

## SINTESE DOS CATALISADORES HMOR E MoO<sub>3</sub>/HMOR VISANDO A APLICAÇÃO NA OBTENÇÃO DE BIOQUEROSENE DE AVIAÇÃO

Erivaldo Genuino Lima<sup>1\*</sup>, Tellys Lins Almeida Barbosa<sup>1</sup>, Fabiana Medeiros do Nascimento Silva<sup>1</sup>, Meiry Glauca Freire Rodrigues<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Unidade Acadêmica de Engenharia Química/Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais LABNOV/Centro de Ciências e Tecnologia / Universidade Federal de Campina Grande. Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, CEP 58.429-970, Campina Grande – Paraíba, Brasil.

\*E. G. Lima ([erigenuino@hotmail.com](mailto:erigenuino@hotmail.com))

### RESUMO

Este trabalho teve como objetivo preparar catalisadores heterogêneos e caracterizá-los visando o estudo de suas propriedades químicas e físicas para aplicação como catalisador para produção de bioquerosene (BQA). A troca iônica na zeólita mordenita sódica foi realizada com NH<sub>4</sub>Cl. A deposição do óxido de molibdênio foi realizada pelo método de impregnação por via úmida com heptamolibdato de amônio. Os catalisadores (HMOR e MoO<sub>3</sub>/HMOR) foram caracterizados por DRX, FRX-ED, MEV, TPD-NH<sub>3</sub> e Adsorção física de N<sub>2</sub>. Os êxitos das sínteses dos catalisadores (HMOR e MoO<sub>3</sub>/HMOR) foram evidenciados pelas técnicas de DRX, FRX-ED e adsorção física de N<sub>2</sub> e as características ácidas dos catalisadores foram avaliadas por TPD-NH<sub>3</sub>, onde constatou-se a presença de sítios em duas faixas de temperatura. O primeiro pico se apresentou na faixa de temperatura de 150 – 350 °C faz referência a remoção da amônia adsorvida em sítios ácidos fracos, como grupo silanois (Si-OH) ou sítios ácidos fracos de Lewis formados pela presença de alumínio estrutural. Nas temperaturas superiores a 400°C o pico pode ser atribuído a dessorção de amônia em sítios ácidos fortes de Brønsted e Lewis. Nesse sentido pode-se avaliar que os catalisadores apresentam características importantes para aplicação em reações para produção de bioquerosene para aviação.

**Palavras-chaves:** Catálise, Bioquerosene, Aviação, Molibdênio.

### 1. INTRODUÇÃO

Com a evolução da demanda por energia e combustíveis, atrelados às necessidades de redução da emissão de poluentes, novas tecnologias vêm sendo desenvolvidas para a aplicação e utilização das energias renováveis. A indústria da aviação investe cada vez mais no desenvolvimento dos biocombustíveis na forma do bioquerosene, os quais



mantêm a composição original, evitando modificações nos motores das aeronaves. Além disso, existe a meta de reduzir pela metade a emissão de CO<sub>2</sub> (MOORE et al., 2017).

A catálise heterogênea tem ampla aplicação na indústria porque as importantes vantagens que fornece processos químicos, como melhor seletividade e fácil separação do catalisador da mistura de reação reduzindo o desperdício e as etapas do processo (GUINET, 2004).

A presença de catalisador é necessária para aumentar a taxa de reação e o rendimento da reação. O catalisador é específico para uma determinada reação e deve ser seletivo para a reação de interesse (CIOLA, 1981). Por esta razão, eles são desenvolvidos e otimizados para as diversas aplicações em reações catalíticas. Um grande número de catalisadores heterogêneos são baseados em metais nobres (STRATAKIS, 2012) ou óxidos metálicos (HESHMATOLLAH et al., 2016) suportados em materiais de alta área superficial específica.

A acidez é especialmente importante do ponto de vista da aplicação, uma vez que a maioria das reações necessita de catalisadores ácidos. Esta propriedade é gerada pela substituição dos cátions de metal alcalino e próton alcalino-terroso, que se ligam fracamente a átomos de oxigênio (ligados a átomos de silício e alumínio) gerando grupos hidroxila (sítios ácidos de Brönsted). Isso conduz à formação de sítios ácidos de Lewis, como consequência da saída desses grupos na forma de água quando os sítios ácidos de Lewis estão presentes, eles promovem aumento da força do ácido protônico dos centros (GUINET, 2004).

Nesse sentido este trabalho teve como objetivo preparar catalisadores heterogêneos e caracterizá-los visando o estudo de suas propriedades químicas e físicas para aplicação futura como catalisador de reações para produção de bioquerosene (BQA) de aviação.

