partir de janeiro de 2008 e tornou obrigatória a inserção de 5% (B5) nas misturas biodiesel/diesel até de dezembro de 2013. Com essa medida além de fortalecer a indústria nacional e reduzir a dependência do diesel mineral na matriz energética nacional, visa também estimular a produção e o

desenvolvimento a pesquisa. O biodiesel deve atender às especificações técnicas da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Bicomcombustível (ANP) como sendo um produto único, sem necessidade da definição da origem do óleo vegetal ou qual o tipo de álcool que foi utilizado na produção. Logo, para garantir a qualidade do produto um conjunto de propriedades físico-químicas são exigidas pela ANP de acordo com a resolução 08/2014 em concordância com as normas internacionais ASTM D6751 e EN 14214 para que o mesmo garanta a sua adequação ao uso em motores do ciclo diesel (LOBO et al., 2009).

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, conforme descrito na Tabela 1.

A qualidade do biodiesel pode sofrer variações conforme as estruturas moleculares dos seus ésteres constituintes ou devido à presença de contaminantes oriundos da matéria prima, do processo de produção ou formados durante a estocagem do biodiesel. As moléculas dos ésteres podem variar tanto no tamanho da cadeia carbônica, quanto na quantidade e posição de insaturações ou mesmo devido à presença de agrupamentos na cadeia. Contaminantes procedentes da matéria prima, a exemplo do fósforo, enxofre, cálcio e magnésio, podem também ser encontrados no biodiesel (LOBO et al., 2009).

Dependendo da eficiência do processo de produção do biodiesel, podem estar presentes em maior ou menor quantidade: glicerina livre, glicerídeos não reagidos, sabões, álcool residual, resíduos de catalisadores e água. A absorção de umidade e os processos de degradação oxidativa durante o armazenamento do biodiesel contribuem para a presença de água, peróxidos e ácidos carboxílicos de baixa massa molecular (LOBO et al., 2009).

Tabela 1: Padrões de qualidade do biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	BRASIL ANP 08/2014	UE EN 14214	EUA ASTM D6751
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas	-	-
Massa específica	Kg/m <sup>3</sup>	850 – 900 a 20°C	860 – 900 a 15°C	-
Viscosidade cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,0 – 6,0	3,5 – 5,0	1,9 – 6,0
Ponto de fulgor, mín.	°C	100	120	130
Resíduo de carbonos, máx.	% massa	Em 100% da amostra 0,050	10% residual da destilação 0,02	Em 100% da amostra 0,05
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020		-
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	10	15
Corrosividade ao cobre, 3 h a 50 °C, máx.	-	1	1	3
Número de cetano	-	-	51 (mín)	47 (mín)
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19	Por região	-
Teor de éster, min.	% massa	96,5	96,5	-
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,5	0,5	0,5
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	0,02	0,02
Glicerina total, máx.	% massa	0,25	0,25	0,24
Monoglicerídeos	% massa	-	0,8 (máx.)	-
Diglicerídeos	% massa	-	0,2 (máx.)	-
Triglicerídeos	% massa	-	0,2 (máx.)	-
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	0,2 (máx.)	-
Índice de iodo	g I <sub>2</sub> /100 g	-	120 (máx.)	-
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín.	H	6	6	-
Água, máx.	mg/kg	500	500	500
Ácido linolênico	% massa	-	12 M	-

Fonte:ANP (2014).

A partir das caracterizações principais aplicados na avaliação da qualidade do biodiesel podem-se obter informações importantes a respeito da qualidade da

matéria prima, do processo de fabricação e do armazenamento, bem como do desempenho do biodiesel como combustível e da qualidade das suas emissões.

## **2.2 Obtenção de Biodiesel**

O biodiesel é basicamente definido como sendo um substituto natural e renovável do diesel de petróleo, derivado mono-álquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, obtidos principalmente pela transesterificação de óleos vegetais e/ou gorduras animais ou pela esterificação de ácidos graxos livres, empregando alcoóis mono-hidroxilados de cadeia curta na presença de um catalisador homogêneo ou heterogêneo, sendo a principal utilização está no uso em motores que funcionam por ignição à compressão (KUCEK et al., 2007).

Na literatura são relatados vários métodos que são utilizados na produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras de matéria-prima, destacando pelo menos três processos principais para a produção de biodiesel, o craqueamento (pirólise), a esterificação e a transesterificação. A esterificação e a transesterificação ocorrem na presença de catalisadores, geralmente catalisadores homogêneos ou heterogêneos, e a pirólise pode ocorrer na presença ou ausência de catalisadores (KNOTHE et al., 2006; RAMOS et al., 2011).

