

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES 5La/HZ-22 E 5La_ZrS/HZ-22 NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

AUTORES:

Jéssica Caroline Freitas Cavalcante; Vitória de Andrade Freire; André Miranda Silva; José Jailson Nicácio Alves; Bianca Viana de Sousa.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Campina Grande – UFCG

AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES 5La/HZ-22 E 5La_ZrS/HZ-22 NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Resumo

Com o aumento da demanda energética tem impulsionada à pesquisa em novas tecnologias para a produção de combustíveis renováveis. Entre as alternativas existe, a reação de transesterificação metílica ou etílica para a produção de biodiesel, produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais, reagindo com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador (homogêneo ou heterogêneo). A zeólita MCZ-22 é considerada um material promissor para ser aplicada na reação de transesterificação, por apresentar um sistema de poros dinâmico, alta estabilidade térmica e alta acidez. Uma alternativa de aumentar as propriedades catalíticas da MCZ-22 é a incorporação de um óxido metálico como o lantânio e a zircônia sulfatada. Objetivou-se com este estudo, avaliar a reatividade do La_2O_3 e a ZrS suportados na zeólita MCZ-22 na reação de transesterificação dos óleos de soja, canola e girassol. Para tal finalidade, a MCZ-22 foi sintetizada pelo método hidrotérmico estático e seguida por troca iônica amoniacal. Posteriormente, foi incorporada com 5% lantânio por saturação de poro e 10% de zircônia sulfatada por via úmida. Os testes catalíticos foram realizados em reator tipo batelada nas condições reacionais: 3% de catalisador, razão óleo: álcool: 1:20, 150 °C, 15 por 3 h. Os suportes catalíticos foram caracterizados por meio de suas propriedades térmicas, cristalinas e texturais. Os termogramas apresentaram os eventos relacionados a decomposição do direcionador orgânico estrutural e dos sais precursores do lantânio e da zircônia. As propriedades cristalinas, indicaram a obtenção da MCZ-22(P), Z22 e HZ-22, La_2O_3 e ZrS MoO_3 , evidenciado pelos picos característicos dos sais precursores. Os parâmetros texturais evidenciaram que o La_2O_3 provocou o aumento área superficial; entretanto, com a incorporação da ZrS diminuiu o diâmetro de poro, isto ocorreu devido a dispersão do metal na superfície do cristalito ou a migração para os microporos. Diante das condições reacionais utilizadas o maior rendimento de ésteres metílicos foi de 26% utilizando o catalisador 5La_ZrS/HZ-22, densidade de 0,920 kg.m^{-3} , utilizando o óleo de soja.

Palavras-chave: MCZ-22, transesterificação, zirconia sulfata, biodiesel.

Abstract

With the increase in energy demand has driven research into new technologies for the production of renewable fuels. Among the alternatives is the methyl or ethyl transesterification reaction for the production of biodiesel, produced from vegetable oils or animal fats, reacting with a short-chain alcohol in the presence of a catalyst (homogeneous or heterogeneous). The MCZ-22 zeolite is considered a promising material to be applied in the transesterification reaction, because it presents a dynamic pore system, high thermal stability and high acidity. An alternative to increase the catalytic properties of MCZ-22 is the incorporation of a metal oxide such as lanthanum and sulfated zirconia. The aim of this study was to evaluate the reactivity of La_2O_3 and ZrS supported on the zeolite MCZ-22 in the transesterification reaction of soybean, canola and sunflower oils. For this purpose, MCZ-22 was synthesized by static hydrothermal method and followed by ammonia ion exchange. Subsequently, it was incorporated with 5% lanthanum by pore saturation and 10% sulfated zirconia by wet method. The catalytic tests were performed in a batch reactor under the following reaction conditions: 3% catalyst, oil:alcohol ratio: 1:20, 150 °C, 15 for 3 h. The catalytic supports were characterized by means of their thermal, crystalline and textural properties. The thermograms showed the events related to the decomposition of the structural organic driver and the precursor salts of lanthanum and zirconia. The crystalline properties, indicated the obtainment of MCZ-22(P), Z22 and HZ-22, La_2O_3 and ZrS MoO_3 , evidenced by the characteristic peaks of the precursor salts. The textural parameters showed that La_2O_3 caused an increase in the surface area; however, with the incorporation of ZrS, the pore diameter decreased. This occurred due to the dispersion of the metal on the surface of the crystallite or migration to the micropores. Given the reaction conditions used the highest yield of methyl esters was 26% using the catalyst 5La_ZrS/HZZ-22, density of 0.920 kg.m^{-3} using soybean oil.

