

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



## TÍTULO DO TRABALHO:

**AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES Zr-KIT-6 E  $\text{SO}_4^{-2}$ /Zr-KIT-6 NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA**

## AUTORES:

Emanuely Martins Camelo, Bruno Taveira da Silva Alves, Vanessa Borges de Lima, José Jailson Nicácio Alves, Bianca Viana de Sousa Barbosa.

## INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Campina Grande

**AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES Zr-KIT-6 E  $\text{SO}_4^{2-}$ /Zr-KIT-6 NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA****Resumo**

Devido aos recursos fósseis cada vez mais escassos em combinação com a crescente demanda de energia, bem como o aumento da conscientização ambiental, os pesquisadores estão concentrando a atenção na obtenção de biocombustíveis de valor agregado por meio da conversão quimio-catalítica. Os materiais mesoporosos KIT-6 provou ser uma ferramenta popular para a síntese de biodiesel que pode fornecer acessibilidade nos poros de sítios de ácido catalítico e facilidade de funcionalização para a incorporação de íons de metais de transição. A zircônia apresenta um alto poder ácido, o que eleva a atividade desenvolvida pelo catalisador, como também sua efetividade em meio reacional, quando sulfatada, apresenta um perfil de acidez ainda maior, devido a introdução de íons sulfatos à zircônia que fomenta acidez à superfície sem o risco de bloqueio de poros ou lixiviação dos grupos sulfato enxertados. Diante disso, o trabalho teve como objetivo desenvolver e avaliar o poder catalítico da sulfatação em catalisadores heterogêneos KIT-6 modificados com zircônia na reação de transesterificação por rota metílica. O Zr-KIT-6 foi sintetizado pelo método hidrotérmico direto com razão Si/Zr=20 pela introdução de oxicloreto de zircônio, calcinado a 700°C por 6 horas sob fluxo de ar sintético, seguido da sulfatação com ácido sulfúrico a 1M, calcinado a 300°C por 3 horas sob fluxo de ar sintético. Os catalisadores foram avaliados na reação de transesterificação metílica óleo de soja usando um reator Parr nas seguintes condições: 3% de catalisador, relação óleo:álcool de 1:20 e temperatura de 150°C. Os difratogramas indicaram que os catalisadores obtidos apresentaram estruturas cúbicas bem ordenadas. A composição química mostrou que o teor de zircônia e sulfato estão próximo ao pretendido. Os parâmetros texturais mostraram uma redução na área específica e volume de poros, bem como um aumento do diâmetro dos poros, pela incorporação de íons sulfato. Os óleos obtidos foram caracterizados por densidade, cromatografia gasosa e índice de acidez. O rendimento máximo de ésteres obtido foi de 54.7% utilizando o catalisador  $\text{SO}_4^{2-}$ /Zr-KIT-6.

Palavras-chave: **Catálise, biodiesel, sulfatação.**

**Abstract**

Due to increasingly scarce fossil resources in combination with increasing energy demand, as well as increasing environmental awareness, researchers are focusing attention on obtaining value-added biofuels through chemocatalytic conversion. KIT-6 mesoporous materials proved to be a popular tool for biodiesel synthesis that can provide pore accessibility to catalytic acid sites and ease of functionalization for the incorporation of transition metal ions. Zirconia has a high acid power, which increases the activity developed by the catalyst, as well as its effectiveness in a reaction medium, when sulfated, it has an even higher acidity profile, due to the introduction of sulfate ions to the zirconia, which promotes surface acidity without the risk of pore blockage or leaching of grafted sulfate groups. Therefore, the objective of this work was to develop and evaluate the catalytic power of sulfation in heterogeneous KIT-6 catalysts modified with zirconia in the transesterification reaction by methyl route. Zr-KIT-6 was synthesized by the direct hydrothermal method with Si/Zr=20 ratio by introducing zirconium oxychloride, calcined at 700°C for 6 hours under synthetic air flow, followed by sulfation with 1M sulfuric acid, calcined at 300°C for 3 hours under synthetic air flow. The catalysts were

evaluated in the soybean oil methyl transesterification reaction using a Parr reactor under the following conditions: 3% catalyst, oil:alcohol ratio of 1:20 and temperature of 150°C. The diffractograms indicated that the obtained catalysts presented well-ordered cubic structures. The chemical composition showed that the zirconia and sulfate content are close to the intended one. The textural parameters showed a reduction in pore specific area and volume, as well as an increase in pore diameter, by the incorporation of sulfate ions. The oils obtained were characterized by density, gas chromatography and acidity index. The maximum yield of esters obtained was 54.7% using the catalyst SO<sub>4</sub>-2/Zr-KIT-6