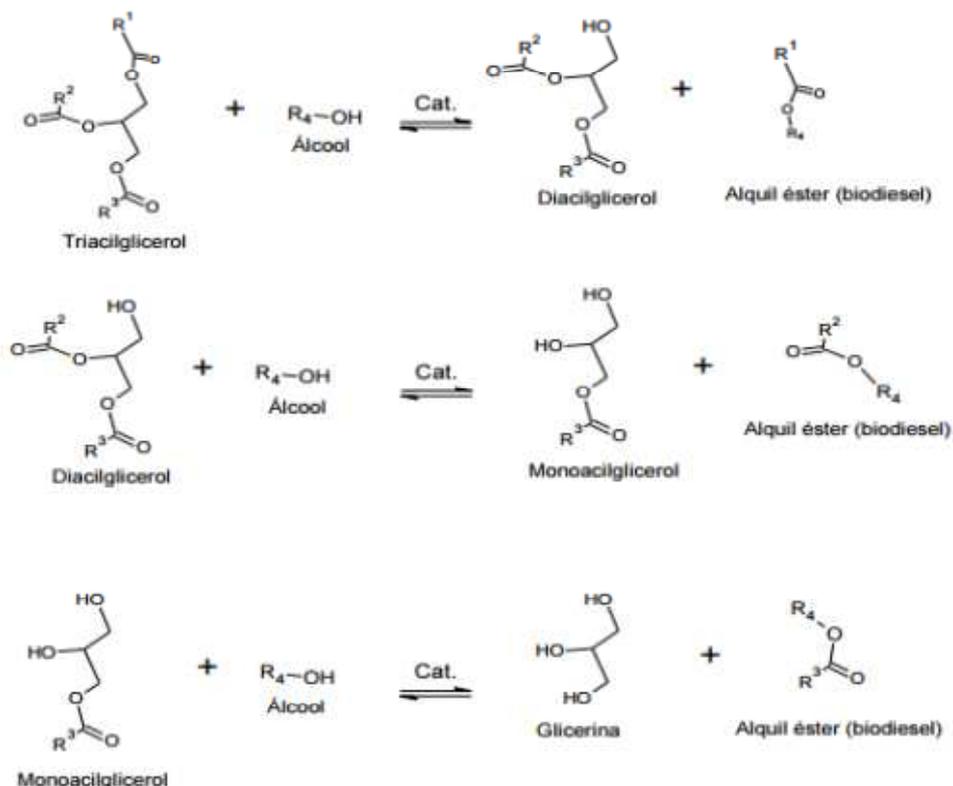
### **2.2.1 Transesterificação e Esterificação**

A reação de transesterificação é o processo mais utilizado industrialmente, para a produção do biodiesel, este ocorre com a mistura de uma fonte lipídica refinada de baixa acidez ( $<2 \text{ mg KOH g}^{-1}$ ) com um álcool, geralmente metanol ou etanol, na presença de catalisadores homogêneos ou heterogêneos utilizado para melhorar a taxa de reação e, portanto, a conversão. Devido a reação ser reversível, um excesso de álcool deve ser colocado a fim de deslocar o equilíbrio para a produção dos produtos, e como produto final um éster alcoólico e o glicerol, mecanismo que pode ser observado na Figura 1 (NARASIMHARAO et al., 2007).

A reação de transesterificação é normalmente uma sequência de etapas consecutivas, compostas por reações reversíveis, onde no processo são formados

intermediários como, diacilgliceróis, monoacilgliceróis e éster como produto final. Considerando a reversibilidade da reação, haverá sempre a presença dos triacilglicerídeos que não reagiram, estando presentes no produto final (HELWANI et al., 2009).

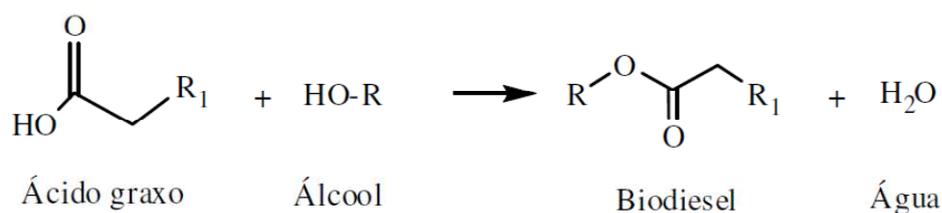
Figura 1:Esquema geral da reação de transesterificação



Fonte: HELWANI et al., (2009)

Outro processo para a formação de ésteres através de ácidos graxos é denominado esterificação, que consiste na obtenção de ésteres a partir da reação entre um ácido graxo e um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), com formação de água como subproduto, observado na Figura 2. A reação de esterificação pode ser catalisada por catalisadores ácidos de Brønsted ou de Lewis, por catalisadores básicos de Lewis, além de enzimas. Essa reação de um ácido graxo e um álcool é reversível, havendo a formação de água. A reação inversa é conhecida como hidrólise (SUAREZ et al., 2007).

Figura 2: Esquema da reação de esterificação.



Fonte: SANTOS (2012).

Uma das principais diferenças entre as reações de esterificação e transesterificação, se encontra na qualidade da matéria prima a ser utilizada. A transesterificação exige uma matéria prima refinada de alto custo agregado, o que encarece o produto final. Por outro lado, a reação de esterificação permite o a utilização de uma matéria prima de baixo valor econômico e de elevada acidez, tais como, óleo de fritura e gordura animal (SANTOS et al. 2012; BORGES e DÍAZ, 2012).

Como alternativa aos catalisadores tradicionais, diversas novas classes foram propostas nas últimas décadas, tais como enzimas, bases orgânicas, complexos metálicos, aluminossilicatos e óxidos metálicos. Estes estudos visam otimizar os processos industriais de alcoólise de triglicerídeos, melhorando a atividade, diminuindo a sensibilidade das espécies ativas à presença de ácidos graxos livres e água, facilitando a separação dos produtos no final da reação e possibilitando a recuperação e reutilização dos catalisadores (FUKUDA et al., 2001).

