

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADOR À BASE DE SÍLICA MESOPOROSA KIT-6 PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Vicente S. Lima¹; Beatriz S. Silva²; Deborah C. Fonseca¹; Klemerson L. Silva³; Izadora A. Sobrinho³; Thaissa S. Ribeiro³; Matheus A. Gonçalves⁴; Erica K. L. Mares⁵; Rogério P. Lima⁶; Geraldo N. R. Filho⁶; Patrícia T. S. Luz⁷; Leyvison R. V. Conceição^{1,3,4}

¹ Laboratório de Catálise e Oleoquímica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará - vicente25lima@gmail.com

² Laboratório de Catálise e Oleoquímica, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará

³ Laboratório de Catálise e Oleoquímica, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará.

⁴ Laboratório de Catálise e Oleoquímica, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Pará

⁵ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará, Campus Rural de Marabá

⁶ Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará

⁷ Laboratório de Pesquisa em Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará, Campus Belém.

Palavras-Chave: Catalisador heterogêneo ácido, Transesterificação, Biocombustível.

Introdução

Em meio ao desenvolvimento e à globalização, países em todo o mundo enfrentam uma crise energética e o seu impacto será sentido ao longo das próximas décadas. Nos últimos anos, o desenvolvimento tecnológico e a industrialização, o crescimento das infraestruturas, os transportes e o crescimento populacional têm contribuído de forma significativa para o aumento do consumo mundial de energia (SINGH et al., 2021). Com isso, o esgotamento dos combustíveis fósseis é iminente e tem sido tema de estudos recentes, se concentrando em descobrir energia ou combustível derivado de fontes renováveis (KUMAR et al., 2022). Neste cenário, o biodiesel surge como uma alternativa energética limpa de grande potencial, pelo fato de ser obtido a partir da conversão de biomassa e apresentar características semelhantes ao óleo diesel (TOPARE et al., 2022).

O biodiesel é normalmente produzido pelas reações de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais na presença de álcoois e catalisadores que podem ser homogêneos ou heterogêneos (MEHER et al., 2006). Entre os catalisadores homogêneos, KOH e NaOH são comumente utilizados, no entanto, eles levam a problemas como corrosão de equipamentos, dificuldade de separação do catalisador e geração de resíduos. Por isso, a catálise heterogênea tem recebido maior atenção na área de produção de biocombustíveis (SHARMA et al., 2020). Dado isso, os catalisadores heterogêneos têm recebido grande atenção de pesquisadores por terem como alguns benefícios sua fácil separação e conseqüentemente possibilitando sua reutilização em sucessivas reações (SITEPU et al., 2020).

Todos esses aspectos citados sugerem que o processo de produção de biodiesel pode ser realizado utilizando catalisadores heterogêneos de acordo com suas propriedades ácidas ou básicas. O catalisador adequado deve possuir alta atividade e seletividade, boa estabilidade térmica, deve ser de baixo custo e seu processo de produção deve ser ecologicamente correto. As propriedades de atividade e seletividade do catalisador geralmente dependem da quantidade e da força de sítios ácidos ou básicos. Para reações orgânicas, como transesterificação, catalisadores com alta área superficial hidrofóbica são preferíveis, porque caso contrário a água pode interagir com sítios ativos impedindo a adsorção de reagentes orgânicos (MACARIO et al., 2010).

Como catalisadores heterogêneos, podemos utilizar materiais de diversas naturezas, como os materiais porosos, os quais classificam-se em microporosos, mesoporosos e

macroporosos (SCHWANKE et al., 2016). Entre os catalisadores porosos, os que são constituídos de sílica têm sido amplamente utilizados devido sua boa estabilidade mecânica/térmica e facilidade de funcionalização através da dopagem de íons metálicos (XIE et al., 2018).