Keywords: MCZ-22, transesterification, sulfated zirconia, biodiesel.

Introdução

O esgotamento das reservas de petróleo e as preocupações com o aquecimento global motiva a exploração mundial de energias limpas e sustentáveis. Neste sentido, uma das opções seria, o biodiesel

considerado uma excelente opção para substituir o óleo diesel fóssil (PAN *et al.*, 2018). Sendo é obtido através da reação de transesterificação dos triglicerídeos de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal com um mono-álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol (CHOZHAVENDHAN *et al.*, 2020). Devido às características reversíveis da reação, o álcool é adicionado em excesso, que atua como agente transesterificante, aumentando o rendimento do éster e auxiliando no processo de separação do glicerol formado (GERIS *et al.*, 2007).

Devido à grande extensão territorial e as condições edafoclimáticas locais, o Brasil é considerado um grande potencial para exploração da biomassa para fins alimentício, químico e energético. Estudos divulgados pela National Biodiesel Board, dos Estados Unidos, afirmam que o Brasil tem condições de liderar a produção mundial de biodiesel promovendo a substituição de 60% da demanda mundial de óleo diesel mineral.

No Brasil existem em torno de 350 culturas de oleaginosas utilizadas na produção de biodiesel, como o óleo de soja, milho, canola, mamona, girassol, coco e algodão. Do total, 70% são utilizadas pelo uso do óleo de soja (YASAR, 2020). No entanto, não há restrições técnicas ao uso de outros tipos de óleos vegetais, porém o óleo de soja é o mais utilizado devido ao conhecimento físico-químico de suas propriedades e sua produção já foi fixa em diversas regiões do Brasil.

Os materiais porosos são empregados na indústria como catalisadores mais variadas reações (LUNA, SCHUCHARDT, 2002). As zeólitas são exemplos de materiais microporosos e possuem uma estrutura cristalina, dentre as zeólitas destaca-se a MCZ-22, (Z-22) devido a sua estabilidade térmica e hidrotérmica, e uma porosidade complexa, com a presença de poros com diâmetro médio e grande (BERLIER *et al.*, 2005). Com o intuito de auxiliar as características catalíticas da Z-22 são suportadas com óxidos metálicos, dentre óxidos, temos o óxido metálico a base de La_2O_3 tem se destacado devido sua ampla aplicação na produção de biodiesel. Diante disso, o óxido de lantânio (La_2O_3) tem sido relatado na produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação de óleos vegetais via catálise heterogênea, sendo também utilizado na reação de esterificação, tanto na forma pura, como associado com outros óxidos ou suportado em materiais porosos (YAN *et al.*, 2009; FREIRE, 2019(a), SALINAS *et al.*, 2019, SINGH *et al.*, 2020).

Entretanto, a ancoragem de um segundo metal, formando ligas metálicas, a exemplo do zircônio, vem, contribuir significativamente com a atividade catalítica, evitando a lixiviação dos metais que formam a liga metálica. A ZrS, apresenta alto ponto de ebulição, resistência a tenacidade, atividade, seletividade e estabilidade (DEHGANI, *et al.*, 2017). De acordo com GARCIA *et al.* (2008) descobriram que a zircônia sulfata tem uma grande quantidade de sítios ativos ácidos ativos condição essa favorável a reação de transesterificação dos óleos vegetais, a exemplo da fase tetragonal da zirconia sulfatada.

Portanto, o desenvolvimento deste trabalho objetivou avaliar os catalisadores 5La/HZ-22 E 5La_ZrS/HZ-22 na reação de transesterificação metílica do óleo de soja de forma, que atenda os padrões exigidos pela resolução da ANP nº51/2015 para o biodiesel.

Metodologia

Síntese do Z-22-(P) e obtenção da zeólita Z-22 por calcinação

O precursor Z-22-(P) foi sintetizado conforme adaptações do método desenvolvido por Marques *et al.*, (1999). Inicialmente, o NaOH e o NaAlO_2 foram dissolvidos em H_2O . A esta solução foi adicionado o direcionador e logo após foi adicionada a SiO_2 . O gel obtido foi levado a estufa a temperatura de 150 °C por 9 dias, após decorrido os 9 dias, foi lavado até atingir pH = 7 e seco a 60 °C por 24 h. O precursor foi ativado por calcinação a 250 °C por 1h com uma rampa de aquecimento de 10 °C•min⁻¹ e depois a 550 °C por 6h a 10 °C.min⁻¹, obtendo a forma zeolítica Z-22.