### 2.3 Argilas

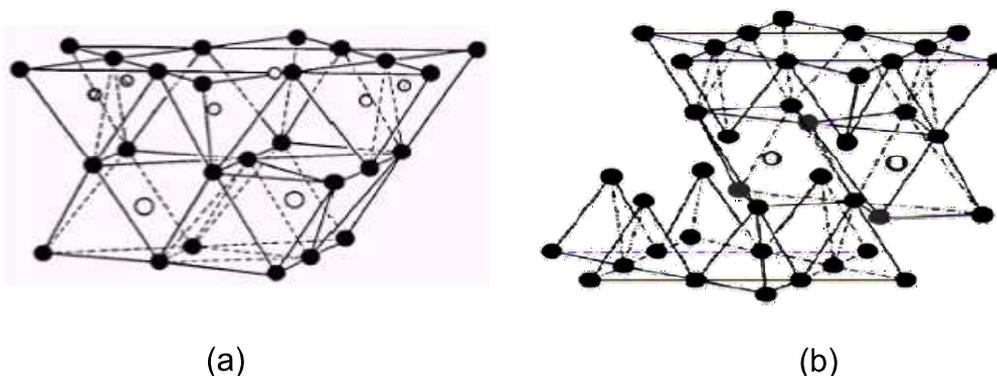
As argilas podem ser definidas como um material terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade. Em sua composição química, as argilas são formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. São materiais provenientes geralmente da deterioração de rochas feldspáticas, em um processo de milhões de anos. De modo geral, o termo argilas refere-se às partículas de solo que possuem diâmetro inferior a 2  $\mu\text{m}$  e das quais podem fazer parte diferentes tipos de argilominerais formados pela

aglomeração de pequenas partículas, constituídas de minerais finamente divididos, tais como: silicatos lamelares de magnésio e de alumínio (filossilicatos), quartzo, feldspato, carbonatos, óxidos metálicos e até mesmo matéria orgânica (SOUZA SANTOS, 1992).

Na composição química de um argilomineral os elementos que aparecem com mais frequência são: oxigênio, silício, alumínio, ferro, magnésio e sódio. As camadas existentes nos argilominerais são constituídas por folhas que estruturalmente são de dois tipos: tetraédricas ou octaédricas (MOORE e REYNOLDS, 1989).

Segundo a classificação da Associação Internacional para o Estudo de Argilas (AIPEA), grande parte dos argilominerais encontrados na natureza é de estrutura lamelar. Por sua vez, podem ser dois grupos ou famílias: Silicatos cristalinos com estrutura em camadas ou lamelas e silicatos cristalinos com estrutura fibrosa. Os silicatos cristalinos com estrutura lamelar podem ainda ser divididos em: a) camadas 1:1 ou b) 2:1 demonstrados na Figura 3. Um argilomineral que possui uma estrutura com camadas 1:1 significa que ele possui uma folha tetraédrica ( $\text{SiO}_4$ ) e uma octaédrica  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ , e um argilomineral com camada 2:1 possui duas (SOUZA SANTOS, 1992). O tipo mais comum e abundante de argila é a caulinita, 1:1. Entre as argilas 2:1, encontram-se as montmorilonitas, vermiculitas e (YARIV et al., 2002; MEUNIER, 2005).

FIGURA 3: Estrutura dos argilominerais com camadas (a) 1:1 e (b) 2:1



Fonte: NAVEAU et al., (2009).

A organização das placas que formam a estrutura lamelar das argilas é mantida estável por forças polares relativamente fracas e por forças de Van der Waals e no interior dessas placas existem lacunas e/ou camadas intermediárias, nas quais residem cátions trocáveis.

As argilas são empregadas numa série de produtos, por possuir propriedades adequadas, pela abundância e por ser de fácil manuseio. Apresentam poder adsorvente, podem ser empregadas como peneiras moleculares, como agentes descorantes e clarificantes de óleos vegetais e minerais, como suportes catalíticos, como agente de filtração, como adsorventes de óleos em água, etc. Entretanto, seu uso na adsorção depende de diversos fatores, tais como pH, tipo e concentração do metal adsorvido, tempo de adsorção, além das características da argila a ser usada (SANTOS et al., 2002).

