Síntese e aplicação do catalisador de óxido de zircônio suportado no Mo-KIT-6

Helder de Lucena Pereira1\*, Paula Mikaelly Batista Caldas1, Bruno Taveira da Silva Alves1, André Miranda da Silva1

**Carlos Eduardo Pereira1, Bianca Viana de Sousa Barbosa1**

1Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal de CampinaGrande- UFCG, Rua AvenidaAprígio Veloso, Campina Grande – PB. Laboratório de Caracterização, Catálise e Biocombustíveis –LACCBIO

*\*E-mail: hld.lucena@gmail.com/*

RESUMO

Na produção de biodiesel, catalisadores heterogêneos têm sido empregados em razão de sua facilidade de recuperação, reutilização, e por demandarem menos etapas de operações unitárias. O suporte catalítico KIT-6 possui alta área de superfície, estabilidade hidrotérmica e sua estrutura cúbica tridimensional permite que várias reações ocorram. Este trabalho teve por objetivo preparar catalisadores de molibdênio e zircônia suportados no KIT-6 para aplicação na reação de transesterificação do óleo de soja. O óxido de molibdênio foi preparado pelo método hidrotermal assistido por microondas, e posteriormente, adicionado a estrutura porosa por síntese direta. O óxido de zircônio foi obtido pelo método de precipitação convencional, e incorporado ao suporte Mo-KIT-6 pelo método de saturação de volume de poros. Através da análise de difratometria de raios X foram identificados picos característicos do KIT-6, indicando sua estrutura cúbica ordenada. Através da análise de adsorção física de N2, o suporte e o catalisador apresentaram isotermas do tipo IV, que são características de sólidos mesoporosos. A maior conversão obtida foi de 59,32% utilizando-se as condições de razão molar óleo:álcool de 1:20, 5% de massa de catalisador, 150 ºC e 3h.

*Palavras-chave: KIT-6, molibdênio, zircônia, biodiesel.*

ABSTRACT

In the production of biodiesel, heterogeneous catalysts have been used because of their ease of recovery, reuse, and because they require fewer steps of unit operations. KIT-6 catalytic support has high surface area, hydrothermal stability and its three-dimensional cubic structure allows various reactions to take place. This work aimed to prepare molybdenum and zirconia catalysts supported on KIT-6 for application in the transesterification reaction of soybean oil. Molybdenum oxide was prepared by the microwave-assisted hydrothermal method, and subsequently added to the porous structure by direct synthesis. Zirconium oxide was obtained by the conventional precipitation method, and incorporated into the Mo-KIT-6 support by the pore volume saturation method. Through X-ray diffraction analysis, characteristic peaks of KIT-6 were identified, indicating its ordered cubic structure. Through the N2 physical adsorption analysis, the support and the catalyst presented type IV isotherms, which are characteristics of mesoporous solids. The highest conversion obtained was 59.32% using the conditions of oil:alcohol molar ratio of 1:20, 5% of catalyst mass, 150 ºC and 3h.

*Keywords: KIT-6, molybdenum, zirconia, biodiesel.*

## Introdução

O contínuo crescimento econômico registrado desde a década de 1970 contribuiu para o aumento da demanda e oferta de energia nos principais setores de uso final: eletricidade, aquecimento, refrigeração e transporte. No setor de transportes, o biodiesel tem sido apontado como uma alternativa promissora aos combustíveis convencionais [1].

Algumas iniciativas para descarbonizar a indústria de transporte foram lançadas e o uso de biocombustíveis é a principal iniciativa. Embora os biocombustíveis tenham um potencial considerável para auxiliar na transição para sistemas de energia de baixo carbono, a produção de biocombustíveis em larga escala tem atraído atenção devido aos muitos aspectos e complexidades envolvidos na produção [2, 3].

A tecnologia mais comum aplicada para produzir biodiesel em escala industrial é a transesterificação devido à sua economia atrativa. Nesse processo, a catalisador intermedia a reação dos triglicerídeos com o álcool de cadeia curta [4]. Materiais sólidos inorgânicos e orgânicos têm sido utilizados como suportes sólidos de catalisadores [5].