**Keywords:** Catalysis, biodiesel, sulfation.

## **Introdução**

Devido aos recursos fósseis cada vez mais escassos em combinação com a crescente demanda de energia, bem como o aumento da conscientização ambiental, os pesquisadores estão concentrando a atenção na obtenção de biocombustíveis de valor agregado por meio da conversão química catalítica. O biodiesel surge como uma alternativa aos combustíveis fósseis, pois apresenta similaridade com diesel do petróleo em termos de estruturas físico-química e conteúdo energético (GEBREMARIAM; MARCHETTI, 2018) (MANOJKUMAR; MUTHUKUMARAN; SHARMILA, 2022).

Na produção industrial de biodiesel utiliza-se catalisadores homogêneos. No entanto, esses catalisadores apresentam alto custo no processo de separação, gera grandes quantidades de efluentes durante a purificação dos produtos e produção do subproduto glicerol de baixo grau. Embora não seja muito utilizado no processo industrial, os catalisadores heterogêneos não são corrosivos, podem ser regenerados e causam menos problemas no descarte. O processo é, portanto, contínuo (LUNA et al., 2017). Uma alternativa para a melhoria do processo industrial é a utilização de catalisadores heterogêneos. Tal estratégia facilita a purificação dos monoésteres alquílicos, permite a recuperação, regeneração e reuso do catalisador sólido ao longo de sua vida útil e minimiza a geração de efluentes.

Entre os catalisadores sólidos, os materiais mesoporosos à base de sílica a peneira molecular KIT-6 é um material mesoporoso, possui poros uniformes, com diâmetros ajustáveis de 4 a 12 nm, e microporos complementares com cerca de 1,8 nm que interligam esses mesoporos, formando um par de redes bicontínuas interpenetrantes de canais (KLEITZ; CHOI; RYOO, 2003). No entanto, o KIT-6 apresenta baixa atividade catalítica, devido à ausência de sítios superficiais ativos. Sendo necessário a incorporação de íons metálicos na estrutura da sílica mesoporosa. A funcionalização para a incorporação de íons de metais de transição e grupos não metálicos na estrutura de sílica têm sido amplamente investigados para desenvolver catalisadores para uma ampla variedade de reações (LIU et al., 2016).

Sendo assim, a zircônia apresenta um alto poder ácido, o que eleva a atividade desenvolvida pelo catalisador, como também sua efetividade em meio reacional. Além disso, a introdução de íons de zircônia sulfatada fomenta em uma atividade catalítica superior ao óxido quando aplicado na forma pura e modifica a acidez da superfície sem o risco de formação de poros, bloqueio ou lixiviação dos grupos sulfato enxertados (GOPINATH et al., 2017).

Diante disso, o trabalho teve como objetivo desenvolver e avaliar o potencial catalítico da sulfatação do catalisador heterogêneo KIT-6 modificados com zircônia na reação de transesterificação por rota metílica.

## **Metodologia**

### *Síntese direta hidrotérmica dos precursores catalíticos KIT-6 e Zr-KIT-6*

O processo de síntese dos precursores KIT-6 e Zr-KIT-6 foi realizado pelo método hidrotérmico direto (KLEITZ; CHOI; RYOO, 2003). Para Zr-KIT-6 utilizou a razão molar Si/Zr = 20. O método consiste da condensação do precursor do zircônio junto a fonte de sílica TEOS (tetraetilortossilicato, Sigma-Aldrich) utilizando a seguinte composição molar: 1 TEOS: 0,05 Zr: 0,017 P<sub>123</sub>: 1,83 HCl: 195 H<sub>2</sub>O: 1,31 BuOH. Iniciou-se com a solubilização do agente direcionador de estrutura, Pluronic P<sub>123</sub> (EO20PO70EO20, Sigma-Aldrich) e ácido clorídrico (HCl, 37%, Vetec), no qual foram misturados à água deionizada sob agitação contínua a 35 °C pelo período de 6 h. A esta solução, adicionou-se o co-direcionador de estrutura, n-butanol (BuOH, Dinâmica Química Contemporânea Ltda), que permaneceu sob agitação por mais 1 h. Em seguida, o TEOS, e o oxiclreto de zircônio octahidratado (ZrOCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O) foram gotejadas a mistura ao mesmo tempo que permaneceu sob agitação à 35 °C por 24 h. O tratamento hidrotérmico foi realizado à 100 °C por 24 h em estufa. O material obtido foi lavado com água deionizada, filtrado a vácuo até pH = 7, seco à 60 °C por 24 h e ativado por calcinação sob fluxo de ar sintético a 700 °C, por 6 h.