Em particular, o KIT-6, um tipo de sílica mesoporosa, é altamente atraente para uso como suporte de catalisadores sólido, devido principalmente à sua estrutura de mesoporos cúbicos interconectado tridimensional com uma alta área superficial e grande volume de poros, permitindo incorporar de forma eficiente espécies ativas para formar um catalisador sólido, permitindo uma melhor difusão em massa com um aumento nos sítios ativos disponíveis para uma catálise mais eficiente (CAO et al., 2020; HE et al., 2016). Desse modo, o presente estudo tem dentre os seus objetivos, sintetizar o suporte KIT-6, sintetizar o catalisador com impregnação de molibdênio em sua estrutura e caracterizá-lo com técnicas instrumentais como DRX, FT-IR, além de acidez superficial. Juntamente a isso, estudar diferentes concentrações da fase ativa no suporte e seu teor de éster obtido durante o processo. Por fim estudar sua reutilização em sucessivas reações.

Material e Métodos

Síntese do suporte:

A sílica mesoporosa tipo KIT-6 utilizada como suporte catalítico foi sintetizada a partir da metodologia descrita por KLEITZ et al. (2003). Inicialmente, dissolveu-se o direcionador de estrutura, Pluronic P₁₂₃ (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) em água deionizada com o ácido clorídrico (HCl, 37%) sob agitação por 6 h. Após esse período, foi adicionado lentamente o co-direcionador, n-butanol (BuOH), a esta solução, que permaneceu em agitação por 1 h. Em seguida, a fonte de sílica tetraetilortossilicato (TEOS) por 24 h.

Síntese do catalisador:

A síntese do catalisador consiste em incorporar na estrutura da sílica mesoporosa KIT-6, o percentual desejado de óxido de molibdênio pelo método de impregnação via úmida. O sal precursor molibdato de amônio tetrahidratado ((NH₄)₆Mo₇O₂₄H₂O), foi adicionado a mistura de água deionizada e KIT-6, sob agitação mecânica e temperatura ambiente pelo tempo de 2 h.

Acidez superficial:

A Acidez Superficial do suporte KIT-6 e do catalisador Mo/KIT-6 foi determinada por meio do método de Boehm com adaptações (BOEHM, 1994). Neste método 0,1 g do catalisador 6-Mo/KIT-6 foi colocado em 20 mL de solução padrão de NaOH (0,1 mol L⁻¹) e agitado por 24 h em temperatura ambiente. Após, a amostra foi centrifugada e o sobrenadante foi titulado com solução padrão de HCl (0,1 mol L⁻¹) utilizando fenolftaleína como indicador.

Difração de Raios X:

Os difratogramas de Raios-X (DRX) foram coletados pelo método do pó em um difratômetro da PANalytical, modelo EMPYREAN. A análise foi realizada com radiação monocromática de Cu K α (1,54 Å) com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA no intervalo de varredura de 10° < 2 θ < 80°.

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier:

As amostras foram analisadas por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) em um equipamento FTIR Shimadzu modelo IR Prestige-21 na faixa de 400 a 2000 cm⁻¹, utilizando Brometo de Potássio (KBr) como matriz.

Síntese do biodiesel:

Os testes reacionais foram conduzidos em multireator PARR 5000 com agitação fixa em 800 rpm, variando as seguintes condições reacionais: temperatura de reação (120–160 °C); tempo

