Avaliação do catalisador modificado por zircônia sulfatada para a reação de transesterificação

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 Campina Grande - UFCG, Rua Avenida Aprígio
Veloso, Campina Grande – PB. Laboratório de Caracterização, Catálise e Biocombustíveis – LACCBIO
\*E-mail: hld.lucena@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo avaliar a atividade catalítica do catalisador MoKIT-6 modificado por zircônia sulfatada na reação de transesterificação por rota metílica do óleo de soja. Os catalisadores foram caracterizados por termogravimetria, difração de raios x e fisissorção de N2. Através da curva termogravimétrica foi possível determinar a temperatura de ativação dos suportes. A análise de difração de raios X identificou picos característicos do KIT-6, referentes à sua estrutura cúbica ordenada. Os perfis de adsorção/dessorção do catalisador apresentaram isoterma do tipo IV com “loop” de histerese do tipo H1, característicos de sólidos mesoporosos com poros cilíndricos. A conversão utilizando o suporte catalítico 20MoKIT-6 foi de 56,1% e ao modificar o 20Mo-KIT-6 com a zircônia sulfatada, o rendimento em ésteres metílicos aumentou para 75,5%, nas condições reacionais de razão óleo:álcool 1:20, 4% de catalisador, 150 ºC e 3 h. O catalisador 10MoSBA-15 apresentou o maior rendimento devido à sua estrutura hexagonal que possibilitou os ácidos graxos acessar os sítios ativos do catalisador.

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

ABSTRACT

This work aimed to evaluate the catalytic activity of the MoKIT-6 catalyst modified by sulfated zirconia in the methyl route transesterification reaction of soybean oil. The catalysts were characterized by thermogravimetry, x-ray diffraction and N2 physisorption. Through the thermogravimetric curve it was possible to determine the activation temperature of the supports. X-ray diffraction analysis identified characteristic peaks of KIT-6, referring to its ordered cubic structure. The adsorption/desorption profiles of the catalyst showed a type IV isotherm with a hysteresis loop of the H1 type, characteristic of mesoporous solids with cylindrical pores. The conversion using the catalytic support 20MoKIT-6 was 56.1% and when modifying the 20Mo-KIT-6 with sulfated zirconia, the conversion into methyl esters increased to 75.5%, under the reaction conditions of oil:alcohol ratio 1 :20, 4% catalyst, 150°C and 3h.

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

## Introdução

Devido às crescentes preocupações com o consumo excessivo de energia e as preocupações ambientais, pesquisadores têm buscado alternativas sustentáveis para substituir os combustíveis fósseis tradicionais [1].

O biodiesel é um potencial substituto por reduzir o teor de enxofre, aromáticos, materiais particulados e dióxido de carbono, além de ser eficiente na combustão, possuir efeito lubrificante, ser renovável, biodegradável e atóxico [2].

Em escala industrial, os processos catalíticos heterogêneos são selecionados devido à facilidade de separação do produto, recuperação e reutilização do catalisador. Portanto, desenvolver catalisadores heterogêneos de desempenho significativo para produção de biodiesel é de suma importância [1].

As peneiras moleculares de sílica porosa, com grande área de superfície, estrutura de poros regular e estabilidade térmica, são suportes eficientes para a preparação de catalisadores. A sílica mesoporosa do tipo KIT-6 tridimensional, com paredes de poros ajustáveis e poros adicionais entre dois sistemas de canais tem sido usada na área da catálise [3,4].

Óxido de metais de transição tem atraído atenção em várias áreas de pesquisa devido às suas propriedades físico-químicas que são intrínsecas à sua estrutura, tamanho e a forma. Dentre estes, o trióxido de molibdênio (MoO3) é um catalisador amplamente estudado em razão de suas excelentes propriedades catalíticas e eletroquímicas. Em geral, o trióxido apresenta três polimorfos, ortorrômbico termodinamicamente estável (α-MoO3), monoclínico metaestável (β-MoO3), e hexagonal (h-MoO3) [5].