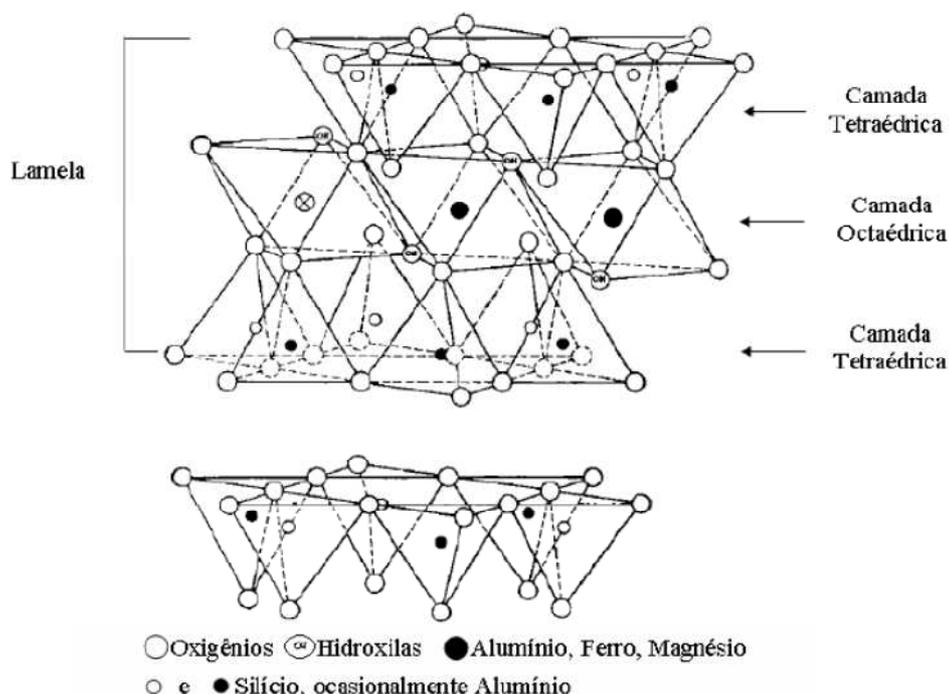
## **2.4 Argilas Esmectíticas**

Os argilominerais do grupo da esmectita (montmorilonita, beidelita, nontronita, volconscoíta, saponita, sauconita, hectorita) possuem em sua constituição duas folhas de silicato tetraédricas, com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns as folhas. As argilas que possuem em sua composição mineralógicas esses argilominerais geralmente, apresentam propriedades plásticas e coloidais, e inúmeras variações em suas propriedades físicas. (SOUZA SANTOS, 1992).

As esmectitas são uma classe de argilominerais com unidade estrutural em lamelas tipo 2:1, conforme a Figura 4, que possuem carga superficial entre 0,2 e 0,6 por fórmula unitária e apresentam inchamento (afastamento das lamelas) quando em presença de água, possuem partículas muito finas, elevada área superficial e alta capacidade de troca catiônica. Neste tipo de estrutura, as folhas de tetraedros de lamelas diferentes encontram-se bem próximas, ficando os átomos de oxigênio em posições opostas, levando a uma fraca ligação entre as camadas. Além disso, existe forte potencial repulsivo na superfície das lamelas resultante do desbalanceamento elétrico gerado por substituições isomórficas compensada pela

presença de cátions entre elas (cátions interplanares ou interlamelares). Estes dois fatores contribuem para o aumento da distância entre as camadas quando em presença de água. A esmectita, então, possui uma rede capaz de sofrer expansão, na qual todas as superfícies das camadas estão disponíveis para a hidratação e troca de cátions, sendo esta a sua principal característica ( MOORE e REYNOLDS, 1989; SOUZA SANTOS, 1992).

Figura 4: Diagrama esquemático da estrutura da esmectita.



Fonte: SOUZA SANTOS (1992).

As argilas esmectíticas apresentam atualmente uso crescente em inúmeras aplicações, como: preparação de fertilizantes, desenvolvimento de catalisadores para reações químicas, agentes descorantes e clarificantes de óleos e gorduras, tintas, agentes de filtração, cargas para polímeros e elastômeros, papel, adsorventes, etc. (PAIVA et al. 2008).

## 2.5 Catalisadores para a obtenção de biodiesel

As reações de transesterificação e esterificação podem ser realizadas na ausência ou na presença de catalisadores, sendo eles, homogêneos ou heterogêneos. Contudo, o tempo e o custo energético envolvido, para a execução destas reações sem catalisadores, às tornam inviáveis e de alto custo.

Os catalisadores homogêneos são convencionalmente utilizados para a produção de biodiesel. Infelizmente esses catalisadores são associados com problemas que possam aumentar o custo de produção devido à grande dificuldade de separação e a geração de uma efluente de águas residuais. Por sua vez, os catalisadores heterogêneos inorgânicos são potencialmente de baixo custo e podem resolver muitos dos problemas encontrados nos catalisadores homogêneos (ENDALEW et al., 2011).

Como catalisadores heterogêneos, muitos óxidos metálicos, incluindo os óxidos dos metais alcalinos e alcalinos terrosos e óxidos dos metais de transição, podem ser aplicados na obtenção de biodiesel, pois estes óxidos podem apresentar sítios ativos de Lewis ou Brønsted quando em contato com o suporte. Em complemento a estes materiais, apresentam-se zeolitas, argilas, resinas básicas e ácidas, que também podem apresentar esses sítios (ZABETI et al., 2009; YAN et al., 2010).

Os sítios ativos de Bronsted e ácidos de Lewis de óxidos de metais fornecem sítios catalíticos necessários para metanólise durante a transesterificação. O rompimento da ligação O-H produz hidrogênio cátions e metóxidos que facilitam a reação entre as moléculas triglicerídeos com os ânions metóxido para a formação de ésteres metílicos (CHORKENDORFF & NIEMANTSVERDIET, 2003).

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 (SHELDON et al., 2001; VALKENBERG et al., 2002).

Ilgen (2011), estudou a atividade catalítica da argila dolomita ativada termicamente na transesterificação de óleo de canola com metanol em biodiesel em um sistema heterogêneo. A influência da temperatura de calcinação do catalisador e as variáveis da reação tais como, a temperatura, a quantidade de catalisador, razão molar metanol/óleo de canola e o tempo na produção de biodiesel. A atividade máxima foi obtida com o catalisador calcinado a 850°C. Quando a reação foi levada a cabo em refluxo de metanol, com uma razão de 1:6 molar óleo de canola/metanol e uma quantidade de catalisador de 3 % o maior rendimento de 91,78 % foi obtido após 3 h de tempo de reação.

