

Síntese e Avaliação Termocatalítica de MCM-41 Suportado com Molibdênio para Conversão de Óleo de Mamona em Combustível *Bunker*

Hélio H. C. Guimarães^{1*}, João V. L. Fonseca¹, Mayara L. G. Macêdo¹, Livia N. Cavalcanti¹, Elisama V. Santos¹, Aruzza M. M. Araújo¹, Amanda D. Gondim¹

*helio.guimaraes.113@ufrn.edu.br

¹ Laboratório de Análises Ambientais, Processamento Primário e Biocombustíveis (LABPROBIO), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59078-970, Natal RN.

Resumo/Abstract

RESUMO - Este trabalho tem como objetivo estudar a conversão termocatalítica do óleo de mamona em biocombustíveis *bunker*, visando a descarbonização do setor energético, principalmente o setor marítimo, uma fonte de emissão de gases poluentes significativa, tornando crucial a busca por alternativas menos agressivas. Durante a pesquisa o suporte catalítico MCM-41 foi sintetizado e impregnado com molibdênio (Mo), visando a aplicação para craqueamento termocatalítico do óleo de mamona para a conversão em biocombustível *bunker*. A caracterização por DRX e TGA/DTG revelou que a estrutura do MCM-41 foi adequada, mas a presença de Mo pode ter levado a reações de polimerização indesejadas. Estudos futuros se concentrarão em otimizar o catalisador para melhorar a eficiência do processo de conversão.

Palavras-chave: Descarbonização, Catálise, Estudo cinético, MCM-41, Molibdênio.

ABSTRACT – This work aims to study the thermocatalytic conversion of castor oil into bunker biofuels, aiming at the carbonization of the energy sector. The maritime sector is a significant source of polluting gas emissions, making the search for less aggressive alternatives crucial. During the research, the MCM-41 catalytic support was synthesized and impregnated with molybdenum (Mo), aiming its application in the thermocatalytic cracking of castor oil for conversion into bunker biofuel. The characterization by XRD and TGA/DTG revealed that the structure of MCM-41 was adequate, but the presence of Mo may have led to unwanted polymerization reactions. Future studies will focus on optimizing the catalyst to improve the efficiency of the conversion process.

Keywords: Decarbonization, Catalysis, Kinetic study, MCM-41, Molybdenum.

Introdução

A problemática do aquecimento global se faz presente mundialmente devido à emissão massiva dos gases de efeito estufa na atmosfera, e o aumento constante da temperatura se tornou preocupação mundial nos últimos anos. O setor energético é um dos principais responsáveis por suas emissões, emitindo cerca de 435 milhões de toneladas de CO₂ só no Brasil, em 2021 (1).

Tendo em vista o cenário atual, a descarbonização do setor energético através de biocombustíveis é uma alternativa cada vez mais estudada mundialmente em todos os meios de transportes. Entre esses, o setor marítimo representa a oitava maior fonte de emissões de gases poluentes, como o CO₂ e o enxofre (2). Nesse contexto, a busca por alternativas menos agressivas, visando à redução dessas emissões, tem se intensificado. Uma das alternativas favoráveis é a conversão termocatalítica de óleos vegetais ou residuais, como o óleo de mamona, em biocombustíveis para embarcações. O processo de conversão termocatalítica inclui diversos métodos, como a transesterificação e o craqueamento térmico, que são tradicionalmente utilizados

com o objetivo de converter o óleo bruto em biocombustíveis aplicáveis ao setor de transporte (3).

A escolha do catalisador é crucial para o sucesso do processo de conversão via craqueamento térmico, o uso de catalisadores heterogêneos como zeólitas e sílicas mesoporosas apresentam resultados favoráveis como em (4). O MCM-41, material de estrutura mesoporosa com morfologia hexagonal e ordenada, tem boa capacidade para atuar como suporte catalítico para metais como Mo que podem promover reações de desoxigenação, descarboxilação, descarbonilação com o objetivo de diminuir ao máximo as frações de oxigenados presentes em óleos vegetais, que são vistos como contaminantes no produto final, contribuindo para a atividade catalítica e promovendo uma matriz energética mais sustentável e limpa, diminuindo, assim, a dependência do setor em relação aos combustíveis fósseis (5). Este trabalho tem como objetivo a síntese do suporte catalítico MCM-41 com metal suportado visando a conversão termocatalítica do óleo de mamona em biocombustível tipo *bunker*.