## 2. METODOLOGIA



## 2.1 Síntese da zeólita Mordenita Ácida (HMOR)

Segundo descrito por Silva et al., (2019), a troca iônica na zeólita (Mordenita) foi realizada com cloreto de amônio 1 molar, a razão zeólita/ $\text{NH}_4\text{Cl}$  (99%, Synth) adotada para a realização foi equivalente à 1g/50 mL.

## 2.2 Preparação do Catalisador ( $\text{MoO}_3$ /HMOR)

Para a preparação do catalisador foi adotada a metodologia de impregnação úmida, utilizando uma solução 0,1 mol/L do sal heptamolibdato de amônio ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) para garantir a presença de do óxido de molibdênio, conforme metodologia de impregnação adotada por Lima et al., (2019).

## 2.3 Caracterização

**Difração de raios X:** A amostra foi analisada através do método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 e tempo por passo de 1s com velocidade de varredura de  $2^\circ (2\theta)\cdot\text{min}^{-1}$ , com ângulo  $2\theta$  percorrido de  $3^\circ$  a  $50^\circ$ . **Espectroscopia de Fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX-ED):** Foi utilizado um espectrômetro de raios X por energia dispersiva – EDX-720 Shimadzu. **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):** Estes experimentos foram realizados num microscópio eletrônico de varredura da marca Tescan, modelo Vega 3. **Adsorção Física de  $\text{N}_2$ :** O equipamento utilizado foi um aparelho de área superficial ASAP 2020, da Micromeritics, operando numa faixa de pressão relativa (P/P0) de 0,02 a 1,0. **Dessorção Termoprogramada de Amônia (TPD- $\text{NH}_3$ ):** A acidez dos catalisadores foi avaliada mediante a técnica de dessorção termoprogramada de amônia (TPD- $\text{NH}_3$ ), de acordo com metodologia descrita por Lima et al., (2019).

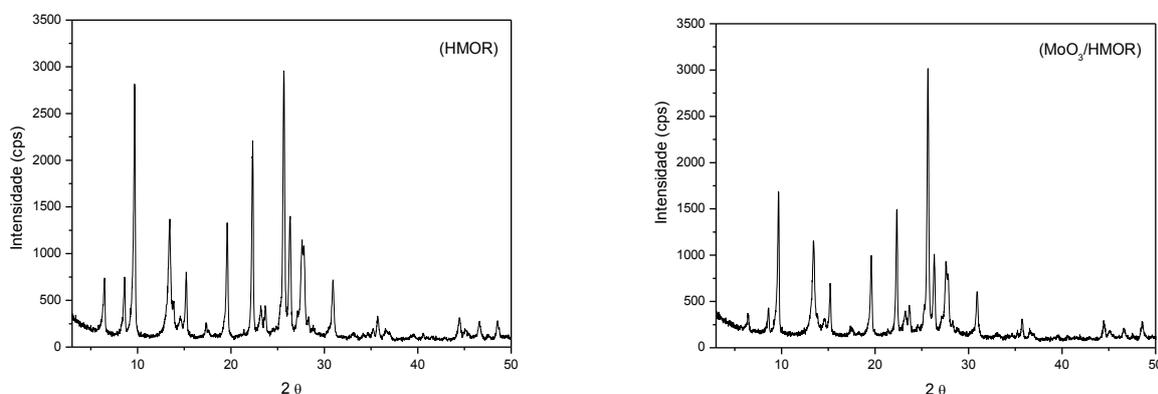
## 3. RESULTADOS E DISCURSÃO



Nos difratogramas referente aos catalisadores HMOR e MoO<sub>3</sub>/HMOR apresentados na Figura 1, é possível observar nitidamente os picos característicos da zeólita Mordenita dentro da faixa angular de 3° a 50° sob forma altamente cristalina (KIM, 1971). A troca iônica e a calcinação, procedimento responsável por transformar a zeólita Mordenita da forma sódica para ácida, não ocasionou mudanças na estrutura cristalina, porém, provocou aumento na intensidade em todos os picos característicos da zeólita. Neste caso, essa alteração pode ser explicada pelas distorções das ligações Si-O-Al e Al-O, ocorrida pela reorganização estrutural ocasionada pela entrada do cátion H<sup>+</sup> conforme a seguinte reação,  $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{H}$  (ELANANY et al., 2006).

No caso da estrutura do catalisador MoO<sub>3</sub>/HMOR, observa-se que o processo de impregnação e calcinação não danificaram a estrutura cristalina da zeólita, no entanto é possível observar a redução na intensidade para todos os picos característicos após a impregnação, quando comparados ao difratograma de raios X do catalisador HMOR.