Soetaredjo (2011), avaliou o potencial de KOH suportado na argila bentonita como um catalisador para a produção de biodiesel. Uma série de catalisadores foram preparados por impregnação de bentonita com hidróxido de potássio, utilizando diferentes razões (1:20, 1:10, 1:05, 1:04, 1:03, e 1:02). O maior rendimento de biodiesel obtido foi com o catalisador KOH/bentonita apresentando 90,70 %. Esse rendimento foi obtido em KOH/bentonita 1:04, com tempo de reação de 3 h, 3% de catalisador com metanol a proporção de óleo de 1:6 e a temperatura da reação a 60 °C.

## **2.6 Molibdênio**

O Molibdênio (Mo) é um metal do grupo da tabela periódica. Ela ocupa uma posição especial no campo da ciência dos materiais devido as suas excelentes propriedades mecânicas, térmicas e elétricas. Cumprindo as exigências de muitas indústrias, especialmente a metalúrgica, indústria aeroespacial, eletrônica e indústrias de engenharia elétrica. Molibdênio também é usado no processamento de metal, engenharia de minas e as nas estruturas dos reatores nucleares (WANG et al., 2013).

Na forma de óxido o trióxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ) é um dos mais importantes óxidos de metais de transição. Devido ao sua imensa aplicação na

indústria química, associada com múltiplos estados de valência, e a sua elevada estabilidade térmica e química. O  $\text{MoO}_3$  tem muitas aplicações avançadas em catalisadores, sensores, materiais fotossensíveis e eletrocromico, em dispositivos eletroquímicos e mídia de gravação (WANG et al., 2013; ZHOU et al., 2003)

O molibdênio tem sido estudado no sal Molibdato de sódio ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ) como um catalisador heterogêneo para a metanólise de diferentes tipos de fontes renováveis de lipídios derivadas de óleo de soja. O molibdênio (VI) apresenta elevada alta acidez Lewis e quando em contato com álcool produz uma espécie transitória que tem caráter alta nucleofílico. As reações de transesterificação ocorram sob condições relativamente moderadas, requerendo temperaturas baixas, tempos curtos e pressão normal, e o catalisador pode ser facilmente recuperado e reutilizados após a lavagem. Os resultados apresentados mostraram que  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  são sólidos ativos como catalisador na transesterificação do óleo de soja com metanol para produzir ésteres metílicos. A reação foi realizada a uma baixa temperatura, condições de tempo e concentração, quando comparados com os outros catalisadores heterogêneos utilizados para a reação de transesterificação. A atividade catalítica do composto foi atribuído à presença dos sítios ativos de molibdênio (VI) que tem uma alta acidez de Lewis e pode polarizar o álcool ligação O-H, proporcionando assim uma maior atividade do catalisador (NAKAGAKI et al., 2008).

$\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  foi preparado com diferentes quantidades de  $\text{MoO}_3$  e calcinado em diferentes temperaturas onde foi utilizado na reação de transesterificação do óleo de girassol com um elevado excesso de metanol há altas temperaturas de reação. Onde foi constatado que a composição da superfície deste catalisador é muito heterogênea, revelando a presença de muitas fases de Mo, como espécies de molibdênio dispersos na superfície ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ ) (173).

Segundo estudos realizados por Umbarkar et al. (2006), a adição de molibdênio na estrutura de  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  promove o aparecimento de sítios ácidos de Lewis e Brønsted, e tal característica, teoricamente, permite o uso deste na obtenção de biodiesel.

Jacobson et al. (2008), realizaram estudos detalhados com catalisadores de molibdênio suportado em sílica, pela rota metálica de óleo de fritura, utilizando teor de metal de 5 e 10% em massa. De acordo com estes autores a reação foi realizada a 200°C, razão molar de 1:6, 3% de catalisador e 10 horas de reação, os resultados obtidos mostram conversões em torno de 79% para o catalisador impregnado com 5% de molibdênio e 60% de conversão para o catalisador impregnado com 10% de molibdênio. Os autores atribuíram o elevado percentual de conversão, principalmente a presença de fortes sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, além disso, a elevada área superficial e diâmetro de poro também contribuíram para tal resultado.

Os Catalisadores baseados em compostos de molibdênio apresentam alta eficiência e elevada seletividade (WONG et al., 2002). No entanto, a aplicação e estudo mais detalhado este tipo de catalisadores não foi amplamente investigado na literatura para a transesterificação de óleos vegetais. NAKAGAKI et al., (2007) desenvolveu uma patente baseada na utilização de anidro molibdato de sódio ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ) para a metanólise de diferentes tipos de fontes lipídicas renováveis.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve os materiais e métodos que foram utilizados para preparação dos catalisadores (*VD* e *Mo/VD*), caracterizações estruturais, químicas e condições reacionais para a reação de transesterificação e caracterização dos produtos obtidos.

#### 3.1 MATERIAIS

Para preparação dos catalisadores e realização dos testes catalíticos foram utilizados os seguintes reagentes:

- Argila Esmectita Verde Dura (*VD*)
- Heptamolibdato de amônio ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ )
- Água destilada (Solvente)
- Óleo de Soja (Soya)
- Álcool metílico (99,0%)

#### 3.2 ARGILA VERDE DURA

A argila em estudo denominada verde dura (*VD*) classificada como uma argila Esmectita, extraída no município de Boa Vista – PB.

Figura 5: Argila esmectítica verde dura.