Troca iônica amoniacal e obtenção da forma iônica HZ-22

O procedimento de troca iônica na Na-Z-22 para obter-se a forma amoniacal NH_4 -Z-22 foi realizado a partir da metodologia de Gomes (2011). Inicialmente, foi preparada uma solução de cloreto de amônio (NH_4Cl a 1M) com razão molar ($V_{\text{solução}} m_{\text{zeólita}}$) = 14 mL/g, permanecendo em agitação por 24 h à temperatura ambiente. Logo após a solução, foi lavada com água destilada e feitos testes de cloretos foi realizado adicionando 2 gotas de uma solução de nitrato de prata (AgNO_3 a 0,2 M) ao filtrado. Após filtração, a zeólita na forma amoniacal (NH_4 -Z-22) foi seca em estufa a 110 °C por 2 h.

Incorporação do nitrato de lantânio hexahidratado $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

O zeólita forma amoniacal NH_4 -Z-22 foi seca a 60 °C por 24 h. A incorporação do sal precursor do lantânio foi realizada pelo método de umidade incipiente. A partir do volume de poros total da zeólita e do teor de lantânio adotado de 5% foi calculada a massa do nitrato de lantânio hexahidratado $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, assim como o volume de água deionizada e posteriormente disperso na zeólita. Após

esta etapa, a amostra foi seca por 24 h a 60 °C. Sendo ativada por calcinação sob fluxo de ar sintético de 100 mL/g cat.min até 700 °C com uma taxa de aquecimento de 2 °C/min, permanecendo nesta temperatura por 5 h (CARRERO *et al.*, 2017).

Processo de obtenção do ZrO₂

A síntese do óxido de zircônia foi realizada baseada na metodologia descrita por ZALEWSKIA *et al.*, (1999). Em um Becker, contendo 50 mL de água deionizada foi adicionado, o Oxidocloreto de Zircônio IV octahidratado (ZrOCl₂ 8H₂O) o hidróxido de amônio (NH₄OH a 25%) permanecendo em agitação 24 h. O gel obtido foi lavado com água deionizada para eliminação de cloretos e seco a 100° C 12 h, sendo calcinado, sob fluxo de ar sintético da temperatura ambiente até 700 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, por 3 h (SARAVANAN *et al.*, 2016).

Processo de sulfatação do óxido de Zircônia ZrO₂

A introdução dos íons sulfatos, foi realizada utilizando uma solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄-0,5M), permanecendo em agitação por 3 horas. O material obtido foi filtrado e seco a 150 °C por 12 h. A Ativação foi realizada da temperatura ambiente até 400 °C, com taxa de aquecimento de 1° C/min, sob fluxo de ar sintético permanecendo nessa temperatura por 3 h (SARAVANAN *et al.*, 2016).

Incorporação da ZrS no suporte 5La_HZ-22

. A incorporação da ZrS foi realizada pelo método via úmida. O teor de zircônia utilizada foi de 10% em massa, em relação ao suporte. O procedimento foi realizado, adicionando em um becker 1 g do suporte 5La/HZ-22, 2,5 mL de metanol e 0,5 mL de água deionizada, permanecendo em agitação por 3 h. Logo após, o material foi lavado com água deionizada e seco 100 °C por 12 h, obtendo a liga metálica 5La_ZrS/HZ-22.

Reação de transesterificação

Os catalisadores HZ-22, 5La/HZ-22 e 5La_ZrS/HZ-22 foram aplicados na reação de transesterificação metílica dos óleos (soja, canola e girassol). As reações ocorreram em um reator de bancada da Parr Instruments Inc. – Modelo 4848 do tipo batelada, nas seguintes variáveis reacionais fixas: 3% de catalisador, 150 °C, razão óleo: álcool de 1:20 por 3 h. A mistura foi transferida para o funil de decantação, onde permaneceu por 24 h. O biodiesel obtido foi lavado em dois ciclos, primeiro com uma solução a 10% de HCl, em seguida, com água deionizada até atingir pH neutro. Por último, o material foi seco na presença de MgSO₄ por 24 h. Após esse tempo, o material foi centrifugado.