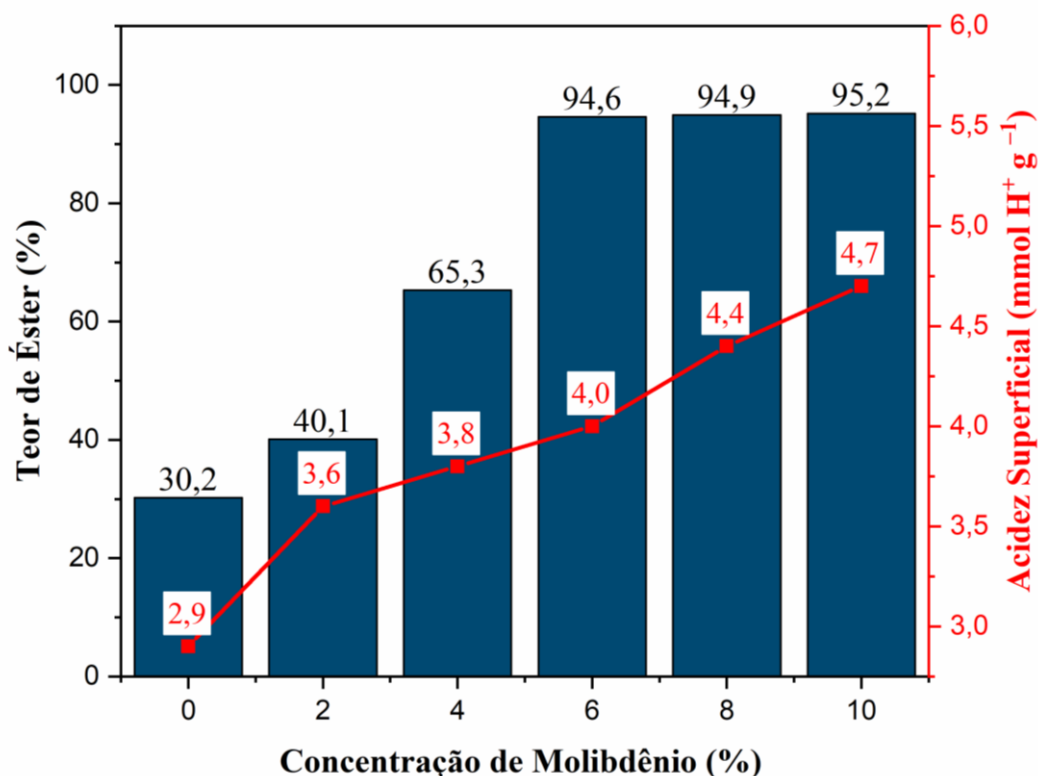
de reação (60–180 min); razão molar MeOH:óleo (9:1–21:1) e concentração de catalisador (2–12% m/m), utilizando 12 g de óleo de soja. Após a reação, os produtos reacionais foram transferidos para um funil, separados e lavados com água destilada (80 °C) para remoção produtos secundários e espécies não reagidas.

Determinação do teor de éster nas amostras de biodiesel por CG-FID:

Os biodieseis obtidos foram analisados quanto aos seus teores de ésteres por cromatografia gasosa de acordo com metodologia da European standard EN 14103. Para isso, foi utilizado um cromatógrafo com auto injetor CP 3800 Varian equipado com Detector de Ionização 52 CB com 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de filme. O gás Hélio foi utilizado como fase móvel na razão 1,0 mL/min.