Experimental

Síntese do MCM-41:

A síntese do suporte catalítico MCM-41 foi realizada a partir dos seguintes reagentes: Sílica-gel (SiO_2) - Fonte de silício (Aldrich, 95%); Hidróxido de Sódio (NaOH , 99%) - Agente mineralizante; Brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr, 98%) - Direcionador da estrutura; Água destilada (H_2O) - Solvente; Ácido acético 30% (CH_3COOH) - Corretor de pH.

A síntese do suporte catalítico visando 200 g de gel foi inicialmente separada em duas soluções denominadas solução A e solução B.

- Solução A: 3,77 g de NaOH , 2,12 g de SiO_2 (18% da quantidade total de sílica) e 84,5 mL de água destilada, foram colocados em agitação por 2 horas em temperatura ambiente;
- Solução B: 17,4 g do direcionador (CTMABr) e 83,5 mL de água destilada, mantidos em agitação em temperatura ambiente durante 30 min, com o objetivo de solubilizar completamente o direcionador.

Após o tempo de agitação, as duas soluções foram transferidas para um bécker, homogeneizadas e os 82% restantes da sílica foram adicionados à solução, que foi mantida sob agitação, à temperatura ambiente, por 1 hora. Decorrido as 3 horas, o gel de síntese foi distribuído em autoclaves de teflon e levado ao forno por 72 horas a uma temperatura constante de 135 °C, sendo retiradas a cada 24 horas para a correção de pH, esse pH deve estar entre 9-10, adicionando ácido acético 30%.

Passado o tempo, o material foi lavado com água para retirada parcial do direcionador da superfície da estrutura, após a lavagem atingir pH neutro, o material foi seco em estufa a uma temperatura de 105 °C por 3 horas e posteriormente calcinado por 5 horas em uma temperatura de 450 °C a uma taxa de aquecimento de 1 °C/min sem utilização de ar sintético (6).

A Figura 1 representa o esquema de síntese.

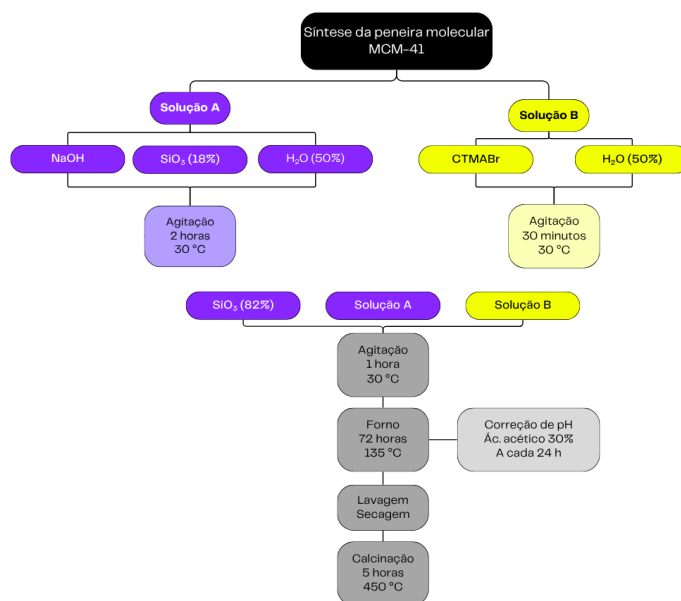


Figura 1. Fluxograma da síntese do MCM-41

IMPREGNAÇÃO:

A impregnação do MCM-41 foi realizada utilizando como um sal precursor o nitrato de molibdênio heptahidratado $[\text{Mo}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$. Para realizar o processo, foi feita uma proporção buscando 5% do metal impregnado na superfície do catalisador até o fim do processo, utilizando 1 g de MCM-41 como suporte e 0,057 g do nitrato do metal, dissolvido em água destilada.