Os suportes porosos à base de sílica são caracterizados por sua alta área de superfície, estabilidade térmica e mecânica, diâmetro de poro ajustável e incorporação de íons metálicos à estrutura porosa [6]. O KIT-6 é um material poroso que possui estrutura ordenada de simetria Ia3d [7]. A rede de canais tridimensionais do KIT-6 permite o acesso à uma ampla variedade de moléculas, promovendo sua adsorção ou difusão nos canais [8].

A modificação de materiais porosos pela adição de metais ativos é uma forma importante de melhorar a atividade catalítica. Neste aspecto, duas estratégias podem ser utilizadas para este fim, método pós-síntese, ou o processo de síntese direta, que introduz heteroátomos na estrutura tetraédrica de sílica [9,10].

Diversos metais foram incorporados em suportes porosos e avaliados em diferentes reações. Espécies à base de molibdênio têm sido usados na produção de biodiesel devido à presença de sítios ácidos de Lewis e de Bronsted-Lowry que fazem com que altas conversões de biodiesel sejam alcançadas [11,12].

Mohebbi et al [13] aplicaram o catalisador MoO3/B-ZSM-5 na esterificação de ácidos graxos livres (AGL) para produção de biodiesel, o nanocatalisador 25%MoO3/B-ZSM-5 apresentou o melhor desempenho no tempo de reação de 6 h, 160 °C, 3% em peso de catalisador e razão metanol:FFA de 20:1, o que resultou na maior conversão de FFA (98%). Zhang et al [14] utilizaram o catalisador xMo/ZSM-22 na transesterificação do óleo de soja residual e alcançaram o rendimento de 99,86% utilizando o catalisador com 5% de Mo.

O óxido de zircônio é considerado um dos catalisadores mais comuns em várias aplicações industriais. A zircônia apresenta ácidos fortes, estabilidade térmica e poros grandes que diminuem as limitações de difusão de massa em por sua capacidade de hospedar moléculas de ácidos graxos livres [15]. Embora a atividade do catalisador dependa de muitos fatores, incluindo as matérias-primas do óleo, temperatura da reação, proporção molar de óleo para metanol e outras condições, as propriedades controláveis da superfície do catalisador são um benefício dos catalisadores à base de ZrO2 [16].

O objetivo deste trabalho foi avaliar a atividade catalítica do ZrO2/MoKIT-6 na reação de transesterificação do óleo de soja para produção de biodiesel, a fim de verificar a contribuição catalítica do ZrO2 no catalisador MoKIT-6 utilizado na conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos. O catalisador MoKIT-6 foi obtido por síntese direta para melhorar a estabilidade catalítica e evitar a lixiviação de espécies ativas de molibdênio para o meio reacional durante a avaliação catalítica.

## Experimental

*Síntese do trióxido de molibdênio*

A preparação do trióxido de molibdênio em fase ortorrômbica (α-MoO3), iniciou-se com a obtenção da fase hexagonal (*h-*MoO3) pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas [17].

O heptamolibdato de amônio ((NH4)6Mo7O24∙4H2O) foi dissolvido em água deionizada com agitação magnética por 30 min. Depois disto, adicionou-se ácido nítrico à solução para a precipitação do molibdênio. O sistema permaneceu em agitação por mais 30 min. A suspensão resultante foi transferida para cubetas de vidro e submetida ao aquecimento hidrotérmico sob radiação de micro-ondas à 150 ºC por 5 min. As amostras de *h-*MoO3 obtidas foram centrifugadas para separação da fase aquosa. O tratamento térmico por calcinação para obtenção da fase ortorrômbica (α-MoO3) foi realizado em forno de temperatura controlada a 400 ºC por 2h sob atmosfera de ar sintético, com fluxo de 150 mL·min-1 e taxa de aquecimento de 5 ºC·min-1.

