

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE SULFATAÇÃO NO CATALISADOR $\text{ZrO}_2/\text{Mo_MCM-41}$ NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

AUTORES:

Lídia Silva Palacio¹, Maely Jezzer Cândido Venâncio¹, Vitória de Andrade Freire¹, Bruno Taveira da Silva Alves¹, José Jailson Nicácio Alves¹, Bianca Viana de Sousa Barbosa¹.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Campina Grande - UFCG

INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE SULFATAÇÃO NO CATALISADOR $\text{ZrO}_2/\text{Mo_MCM-41}$ NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Resumo

O biodiesel tem atraído atenção no mercado global como um substituto do diesel de petróleo, devido à sua baixa toxicidade e biodegradabilidade. Catalisadores heterogêneos como a peneira molecular MCM-41, modificados com metais de transição como molibdênio e zircônio, podem reduzir as limitações que existem na catálise homogênea, devido a facilidade para a separação dos produtos e sua regeneração. O presente trabalho teve o objetivo de avaliar a influência do processo de sulfatação do ZrO_2 no rendimento dos ésteres metílicos obtidos a partir da reação de transesterificação do óleo de soja. Para tal finalidade, o MoO_3 foi incorporado à MCM-41 por síntese direta e ativado por calcinação. O ZrO_2 foi obtido por precipitação do oxicloreto de zircônio e incorporado ao suporte Mo_MCM-41 por saturação de poros. Foram utilizados dois métodos para incorporar íons sulfatos. No primeiro método, a sulfatação do catalisador $\text{ZrO}_2/\text{Mo_MCM-41}$ foi feita com solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, seguida de secagem a 120°C por 12 h, resultando no catalisador ZMMS. No segundo, os íons sulfatos foram incorporados ao ZrO_2 , que foi posteriormente suportado no Mo_MCM-41, resultando no catalisador ZSMM. Os catalisadores foram caracterizados quanto às suas propriedades cristalinas, texturais e químicas e avaliados na transesterificação metílica do óleo de soja. Os catalisadores exibiram isotermas do tipo IV e histereses do tipo H1 e H3 típico de materiais mesoporosos. Os difratogramas confirmaram a inserção do Mo na MCM-41 e a incorporação de ZrO_2 na superfície do material, sem alteração estrutural pela adição de íons sulfatos. Os perfis DTP- NH_3 indicaram a presença de sítios ácidos fracos e fortes. A transesterificação foi realizada com razão molar óleo 1:20, concentração de catalisador de 3% em massa, temperatura de 150°C e 3 h de reação. O catalisador ZMMS teve o maior rendimento em ésteres metílicos, alcançando 67,3%.

Palavras-chave: Peneira molecular, material mesoporoso, zircônia sulfatada, biodiesel.

Abstract

Biodiesel has attracted global market attention as a substitute for petroleum diesel due to its low toxicity and biodegradability. Heterogeneous catalysts, such as the molecular sieve MCM-41, modified with transition metals like molybdenum and zirconium, can reduce the limitations of homogeneous catalysis due to the ease of product separation and regeneration. The present work aimed to evaluate the influence of the sulfation process ZrO_2 was obtained by precipitation of zirconium oxychloride and incorporated into the Mo_MCM-41 support by pore saturation. Two methods were used to incorporate sulfate ions. In the first method, the sulfation of the $\text{ZrO}_2/\text{Mo_MCM-41}$ catalyst was performed with a $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 solution, followed by drying at 120°C for 12 hours, resulting in the ZMMS catalyst. In the second method, the sulfate ions were incorporated into ZrO_2 , which was then supported on Mo_MCM-41, resulting in the ZSMM catalyst. The catalysts were characterized for their crystalline, textural, and chemical properties and evaluated in the methyl transesterification of soybean oil. The catalysts exhibited type IV isotherms and H1 and H3 hysteresis typical of mesoporous materials. The diffractograms confirmed the insertion of Mo into MCM-41 and the incorporation of ZrO_2 on the

material's surface, without structural alteration from the addition of sulfate ions. The TPD-NH₃ profiles indicated the presence of both weak and strong acid sites. The transesterification was performed with an oil-to-methanol molar ratio of 1:20, a catalyst concentration of 3% by weight, a temperature of 150 °C, and a reaction time of 3 hours. The ZMMS catalyst achieved the highest yield of methyl esters, reaching 67.3%.