Foi utilizado uma chapa de aquecimento com temperatura média de 70 °C, onde foi colocado um cadinho de cerâmica com 1 g de MCM-41 e com a ajuda de uma pipeta de Pasteur foi gotejada a solução com o nitrato do metal. O suporte foi homogeneizado com o auxílio de um bastão de vidro, a medida que a água evaporava, mais solução era adicionada ao suporte. Após a adição total da solução, o material foi calcinado a uma temperatura de 450 °C e 550 °C, ambas por 5 horas com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min. Obtendo assim os compostos 5Mo/MCM-41 (450) e 5Mo/MCM-41 (550), que apresentaram diferença nas cores devido ao estado de oxidação do metal a cada temperatura.

CARACTERIZAÇÕES:

As amostras do suporte catalítico, catalisadores impregnados 5Mo/MCM-41 (450) e 5Mo/MCM-41 (550) foram caracterizadas pelas técnicas de Difração de Raios-X (DRX) e análise termogravimétrica (TGA/DTG). Já as amostras de óleo de mamona (OM) na presença de 20% (m/m) do catalisador foram caracterizadas por análise termogravimétrica (TGA/DTG), para realização do estudo

cinético. Ambas as análises de TGA/DTG foram realizadas em atmosfera inerte.

Resultados e Discussão

A Figura 2 se refere à análise de DRX da primeira síntese do suporte catalítico: a primeira síntese não apresentou resultado favorável, visto que o difratograma do material não apresentou nenhuma característica semelhante ao encontrado na literatura, provavelmente ocorrida pelo excesso de ácido acético no momento da correção do pH, que ocasionou a má formação da estrutura do catalisador.

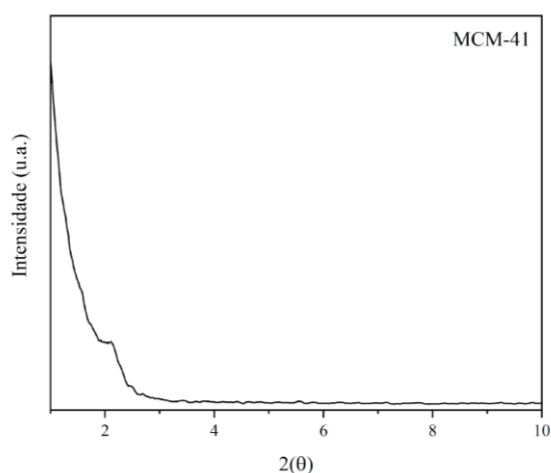


Figura 2. Difratograma de Raios-X referente a primeira síntese de MCM-41

Os gráficos referentes às duas últimas síntese feitas (Figuras 3 e 4) com a correção de pH apresentam a presença de 3 picos de difração no plano, cujos os índices de Miller são (100), (110) e (200). Segundo a literatura, esses planos caracterizam um sistema hexagonal estruturado, comum a materiais da família MCM-41 (7).