Resultados e Discussão

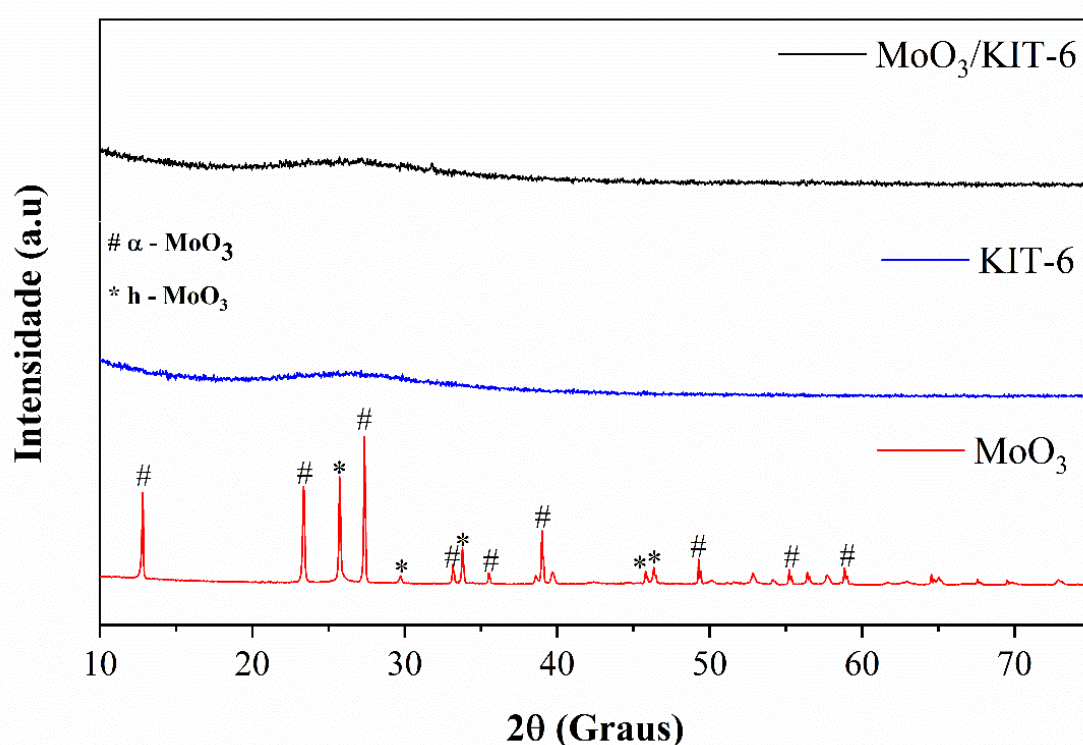
Influência da concentração de molibdênio na síntese do catalisador: A qualidade do biodiesel é diretamente afetada pelas características do material, que por sua vez são impactadas por diversos fatores relacionados à síntese do catalisador utilizado na reação de transesterificação. Sendo assim, foram analisados os efeitos da quantidade de molibdênio na composição final do catalisador, juntamente com a acidez superficial do suporte KIT-6 e todos os catalisadores sintetizados. É importante destacar que, durante esta fase inicial de testes catalíticos, todas as reações de transesterificação foram conduzidas em condições não otimizadas, incluindo uma temperatura reacional de 150 °C, uma razão molar álcool:óleo de 15:1, uma concentração de catalisador de 10% e um tempo reacional de 3 h. Inicialmente, o ponto ideal da quantidade de molibdênio foi estabelecido através da análise comparativa dos teores de ésteres presentes nos biodieseis produzidos durante os processos de transesterificação utilizando catalisadores com distintas proporções de molibdênio, variando entre 2, 4, 6, 8 e 10%.



Percebe-se que os valores de teor de éster dos biodieseis aumentam à medida que se proporciona uma elevação do percentual de Mo nos catalisadores, alcançado o valor máximo de teor de éster de 95,2% para o biodiesel produzido empregando o catalisador com