Keywords: Molecular sieve, mesoporous material, sulfated zirconia, biodiesel.

Introdução

O biodiesel é um biocombustível que pode substituir o diesel de petróleo, definido como uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos livres com baixa toxicidade e alta biodegradabilidade (Mathew et al., 2021). O método mais utilizado para a produção é a reação de transesterificação homogênea, que envolve a reação entre álcool e óleos vegetais ou gorduras animais (Seffati et al., 2020).

Catalisadores heterogêneos apresentam vantagens como resistência a altas temperaturas e facilidade de reciclagem. A transesterificação heterogênea tem uma taxa de reação menor devido às limitações de difusão assim para minimizar essas limitações, utiliza-se promotores de estrutura ou suportes de catalisador que aumentam a área superficial (Munir et al., 2021).

Peneiras moleculares mesoporosas como a MCM-41 podem obter sítios ativos pela incorporação de heteroátomos na estrutura de silício. A incorporação de heteroátomos realizada por impregnação forma espécies de óxido metálico na superfície externa, enquanto a síntese direta incorpora metais na estrutura de sílica (Colmenares-Zerpa, J. et al., 2022).

A incorporação de metais como molibdênio e zircônio em materiais mesoporosos fornece sítios ácidos de Lewis. Grupos sulfato em óxidos metálicos aumentam a acidez de Bronsted e a atividade catalítica (Ebraheem, Alkhoder e Tulaimat, 2024).

O presente trabalho teve o objetivo de avaliar a influência do processo de sulfatação do ZrO₂ no rendimento dos ésteres metílicos obtidos a partir da reação de transesterificação do óleo de soja.

Metodologia

Síntese dos catalisadores ZMMS e ZSMM

A síntese da peneira molecular MCM-41 foi baseada em Cruz (2010) com adaptações de Cardoso (2022), e inicia-se com a solubilização do CTABr em água deionizada à 50 °C por 30 min. Após esfriar para 25 °C, o hidróxido de amônio foi adicionado, agitando-se a solução por mais 15 min. O TEOS e o heptamolibdato de amônio foram adicionados simultaneamente à mistura com proporção molar Si/Mo = 20. O gel seguiu para tratamento hidrotérmico em autoclaves à 30 °C por 24 h. Em seguida, foi lavado, seco e ativado por calcinação sob fluxo de nitrogênio até 200 °C, seguido de fluxo de ar sintético até 550 °C, permanecendo por 6 h. O catalisador foi denominado Mo-MCM-41 (MM).

O óxido de zircônio foi sintetizado conforme Corma et al., (1994). 20% de ZrO₂ foi incorporado ao MM pelo método de saturação de poros, resultando no catalisador ZrO₂/Mo-MCM-41 (ZrMM). O mesmo foi impregnado com grupos sulfatos utilizando-se 20 mL de uma solução de ácido sulfúrico [0,5 M] para 1 g do catalisador, obtendo-se o catalisador SO₄²⁻/ZrO₂/Mo-MCM-41 (ZMMS).

Um método alternativo ao anterior foi realizado, no qual os grupos sulfatos foram impregnados primeiramente no ZrO₂, obtendo-se o ZS. Em seguida, 20% em massa do ZS foi incorporado ao MM, obtendo-se o catalisador ZS/Mo-MCM-41 (ZSMM).

Caracterização dos catalisadores

Difração de raios-X: Foi realizada utilizando o equipamento SHIMADZU XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, operando em uma tensão de 40 kV, corrente 30 mA, tempo por passo de 0,6 s. **A Dessorção a Temperatura Programada (DTP):** Foi realizado no equipamento Micromeritics AutoChem II 2920. **Adsorção física de N_2 :** as análises foram realizadas utilizando o equipamento Quantachrome modelo NOVAtouch LX².