*Síntese direta do suporte Mo-KIT-6*

O suporte Mo-KIT-6 foi sintetizado de acordo com a metodologia proposta por Kleitz *et al.* [7]. O processo de síntese teve início com a dissolução de Pluronic P123 em água deionizada e ácido clorídrico (HCL, 37%), sob agitação por 6 h. Em seguida, o n-butanol (BuOH) foi adicionado ao meio reacional, permanecendo sob agitação por mais 1h. Após este período, o tetraetilsilicato (TEOS) e a solução de α-MoO3correspondente à razão Si/Mo = 20, foram gotejadas ao mesmo tempo na solução. A mistura reacional permaneceu sob agitação por mais 24h. Durante todas as etapas de síntese, a condição de temperatura se manteve fixa em 35 ºC. O material obtido foi resfriado à temperatura ambiente, lavado com água deionizada em um sistema de filtração à vácuo até atingir pH = 7, e seco à 60 ºC por 24h. O suporte foi ativado por calcinação à 550 ºC por 6 h, com taxa de aquecimento de 5 ºC·min-1e fluxo de ar sintético de 150 mL·min-1.

*Obtenção do óxido de zircônio (ZrO2)*

O hidróxido de zircônio foi sintetizado adicionando-se, simultaneamente, uma solução de oxicloreto de zircônio (1 mol·L-1) gota a gota e uma outra de hidróxido de amônio em um béquer contendo 50 mL de água deionizada. Após envelhecimento à temperatura ambiente por meia hora, a suspensão foi filtrada e lavada para remover completamente os íons de cloreto e seca em estufa por 24h à 60 ºC. O material obtido foi ativado por calcinação à 700 ºC, com taxa de aquecimento de 10 ºC·min-1 por 6h[18].

*Impregnação do óxido de zircônio ao suporte Mo-KIT-6*

A impregnação do óxido de zircônio foi realizada pelo método de saturação de volume de poros. A porcentagem de ZrO2 foi de 15% (m/m) em relação a massa do catalisador. A solução contendo o óxido de zircônio foi dispersa conforme o volume de poros do suporte obtido pelo método de BET. O material resultante foi seco em estufa por 24h à 60 ºC.

*Caracterização do suporte e dos catalisadores*

Os catalisadores foram analisados pela técnica de Difração de Raios X em um equipamento SHIMADZU XRD-6000, com radiação CuKα, operando a 40 kV e 30 mA. A Fisissorção de N2 (método de BET) foi realizada usando equipamento Quantachrome Nova tuch LX2.

*Reação de transesterificação*

Os catalisadores, metanol e óleo de soja foram misturados em um reator PAAR modelo 4848 e foram ajustadas as condições reacionais. Após a reação, a mistura foi transferida para um funil de decantação, onde permaneceu por 24h. O óleo transesterificado obtido foi lavado com uma solução de HCl a 10% e água deionizada até atingir pH neutro. O óleo foi seco com o agente dessecante MgSO4 por 24h e centrifugado.

*Caracterização do biodiesel*

A conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos foi determinada por cromatografia gasosa, em um equipamento SHIMADZU CG 2010 plus, acoplado com um detector de ionização de chama (FID) injetor split/splitless, autoinjetor AOC-20i e coluna RTX-WAX. A densidade foi obtida utilizando o equipamento da marca Anton Paar Density Master DMA 4100, seguindo as normas EM ISO 3675/12185 e ASTM D1298. O índice de acidez foi obtido por titulação, utilizando uma solução de éter etílico e álcool etílico (2/1) utilizando hidróxido de potássio 0,05 M como titulante.

## Resultados e Discussão

*Caracterização do precursor catalítico e dos catalisadores*

Na Figura 1 foi identificado a fase ortorrômbica do óxido de molibdênio nos ângulos de difração 2θ = 12,69, 23,33, 25,58 e 27,31º que correspondem aos planos cristalinos (020), (110), (040) e (021) [12,19]. Os picos característicos dessa fase foram identificados a partir da carta cristalográfica JCDPS 00-05-0508.