Tendo isso em vista, óxidos de molibdênio (MoO3) se destacam por apresentarem sítios ácidos de Lewis e Bronsted-Lowry, o que aumenta o número de sítios ativos, e podem ser aplicados como fase ativa suportada em materiais mesoporosos [6].

A zircônia sulfatada (ZS) tem se destacado como um sólido superácido devido às suas inúmeras aplicações na isomerização de pequenas moléculas de hidrocarbonetos e aplicação em várias reações [4]. Hafizi *et al* [7]prepararam catalisadores por incorporação de Al e Zr à matriz do KIT-6, seguido por sulfatação com ácido sulfúrico aquoso de molaridades variável para produção de 5-etoximetilfurfural (EMF).

O objetivo deste trabalho foi avaliar a atividade catalítica do catalisador MoKIT-6 modificado por zircônia sulfatada, na reação de transesterificação por rota metílica do óleo de soja, em virtude da escassez de literatura reportando tal catalisador para a produção de biodiesel.

Experimental

*Síntese do trióxido de molibdênio*

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 microondas 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 [8].

*Síntese direta do suporte Mo-KIT-6*

O suporte MoKIT-6 foi sintetizado de acordo com a metodologia proposta por [9]. 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 1 h. 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 24 h. 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 24 h. 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 24 h à 60 ºC. O material obtido foi ativado por calcinação à 700 ºC, com taxa de aquecimento de 10 ºC·min-1 por 6 h [10].

*Sulfatação do óxido de zircônia*

O ZrO2 foi sulfatado com 5 mL de solução de ácido sulfúrico (0,5 mol·L-1) para cada grama de material. A solução resultante permaneceu sob agitação por 1h. Após este período, a mistura foi filtrada e seca por 24 h a 60 ºC. Por fim, o sólido foi calcinado a 400 ºC por 3h com taxa de aquecimento de 2 ºC∙min-1 sob fluxo de ar sintético com vazão de 50 mL∙min-1[10].

*Incorporação da zircônia sulfatada ao suporte Mo-KIT-6*

O suporte Mo-KIT-6 foi seco a 60 °C por 24 h. A zircônia sulfata foi incorporada ao suporte a partir de uma solução aquosa contendo a quantidade equivalente ao percentual de 20%, até atingir o ponto de umidade incipiente. O volume de água deionizada foi igual ao volume total de poros do suporte obtido pela adsorção física de N2 (1,06 cm3·g-1). Após a impregnação, o catalisador foi seco em estufa por 24 h à 60 ºC.

*Caracterização dos suportes e dos catalisadores*

Os catalisadores foram analisados pela técnica de Termogravimetria utilizando um equipamento Thermogravimetric Analyzer TGA51 SHIMADZU. As análises térmicas foram realizadas na faixa de temperatura de 30 a 1000 °C, com taxa de 5 °C·min-1 e fluxo de 100 mL·min-1, sob atmosfera de ar sintético. A Difração de Raios X foi realizada 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*

As reações de transesterificação ocorreram em um reator Paar, do tipo batelada. Adicionou o catalisador, óleo de soja e metanol (1:20) ao reator e ajustado para as condições de operação, logo após iniciou a reação de transesterificação por 3h à 150 °C. O óleo transesterificado foi colocado em um funil de decantação permanecendo em repouso por 24 h, tempo necessário para a completa separação das fases. Após a retirada das fases mais densas, foram realizadas duas lavagens ao óleo transesterificado com solução de ácido clorídrico [2M], e as demais foram com volumes fixos de 15 mL de água deionizada até o pH neutro. O material seguiu para secagem, onde permaneceu em contato com o sulfato de magnésio (MgSO4) por 24h e em seguida 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.

## Resultados e Discussão

O termograma do suporte MoKIT-6 mostra três eventos de perda de massa. O primeiro evento (I) entre 22,5 - 100 ºC, corresponde a dessorção de água fisissorvida e a volatilização do co-direcionador de estrutura (butanol), com perda de massa de 3,35%. O evento (II), entre 100 - 550 ºC, atribuído à decomposição do surfactante P123 e da água da região interna do material, podendo apresentar amônia residual advinda do precursor de molibdênio, indicando perda de 45,41% de massa. A perda de massa de 4,09%, no evento III, entre 685 até 940 ºC corresponde a fusão e sublimação do molibdênio [6,11].