Reação de transesterificação

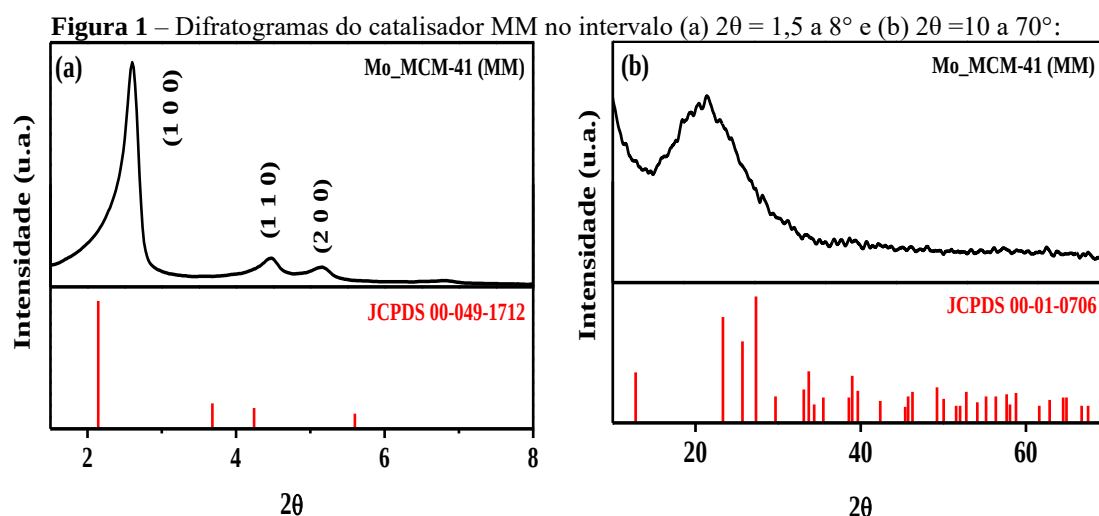
Os catalisadores ZSMM e ZMMS foram avaliados na reação de transesterificação do óleo de soja utilizando um reator do tipo batelada modelo 4848 PAAR, operando sob as seguintes condições: razão óleo:álcool de 1:20, concentração de catalisador de 3%, temperatura de 150°C e tempo de 3 horas.

Caracterização do óleo transesterificado

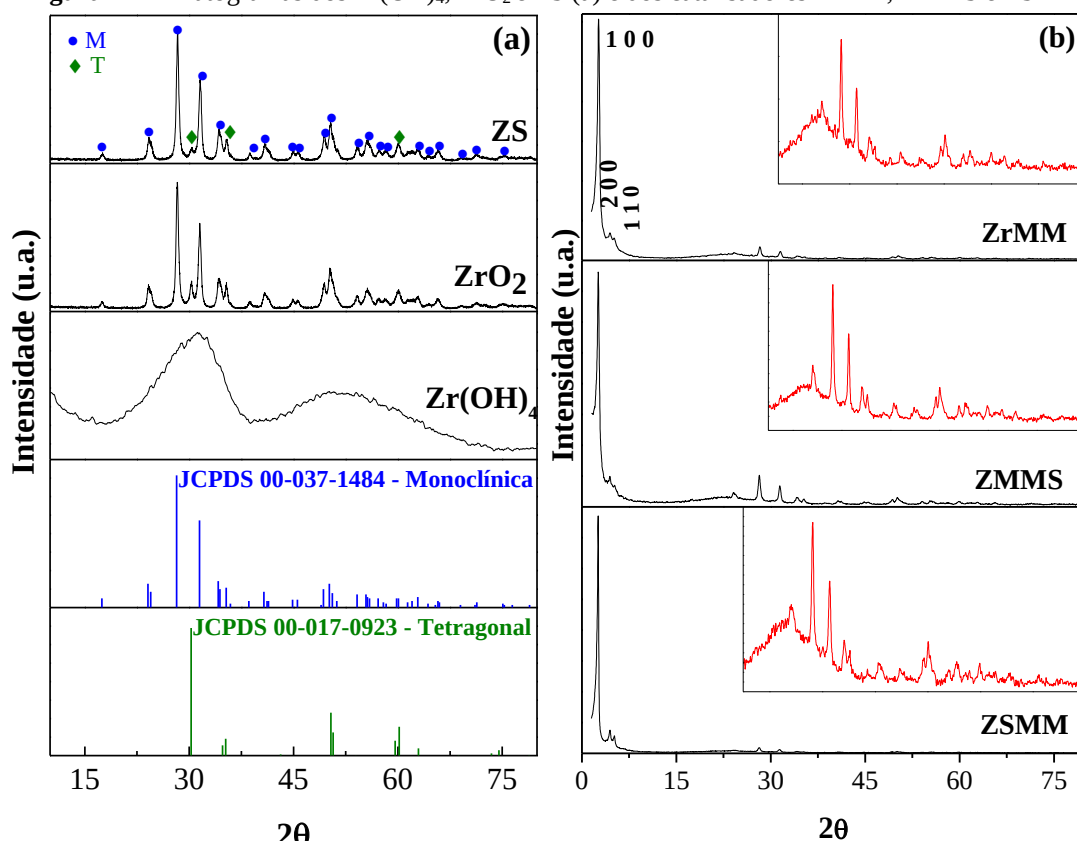
A densidade e a viscosidade dos óleos transesterificados foram determinadas utilizando o equipamento da marca Anton Paar Density Master DMA 4100 M. O teor de ésteres metílicos foi obtido utilizando o cromatógrafo a gás SHIMADZU GC 2014, acoplado com detector de ionização em chama (FID), injetor split/splitless, autoinjeter AOC-20i e coluna RTX-WAX com dimensão de 30 m de comprimento, 0,32 μm de diâmetro e 0,25 μm de espessura do filme (Restek Corporation).