**Figura 1.** Difratograma do α-MoO3

A Figura 2 (a) mostra três picos de difrações referente aos índices de Miller (211), (220) e (332) característicos do KIT-6. O pico de maior intensidade indica a formação da estrutura tridimensional de grupo espacial Ia3d, próprio de sistemas cúbicos. Os picos de menores intensidades estão relacionados com a organização do material a longo alcance [7] após a adição do trióxido de molibdênio durante a síntese indicando a substituição de átomos de silício por átomos de molibdênio [9,11]. Com base na Figura 2 (b), observa-se região amorfa característica de materiais de sílica

O difratograma do catalisador ZrO2/Mo-KIT-6 mostrado na Figura 3 (a) mostra dois picos de difração de maior intensidade referente aos índices de Miller (211) e (322). No entanto, devido ao preenchimento da ZrO2 na superfície do suporte, o pico de menor intensidade que corresponde ao índice de Miller (220) não foi identificado, mas a estrutura cúbica foi mantida. De acordo com a carta cristalográfica JCPDS 00-024-1165, verifica-se que o catalisador apresentou picos característicos da fase monoclínica da zircônia (Figura 3 (b)).





Figura 2. Difratograma do suporte Mo-KIT-6 em (a) 2θ = 0,7 a 3º e (b) 2θ = 10 a 80º.





Figura 3. Difratogramas do catalisador ZrO2/Mo-KIT-6 com varredura (a) 2θ = 0,7 a 3,0º e (b) 2θ = 10 a 80º.

De acordo com os parâmetros cristalográficos, Tabela 1, percebe-se que o pico (211) se deslocou para uma maior distância interplanar, quando se impregnou o óxido de zircônia no suporte, resultando em um parâmetro de rede a0 maior. Isto ocorre, provavelmente, pelo preenchimento da zircônia nos mesoporos do suporte catalítico, provocando paredes amorfas espessas e reticuladas [20].

**Tabela 1.** Parâmetros cristalográficos do suporte Mo-KIT-6 e do catalisador ZrO2/Mo-KIT-6.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Amostras | 2θ | hlk | d211(Å) | a0(Å) |
| Mo-KIT-6 | 0,94 | (211) | 93,98 | 230,20 |
| ZrO2/Mo-KIT-6 | 0,82 | (211) | 107,73 | 263,89 |

As isotermas de adsorção e dessorção de N2 (Método BET) do suporte Mo-KIT-6 e do catalisador são apresentados na Figura 4.





Figura 4. Isotermas de adsorção/dessorção (a) do suporte Mo-KIT-6 e (b) do catalisador ZrO2/Mo-KIT-6.

Os perfis de adsorção e dessorção de N2 do suporte Mo-KIT-6 apresentou isoterma do tipo IV e histerese do tipo H1. Os loops de histerese H1 mostram características de materiais mesoporos com canais cilíndricos bem definidos [7,10,21]. Por meio da Figura 4 (a), é possível identificar três regiões distintas. A primeira, à baixa pressão relativa P/P0< 0,6, adsorção de N2 na monocamada, onde estão localizados os microporos. A segunda região, 0,6 <P/P0< 0,8, é característica da condensação capilar nos mesoporos. A terceira, P/P0>0,8, ocorre a adsorção em multicamadas na superfície externa das superfícies [11].

A Figura 4 (b) evidenciou que o catalisador ZrO2/Mo-KIT-6 possui perfis de adsorção e dessorção de N2 do tipo IV, com loop de histerese do tipo H3, resultado da condensação capilar nos mesoporos, e próprio de materiais de sistemas de poros formados a partir de aglomeração das partículas ativas de ZrO2 incorporadas ao suporte, e que desenvolvem poros de geometria diferentes. Nas curvas, destacam-se duas regiões específicas, a primeira em P/P0< 0,55, referente a adsorção da monocamada, e a segunda, na qual P/P0 > 0,55, associada a condensação capilar neste tipo de histerese.