Figura 1.Termograma do 10MoKIT-6.

Nas Figura 2 (a, b) pode ser observado a presença de três picos de difrações nos quais os índices de Miller são (2 1 1), (2 2 0) e (3 3 2), característicos do KIT-6. O pico de maior intensidade (2 1 1) indica a existência de uma estrutura mesoporosa tridimensional com grupo espacial Ia3d, característicos de estruturas cúbicas. Os picos que apresentam menores intensidades (2 2 0) e (3 3 2) indicam uma organização estrutural a longo alcance dos poros [9]. O suporte 10MoKIT-6, Figura 2 (c) mostrou três reflexões em ângulos distintos dos demais suportes, sinalizado nos índices de Miller (1 0 0), (1 1 0) e (2 0 0). Estas reflexões são características de estruturas mesoporosas bidimensionais com grupo espacial P6mm, típico de estrutura mesoporosa hexagonal. A obtenção destas três reflexões assegura a formação de um material organizado do tipo SBA-15 [12].



Figura 2. Difratogramas em 2θ = 0,7 a 3,0º dos suportes (a) 30MoKIT-6 (b); 20MoKIT-6 e (c) 10MoSBA-15.

A partir dos difratogramas da Figura 3, percebe-se que suportes do tipo KIT-6 sintetizados hidrotermicamente com α-MoO3, não apresentaram picos típicos de molibdênio, conforme a carta cristalográfica JCPDS 00-005-0508. A falta dos picos das fases de MoO3 indica que o metal foi disperso na estrutura mesoporosa do KIT-6. Na síntese direta, os átomos do Mo se ligam diretamente na estrutura da peneira molecular, substituindo os átomos de Si na rede cristalina [6].



Figura 3. Drifratogramas dos suportes com varredura de 10 a 80º.

Os parâmetros cristalográficos dos suportes estão apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Parâmetros cristalográficos dos suportes.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Suporte** | **2θ** | **h k l** | **d2 1 1 (Å)** | **a0(Å)** |
| 30MoKIT-6 | 0,92 | (2 1 1) | 96,02 | 235,20 |
| 20MoKIT-6 | 0,94 | (2 1 1) | 93,98 | 230,20 |
| 10MoSBA-15 | 0,89 | (1 0 0) | 99,26 | 114,61\* |
| \*Equação para estrutura hexagonal: a0 = 2d100/31/2 |

Por meio dos parâmetros cristalográficos obtidos, é possível constatar que existe um deslocamento do pico de difração principal (2 1 1) para a esquerda quando há a inserção das espécies de Mo na estrutura porosa, o que provoca o aumento do parâmetro de célula unitária (a0). A adição de heteroátomos leva ao espessamento da parede do poro, e contribuem para reticulação da parede amorfa[3].

As isotermas de adsorção de N2 mostram que os suportes apresentam isotermas do tipo IV, característica de materiais mesoporosos. Nas Figuras 4 (a, b) é possível observar a existência de “loop” de histerese do tipo H1, referente a condensação capilar que ocorre dentro dos mesoporos do material, característico de materiais com sistema de poros cilíndricos [14]. O suporte 10MoSBA-15 mostra um “loop” de histerese H3, característica incomum encontrada em sólidos formados a partir de agregados de partículas. Este fato está relacionado com a maior quantidade de molibdênio adicionado ao suporte.

Nas isotermas da Figura 4 (a, b) observa-se a presença de três regiões distintas. A primeira, à baixa pressão relativa P/P0 < 0,6, que corresponde à adsorção de N2 na monocamada; a segunda, no intervalo entre 0,6 < P/P0 < 0,8, que acontece a condensação capilar própria dos materiais mesoporosos. Na terceira, P/P0 > 0,8, há a adsorção nas multicamadas da superfície externa das partículas [9,13,14]. Na Figura 4 (c) pode-se constatar a presença de duas regiões: a primeira com P/P0 < 0,48, que correspondente à adsorção de N2 na monocamada; e a segunda com P/P0 > 0,48, onde ocorre a condensação capilar com a presença do “loop” de histerese do tipo H3.