Resultados e Discussão

A técnica de difração de raios X foi realizada para determinar a formação da estrutura hexagonal característica da MCM-41, e o efeito da incorporação do molibdênio e do zircônio. Os difratogramas estão apresentados nas Figuras 1 e 2.



Na Figura 1 (a), são mostrados os picos de difração da peneira molecular MCM-41, observados em $2\theta = 2,60^\circ$ (1 0 0), $4,47^\circ$ (1 1 0) e $5,15^\circ$ (2 0 0), os quais estão relacionados à estrutura mesoporosa hexagonal bem ordenada, conforme a carta cristalográfica JCPDS 00-049-1712. Conforme a Figura 1 (b), os picos característicos do molibdênio não foram identificados. Na síntese direta, os átomos do metal se ligam diretamente na estrutura da peneira molecular, de modo que a ausência dos picos característicos do metal é um indicativo de que os átomos do Mo substituíram os átomos de Si na rede cristalina da MCM-41 (Cardoso *et al.*, 2022).

Figura 2 – Difratogramas dos Zr(OH)_4 , ZrO_2 e ZS (a) e dos catalisadores ZrMM, ZMMS e ZSMM (b)

Na Figura 2 (a), há duas regiões amorfas atribuídas ao Zr(OH)_4 , nos intervalos de $2\theta = 20$ a 39° e de 67° . Para os materiais ZrO_2 e ZS é indentificada a coexistência da fase monoclinica (●) e da fase tetragonal (◆), conforme as cartas cristalográficas nº 037-1484 e 017-0923, havendo predominância da fase monoclinica. A Figura 2 (b) indica que o catalisador Mo_MCM-41 manteve sua estrutura hexagonal ordenada, mesmo após o processo de incorporação e sulfatação do ZrO_2 .

A Tabela 1 apresenta os parâmetros cristalográficos dos catalisadores obtidos.

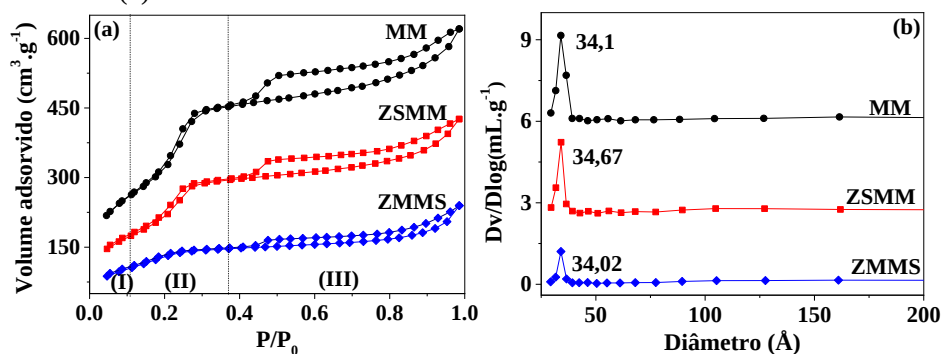
Tabela 1 – Parâmetros cristalográficos dos catalisadores MM, ZrMM, ZMMS e ZSMM.