### *Sulfatação de Zr-KIT-6*

A sulfatação do precursor Zr-KIT-6 foi realizada utilizando a relação de 1g de Zr-KIT-6 para 20 mL da solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M sob agitação durante 3 h. A mistura foi filtrada a vácuo, em seguida, seca à temperatura de 60 °C por 24 h. Ativada por calcinação sob fluxo de ar sintético a 300 °C por 3 h (HAFIZI et al., 2020).

### *Caracterizações*

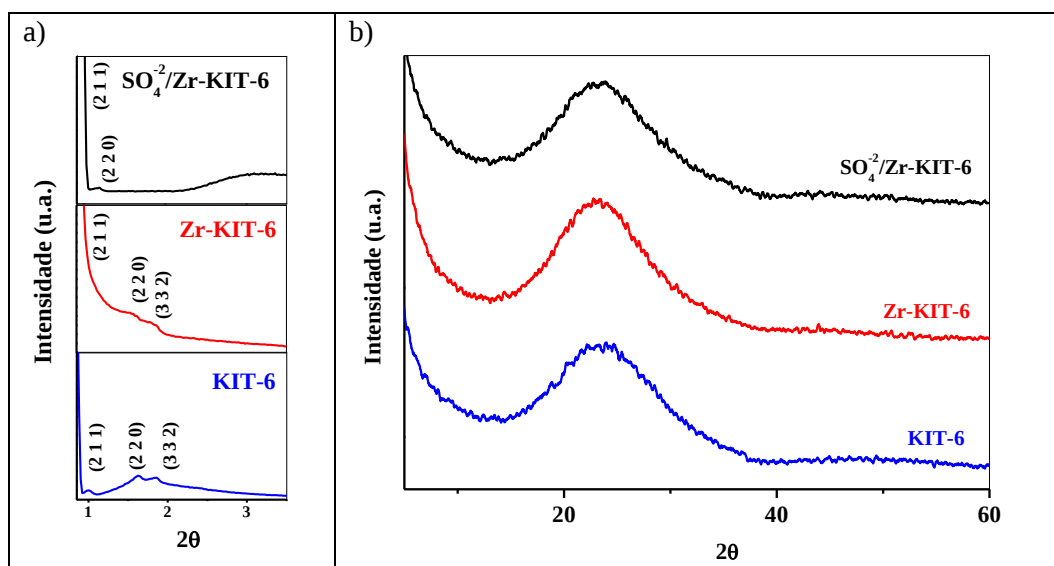
Os difratogramas de raios-X (DRX) foram obtidos através do equipamento SHIMADZU XRD-6000 com radiação CuK $\alpha$ , em tensão de 40 kV, com corrente de 30 mA, por tempo de passo de 0,02 s e varredura de  $2\theta = 0,5^\circ$  à  $60^\circ$ . A análise química foi realizada em um espectrômetro de raios-x por Energia Dispersiva (EDX) em termos qualitativo e semiquantitativo. Para as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77K, as amostras foram submetidas a degaseificação a 300 °C por 3 h, seguido da análise das propriedades texturais, tais como área superficial, área de BET, área de microporos, volume de poros e diâmetro de poros. Equipamento utilizado para esta técnica foi Nova Touch (LX2 ) Quantachrome.