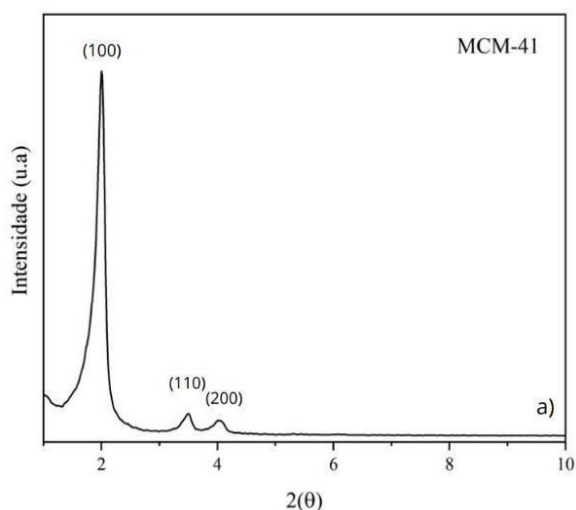


Figura 3. Difratograma de Raios-X referente a segunda síntese do catalisador

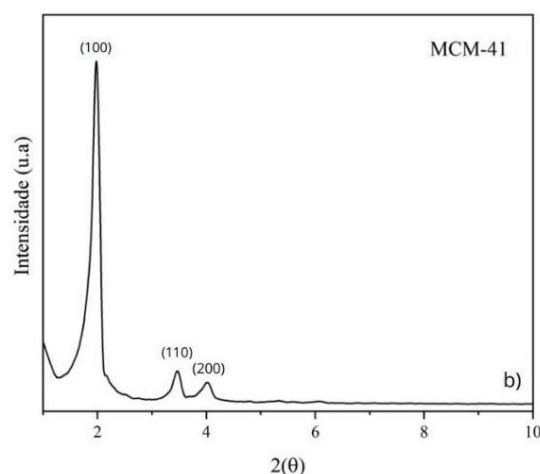


Figura 4. Difratograma de Raios-X referente a terceira síntese do material.

Observando as Figuras 5 e 6, nota-se que mesmo após a calcinação do processo de impregnação, o suporte manteve sua estrutura estável nas temperaturas de 450 °C e 550 °C.

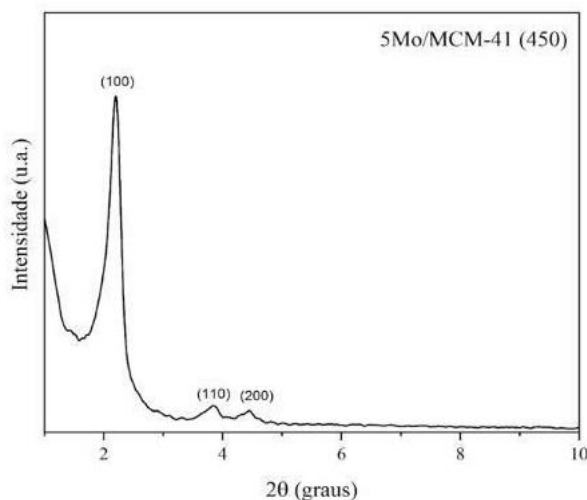


Figura 5. Amostra suportada com metal calcinada a 450 °C

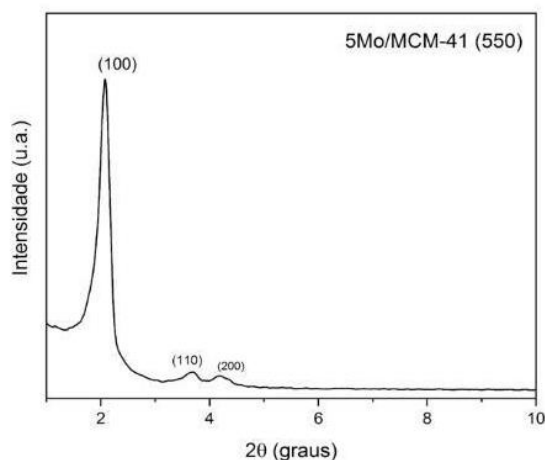


Figura 6. Amostra suportada com metal calcinada a 550 °C

As análises termogravimétricas (TGA/DTG) foram realizadas para conferir a remoção do direcionador da estrutura e estão representadas na Figura 7. Segundo estudos para materiais do tipo MCM-41, as curvas termogravimétricas apresentam dois eventos de perda de massa principais, o primeiro na faixa de 32 - 121 °C, referente a perda da umidade adsorvida no interior dos poros do material, e o segundo evento de perda de massa, entre 121 - 328 °C, referente a saída da fração orgânica da estrutura do material, ou seja, o direcionador da estrutura, indicando que a temperatura de calcinação se faz efetiva para a retirada total do direcionador (7).

Posteriormente, observa-se a degradação do material até a temperatura de 900 °C.