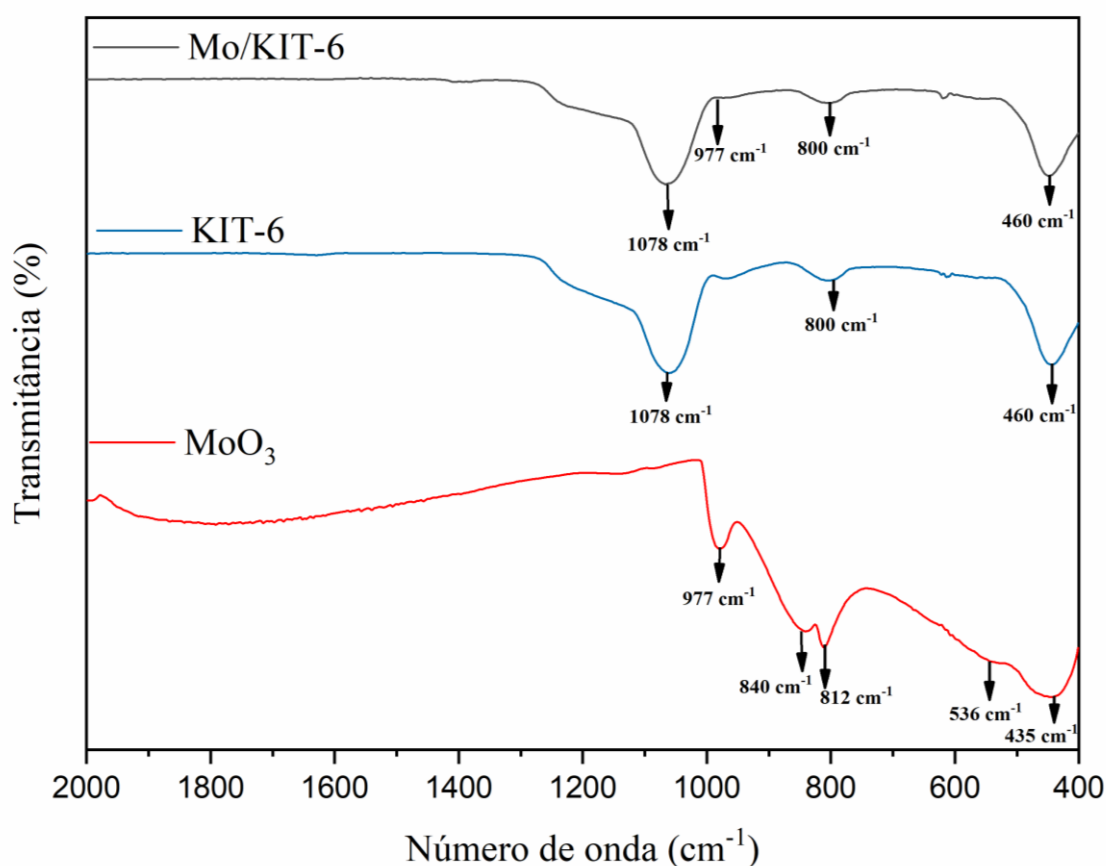
concentração de Mo de 10%. Os catalisadores com concentrações de 2 a 10% apresentaram valores, respectivamente de (3,6; 3,8; 4,0; 4,4; 4,7 mmol H⁺ g⁻¹), valor superior ao valor da acidez superficial do suporte KIT-6 (2,9 mmol H⁺ g⁻¹), este fato comprova a efetividade do processo de impregnação empregado na síntese do catalisador, uma vez que o aumento da acidez indica a presença de sítios ácidos, decorrentes da acidez de Brønsted referente ao MoO₃ ancorado no suporte, conforme indicado na literatura (KITANO et al., 2013). Em outro estudo, foi obtido o resultado de acidez superficial de 7,12 mmol H⁺ g⁻¹ para o catalisador formado por óxido de molibdênio suportado em ferrita de estrôncio e aplicado na transesterificação de óleo residual de fritura (GONÇALVES et al., 2021). A partir da análise dos dados, o catalisador com concentração de 6% apresentou a melhor performance catalítica em termos de teor de éster (94,6%), pois a diferença entre 6 e 10% é menor que 1%, justificando sua escolha.