Fonte: Própria 2016

### 3.3 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES – IMPREGNAÇÃO MOLIBDÊNIO

A deposição dos metais na superfície da argila será realizada de acordo com a metodologia estudada por YANG e XIE (2007), que consiste na inserção dos metal (Mo) por meio de impregnação úmida em solução, utilizando uma solução  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de sal que contém o metal. Para tal finalidade 10,0 g do suporte (argila verde dura) foi colocado em contato com um volume necessário da solução do sal com teor de 5% para o catalisador, sob agitação continua a temperatura ambiente, por 30 minutos. O material obtido será submetido a um processo de secagem em estufa, a  $100^{\circ}\text{C}$  por um período de 24 horas. Após esse período o sólido será submetido ao processo de calcinação, com temperatura ambiente de  $550^{\circ}\text{C}$  com rampa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  permanecendo nessa temperatura por 4 horas.

### 3.4 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

Os catalisadores preparados foram avaliados na reação de transesterificação do óleo refinado de soja em um reator batelada em aço, modelo ZHM-50MI com volume de 50 mL equipado com um termopar para controle de temperatura, operando com agitação magnética de 660 RPM como ilustrado na Figura 6. Nos testes experimentais o reator operou à temperatura de  $200^{\circ}\text{C}$ , alimentado com a mistura de óleo de soja refinado (SOYA) e álcool metílico absoluto (99,0%), obedecendo uma razão molar óleo/álcool de 1/12 com percentual de 5% de catalisador em relação a massa de óleo. O desempenho de cada catalisador foi observado obedecendo uma faixa de tempo com oito experimentos, com tempo mínimo de meia (1) hora e no máximo de quatro (4) horas. As condições reacionais avaliadas neste trabalho estão baseadas em experimentos desenvolvidos por RODRIGUES (2015).

Após os tempos reacionais, o reator foi resfriado, posteriormente a mistura foi centrifugada com rotação de 600 RPM por 10 minutos para a separação das fases, em seguida lavada com água deionizada à temperatura ambiente e com o auxílio de um funil de separação foi efetuada a remoção glicerina. As amostras foram colocadas em beakers e levadas à estufa à temperatura de  $100^{\circ}\text{C}$  por aproximadamente 30 minutos para a completa remoção de água. Em seguida, armazenadas em recipiente de vidro e armazenadas em ambiente refrigerado para conservação e para proteger de uma possível degradação. Os produtos obtidos foram caracterizados por cromatografia gasosa para a determinação do teor de este metílico.

Figura 6: Reator batelada



Fonte: Própria (2016).

O teor de ésteres metílicos no biodiesel é um parâmetro cuja porcentagem mínima exigida de éster é de 96,5% em massa, a ser determinada por meio do método cromatográfico. A massa do éster é obtida pela comparação da área total dos picos correspondentes com a área do pico heptadecanoato de metila, utilizado como referência. Estas análises foram conduzidas em Cromatógrafo a Gás Varian 450c com detector de ionização de chamas, coluna capilar de fase estacionária Varian Ultimetall “Select Biodiesel Glycerides + RG” (15m x 0,32mm x 0,45 $\mu$ m). O preparo das amostras consistiu na diluição de 50 mg destas em 5 mL de n-hexano padrão UV/HPLC (Vetec P.A./A.C.S.) e posterior injeção de 1 $\mu$ L da solução, com padrão interno fornecido pela Varian Inc.

### 3.5 CARACTERIZAÇÕES DA ARGILA

#### 3.5.1 Difração de Raios X (DRX)

O método consiste na incidência dos raios X sobre uma amostra em forma de pó compactado sobre um suporte. As análises de difração de raios X, pelo método do pó das amostras, serão realizadas em um equipamento da Shimadzu modelo XRD-6000. Os ensaios foram conduzidos utilizando radiações de  $\text{CuK}\alpha$ , com velocidade de varredura de  $2^\circ(2\theta)/\text{min}$ , com ângulo  $2\theta$  percorrido de  $2^\circ$  a  $80^\circ$ . As análises foram realizadas no Laboratório de Novos Materiais (LABNOV), localizado na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

#### 3.5.2 Análise química por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED)

O equipamento utilizado será um Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva - EDX-720 Shimadzu. Os elementos com número atômico abaixo de 11 (Na) não podem ser detectados por limitação do método. A análise será realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

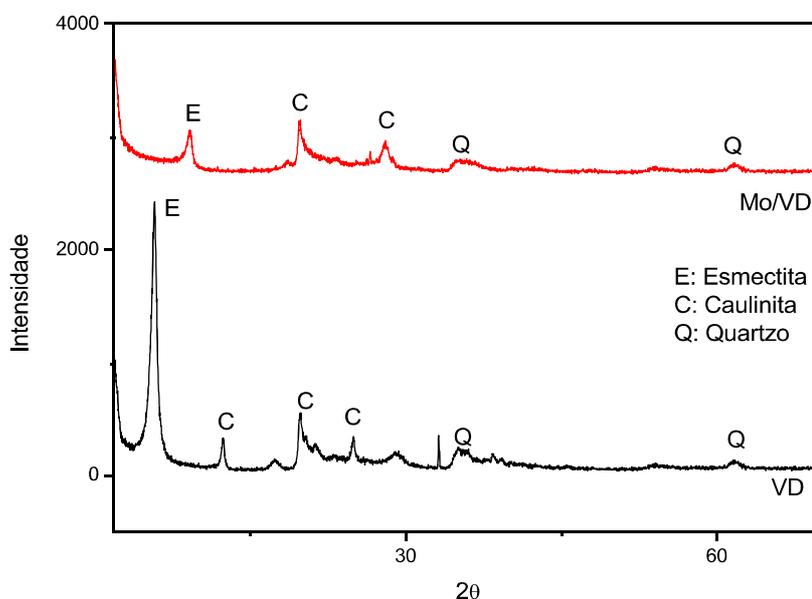
#### 3.5.3 Adsorção física de $\text{N}_2$ (Método BET)