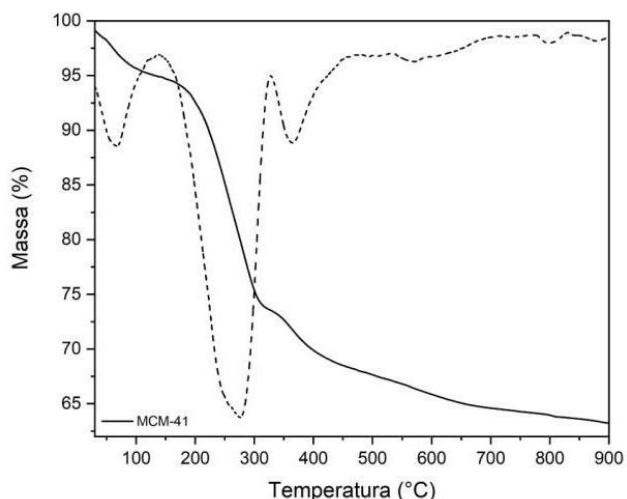


Figura 7. Análise termogravimétrica do MCM-41

O comportamento termogravimétrico do OM está representado na Figura 8, o que apresenta três eventos de perdas de massa característicos, que podem ser observados de maneira mais acentuada a partir de 300 °C.

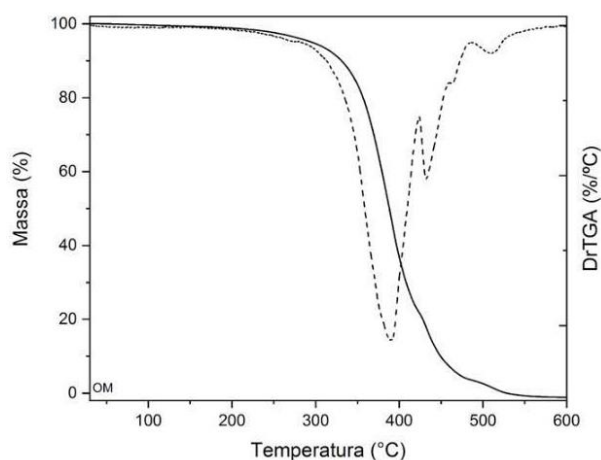


Figura 8. Análise termogravimétrica do óleo de mamona

A primeira perda de massa é referente a saída da fração de umidade do OM, a segunda etapa apresenta perda mais significativa, cerca de 75% que representa a degradação dos ácidos graxos insaturados e a terceira perda de massa, com 22%, que corresponde aos ácidos graxos saturados (8).

A Tabela 1 apresenta as faixas de temperaturas e suas perdas de massa correspondentes:

Tabela 1. Faixas de temperatura e suas perdas de massa correspondentes

Etapas	Faixa de temperatura (°C)	Massa (%)
Etapa 1	35 - 121	1
Etapa 2	121 - 424	75
Etapa 3	424 - 600	22
Resíduo		2

A análise termogravimétrica do OM + MCM-41 está representada na Figura 9. A curva termogravimétrica do óleo sob suporte catalítico sem presença de metais, apresenta-se mais estável, apresentando três perdas de massa. A primeira configura a retirada da umidade da amostra, a segunda e a terceira correspondentes a degradação do material, com resíduo final de aproximadamente 20%, sendo este o percentual de catalisador adicionado ao óleo.