Catalisador	2θ	d_{100} (Å)	a_0 (Å)	t_c (Å)
MM	2,60	33,97	39,23	303,3
ZrMM	2,57	34,37	39,69	271,1
ZMMS	2,63	33,59	38,788	215,2
ZSMM	2,60	33,97	39,23	257,4

t_c = tamanho do cristalito, d_{100} = distância entre o índice do plano (100), a_0 = parâmetro de célula unitária.

Os parâmetros cristalográficos indicam que a zircônia incorporada ao catalisador MM provocou variações nos parâmetros de célula unitária (a_0) e na distância interplanar (d_{100}) e que o tamanho do cristalito (t_c) diminuiu quando o óxido de zircônio foi sulfatado e impregnado ao catalisador MM.

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos catalisadores foram obtidas para se determinar as características texturais, e estão ilustradas na Figura 3.

Figura 3 – Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ (a) e distribuição média do tamanho de poros dos catalisadores MM, ZSMM e ZMMS (b).

A Figura 3 (a) apresenta isotermas do tipo IV para ambos os catalisadores, indicando três regiões distintas: a primeira ocorre na superfície do catalisador a baixas pressões relativas ($P/P_0 < 0,16$), sendo a adsorção de N₂ na monocamada. A segunda região com P/P_0 entre 0,16 e 0,36, corresponde a condensação capilar devido ao preenchimento dos mesoporos. A terceira região, com $P/P_0 > 0,36$, ocorre a adsorção nas multicamadas na superfície externa. Os catalisadores MM e ZSMM apresentaram loop de histerese H1, específico para materiais mesoporosos com canais cilíndricos. Já o catalisador ZMMS apresentou loop de histerese do tipo H3, característico de materiais de poros estreitos e uniformes (Leofanti et al., 1998). A Figura 3 (b) apresenta uma distribuição de mesoporos unimodais.

Os parâmetros texturais dos catalisadores MM, ZMMS e ZSMM estão dispostos na Tabela 2.

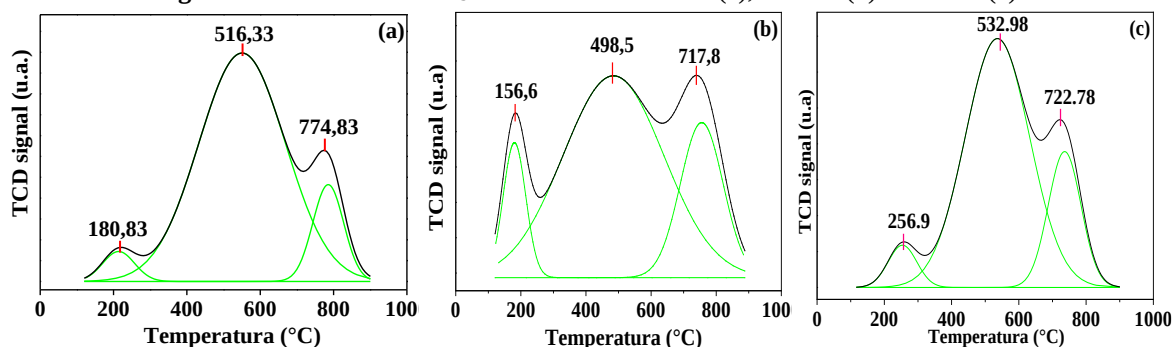
Tabela 2 – Parâmetros texturais dos catalisadores MM, ZSMM e ZMMS.

Catalisador	S _{BET} ^a	S _{ext}	V _{total} ^b	V _{micro}	V _{meso}	D _p ^c	W _t
MM	1446,242	1036,517	0,536	0,134	0,402	34,002	5,235
ZMMS	479,201	191,937	0,318	0,127	0,191	34,031	4,758
ZSMM	974,686	908,457	0,338	0,038	0,300	34,095	5,141

a : área de superfície específica determinada pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET); b : volume total de poros registrado em $P/P_0 = 0,99$; c : diâmetro de poro calculado pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Os parâmetros texturais indicaram a diminuição da superfície específica (BET), bem como da superfície externa após o processo de adição de grupos SO₄²⁻ por ambas as metodologias, sendo essa diferença menor quando apenas a zircônia foi sulfatada. Os volumes de micro e mesoporos foram reduzidos após a inserção de íons sulfatos aos catalisadores, já o diâmetro dos poros não sofreu alteração. A diminuição nos valores dos parâmetros texturais está relacionada à ocupação de grupos sulfatos nos mesoporos do catalisador durante o tratamento de sulfatação (Zhang et al., 2023).