As análises das propriedades texturais da argila natural, serão determinadas mediante a adsorção física de  $\text{N}_2$  a 77 K, usando os métodos de BET e T-Plot. O equipamento utilizado será um aparelho de área superficial ASAP 2020, da Micromeritics. As análises serão realizadas no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), da universidade Federal de Campina Grande.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os difratogramas de Raios X do catalisador (Mo/VD) e da argila esmectítica verde dura natural (VD) são apresentados na Figura 7. 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  $5,79^\circ$  referente ao material esmectítico, nos ângulos ( $12,52^\circ$ ;  $19,98^\circ$  e  $24,76^\circ$ ) as fases predominantes do grupo da caulinita e em ( $35,58^\circ$  e  $61,84^\circ$ ) os picos que fazem referência ao quartzo.

Figura 7: Difratogramas 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 0,781 nm da argila natural para 0,484 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, conforme observado por Marinho (2012).

As isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  referente à argila verde dura natural (VD) e ao catalisador (Mo/VD) são apresentadas nas Figuras 8 e 9.

Figura 8: Isotermas de adsorção e dessorção da argila esmectitica verde dura natural.

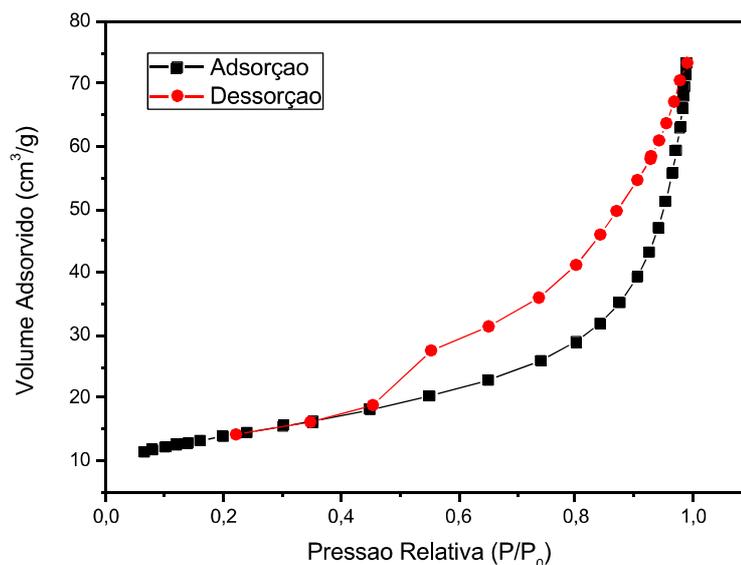
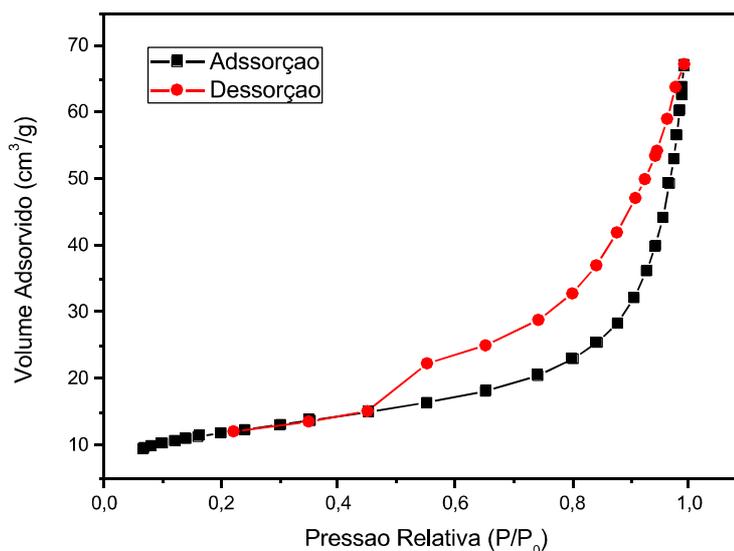


Figura 9: Isotermas de adsorção e dessorção do catalisador Mo/VD.



De acordo com a definição da IUPAC as isotermas apresentadas pela argila verde dura natural e pelo catalisador Mo/VD, **Figura 8 e 9**, podem ser classificadas como isotermas 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 (LEOFANTI, 1998).

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados das propriedades texturais das amostras.

Tabela 2: Propriedades texturais da argila verde dura natural (VD) e do catalisador (Mo/VD).

	Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)
VD	80
Mo/VD	42

A argila verde dura apresenta um valor de área superficial específica de 80 m<sup>2</sup>/g, valor típico de argila esmectítica, conforme descrito na tabela 2, confirmando pela análise da área superficial e das isortemas de cada material, que a porosidade do material é devido a macroporos formados por aglomerados de partículas amontoadas aleatoriamente, conforme observado por Lima (2012) e Silva (2009)..

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 molibidênio.

Os valores referentes à composição química do suporte (VD) e do catalisador (Mo-VD) estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Composição química da argila natural (VD) e do catalisador (Mo/VD).