**Figura 1:** Difratogramas de raios X dos catalisadores.



Na Tabela 1, encontram-se apresentadas as composições químicas e propriedades texturais dos catalisadores.

**Tabela 1:** Composição química e Propriedades texturais dos catalisadores.

Catalisador	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	Imp.	A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>total</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>meso</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
HMOR	85,2	14,5	-	0,2	434	0,1155	0,0110	0,1365
MoO <sub>3</sub> /HMOR	74,8	12,5	8,4	4,3	166	0,0718	0,0358	0,0360

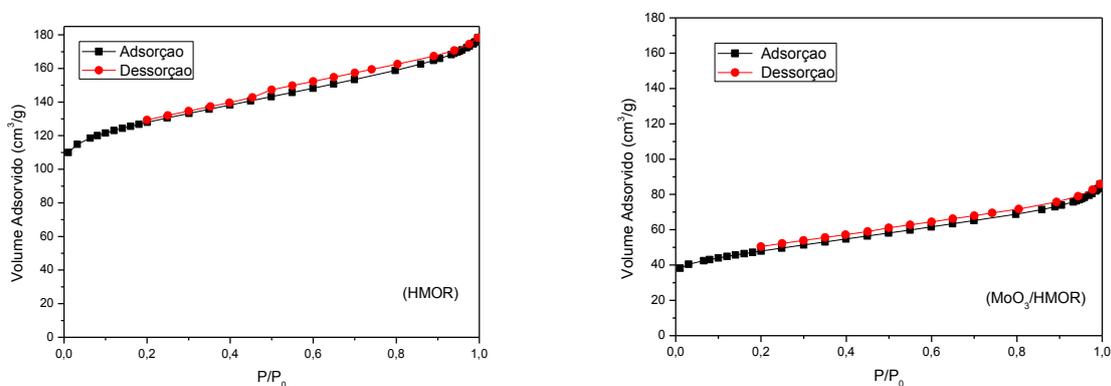


Nos catalisadores HMOR e  $\text{MoO}_3/\text{HMOR}$  observa-se altos teores de óxido de silício -  $\text{SiO}_2$  (85,2% e 74,8%) e óxido de alumínio -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (14,5% e 12,5%), óxidos responsáveis pela formação da estrutura zeolítica. Os catalisadores não apresentaram teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  (óxido geralmente presente em zeólitas) devido ao processo de troca catiônica com cloreto de amônio para transformação em HMOR.

No catalisador HMOR, com base nos resultados de análise textural, foi possível observar um aumento significativo na área superficial específica em relação à zeólita sódica o valor é de com valor igual a  $434 \text{ m}^2/\text{g}$ , e pode ser explicado pela influência do tratamento de troca iônica realizado na zeólita sódica (NaMOR), a presença dos íons  $\text{Na}^+$  podem obstruir a passagem do  $\text{N}_2$  durante a análise, na medida que esses cátions são substituídos pelos íons  $\text{H}^+$  o acesso ficará livre podendo aumentar o acesso das moléculas de  $\text{N}_2$ , influenciando diretamente no aumento na área superficial específica (LI, 2008). Com a análise dos resultados para os catalisadores  $\text{MoO}_3/\text{HMOR}$  constata-se que a inserção do  $\text{MoO}_3$  ocasionou redução nas áreas superficiais específicas. Este fato pode ser atribuído a presença das fases do óxido sobre os suportes e para o volume de poros, sendo ocasionado, pelo bloqueio parcial dos poros provocado pela aglomeração do  $\text{MoO}_3$  e demais espécies do molibdênio.

Na Figura 2 estão ilustradas as isotermas de adsorção e dessorção para os catalisadores.