A Figura 4 apresenta os perfis DTP de NH₃ dos catalisadores.

Figura 4 – Análise DTP-NH₃ dos catalisadores MM (a), ZMMS (b) e ZSMM (c).

Na Figura 4 (a) o catalisador MM apresentou um pico de dessorção relacionado aos sítios ácidos fracos (180 °C) e dois picos correspondente aos sítios fortes (516,33 e 774,83 °C). Na Figura 4b o catalisador ZMMS apresentou um pico na faixa de sítios ácidos fracos (156,6 °C) e os demais considerados fortes (498,5 e 717,8 °C). Na Figura 4 (c) o catalisador ZSMM, apresenta um pico de dessorção caracterizado como sítios ácidos moderados (256,9 °C) e os demais fortes (532,98 e 722,78 °C). A incorporação de Zr^{4+} na estrutura gerou sítios ácidos de Lewis, enquanto que a sulfatação criou a acidez de Brønsted. Devido à remoção de prótons de grupos silanol coordenados com ligações Zr – O – Zr, locais ácidos de Brønsted podem ser potencialmente gerados (Sahar *et al.*, 2022).

O catalisador ZMMS ($0,5274 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) apresentou maior quantidade de NH_3 adsorvida em comparação ao catalisador ZSMM ($0,4179 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), o que indica a presença de maior número de sítios ácidos no catalisador.

A Tabela 3 apresenta os resultados da caracterização das reações de transesterificação do óleo de soja, seguindo as condições definidas.

Tabela 3 – Rendimento de ésteres metílicos, viscosidade e densidade dos óleos transesterificados.

Catalisador	Rendimento de ésteres metílicos (%)	Viscosidade (mm^2/s)	Densidade ($\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
ZMMS	67,3	3,608	887,9
ZSMM	16,1	16,490	917,4

O método para determinação do teor de ésteres, EN 14103, estabelece o limite de 96,5%, os catalisadores avaliados não atingiram o limite estabelecido. Pode-se verificar que o método de sulfatação realizado no catalisador ZMMS favoreceu o rendimento em ésteres metílicos quando comparado com o método utilizado para o catalisador ZSMM, tendo um aumento percentual de 318% no rendimento. Estando de acordo com a análise de DTP- NH_3 , que indicou que o catalisador ZMMS apresentou maior quantidade de sítios ácidos totais.

O padrão EN 3104 estabelecido para viscosidade cinemática à 40 °C é entre 3,5 e 5,0 $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, e o padrão EN 12185 para a densidade indica a faixa entre 860 e 900 kg m^{-3} . O óleo transesterificado pelo catalisador ZMMS apresentou viscosidade e densidade dentro do que é estabelecido por estas normas, já o catalisado por ZSMM apresentou um valor acima do esperado. A viscosidade cinemática é um parâmetro que pode afetar adversamente o processo de injeção de combustível. A densidade é uma propriedade que afeta diretamente as características de desempenho do motor, como o fluxo volumétrico e o comportamento do fluxo frio do combustível (Singh *et al.*, 2020).

Conclusões

Constatou-se, a partir das reflexões características obtidas por difração de raios-x, a obtenção da estrutura mesoporosa hexagonal típica da MCM-41. Os difratogramas de raios x indicaram a formação da fase monoclinica da zircônia calcinada a 700 °C. As análises cristalográficas e texturais mostraram que o processo de sulfatação não alterou as estruturas do catalisador MM. Pela análise de fisissorção de nitrogênio, observou-se que as estruturas de poros e formas cristalinas dos catalisadores sulfatados exibem isotermas do tipo IV e histereses do tipo H1. Os diâmetros dos poros não apresentaram alteração significativa e os volumes de micro e mesoporos foram reduzidos. A análise de dessorção a temperatura programada (DTP) mostrou que o catalisador ZMMS apresentou maior quantidade de sítios ácidos quando comparado ao ZSMM. O estudo comparativo indicou que o rendimento dos ésteres metílicos foi 67,3% quando utilizado o catalisador ZMMS.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado da Paraíba – FAPESQ, ao Programa de Mestrado e Doutorado Acadêmico para Inovação – MAI/DAI, Universidade Federal da Campina Grande – UFCG, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química – PPGEQ e ao Laboratório de Caracterização Catalise e Biocombustíveis – LACCBIO.