Caracterizações dos suportes e do catalisador

Termogravimetria TG/DTG: As análises térmicas foram conduzidas em um equipamento Shimadzu TGA-50 numa faixa de temperatura de 25 a 1000 °C com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ sob vazão de ar sintético 50 mL.min⁻¹. **Difração de Raios-X (DRX):** Os difratogramas foram registrados, utilizando um difratômetro de raios X Shimadzu XRD-6000 com radiação CuK α , operando em uma tensão de 40 kV, corrente 30 mA, tempo por passo de 0,6 s. Os materiais foram analisados em 2 θ = 1,5 a 50° para Z-22 (P), Z-22, HZ-22, e em 2 θ = 1,5 a 80° para os demais materiais 5La/HZ-22 e 5LaZrS/HZ-22. **Fisissorção de N₂ (BET):** Os materiais foram caracterizados por adsorção e dessorção de N₂ a aproximadamente 77 K, através do equipamento t2 on NOVA Touch 2LX. A área específica de BET foi calculada pelo método de (Brunauer-Emmet-Telle BET). A distribuição do tamanho de poros e o volume dos poros foram calculados por meio do método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Estes métodos são importantes para a determinação das propriedades texturais, como áreas superficiais, áreas metálicas, volume e distribuição de poros de materiais sólidos porosos.

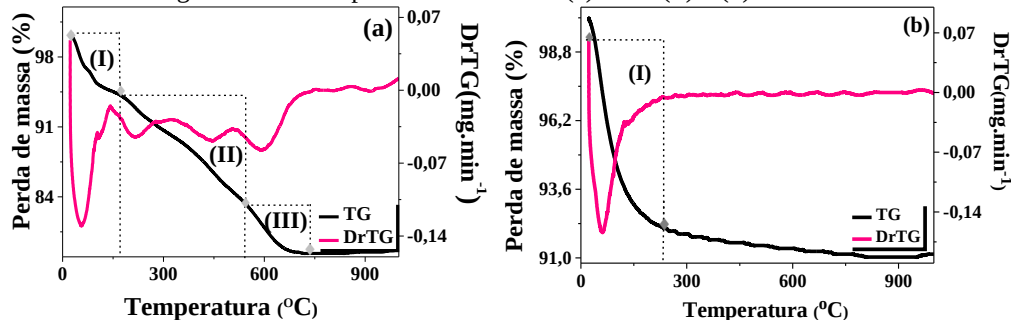
Caracterizações dos óleos transesterificados

A **cromatografia gasosa** foi realizada para determinar os percentuais de ésteres metílicos utilizando um cromatógrafo a gás, da marca Shimadzu, modelo CG 2010 Plus, acoplado com detector de ionização em chama (FID), injetor split/splitless, autoinjeter AOC-20i e coluna RTX-WAX. A **densidade** foi obtida utilizando o equipamento da marca Anton Paar Density Master DMA 4100, seguindo as normas EN ISO 3675/12185 e ASTM D1298. O **índice de acidez** foi medido conforme a norma ASTM D664 e EN 14104, por titulação utilizando uma solução de éter etílico e álcool etílico (2:1), utilizando hidróxido de potássio 0,1 M.

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra as curvas termogravimétrica do precursor zeolítico e da peneira molecular.

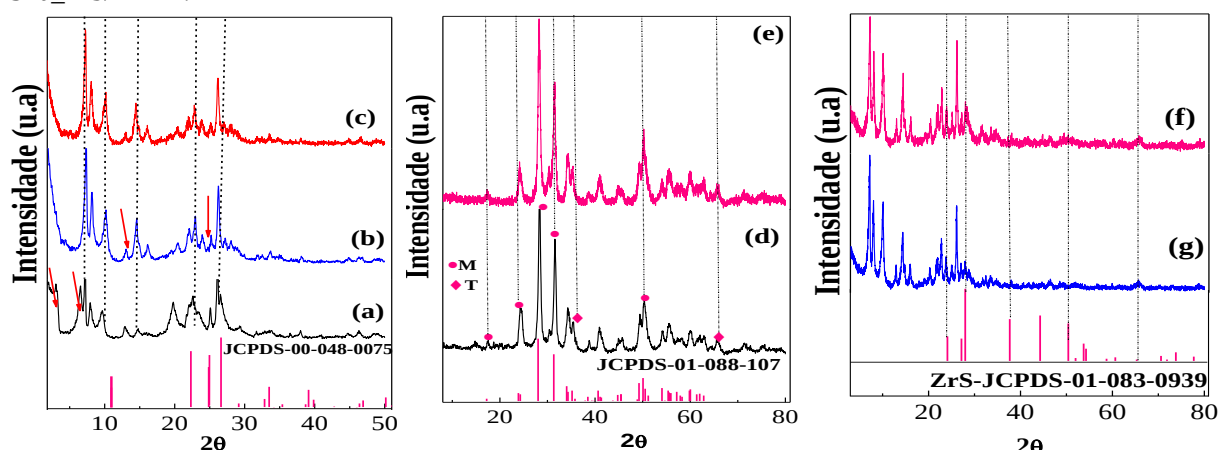
Figura 1 - Análise termogravimétrica do precursor zeolítico: (a) Z-22-(P) e (b) Z-22.