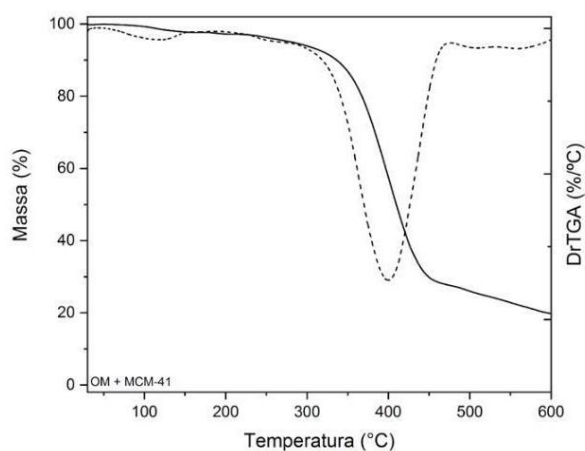


Figura 9. Análise termogravimétrica do óleo de mamona com o suporte MCM-41

As amostras de catalisador impregnado representadas nas Figuras 10 e 11 apresentaram características semelhantes em ambas as temperaturas de calcinação, sem exibir mudanças significativas nas faixas de temperatura e porcentagem de perda de massa bem próxima uma da outra. Ambas apresentando curvas bem acentuadas na faixa de 150 - 470 °C, de modo que esses intervalos foram selecionados juntamente com a amostra do suporte catalítico para estudos cinéticos, visto que são as temperaturas pré-definidas para as reações em que ocorre a pirólise do óleo de mamona.

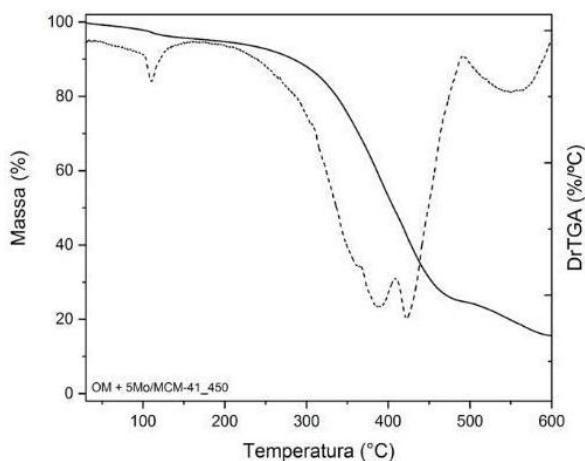


Figura 10. Análise termogravimétrica do óleo com o catalisador calcinado a 450 °C

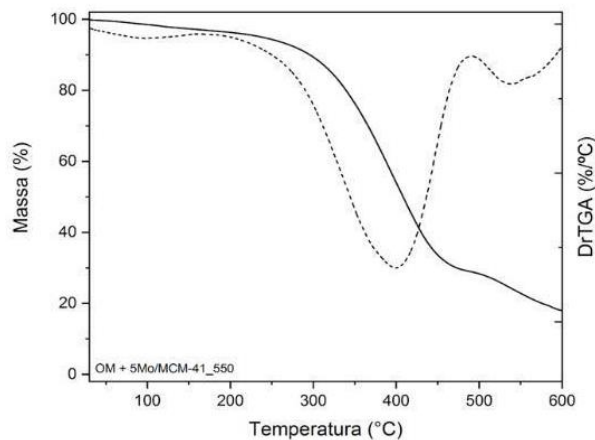


Figura 11. Análise termogravimétrica do óleo com catalisador calcinado a 550 °C

ESTUDO CINÉTICO:

Akahira e Sunose (9) foram responsáveis por desenvolver um método de estudo cinético, no qual as taxas de aquecimento permitem avaliar múltiplas reações cinéticas simples ou complexas de maneira simultânea. A Figura 12 apresenta as energias de ativação aparente referente às amostras OM (Óleo de mamona), OM + MCM-41 (Óleo de mamona homogeneizado com o suporte catalítico), OM + 5Mo/MCM-41_450 e OM + 5Mo/MCM-41_550 (Óleo de mamona homogeneizado com os catalisadores suportados com o metal).

No estudo, o OM apresenta uma energia de ativação aparente inicial de 125 kJ.mol⁻¹ e 163 kJ.mol⁻¹ ao final da faixa de conversão do OM, a amostra homogeneizada com 5Mo/MCM-41_550 mostra uma energia de ativação aparente menor, porém a partir de 30% da reação de pirólise, o catalisador incrementa aumento significativo na energia de ativação aparente, assim como o 5Mo/MCM-41_450, ambos com comportamentos semelhantes. Possivelmente ocorreu obstrução dos poros, devido a presença do molibdênio no catalisador, dificultando reações de craqueamento, como esperado e não permitindo que os triglicerídeos do OM convertesse em moléculas de menores tamanhos molecular.