### *Avaliação catalítica–Reação de transesterificação*

Na reação de transesterificação utilizou-se como variáveis reacionais fixas: tempo reacional de 3h, temperatura de 150°C, razão óleo/álcool de 1:20 e 3% em massa de catalisador. O catalisador, o metanol e o óleo de soja foram colocados sob agitação em um reator PAAR modelo 4848. A mistura foi transferida para funil de decantação, onde permaneceu por 24h para a separação das fases. Observou-se a formação de duas fases distintas, a fase menos densa contendo o biodiesel e a outra composta de glicerina, excesso de catalisador e álcool. Separou-se as duas fases, sendo o biodiesel obtido lavado em dois ciclos, primeiramente com uma solução a 10% de HCl e em seguida com água deionizada até atingir pH=7,0. Por último, o material foi deixado em repouso com o agente dessecante, MgSO<sub>4</sub> em excesso por 24h. E após esse tempo o material foi centrifugado para separar o biodiesel da água.

## Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra os difratogramas dos catalisadores KIT-6, Zr-KIT-6 e  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-KIT-6}$ .



**Figura 1.** Difratogramas KIT-6, Zr-KIT-6 e  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-KIT-6}$  e a) varredura de 0,5-3° e b) varredura de 10-60°

A partir do difratograma do KIT-6 pode-se observar três picos de difração bem definidos, os quais estão indexados aos planos de reflexão do índice de Muller (2 1 1), (2 2 0) e (3 3 2) em valores de  $2\theta = 0,984$ ; 1,52 e 1,74, que são característicos de estruturas mesoporosas tridimensionais com grupo espacial Ia3d, típico de estruturas ordenadas de forma cúbica (KLEITZ; CHOI; RYOO, 2003). O catalisador Zr-KIT-6 exibe padrões de difração muito semelhantes com o peneira molecular KIT-6. O difratograma do  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-KIT-6}$  mostrou que não houve modificação da estrutura cúbica mesoporosa com a adição de íons  $\text{SO}_4^{2-}$  visto que o primeiro pico ( $2\theta = 1,017$ ) que corresponde ao plano (2 2 0), havendo uma perda de cristalinidade entre  $2\theta = 2$  e  $4^\circ$  devido a formação de espécies de zircônia sulfatada (MALEKI; ASHRAF TALESH; MANSOURI, 2022).

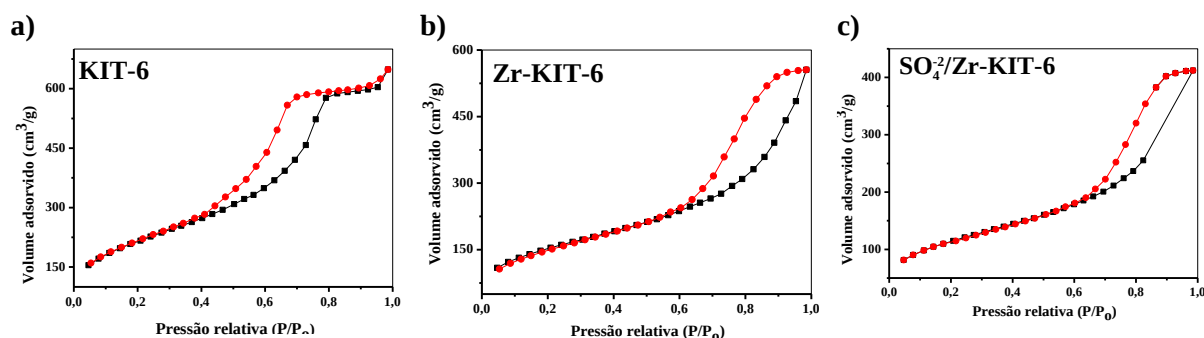
Nenhum pico característico de Zr foi observado no difratograma do Zr-KIT-6, entre  $2\theta = 10-60^\circ$  (Figura 1 (b)). O que indica que o heteroátomo  $\text{Zr}^{4+}$  foi finamente disperso na estrutura. Além disso, todos os materiais apresentaram uma região de difração que são observados entre  $2\theta = 20-30^\circ$  que corresponde à sílica amorfa (ZHOU et al., 2018).