A Figura 1a mostra três eventos: evento (I), entre 23 e 168 °C, perda de massa de 5,85% associada à dessorção da água fisissorvida; o evento (II), entre 168 e 544 °C, perda de massa de 10,86% atribuída à decomposição do direcionador HMI nos espaços interlamelares do precursor Z-22-(P). O evento (III), entre 544 e 733 °C com perda de 5,61% relacionado à desidroxilação e dessorção da água correspondente aos grupos silanóis e resíduos produzidos pela fragmentação do HMI em temperaturas elevadas conforme relatado por (MARQUES *et al.*, 1999, FREIRE, 2021(b)). Na Figura 1b, observa-se um evento com perda de massa de 7,85% entre 23 a 232 °C, relacionado a absorção de umidade na superfície da Z-22 devido ao armazenamento.

A Figura 2 apresenta os difratogramas de raios X dos suportes catalíticos, Z-22(P), Z-22 e HZ-22, 5 La/HZ-22, ZrS e 5La_ZrS/HZ-22.

Figura 2 – Difratograma de raios X: (a)Z-22-(P), (b)Z-22, (c)HZ-22, (d) ZrO₂, (e) ZrS, (g) 5La/HZ-22 e (h) 5La_ZrS/HZ-22.



A Figura 2 (a, b) mostra os difratogramas do precursor Z-22-(P) e da Z-22 identificada por meio da carta cristalográfica JCPD-048-0075 e na literatura por (MARQUES *et al.*, 1999, FREIRE, 2021(b)). Notou-se que após o processo de ativação por calcinação ocorreu o empacotamento das lamelas devido à formação de pontes do tipo Si – O – Si formando a estrutura tridimensional 3D, além do aparecimento de novos picos em $2\theta = 11$ a 16° e 20 a 27° para a Z-22. Na Figura 2c, mostra a zeólita na forma iônica HZ-22 em que o processo de troca iônica não causou alteração da estrutura cristalina após a introdução dos íons NH_4^+ . De acordo com Silva, (2019) a obtenção de sítios ácidos após decomposição dos cátions NH_4^+ proporcionou apenas alterações em sua acidez, a partir da criação de sítios ácidos de Brønsted H^+ .

Na Figura 2(d, e) mostra os picos da ZrO₂ para a fase monoclinica (●) em $2\theta = 28,18^\circ$; $31,91^\circ$ e $50,16^\circ$ referentes aos planos (1 1 1), (0 0 2) e (2 2 0) respectivamente e a fase tetragonal (♦) em $2\theta = 35,25^\circ$ e $62,97^\circ$ referentes aos planos (1 1 0) e (2 0 2), e identificadas por meio da carta cristalográfica JCPDS-01-088-1007 e da ZrS pela carta JCPDS-01-083-0939602. Notou-se que após o processo de sulfatação, ocorreu o aumento na intensidade dos picos, com o aumento da fase monoclinica, conforme reportado na literatura por (SARAVANAN *et al.*, 2016, SALINAS *et al.*, 2018).

Na Figura 2(g, h) observou-se que não foi possível identificar os picos referente ao 5La/HZ-22 e ao 5La-ZrS/HZ-22 pois, os mesmos estão completamente disperso na superfície da zeólita HZ-22 ou os picos do La₂O₃, estão sobrepostos aos picos da HZ-22 como reportado por (FREIRE *et al.*, 2019(a), RESENDE *et al.*, 2020). Outra premissa que corrobora com essa afirmação é o deslocamento dos picos causados pela presença do óxido resultado este compatível com a carta cristalográfica JCPDS - 00-005-0602. Este fato também é atribuído ao tamanho dos aglomerados, sendo tão pequenos que não podem ser detectados pelo DRX (QUINTELLA *et al.*, 2012). A introdução da ZrS não impactou de forma significativa a estrutura cristalina, a formação da liga metálica a diminuição na intensidade de seus picos característicos, devido à interação entre o HZ-22 e os óxidos metálicos.