Amostra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MoO <sub>3</sub>	Impurezas
VD	52,70	30,26	11,39	0,38	---	5,27

Mo/VD 47,63 28,09 9,90 0,34 7,19 6,85

---

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 MoO<sub>3</sub> 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 4 estão apresentados os resultados referentes às conversões obtidas para cada amostra de biodiesel sob diferentes condições reacionais.

Tabela 4: Resultados de conversão dos testes catalíticos

<b>Amostra</b>	<b>Conversão (%)</b>
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 especifica limites de teor de éster metílico presentes no biodiesel com mínimo de 96,5 %. De acordo com a literatura (Jacobson et al., 2008) 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 as amostras de 1, 2, 3 e 4 horas de reação, respectivamente.

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. (2006), a adição de molibdênio na estrutura de  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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.

## 5 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.

## REFERÊNCIAS

BONDIOLI, P.; BELLA, L. D.; EUR. J. Eur. J. Lipid. Sci. Technol. 107, 153-157, 2005.

BORGES, M.E.; DÍAZ, L., Energy Reviews v.16, p. 2839– 2849, 2012.

CHORKENDORFF, J.W. NIEMANTSVERDIET, Wiley-VCH, Germany, 2003.

DI SERIO, M.; TESSER, R.; PENGMEI, L.; SANTACESARIA, E., Fuels, v. 22, p. 207, 2008.

ENDALEW, A. K.; KIROS, Y.; ZANZI, R., Biomass and bioenergy, 2011.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H., Journal of Bioscience e Bioengineering, v. 92, p. 405-416, 2001.

HELWANI, Z.; OTHMAN, M. R.; AZIZ, N.; FERNANDO, W. J. N.; KIM, C.; Fuel Processing Technology, v. 90, p. 1502-1514, 2009.

ILGEN, O., Fuel Processing Technology, v. 92, p. 452-455, 2011.

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

JACOBSON, K.; GOPINATH, R.; MEHER, L. C.; DALAI, A. K., Appl. Catal., B, v. 85, p. 86, 2008.

KNOTHE, G., Fuel Process. Technol., v. 86, p. 1059, 2005.

KUCEK, K. T.; OLIVEIRA, M. A. F. C.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P., J. AM. Oil Chem. Soc., v. 84, p. 385, 2007.

LEOFANTI, G., PADOVAN, M., TOZZOLA, G., VENTURELLI, B., *Catalysis Today* 41, 207-219, 1998.

LEUNG, D. Y. C.; KOO, B. C. P.; GUO Y., Technol, v. 97, p. 250, 2006.

LIMA, W. S.; BRITO, A. L. F.; RODRIGUES, M. G. F., *Scientia Plena*, 8, 2012.

Lotero E, Liu Y, Lopez DE, Suwannakarn K, Bruce DA, Goodwin Jr JG. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Ind Eng Chem Res*, 53–63, 2005.

VALKENBERG, M.H., HÖLDERICH, W.F., *Catal. Rev. Sci. Eng.* 44, 321–374, 2002.

- MEUNIER, A.; Clays, Springer: Berlin, 2005.
- MOORE, D. M.; REYNOLDS JR., R. C., Oxford University Press, p. 332, 1989.
- NARASIMHARAO, K.; LEE, A.; WILSON, K. J., Bioenergy, v. 1, p. 19, 2007.
- NAVEAU, E.; DETREMBLEUS, C.; JÉRÔME, C.; ALEXANDRE, M., Recent Patents on Materials Science, v. 2, p. 43, 2009.
- ORCHARD, B., DENIS, J., COUSINS, J., World Pumps, v. 487, p.24–28, 2007.
- OTERA, J.; NISHIKIDO, J. Esterification. 2ª ed., Wiley-VCH Verlag GmbH e Co: Weinheim, 376p, 2010.
- PAIVA L. B, MORALES A. R., VALENZUELA DIAZ F. R., Applied Clay Science, v. 42, p. 8, 2008.
- RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, A. S., , Revista Virtual de Química, v. 3, p. 385, 2011.
- RODRIGUES, J. J.; MARINHO, J. C.; EDUARDO, R. S.; LIMA, E. G.; RODRIGUES, M. G. F.. Brazilian Journal of Petroleum and Gas, v. 9, p. 11-18, 2015.
- SANTOS, N. B. L.; REZENDE, M. J. C., Revista. Virtual Química. v.4, nº 2, p. 118-129, 2012.
- SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N., Fuel, v. 87, p. 2355, 2008.
- SHELDON, R.A., VAN BEKKUM, H., Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- SILVA , M. L. P., RODRIGUES, M. G. F., M. G. C. SILVA. *Cerâmica*. 55, 2009, 11-17.
- SOETAREDJO, F. E, AYUCITRA, A, ISMADJI, S, MAUKAR, A. L., Applied Clay Science., v. 53, p. 341, 2011.
- SOUZA SANTOS, P; Ciência e Tecnologia de Argilas; Volume 3, 2 ed., São Paulo – Brasil, 1992.
- SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R. e WOLF, C.R., Química Nova, v. 30, p. 667-676, 2007.

WANG, B., ZHANG, G.B., WANG, Y.X., Fuel Process. Technol. 88, 631–638.

YANG, Z., XIE, W., 2007., Fuel Process. Technol. 88, 631–638.

ZABETI, M.; WAN DAND, W. M. A.; AROWA, M. K., Fuel Processing Technology, vol. 90, p. 770-777, 2009.

ZHOU, C.H., XIA, X., LIN, C.X., TONG, D.S., BELTRAMINI, J., Chemical Society Reviews, v. 40, p. 5588, 2011.