A Tabela 1 mostra a análise de composição química do KIT-6, Zr-KIT-6 e  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-KIT-6}$ . Os catalisadores apresentam alto teor de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), visto que a peneira molecular possui em sua estrutura apenas sílica. Observa-se que a incorporação do heteroátomo Zr na estrutura do KIT-6 foi de 6,83%, o que representa uma razão de 13,40, o catalisador Zr-KIT-6 sintetizado apresentou teor de 6,94% de íons  $\text{SO}_4^{2-}$  em sua composição evidenciando a presença. As impurezas são derivadas da presença de outros óxidos provenientes dos reagentes e/ou contaminações durante o processo de síntese; como também, podem ser atribuídos a elementos que apresentam energia de excitação similar.

**Tabela 1.** Composição química dos precursores catalíticos na forma de óxidos.

| Catalisador                        | $\text{SiO}_2(\%)$ | $\text{ZrO}_2(\%)$ | $\text{SO}_4(\%)$ | Impurezas(%) |
|------------------------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------|
| KIT-6                              | 98,73              | -                  | -                 | 1,27         |
| Zr-KIT-6                           | 92,89              | 6,83               | -                 | 0,27         |
| $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-KIT-6}$ | 88,19              | 4,37               | 6,94              | 0,48         |

As isotermas de adsorção de nitrogênio foram classificadas de acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*). As Figura 2s (a, c) mostram as isotermas de adsorção do tipo IV com histerese do tipo H1 devido a uma condensação capilar acentuada gerada pelo nitrogênio no interior dos mesoporos, a uma pressão relativa entre  $0,5 < P/P_0 < 0,8$ . Isso indica que os materiais obtidos apresentam poros com estrutura cilíndrica e bem ordenados (SUBHAN, et al., 2017). Na Figura 2 b nota-se um loop de histerese misto do tipo H1 e H3. A histerese do tipo H3 são usualmente encontradas em sólidos formados a partir de agregados de partículas, formando poros de diferentes geometrias (CARDOSO, 2022).



**Figura 2.** Isotermas de adsorção e dessorção dos catalisadores KIT-6, Zr-KIT-6 e

A Tabela 2 apresenta os parâmetros texturais dos catalisadores, houve um aumento na área superficial, área externa, volume de poros e diâmetro de poros do catalisador modificada com Zr quando comparada ao KIT-6. Este fato pode ser atribuído a incorporação dos átomos de zircônia tetraedricamente coordenados na estrutura da peneira molecular, pois o comprimento das ligações Zr-O-Zr são maiores do que as ligações Si-O-Si. Houve também decréscimo na área superficial, no diâmetro e volume de poros do catalisador sulfatado quando comparada ao precursor Zr-KIT-6. Este fato pode ser atribuído a incorporação dos íons sulfatos na superfície dos poros (SUBHAN et al., 2017).

**Tabela 2.** Parâmetros texturais dos catalisadores obtidos a 77K

| Catalisadores                           | $S_{BET}^a$<br>( $m^2/g$ ) | $S_{ext}^b$<br>( $m^2/g$ ) | $S_{micro}^c$<br>( $m^2/g$ ) | $V_{total}$<br>( $cm^3/g$ ) | $V_{micro}^d$<br>( $cm^3/g$ ) | $V_{meso}^e$<br>( $cm^3/g$ ) | $D^f$<br>(Å) |
|-----------------------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|------------------------------|--------------|
| KIT-6                                   | 759,56                     | 572,07                     | -                            | 1,061                       | 0,122                         | 0,952                        | 33,05        |
| Zr-KIT                                  | 793,98                     | 761,09                     | 32,284                       | 1,182                       | 0,015                         | 1,167                        | 55,98        |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /Zr-KIT-6 | 753,86                     | 680,42                     | 73,439                       | 0,878                       | 0,036                         | 0,842                        | 55,94        |

<sup>a</sup>: área de superfície específica determinada pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET);

<sup>b</sup>: área superficial calculada pelo método t-plot;

<sup>c</sup>: área de microporos encontrada pelo método t-plot;

<sup>d</sup>: volume de microporos determinado pelo método t-plot;

<sup>e</sup>: volume de mesoporos calculado pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH);