Na Tabela 1 apresenta os padrões cristalográficos dos catalisadores HZ-22, ZrS, 5La/HZ-22 e 5La-ZrS/HZ-22.

Tabela 1 - Padrões cristalográficos da zeólita HZ-22 ancorada nas espécies ativas La₂O₃ e ZrS.

Material	2 θ	a ₀ (Å)	d ₁₀₀ (Å)	TC (nm)
HZ-22	7,19	3,60	12,29	18,59
ZrS	24,39	12,19	3,65	12,39
5La/HZ-22	7,10	3,55	12,47	18,59
5La_ZrS/HZ-22	7,22	3,61	12,24	23,13

Observou-se na Tabela 1 que os parâmetros cristalográficos tenderam a diminuir devido à interação dos íons metálicos (La₂O₃, ZrS) ancorados e a superfície do suporte HZ-22, deslocando seus respectivos picos para ângulos menores. Está premissa é justificada pelo tamanho do raio iônico da La (1,16 Å), Zr (0,84 Å) e o da Si (0,41 Å) e a energia de tensionamento que surgiu durante a ancoragem aumentando, o tamanho do cristalito médio, dado que corroboram com os difratogramas de raios X.

Na Tabela 2 são apresentados os valores dos parâmetros texturais da zeólita HZ-22 e dos catalisadores de La₂O₃ e ZrS.

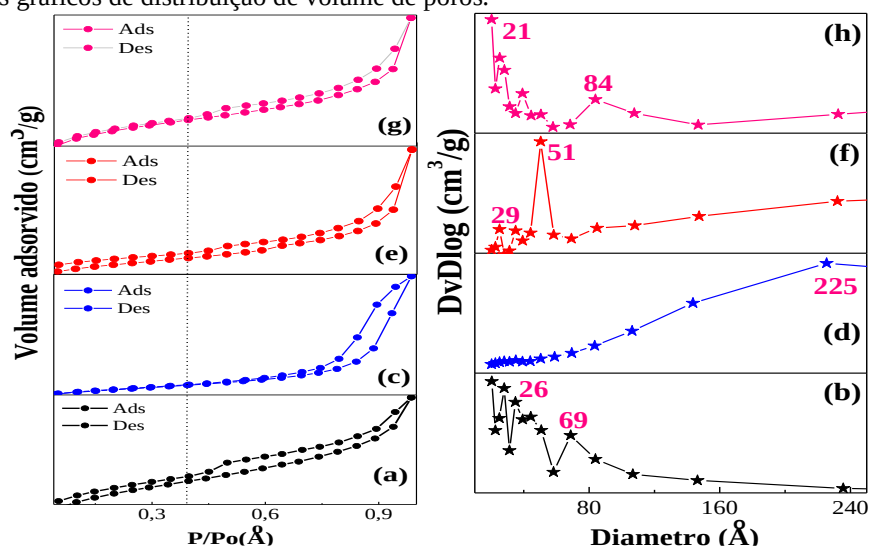
Tabela 2 - Parâmetros texturais dos catalisadores de La₂O₃ e ZrS.

Material	S _{BET} (m ² /g)	V _{total} (cm ³ /g)	D (Å)
HZ-22	82,5	0,27	20,4
ZrS	10,1	0,74	225
5La/HZ-22	62,1	0,12	50,3
5La_ZrS/HZ-22	128,8	0,09	20,3

Na Tabela 2, notou-se que após a ancoragem dos óxidos metálicos La₂O₃ e ZrS, ocorreu a diminuição do diâmetro de poros e do volume isto é indicativo da dispersão das espécies ativas na superfície dos catalisadores. Outra premissa, é que a área superficial da liga metálica 5La_ZrS/HZ-22, duplicou devido à forte interação íons ZrS e o 5La/HZ-22.

A Figura 3 mostra as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ e o gráfico de distribuição de tamanho de poros para os catalisadores de La₂O₃ e ZrS.