*Caracterização do biodiesel*

A Tabela 2 apresenta o rendimento de ésteres metílicos e as variáveis reacionais.

Tabela 2. Conversão de ésteres metílicos.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Ensaios | Variáveis | Rendimento(% ésteres) |
| Razãoóleo:álcool | Concentração de catalisador (%) |
| 1 | 1:10 | 3 | 49,29 |
| 2 | 1:20 | 3 | 55,32 |
| 3 | 1:10 | 5 | 51,55 |
| 4 | 1:20 | 5 |  59,32 |

Resolução ANP Nº 45: conversão de ésteres (%): > 96,5.

Ao comparar os ensaios realizados, com mesma concentração de catalisador e diferentes razões óleo:álcool, verifica-se que houve um aumento no rendimento de ésteres metílicos em torno de 6 e 8%. O álcool em excesso provoca o deslocamento do equilíbrio em direção à formação dos produtos [22]. No caso, ao observar os ensaios com a mesma razão óleo:álcool e diferentes concentrações de catalisador, percebe-se que mesmo utilizando maior quantidade de catalisador o rendimento foi menos expressivo quando relacionado as condições anteriores.

As caracterizações dos óleos obtidos estão apresentadas na Tabela 3.

**Tabela 3.** Caracterizações dos óleos transesterificados.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Ensaios | Densidade(kg/m3) | Viscosidadea 40°C (mm2/s) | Índice de Acidez (mgKOH/g) |
| 1 | 900,40 | 8,88 | 1,05 |
| 2 | 898,20 | 8,03 | 0,61 |
| 3 | 898,45 | 8,38 | 1,73 |
| 4 | 894,70 | 7,08 | 1,38 |

Valores de referência: Densidade (kg∙m-3): 850 – 900; Viscosidade cinemática (mm2‧s-1): 3,0 – 6,0; Índice de Acidez (mg∙KOH∙g-1) < 0,50 [23].

De acordo com o padrão da ANP para densidade, apenas o óleo transesterificado no ensaio 1 apresenta valor acima do estabelecido. Este ensaio foi o de menor rendimento de ésteres metílicos, ou seja, apresenta ácidos graxos de maiores pesos moleculares. De acordo com [24] a densidade é muito influenciada pelos pesos moleculares, ligações duplas existentes e pela composição dos ácidos graxos contidos no combustível biodiesel.

Em relação à viscosidade, todos os ensaios apresentaram-se proporcionais a densidade do óleo. A densidade do biodiesel está fortemente ligada à viscosidade cinemática, que é a resistência do líquido durante a fluidez. Altos valores de viscosidade cinemática vêm do alto teor de SFA no combustível [25].

Quanto ao índice de acidez obtido, todos os ensaios ultrapassaram o limite permitido, provavelmente, em razão da lixiviação da zircônia ao meio reacional ou à quantidade de ácidos graxos não convertidos em ésteres metílicos. Alto valor de acidez é um sinal de rancidez onde as cadeias curtas de ácidos carbônicos são formadas pelo processo de degradação que aumenta a acidez do biodiesel. O alto valor de acidez do combustível biodiesel é desfavorável, pois é responsável pelos efeitos corrosivos no sistema de abastecimento dos veículos [26].

## Conclusões

A estrutura cúbica ordenada do material foi obtida após a substituição de átomos de silício por molibdênio durante a síntese direta do KIT-6. O preenchimento do óxido de zircônia na superfície do suporte Mo-KIT-6, modificou os parâmetros texturais da estrutura. O maior rendimento foi alcançado utilizando as condições reacionais razão óleo:álcool de 1:20 e 5% de catalisador.