Figura 4. Isotermas de adsorção de N2 dos suportes (a) 30MoKIT-6 (b) 20MoKIT-6 e (c) 10MoSBA-15.

Os resultados obtidos indicam que o suporte 20MoKIT-6 apresenta melhores propriedades cristalográficas e estruturais. Portanto, este suporte foi selecionado para a impregnação da zircônia sulfatada.

O difratograma da Figura 5 (a) apresenta dois picos de difração, de índice de Miller (2 1 1) e (3 3 2), característico de estruturas mesoporosos do tipo KIT-6 [9]. A ausência do pico referente ao índice de Miller (2 2 0) e a diminuição de intensidade dos picos (2 1 1) e (3 2 2), em relação aos do suporte 20MoKIT-6, Figura 2 (b), mostra que a zircônia sulfatada foi dispersa na estrutura do suporte 20MoKIT-6.

A partir da Figura 5 (b), identifica-se os principais
picos característicos do ZrO2 associados à fase
monoclínica, por meio da carta cristalográfica JCPDS 00-
037-1484. Isto pode estar relacionado com à fixação da
zircônia na superfície do material.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Catalisador | SBET(m2/g) | SEXT (m2/g) | Vmicro(cm3/g) | Vmes(cm3/g) | Vp(cm3/g) | Dp(Å) |
| KIT-6 | 759,56 | 572,07 | 0,12 | 0,95 | 1,06 | 33,05 |
| 30MoKIT-6 | 835,83 | 601,74 | 0,10 | 0,48 | 0,58 | 69,36 |
| 20MoKIT-6 | 863,26 | 548,65 | 0,13 | 0,69 | 0,82 | 62,05 |
| 10MoSBA-15 | 694,62 | 451,14 | 0,11 | 0,61 | 0,72 | 126,97 |
| 20ZS/20MoKIT-6 | 467,31 | 383,00 | 0,04 | 0,53 | 0,57 | 61,98 |  |





**Figura 5.** Difratogramas do catalisador 20ZS/20MoKIT-6 com varredura (a) 2θ = 0,7 a 3,0º e (b) 2θ = 10 a 80º.

A Figura 6 mostra uma isoterma do tipo IV, com “loop” de histerese do tipo H1, característicos de sólidos mesoporosos com poros cilíndricos e de mesmo tamanho [13]. Deste modo, este resultado aponta que a distribuição e uniformidade de poros ainda é mantida após a impregnação da zircônia ao suporte.

Figura 6. Isotermas de adsorção-dessorção de N2 (a) do catalisador 20ZS/20MoKIT-6.



As propriedades texturais dos suportes xMoKIT-6 e do catalisador estão expostas na Tabela 2.

Tabela 2. Propriedades texturais dos catalisadores.

A partir dos parâmetros texturais da Tabela 2, é possível verificar que após a impregnação da zircônia sulfatada ao suporte 20MoKIT-6, ocorreram reduções significativas na área externa e do volume de microporos, confirmando a dispersão da zircônia na superfície do catalisador, e o preenchimento na região de microporos. Este resultado corrobora com o difratograma da Figura 5 (a), que mostrou desorganização da estrutura após o processo de impregnação, e o da Figura 5 (b) que identificou a presença da zircônia no catalisador.

*Caracterização do óleo transesterificado*

A Tabela 3 apresenta a conversão em ésteres metílicos.

**Tabela 3.** Rendimento de ésteres metílicos.

|  |  |
| --- | --- |
| Catalisador | Rendimento de ésteres |
| 10MoSBA-15 | 76,0 |
| 20MoKIT-6 | 56,1 |
| 30MoKIT-6 | 33,9 |
| 20ZS/20MoKIT-6 | 75,5 |

Resolução ANP Nº 45: conversão de ésteres (%): > 96,5 [14].