Figura 3 - (a) Isotermas dos catalisadores: (a) HZ-22, (b) ZrS, (c) 5La/HZ-22 e (d) 5La_ZrS/HZ-22 e seus respectivos gráficos de distribuição de volume de poros.



As isotermas foram classificadas de acordo com a IUPAC (International Union of Pure Applied Chemistry), a Figura 3 (a, e, g) apresentam isotermas do tipo H1 típicas para materiais porosos, com loop de histerese do tipo H4, encontrada em sólidos que consistem da formação de agregados ou aglomerados de partículas que formam poros em forma de fendas uniformes. A Figura 3c apresenta isoterma do tipo II e Histerese do tipo H3, associada a poros em forma de fendas ou agregados de partículas em forma de placas (LEOFANTI *et al.*, 1998, HERNANDO *et al.*, 2018). Os catalisadores apresentaram duas regiões distintas. A primeira, em $P/P_0 < 0,4$ relacionado com a adsorção do N₂ na monocamada, onde há microporos; a segunda região, correspondente ao intervalo entre $0,4 < P/P_0 < 0,9$ apresenta inflexão acentuada característica da condensação capilar nos mesoporos e macroporos; (HERNANDO *et al.*, 2018, FREIRE, 2021b).

A Figura 3 (d) mostra uma distribuição monomodal, com um pico com diâmetro de 225 Å e a Figura 3(b, f e h) apresentaram distribuição de poros bimodal, com um pico centrado na região microporosa e outro na mesoporosa em 26 e 69, 29 e 51 e 21 e 84 Å para os catalisadores HZ-22, 5La/HZ-22 e (d) 5La_ZrS/HZ-22 respectivamente, dados estes em conformidade com a IUPAC.

Caracterização do óleo transesterificado

Na Tabela 3 são apresentados a densidade, índice de acidez e teor de ésteres metílicos referentes aos óleos obtidos da reação de transesterificação por rota metílica. Os parâmetros dos óleos transesterificados e os estabelecidos pela ANP N° 51 de 25/11/2015.

Tabela 3 - Caracterização dos óleos transesterificados.

Caracterização	5La/HZ-22			5La_ZrS/HZ-22		
	Soja	Girassol	Canola	Soja	Girassol	Canola
Densidade (g/m³)	0,92	0,91	0,91	0,92	0,92	0,94
Conversão (%)	26	5	12,5	26	23	17

Resolução ANP N° 51: C (%): >96,5; d (Kg/m³): 850 – 900; I.A. (mg_{KOH}/g): 0,50.

HZ-22 = ácidéz= 1,02; densidade = 0,91; % Conversão = 20

A partir da Tabela 2, verificou-se que a formação da liga metálica teve influência na conversão dos ésteres metílicos para os óleos vegetais estudados, visto que ocorreu o aumento na conversão, nas condições reacionais aplicadas. Outro fator importante é que partículas pequenas são bem mais dispersas na superfície do catalisador, devido à coexistência e a interação entre as espécies Si e Zr favorecendo a produção de biodiesel (DEHGANI *et al.*, 2017). Os resultados baixos podem ser, indicativo que houve a quebra da cadeia, mas que não resultou na formação de ésteres metílicos. Esta premissa, está relacionada presença dos ácidos graxos que constitui a cadeia e a presença de insaturações, os óleos estudados possuem os ácidos graxos poli-insaturados (linoléico, linolênico) e os ácidos insaturados, (oléico e palmítico). Dos óleos avaliados o de canola possui os valores mais baixos desses ácidos graxos. Outro fator importante é que nas condições adotadas o óxido de lantânio pode ter atuado apenas como promotor estrutural, resultado semelhante reportado por FREIRE, 2019(a). De acordo com as normas estabelecidas pela ANP, os valores de densidade e conversão em ésteres encontram-se fora dos padrões estabelecidos e corroboram com os resultados obtidos para a conversão de ésteres metílicos.

Conclusões

Os catalisadores não apresentaram os picos característicos da formação do óxido de lantânio e da zircônia sulfatada, pois provavelmente estão bem dispersos ou o tamanho de suas partículas são pequenas para serem detectados pelo DRX, causando também a redução do diâmetro e volume de poro, porém verificou o aumento da área superficial para a liga metálica. As condições reacionais não foram significativas para promover conversões significativas com os óleos vegetais estudados.