Difração de Raios-X (DRX): O padrão de difração de Raios-X para a fase ativa MoO₃, suporte KIT-6 e catalisador 6-Mo/KIT-6 são mostrados na Figura 12. O difratograma referente a fase ativa MoO₃ (em vermelho) apresenta duas estruturas polimórficas estáveis: ortorrômbica (α -MoO₃) e hexagonal (h-MoO₃) (THANGASAMY et al., 2018). Os picos de difração majoritários da estrutura do MoO₃ referentes à fase hexagonal (h-MoO₃) estão dispostos em 25,7°, 29,7°, 33,7°, 45,8° e 46,3° e à fase ortorrômbica (α -MoO₃) em 12,7°, 22,9°, 27,3°, 33,1°, 35,5°, 39°, 49,2°, 55,2° e 58,8° (THANGASAMY et al., 2018; BABU REDDY et al., 2018). Observa-se que em torno do $2\theta = 23^\circ$ o KIT-6 apresenta uma região amorfa que é característica de materiais a base de sílica (em azul) (CABRERA-MUNGUIA et al., 2017). Além disso, nenhum pico característico de Mo foi observado no catalisador 6-Mo/KIT-6 (em preto), isto sugere que houve distribuição uniforme de ativo no suporte KIT-6 (LI e XIE, 2024). Delgado e colaboradores (2018) sintetizaram catalisadores NiMo/KIT-6 e NiMo/Nanosilica, e também observaram ausência de picos característicos, típico para sílica amorfa e diversos picos de difração fraca indexados ao Mo de fase hexagonal. Latifi e colaboradores (2018) relataram que a ausência de picos pode ser atribuída à queda da ordenação de longo alcance da estrutura mesoporosa.

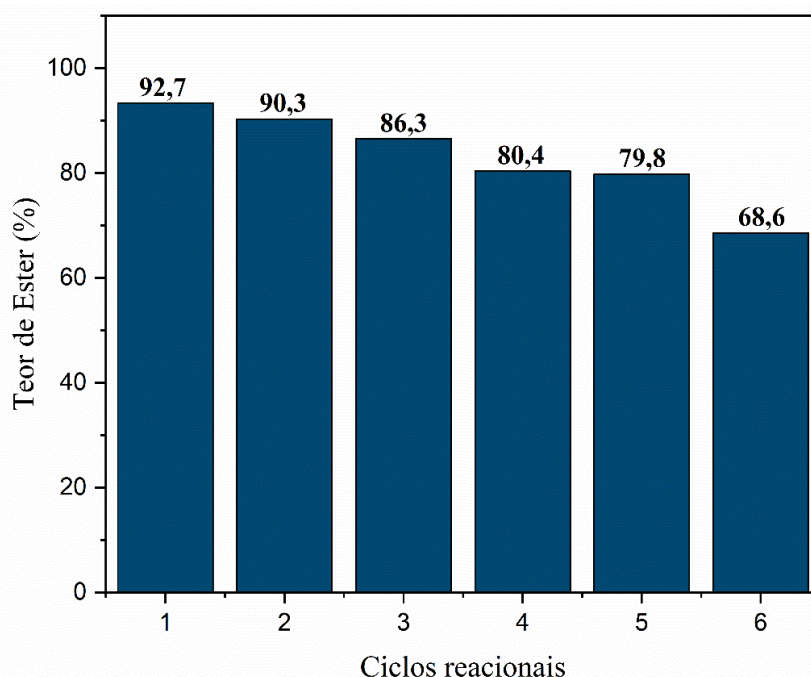


Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR): Os espectros de FTIR das amostras da fase ativa MoO₃, suporte KIT-6 e catalisador 6-Mo/KIT-6 são mostrados

na Figura 13. No espectro referente ao MoO_3 (em vermelho) há a presença de bandas em 435, 536, 812, 840 e 977 cm^{-1} , características das vibrações de ligação de estiramento Mo–O e O–Mo–O (PINTO et al., 2020). No espectro referente ao suporte KIT-6 (em azul) há presença de bandas em 460, 800 e 1078 cm^{-1} , são atribuídas ao alongamento assimétrico dos grupos Si–O–Si, ao alongamento dos átomos de oxigênio nas ligações silanol Si–OH, ao alongamento simétrico dos grupos Si–O–Si, aos grupos siloxano e a vibração de flexão dos grupos Si–O–Si (WAWRZYŃCZAK; JARMOLIŃSKA; NOWAK, 2021; ZHOU et al., 2020). No espectro referente ao catalisador 6-Mo/KIT-6 (em preto), as bandas na região de 812, 977 e 1078 cm^{-1} são atribuídos a diferentes vibrações de estiramento do Mo–O. Cabe ressaltar que a banda em 977 cm^{-1} indica a ligação de Mo tetraédricamente coordenado na estrutura da sílica mesoporosa KIT-6 através da ligação Mo–O–Si, como relatado por Figueiredo e colaboradores (2021).