O ensaio utilizando o catalisador 10MoSBA-15 apresentou maior rendimento em ésteres metílicos. Este catalisador é o que contém maior quantidade de sítios ativos de molibdênio em sua estrutura. De acordo com suas propriedades estruturais e cristalinas, esse catalisador apresentou estrutura típica de SBA-15.

Diante disto, percebe-se que a estrutura hexagonal da SBA-15 favoreceu a acessibilidade das moléculas de ácidos graxos aos sítios ativos e que houve um maior rendimento em ésteres metílicos. Isto pode ser atribuído à presença de molibdênio ligado diretamente na estrutura tetraédrica da SBA-15, promovendo sítios ativos na superfície do catalisador, visto que de acordo com as propriedades texturais obtidas na adsorção física de N2 a estrutura referente a SBA-15 apresentou o maior diâmetro de poro (126,97 Å).

Em contrapartida, ocorreu uma diminuição no diâmetro de poro para os catalisadores 20MoKIT-6 e 30MoKIT-6 resultando no impedimento estérico dos ácidos graxos aos sítios ativos na estrutura cúbica interconectada do KIT-6. Com a formação de novos sítios ativos com a zircônia sulfatada sob o catalisador 20MoKIT-6, o rendimento dos ésteres metílicos foi de 56,1% para 75,5%.

## Conclusão

As propriedades estruturais e texturais dos suportes catalíticos xMoKIT-6 indicaram que o suporte 20MoKIT-6 apresentou as melhores propriedades para modificação por zircônia sulfatada. Verificou-se através dos padrões estruturais e texturais que a dispersão da zircônia sulfatada pelo método de saturação de volume de poros foi efetiva para a obtenção do 20ZS/20MoKIT-6. O rendimento utilizando o catalisador 20ZS/20MoKIT-6 foi superior ao rendimento obtido utilizando o 20MoKIT-6, isso ocorreu devido aos novos sítios ativos provenientes da zircônia sulfatada. O maior rendimento obtido foi utilizando o catalisador 10MoSBA-15, devido a estrutura hexagonal da SBA-15 que contribuiu para a acessibilidade dos ácidos graxos aos sítios ativos do 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. G. Zhang; W. Xie, *J. Clean. Prod*. **2023**, *384*, 135594.
2. K. Masera; A. K. Hossain, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2023**, *178*, 113235.
3. Q. Liu; J. Li; Z. Zhao; M. Gao; L. Kong; J. Liu; Y. Wei, J. *Catal*. **2016**, *344*, 38–52.
4. A. A. Ibrahim; R. S. Salama; S. A. El-Hakam; A. S. Khder; A. I. Ahmed, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **2021**, *616*, 126361.
5. A. V. Avani; E. I. Anila, *Int. J. Hydrog. Energy*. **2022**, *47*, 20475–20493.
6. 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.
7. H. Hafizi; G. Walker,; J. Iqbal; J. J. Leahy; M. N. Collins, *Mol. Catal*. **2020**, *496*, 111176.
8. A. Chithambararaj; A. C. Bose, *J. Alloys Comp*. **2011**, *509*, 8105–8110.
9. F. Kleitz; S. H. Choi; R. Ryoo, *Chem. Commun*. **2003**, *3,* 2136–2137.
10. A. Corma; V. Fornés; M. I. Juan-Rajadell; J. M. L. Nieto, *App. Catal. A: Gen*. **1994**, *116*, 151–163.
11. J. S. B. Figueiredo; B. T. S. Alves; V. A. Freire; J. J. N. Alves; B. V. S. Barbosa, *Mater. Renew Sustain. Energy*. **2022**, *11*, 17–31.
12. D. Zhao; J. Feng; Q. Huo; N. Melosh; G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*. **1998**, *279*, 548–552.
13. G. Leofanti; M. Padovan; G. Tozzola; B. Venturelli, *Catal. Today*. **1998**, *41*, 207–219.
14. ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP Nº 45. **2014**.