**Figura 2:** Isotermas de adsorção e dessorção dos catalisadores.

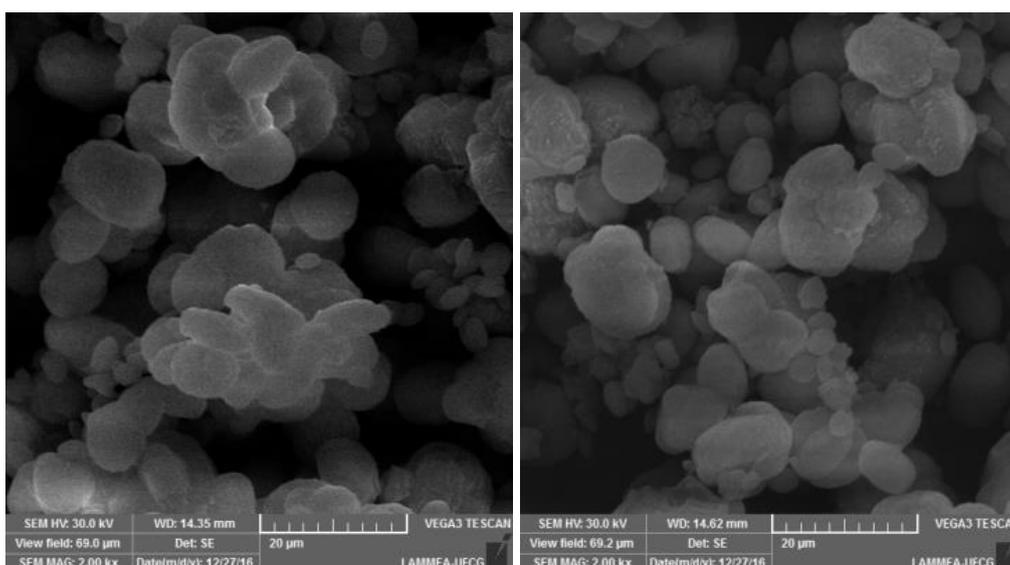




Para estes catalisadores observa-se o mesmo perfil de isotermas, classificada pela IUPAC como sendo do tipo I, característica de materiais microporosos. Esta isoterma predomina em materiais que a adsorção ocorre em pressões relativas muito baixas com elevado volume adsorvido de N<sub>2</sub>, devido a forte interação entre paredes dos poros e o adsorbato (LEOFANTI et al., 1998). A histerese é classificada como H4, predominantemente encontrada em sólidos constituídos por agregados ou aglomerados de partículas formando poros em forma de fenda uniformes e partículas afiadas como cubos ou placas (LEOFANTI et al., 1998).

Nas micrografias dos catalisadores HMOR e MoO<sub>3</sub>/HMOR (Figura 3), observam-se características típicas da zeólita Mordenita preparada com a adição de sementes, apresentando-se como materiais altamente cristalinos, com a presença de partículas com cristais uniformes, bem definidos apresentando perfil esférico, características da morfologia típica da zeólita mordenita sódica com baixos tempos de síntese. Especificamente para estes catalisadores originados após o tratamento com NH<sub>4</sub>Cl para a troca iônica, observa-se que não houve alterações na morfologia da zeólita após o tratamento (WANG et al., 2013).

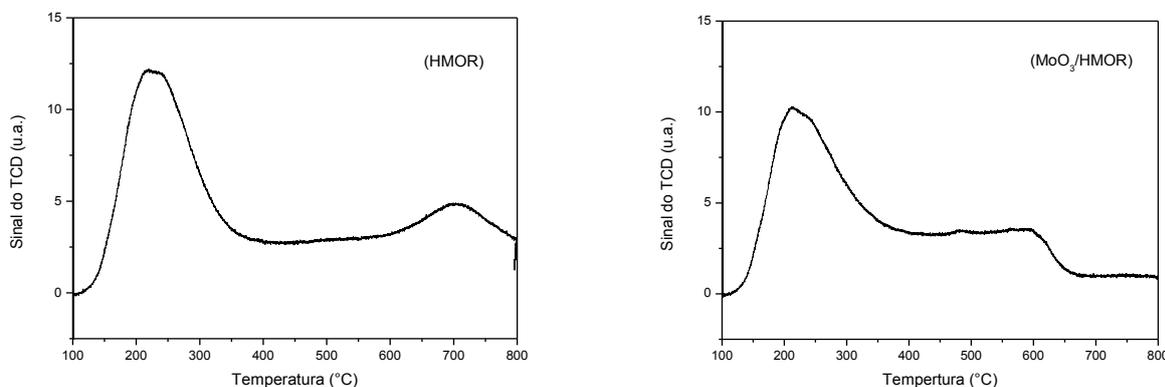
**Figura 3:** Micrografias dos catalisadores.





Na Figura 4, estão apresentados os perfis de dessorção de amônia em função da temperatura para os catalisadores HMOR e MoO<sub>3</sub>/HMOR.

**Figura 4:** Perfis de dessorção programada de amônia para os catalisadores.



Nas curvas de dessorção de NH<sub>3</sub> são observadas picos em duas faixas de temperatura. O primeiro pico se apresentou na faixa de temperatura de 150 – 350 °C faz referência à remoção da amônia adsorvida em sítios ácidos fracos, como grupo silanois (Si-OH) ou sítios ácidos fracos de Lewis formados pela presença de alumínio estrutural. Nas temperaturas superiores a 400°C o pico pode ser atribuído a dessorção de amônia em sítios ácidos fortes de Brönsted e Lewis, necessitando de energias mais elevadas para promover a dessorção (YIN et al., 2014). Em linhas gerais, os catalisadores avaliados nesse trabalho apresentaram características ácidas similares, apresentando picos em duas faixas de temperaturas com sítios ácidos fracos e fortes, podendo ser característicos de Brönsted e/ou Lewis.