Agradecimentos

Esta pesquisa foi apoiada pelo Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande. A bolsa foi concedida pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior e Pessoal (CAPES).

Referências Bibliográficas

CARRERO, C.; VIZCAÍNO, A. J.; CALLES, J. A.; GARCÍA-MORENO, L. Hydrogen production through glycerol steam reforming using Co catalysts supported on SBA-15 doped with Zr, Ce and La. *Journal of Energy Chemistry*, v. 26, p. 42-48, 2017.

CHOZHAVENDHAN, S; PRADHAP SINGH, S.M. V; FRANSILA, B; KUMAR, R.P; DEVI, G.K. A review on influencing parameters of biodiesel production and purification processes. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v.1-2, p.1-6, 2020.

DEHGANI, S e HAGHIGHI, M. Sono-sulfated zirconia nanocatalyst supported on MCM-41 for biodiesel production from sunflower oil: Influence of ultrasound irradiation power on catalytic properties and performance. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.35, p.142-151, 2017.

- (a) FREIRE, V. A. Avaliação do catalisador La_2O_3 -H-MCM-22 na produção de biodiesel. In: **7º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia e Inovação de Biodiesel**. 2019 Florianópolis, Santa Catarina
- (b) FREIRE, V. A. **Avaliação de catalisadores MoO_3 /MCM-22/SBA-15 na produção de biodiesel**. 2021. 157f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2021.
- GOMES, F. A. Isomerização do n-hexano por platina suportada na zeólita H-ZSM5. 2011. 82f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2011.
- GARCIA, C.M.; TEXEIRA, S.; MARCINIUK, L.L.; SCHUCHARDT, U. Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia. **Bioresource Technology**, v.99, p. 6608-6613, 2008.
- GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja - Reação de transesterificação para aulas práticas de química. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1369 - 1373, 2007.
- HERNANDO, H.; FERMOSO, J.; HÉRNÁNDEZ, C. O.; OPANASENKO, M.; PIAZARRO, P.; CORONADO, J. M.; CEJKA, J.; SERRANO, D. P. Performance of MCZ-22 zeolite for the catalytic fast-pyrolysis of acid washed wheat straw. **Catalysis Today**, v.304, p.30-38, 2018.
- PAN, H; LI, H; ZHANG, H; WANG, A; JIN, D; YANG, Effective production of biodiesel from non-edible oil using facile synthesis of imidazolium salts-based Brønsted-Lewis solid acid and co-solvente. **Energy Conversion and management**, v.166, p.534-544, 2018.
- LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v.41, p.207-219, 1998.
- LUNA, F.J; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p.885-892, 2001.
- MARQUES, A. L. S, MONTEIRO, J. L. F, PASTORE, H. O. Static Crystalization of zeolites MCZ-22 and MCM-49. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.32, p.131-145, 1999.
- QUINTELLA, S.A; SABOYA, R. M. A; SALMIN, D.C; NOVAES, D. S; ARAÚJO, A.S; ALBUQUERQUE, M. C. G; JR, C. L. C. Transesterification of soybean oil using ethanol and mesoporous silica catalyst. **Renewable Energy**, v.38, p.136-140, 2012.
- SARAVANAN, K.; TYAGI, B.; BAJAJ, H. C., Nano-crystalline, mesoporous aerogel sulfated zirconia as an efficient catalyst for esterification of stearic acid with methanol, Applied, **Catalysis B: Environmental**, V. 192, P. 161–170. 2016
- SALINAS, D; SEPÚLVEDA, C; ESCALONA, N; FIERRO, J.L; PECCHI, G. Sol–gel La_2O_3 - ZrO_2 mixed oxide catalysts for biodiesel production. **Journal of Energy Chemistry**, v.27, n.2-1, p.565-572, 2018.
- SINGH, S, MUKHERJEE, D, DINDA, S, GHOSAL, S, CHAKRABARTY, J. Synthesis of CoO-NiO promoted sulfated ZrO_2 super-acid oleo philic catalyst via co-precipitation impregnation route for biodiesel. **Production Renewable Energy**, v.158, p.656-667, 2020.
- SILVA, M.G.J. **Avaliação da incorporação de La_2O_3 na zeólita NH_4 -MCM-22 na produção de biodiesel**. 2019. 77f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2019.
- YASAR, F. Comparision of fuel properties of biodiesel fuels produced from different oils to determine the most suitable feed stock type. **Fuel**, v.264, p. 116817, 2020.