A amostra OM + MCM-41 inicia com energia de ativação aparente de 137 kJ.mol⁻¹, porém se mantém estável em comparação com os demais catalisadores, tendo um desempenho favorável a partir de 60% de conversão do OM.

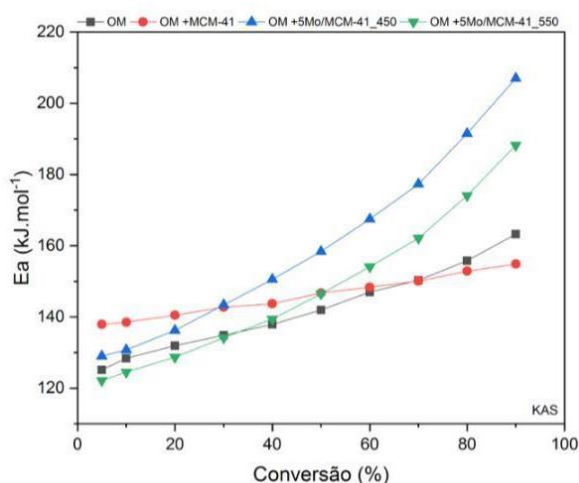


Figura 12. Estudo cinético das amostras de óleo e catalisadores

Conclusões

Tendo em vista as análises de caracterização dos catalisadores e suas interações com o óleo, pode-se concluir que:

A síntese do suporte catalítico MCM-41 se mostrou bem sucedida, tendo sua estrutura formada bem organizada como apresentado nas análises de DRX.

O MCM-41 quando aplicado ao OM apresentou Ea inicial superior aos demais catalisadores, mas com comportamento constante. Já a aplicação dos catalisadores 5Mo/MCM-41_450 e 5Mo/MCM-41_550 apresentaram Ea inicial inferior até 30% e 50% de conversão, respectivamente, mas tendência de coqueamento em etapas avançadas. A substituição de Mo por outro metal poderá favorecer o craqueamento em vez da formação de cadeias longas.

Por não apresentar craqueamento favorável no decorrer das reações, o óleo de mamona com os catalisadores estudados favorece a utilização do bio-óleo produzido em reações de pirólise, por exemplo, como *bunker* marítimo, ou seja, o combustível utilizado em embarcações.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC-UFRN), do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - PRH-ANP, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P, D&I da Resolução nº 918/2023 ANP, ao Instituto de Química (IQ/UFRN), a Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

Referências

1. Instituto de Energia e Meio Ambiente. (2022).

2. International Maritime Organization. (2020). **Sulphur 2020 - cutting sulphur oxide emissions**. Disponível em: <https://www.imo.org/en/MediaCentre/HotTopics/Pages/Sulphur-2020.aspx>
3. Melero, J. A.; Iglesias, J.; García, A. *Energy & Environmental Science*. **2012**, 5(6), 7393-7420.
4. Souza, M. C. M.; Maia, F. A. D.; Pinto, v. l.; Costa, M. J. F.; Aruzza M. M. Araújo; Silva; Gabriella, A.; Gondim, A. A. *Renewable Energy*. **2023**, 215, 118962–118962.
5. Brito, A.; Silva, J. C.; Soares, R. R.; Reis, M. C. *Journal of Catalysis*. **2019**, 278(2), 12-24.
6. A. M. de M. Araújo, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012.
7. Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Kim, J. *Journal of the American Chemical Society*. **1992**, 114(17), 10834-10843.
8. Almeida, E. S. de; Damaceno, D. da S.; Carvalho, L.; Victor, P. A.; Passos, R. M. dos; Pontes, P. V. de A.; Cunha-Filho, M.; Sampaio, K. A.; Monteiro, S. *Applied Sciences*. **2021**, 11(15), 7094.
9. Akahira, T.; Sunose, T. *Research Report of the Chiba Institute of Technology*. **1971**, 16, 22-31.
- 10.