#### 4. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados das técnicas de caracterização (DRX, FRX-ED, MEV, TPD-NH<sub>3</sub> e Adsorção física de N<sub>2</sub>) foi possível evidenciar a obtenção da zeólita Mordenita (HMOR) e do catalisador MoO<sub>3</sub>/HMOR.

As características ácidas dos catalisadores apresentaram sítios ácidos fracos, como grupo silanois (Si-OH) ou sítios ácidos fracos de Lewis formados pela presença de alumínio estrutural e sítios ácidos fortes de Brönsted e Lewis em altas temperaturas. Nesse



sentido pode-se avaliar que os catalisadores apresentam características importantes para aplicação em reações para produção de bioquerosene para aviação.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CIOLA, R. Fundamentos da Catálise, Editora Moderna Ed. da Universidade de São Paulo, 1981.
- ELANANY, M.; VERCAUTEREN, D. P.; KOYAMA, M.; KUBO, M.; SELVAM, P.; BROCLAWIK, E. ; MIYAMOTO, A. H-MOR: **Density functional investigation for the relative strength of Brønsted acid sites and dynamics simulation of NH<sub>3</sub> protonation-deprotonation**, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 243, p. 1-7, 2006.
- GUINET, M.; RIBEIRO, F.R.: Zeólitos: Um Nanomundo ao Serviço da Catálise. Fundação Calouste Gulbenkian Lisboa, 2004.
- HESHMATOLLAH, M.T.; NASROLLAHZADEH, A.M.; KAMALI, T.A., **Preparation, characterization and application of nanosized CuO/HZSM-5 as an efficient and heterogeneous catalyst for the N-formylation of amines at room temperature**, Journal of Colloid Interface Science, v. 471, p. 37-47, 2016.
- KIM, G. J., AHN, W. S., **Direct synthesis and characterization of high-SiO<sub>2</sub>-content mordenites**, Zeolites, v.11, p. 745-750, 1991.
- LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. **Surface area and pore texture of catalysts**, Catalysis Today, v. 41, p. 207-219, 1998.
- LI, E; RUDOLPH, V., Energy Fuels, **Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel over MgO-Functionalized Mesoporous Catalysts**, v. 22, p. 145-149, 2008.
- LIMA, E. G., BARBOSA, T. L. A., VASCONCELOS, P. N. M., RODRIGUES, M. G. F., **Comparação de catalisadores (VD E MoO<sub>3</sub>/VD) na transesterificação do óleo de soja para produção de biodiesel**, The Journal of Engineering and Exact sciences, v. 5, p. 158, 2019.
- MOORE, R.H.; K.L. THORNHILL, B. WEINZIERL, D. SAUER, E. D'ASCOLI, J. KIM, M. LICHTENSTERN, M. SCHEIBE, B. BEATON, A.J. BEYERSDORF, J. BARRICK, D. BULZAN, C.A. CORR, E. CROSBIE, T. JURKAT, R. MARTIN, D. RIDDICK, M. SHOOK, G. SLOVER, C. VOIGT, R. WHITE, E. WINSTEAD, R. YASKY, L.D. ZIEMBA, A. BROWN, H. SCHLAGER, B.E. ANDERSON, **Biofuel blending reduces particle emissions from aircraft engines at cruise conditions**, Nature, v. 543, p. 411, 2017.
- SILVA, F. M. N., LIMA, E; G., RODRIGUES, M. G. F., **Synthesis and Characterization of HMOR and Catalyst MoO<sub>3</sub>/HMOR, NiO/HMOR and Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HMOR**, Materials Science Forum, v. 912, p. 33, 2018.
- STRATAKIS, M.; GARCIA, H., **Catalysis by Supported Gold Nanoparticles: Beyond Aerobic Oxidative Processes**, Chemical Reviews, v. 112, p. 4469-4506, 2012.
- WANG, B.; ZHANG, G. B.; WANG, Y. X. **Predicted crystal structures of molybdenum under high pressure**, Journal of Alloys and Compounds, v. 556, p. 116-120, 2013.
- YIN, X., CHU, N, YANG, J; WANG, J.; LI, Z., **Synthesis of the nanosized MCM-22 zeolite and its catalytic performance in methane dehydro-aromatization reaction**. Catalysis communications, v. 43, p. 218, 2014.