Investigação da capacidade de reutilização do catalisador 6-Mo/KIT-6: Catalisadores heterogêneos oferecem como principal vantagem ao processo de síntese de biodiesel a possibilidade de recuperação e reutilização do sólido catalítico em diversos ciclos de reação (HELMI et al., 2021). Com esse propósito, o catalisador 6-Mo/KIT-6 foi submetido a testes reacionais consecutivos para avaliar seu desempenho catalítico ($T = 160\text{ }^\circ\text{C}$, $M:O = 13:1$, $C = 10\%$ e $t = 2,4\text{ h}$). Ao fim de cada ciclo de transesterificação, o catalisador foi separado dos produtos reacionais (biodiesel e glicerol) por filtração à vácuo e reempregado ao processo reacional.



É importante mencionar que ao início do presente estudo, o suporte KIT-6 foi submetido a reação sob condições ótimas, resultando em uma conversão em biodiesel de 30%, comprovando que o mesmo não possui atividade catalítica. O processo de lavagem se deu utilizando solvente (hexano) na recuperação do catalisador, as amostras de biodieséis atingiram teores de éster de 92,7; 90,3; 86,6; 80,4; 79,8; e 68,6% para os ciclos de reação, respectivamente. Entretanto, o valor de teor de éster do biodiesel diminuiu expressivamente a partir do quinto ciclo reacional, aproximadamente a 80%. Resultados semelhantes foram obtidos no estudo desenvolvido por Ganesam e colaboradores (2020), no qual o catalisador Cs-TPA/Ce-KIT-6 obteve bom rendimento em cinco ciclos de transesterificação. O decréscimo da atividade catalítica do sólido 6-Mo/KIT-6 pode ser esclarecido por meio de dois aspectos: (I) lixiviação parcial dos sítios ativos da superfície do suporte catalítico para o meio reacional e (II) bloqueio dos sítios ativos por deposição de compostos orgânicos decorrentes dos produtos da reação (SALINAS et al., 2016; ISLAM et al., 2022).

Conclusões

O catalisador desenvolvido nesse estudo, à base da sílica mesoporosa tipo KIT-6, impregnado com Molibdênio, obteve-se sucesso na sua aplicação para a transesterificação heterogênea ácida do óleo residual de fritura. Diferentes técnicas de caracterização, como acidez superficial, DRX e FT-IR comprovaram a presença de constituintes responsáveis pelo desempenho catalítico do material sintetizado. Obteve-se um valor de aproximadamente 93% de conversão em ésteres do catalisador empregado, a partir das condições reacionais otimizadas: temperatura de 160 °C, razão molar álcool:óleo de 13:1 e concentração de catalisador de 10%, bem como um tempo reacional de 2,4 h. Além disso, o catalisador apresentou atividade catalítica após cinco ciclos reacionais, mantendo-se aproximadamente em 80% de conversão em biodiesel, o que indica seu bom prospecto de desenvolvimento e aplicação. Portanto, essa investigação forneceu um catalisador heterogêneo ácido promissor para a síntese de biodiesel que reúne características importantes para o processo como excelente desempenho catalítico, fácil recuperação e elevada estabilidade catalítica.

Agradecimentos

Agradeço ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará, Universidade Federal do Pará, aos laboratórios LCO, LAPAC e LOA.

Referências

BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**. Vol.32, pag.759-769, 1994.

CABRERA-MUNGUÍA et al. Heterogeneous acid conversion of a tricaprolin-palmitic acid mixture over Al-SBA-15 catalysts μ Reaction study for biodiesel synthesis. **Catalysis Today**. Vol.282, pag. 195-204, 2017.