<sup>f</sup>: diâmetro de poros encontrado pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Verifica-se na Tabela 3 que nas condições reacionais utilizadas o catalisador sulfatado apresentou rendimento superior quando comparado ao KIT-6 e Zr-KIT-6. Este rendimento pode ser atribuído a superacidez dos sítios ativos formados pelos íons SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> incorporados ao Zr-KIT-6. A densidade encontrada nos catalisadores KIT-6 e Zr-KIT-6 foi semelhante ao do óleo de soja, 926 kg m<sup>-3</sup>, devido ao rendimento de 1 e 2,5%. O catalisador SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Zr-KIT-6 apresentou índice de acidez 4,65

Tabela 3. Rendimento, Densidade e Índice de acidez dos ésteres obtidos

| Catalisador                             | Rendimento (%) | Densidade (kg m <sup>-3</sup> ) | Índice de acidez (KOH g <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------------------------|----------------|---------------------------------|-----------------------------------------|
| KIT-6                                   | 1,0            | 918                             | 0                                       |
| Zr-KIT-6                                | 2,5            | 915                             | 0                                       |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /Zr-KIT-6 | 54,7           | 896                             | 4,65                                    |

Resolução ANP Nº 51: C (%): >96,5; d (Kg/·m<sup>3</sup>): 850 – 900; I.A. (mgKOH.g<sup>-1</sup>): 0,50.

## Conclusões

Verificou-se que o processo de sulfatação ao suporte KIT-6 modificado com zircônia modificou as propriedades texturais, indicando que os íons sulfatos foram inserido e permaneceram no interior e na superfície dos poros, promovendo ao catalisador SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Zr-KIT-6 o maior rendimento na reação de transesterificação.

## Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem à Universidade Federal de Campina Grande, CAPES, FAPESQ e LACCBIO.

## Referências Bibliográficas

- CARDOSO, R. K. P. **avaliação do efeito das razões Si/Mo e óleo:álcool na produção de biodiesel a partir do óleo de soja**. Dissertação (mestardo) na Universidade Federal de Campina Grande, 2022.
- GEBREMARIAM, S. N.; MARCHETTI, J. M. Economics of biodiesel production: Review. **Energy Conversion and Management**, v. 168, n. February, p. 74–84, 2018.
- GOPINATH, S. et al. Efficient mesoporous SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Zr-KIT-6 solid acid catalyst for green diesel production from esterification of oleic acid. **Fuel**, v. 203, p. 488–500, 2017.
- HAFIZI, H. et al. Catalytic etherification of 5-hydroxymethylfurfural into 5-ethoxymethylfurfural over sulfated bimetallic SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Al-Zr/KIT-6, a Lewis/Brønsted acid hybrid catalyst. **Molecular Catalysis**, v. 496, n. September 2020, p. 111176, 2020.
- KLEITZ, F.; CHOI, S. H.; RYOO, R. Cubic Ia3d large mesoporous silica: Synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes. **Chemical Communications**, v. 3, n. 17, p. 2136–2137, 2003.
- LIU, Q. et al. Synthesis, characterization, and catalytic performances of potassium-modified molybdenum-incorporated KIT-6 mesoporous silica catalysts for the selective oxidation of propane to acrolein. **Journal of Catalysis**, v. 344, p. 38–52, 2016.
- LUNA, M. D. G. DE et al. Transesterification of soybean oil using a novel heterogeneous base catalyst: Synthesis and characterization of Na-pumice catalyst, optimization of transesterification conditions, studies on reaction kinetics and catalyst reusability. **Fuel**, v. 209, n. March, p. 246–253, 2017.
- MALEKI, B.; ASHRAF TALESH, S. S.; MANSOURI, M. Comparison of catalysts types performance in the generation of sustainable biodiesel via transesterification of various oil sources: a review study.

**Materials Today Sustainability**, v. 18, p. 100157, 2022.

MANOJKUMAR, N.; MUTHUKUMARAN, C.; SHARMILA, G. A comprehensive review on the application of response surface methodology for optimization of biodiesel production using different oil sources. **Journal of King Saud University - Engineering Sciences**, v. 34, n. 3, p. 198–208, 2022.

SUBHAN, F. et al. Facile functionalization of 3-D ordered KIT-6 with cuprous oxide for deep desulfurization. **Chemical Engineering Journal**, v. 330, n. June, p. 372–382, 2017.

ZHOU, B. et al. Pore structure of mesoporous silica (KIT-6) synthesized at different temperatures using positron as a nondestructive probe. **Applied Surface Science**, v. 450, p. 31–37, 2018.