## Agradecimentos

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), a Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado da Paraíba (FAPESQ) e a Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

## Referências

1. L. R. Meneses; A. Hari; A. Inayat; L. A. Yousef; S. Alarab; M. Abdallah; A. Shanableh; G. Ghenai; S. Shanmugam; T. Kibas, *Fuel.* **2023,** 348, 128514.
2. R. Zhang; J. Zhang, *Transport Policy.* **2021,** 110, 28-36.
3. Y. Weng; S. Chang; W. Cai; C. Wang, *Appl. Energy.* **2019,** 236, 514-525.
4. G. B. Silva; T. Manicardi; A. A. Longati; E. E. S. Lora; T. S. Milessi, *Biofuels, Bioprod. Bioref.* **2023,** 17, 296-311.
5. A. L. Lima; C. M. Ronconi; J. A. Mota, *Catal. Sci. Technol.* **2016,** 6, 2877-2891.
6. H. Hafizi; G. Walker; J. Iqbal; J. J. Leahy; M. N. Collins, *Mol. Catal*. **2020,** 496, 111176.
7. F. Kleitz; S. H. Choi; R. Ryoo, *Chem. Commun*. **2003,** 3, 2136–2137.
8. A. Wawrzyńczak; S. Jarmolińska; I. Nowak, *Catalysis Today*. **2022,** 397–399, 526–539.
9. D. F. Consoli; S. Zhang; S. Shaikh; Y. Román-Leshkov, *Org. Process Res. Dev*. **2018,** 22, 1683–1686.
10. S. Gopinath; K. P. Vinoth; M. K. P. Sahaya; K. A. A. Yasar; S. Sivanesan; P. Baskaralingam, *Fuel*. **2018**, 234, 824–835.
11. R. K. P. Cardoso; G. V. A. Silva; B. T. S. Alves; V. A. Freire; J. J. N. Alves; B. V. S. Barbosa, *Arab. J. Chem*. **2022,** 15, 104074.
12. A. L. Silva; A. F. F. Farias; S. M. P. Meneghetti; A. S. Filho; A. C. F. M. Costa, *Arab. J. Chem*. **2022,** 15, 104012.
13. S. Mohebbi; M. Rostamizadeh; D. Kahforoushan, *Fuel.* 266, 117063.
14. W. Zhang; C. Wang; B. Luo; P. He; L. Zhang; G. Wu, *Biomass Bioenerg.* **2022,** 167, 106646.
15. H. R. Mahmoud; S. A. El-Molla; M. M. Ibrahim, *Renew. Energ*. **2020,** 160, 42–51.
16. I. Fatimah; I. Yanti; T. E. Suharto; S. Sagadevan, *Inorg. Chem. Commun.* **2022,** 143, 109808.

17. A. Chithambararaj; A. C. Bose. *Journal of Alloys and Compounds.* **2011.** 509(31), 8105–8110.

18. A. Corma; V. Fornés; M. I. Juan-Rajadell; J. M. L. Nieto. *Applied Catalysis A: General*. **1994**. 116 (1–2), 151–163.

19. P. C. Juan; K. C. Lin; W. H. Cho; C. C. Kei; W. H. Hung; H. P. Shi. *Materials Chemistry and Physics*. **2022**. 288, 126395.

20. Q. Liu; J. Li; Z. Zhao; M. Gao; L. Kong; J. Liu; Y. Wei. *Journal of Catalysis*. **2016**. *344*, 38–52.

21. J. C. Méndez; U. Arellano; S. Solís; J. A. Wang; L. Chen. *Molecular Catalysis*. **2022**. 533, 112793.

22. G. M. Mathew; D. Raina; V. Narisetty; V. Kumar; S. Saran; A. Pugazhendi; R. Sindhu; A. Pandey; P. Binod. *Science of The Total Environment*. **2021**. 794, 148751.

23. ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP Nº 45. **2014**.

24. S. Mishra; K. R. Bukkarapu; A. Krishnasamy. *Fuel*. **2021**. 285(1), 119056.

25. D. Alviso; E. Saab; P. Clevenot; S. D. Romano. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical* Sciences and Engineering. **2020**. 42(347), 1-15.

26. M. I. Ahmad; W. Senusi; F. Binhweel; S. Alsaadi. *Industrial Crops & Products*. **2023**. 197, 116569.