CAO, H., WANG, W., CUI, T., WANG, H., ZHU, G., REN, X. Enhancing CO₂ hydrogenation to methane by Ni-based catalyst with V species using 3D-mesoporous KIT-6 as support, **Energies**, vol. 13, pag. 2235, 2020.

GONÇALVES, M.A., MARES, E.K.L, ZAMIAN, J.R FILHO, G.N.R., L.R.V. CONCEIÇÃO. Statistical optimization of biodiesel production from waste cooking oil using magnetic acid heterogeneous catalyst MoO₃/SrFe₂O₄. **Fuel**. Vol.304, pag. 121463, 2021.

HE, F., LUO, J., LIU, S., Novel metal loaded KIT-6 catalysts and their applications in the catalytic combustion of chlorobenzene, **Chem. Eng. J.** vol.294, pag. 362-370, 2016.

KITANO, T. et al. Brønsted Acid Generation of Alumina-Supported Molybdenum Oxide Calcined at High Temperatures: Characterization by Acid-Catalyzed Reactions and Spectroscopic Methods. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. Vol.371, pag. 21-28, 2013.

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**. vol.2003, pag.2136–2137, 2003.

KUMAR, A., SINGH, V.P., SRIVASTAVA, A. Quality biodiesel via biotransesterification from inedible renewable sources, **Journal of Cleaner Production**. Vol. 379, pag. 134653, 2022.

MACARIO, A., GIORDANO, G., ONIDA, B., COCINA, D., TAGARELLI, A., GIUFFRÈ, A.M. Biodiesel production process by homogeneous/heterogeneous catalytic system using an acid–base catalyst, **Applied Catalysis A: General**. Vol.378, pag. 160-168, 2010.

MEHER, L.C., VIDYA, D., NAYK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification a review, **Renew. Sustain. Energy**.vol.10, pag. 248-268, 2006.

SCHWANKE, A., DOS SANTOS, A., SANTOS, A.G., BIESEKI, L., DI SOUZA, L., CAMPOS., PERGHER, S. Materiais Mesoporosos: Um caminho acessível. 2016.

SHARMA, A., KODGIRE, P., KACHHWAHA, S.S., Investigation of ultrasound-assisted KOH and CaO catalyzed transesterification for biodiesel production from waste cottonseed cooking oil: process optimization and conversion rate evaluation, **J. Clean. Prod.** Vol.259, pag. 120982, 2020.

SINGH, D. et al., A comprehensive review of physicochemical properties, production process, performance and emissions characteristics of 2nd generation biodiesel feedstock: *Jatropha curcas*, **Fuel**. Vol.285, pag. 119110, 2021.



SITEPU, E.K., HEIMANN, K., RASTON, C.L., ZHANG, W. Critical evaluation of process parameters for direct biodiesel production from diverse feedstock, **Renew. Sustain. Energy**. Vol.123, pag. 109762, 2020.

TOPARE, N.S., GUJARATHI, V.S., BHATTACHARYA, A.A., BHOYAR, V.M., SHASTRI, T.J., MANEWAL, S. P., GOMKAR, C.S., KHEDKAR, S.V., KHAN, A., ASIRI, A.M. A review on application of nano-catalysts for production of biodiesel using different feedstocks, **Materials Today: Proceedings**. Vol.72, pag. 324-335, 2022.

WAWRZYŃCZAK, A.; JARMOLIŃSKA, S.; NOWAK, I. Nanostructured KIT-6 materials functionalized with sulfonic groups for catalytic purposes. **Catalysis Today**. Vol.399. pag. 526-539, 2021.

XIE, W., HAN, Y., WANG, H., Magnetic Fe₃O₄/MCM-41 composite-supported sodium silicate as heterogeneous catalysts for biodiesel production, **Renewable Energy**. Vol.125, pag. 675-681, 2018.