Referências Bibliográficas

- CARDOSO, R. K. P.; SILVA, G. V. A.; ALVES, B. T. S.; FREIRE, V. A.; ALVES, J. J. N.; BARBOSA, B. V. S. Evaluation of the effect of Si/Mo and oil/alcohol ratios in the production of biodiesel from soybean oil. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 15, n. 9, p. 1-10, 2022.
- COLMENARES-ZERPA, J.; JORGE GAJARDO, J.; PEIXOTO, A. F.; SILVA, D. S. A.; SILVA, J. A.; GISPert-GUIRADO, F.; LLORCA, J.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A.; SANTOS, J. B. O.; CHIMENTÃO, R. J. High zirconium loads in Zr-SBA-15 mesoporous materials prepared by direct-synthesis and pH-adjusting approaches. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 312, p. 1-11, 1 ago. 2022.
- CORMA, A.; FORNÉS, V.; JUAN-RAJADELL, M.I.; NIETO, J. M. L. Influence of preparation conditions on the structure and catalytic properties of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ superacid catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 116, n. 1–2, p. 151–163, 1994.
- EBRAHEEM, J. S. A.; ALKHODER, M. N. A.; TULAIMAT, R. H. Synthesis and characterization of mesoporous V–Mo–MCM-41 nanocatalysts: Enhancing efficiency in oxalic acid synthesis. **Heliyon**, v. 10, p. 1-15, 2024.
- LEOFANTI, G.; PADOVANO, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1–3, p. 207–219, 1998.
- MATHEW, M. G. MATHEW, G. M.; RAINA, D.; NARISSETTY, V.; KUMAR, V.; SARAN, S.; PUGAZHENDI, A.; SINDHU, R.; PANDEY, A.; BINOD, P. Recent advances in biodiesel production: Challenges and solutions. **Science of The Total Environment**, v. 794, p. 1-12, 2021.
- MUNIR, M.; AHMAD, M.; SAEED, M.; WASEEM, A.; R NIZAMI, A.; SULTANA, S.; ZAFAR, M.; REHAN, M.; SRINIVASAN, G. R.; ALI, A. M.; ALI, M. I. Biodiesel production from novel non-edible caper (*Capparis spinosa* L.) seeds oil employing Cu–Ni doped ZrO_2 catalyst. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 138, p. 1-9, 2021.
- REHAN, M.; SRINIVASAN, G. R.; ALI, A. M.; ALI, M. I. Biodiesel production from novel non-edible caper (*Capparis spinosa* L.) seeds oil employing Cu–Ni doped ZrO_2 catalyst. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 138, p. 1-9, 2021.
- SAHAR, J.; FAROOQ, M.; RAMLI, A.; NAEEM, A.; KHATTAK, N. S.; GHAZI, Z. A. Highly efficient heteropoly acid decorated $\text{SnO}_2@/\text{Co-ZIF}$ nanocatalyst for sustainable biodiesel production from *Nannorrhops ritchiana* seeds oil. **Renewable Energy**, v. 198, p. 306-318, 2022.
- SEFFATI, K.; ESMAEILI, H.; HONARVAR, B.; ESFANDIARI, N. $\text{AC/CuFe}_2\text{O}_4@/\text{CaO}$ as a novel nanocatalyst to produce biodiesel from chicken fat. **Renewable Energy**, v. 147, p. 25-34, 2020.
- SINGH, S.; MUKHERJEE, D.; DINDA, S.; GHOSAL, S.; CHAKRABARTY, J.; Synthesis of CoO-NiO promoted sulfated ZrO_2 super-acid oleophilic catalyst via co-precipitation impregnation route for biodiesel production. **Renewable Energy**, v. 158, p. 656-667, 2020.
- ZHANG, Q.; XIE, W.; LI, J.; GUO, L. Bimetallic $\text{Zr}_x\text{-Al}_y\text{-KIT-6}$ modified with sulfate as acidic catalyst for biodiesel production from low-grade acidic oils. **Renewable Energy**, v. 217, p. 1-13, 2023.