

Impregnação de Cu, Zn e Zr em sílica mesoporosa KIT-6 para a desidratação do Glicerol

Lívia C. Oliveira¹, Fernando J.V.E. Oliveira¹, Tiago P. Braga¹, *Johnatan O. Soares^{1*}

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Instituto de Química, Natal, RN, Brasil ¹ .E-mail: johnatan.oliveira.081@ufrn.edu.br*

Resumo/Abstract

RESUMO - Com o crescimento da produção de biodiesel, a busca por rotas de valorização do glicerol como subproduto tornou-se essencial para a sustentabilidade do processo. Neste trabalho, foram sintetizados e avaliados catalisadores heterogêneos à base de Cu, Zn e Zr suportados em sílica mesoporosa do tipo KIT-6, aplicados na reação de desidratação do glicerol. O suporte foi obtido pelo método hidrotérmico padrão e os metais foram incorporados por duas metodologias distintas: impregnação via ponto úmido e precipitação-deposição. As amostras foram caracterizadas por DRX, FRX, MEV e adsorção de N₂. Os resultados indicaram que o método de impregnação influencia significativamente as propriedades estruturais e a atividade catalítica. Em testes de leito fixo, o catalisador KIT-6-CuO_PU apresentou maior conversão, enquanto o material KIT-6-Cu-Zn-Zr demonstrou seletividade de ~100% para acetol. As diferenças texturais e morfológicas explicam os distintos desempenhos observados.

Palavras-chave: glicerol, KIT-6, impregnação, acetol.

ABSTRACT - With the increasing biodiesel production, alternative routes for glycerol utilization have become essential to enhance process sustainability. In this study, heterogeneous catalysts based on Cu, Zn, and Zr supported on KIT-6 mesoporous silica were synthesized and evaluated in the glycerol dehydration reaction. The support was synthesized by a standard hydrothermal route, and metal incorporation was achieved using two different methods: wet impregnation and precipitation-deposition. The samples were characterized by XRD, XRF, SEM and N₂ adsorption-desorption. Results show that the impregnation method significantly affects structural properties and catalytic performance. In fixed-bed reactor tests, the KIT-6-CuO_PU catalyst showed higher conversion, while KIT-6-Cu-Zn-Zr exhibited ~100% selectivity towards acetol. Morphological and textural differences account for the distinct performances.

Keywords: glycerol, heterogeneous catalysts, KIT-6, impregnation, acetol

Introdução

A crescente produção de biodiesel acarreta a formação em larga escala de glicerol, subproduto de baixo valor comercial. A desidratação catalítica do glicerol surge como uma rota promissora para sua conversão em compostos de maior valor agregado, como o acetol, com potencial aplicação na indústria farmacêutica. Catalisadores heterogêneos contendo óxidos metálicos, como CuO, ZnO e ZrO₂, apresentam bom desempenho nessa reação, especialmente quando suportados em matrizes mesoporosas como a KIT-6. Esse tipo de suporte proporciona maior dispersão e acessibilidade aos sítios ativos. Neste trabalho, foram avaliadas a estrutura e atividade catalítica de materiais preparados com diferentes metodologias de impregnação metálica visando à valorização do glicerol[1-5].

Experimental

A sílica KIT-6 foi sintetizada por método hidrotérmico convencional utilizando P123 e TEOS. Os metais Cu, Zn e Zr foram incorporados por impregnação via ponto úmido (PU) e precipitação-deposição (PD). As amostras foram caracterizadas por DRX (baixo e alto ângulo), FRX, adsorção de N₂ (método BET) e MEV. Os ensaios catalíticos foram conduzidos em reator de leito fixo com alimentação de solução de glicerol a 10% (m/v) por 5 h. As amostras

foram analisadas por cromatografia gasosa para determinação de conversão e seletividade.

Resultados e Discussão

Os padrões de DRX (Figura 1) confirmaram a formação da estrutura cúbica Ia3d da KIT-6. A impregnação alterou a qualidade do padrão de difração e também os parâmetros de rede, com aumento para PU e leve contração para o método PD. A área superficial da KIT-6 pura foi de 719 m²/g, diminuindo significativamente após a adição de metais. A análise de FRX confirmou a presença das fases metálicas nas proporções esperadas[6].

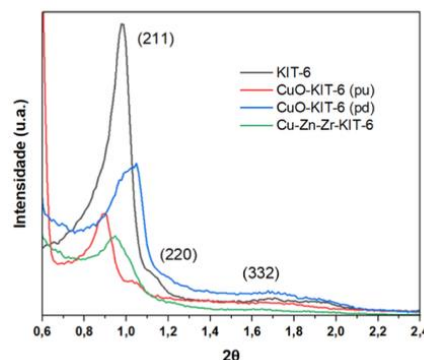


Figura 1. Difratogramas do suporte e de alguns dos catalisadores.

No desempenho catalítico (Figura 2), os catalisadores com Cu isolado apresentaram comportamento semelhante, mas o KIT-6-CuO_PU obteve maior conversão de glicerol (~80%) em comparação ao KIT-6-CuO_PD (~60%).

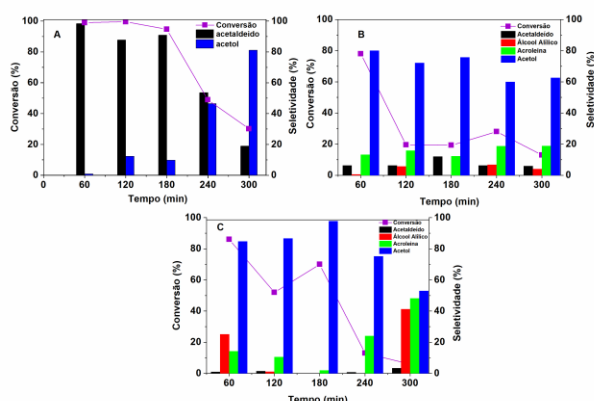


Figura 2. Relação da conversão e seletividade em função do tempo da KIT-6/CuO_PU (A), KIT-6/CuO_PD (B) e (C) KIT-6-Cu-Zn-Zr.

Já o sistema KIT-6-Cu-Zn-Zr apresentou elevada seletividade para acetol (~95%), ainda que com conversão moderada. O efeito sinérgico entre os óxidos metálicos parece favorecer a rota de desidratação preferencial. Além disso, os testes de estabilidade indicaram boa resistência térmica e baixa formação de coque.

A formação preferencial do Acetol indica predominância de sítios ácidos de Lewis nos catalisadores. Além disso, pode haver conversão de alguns sítios de Lewis em sítios de Brønsted, evidenciada pela formação de pequenas quantidades de acroleína.

Conclusões

O método de impregnação influencia fortemente a estrutura e o desempenho catalítico. A via ponto úmido favoreceu maior conversão, enquanto a combinação Cu-Zn-Zr proporcionou alta seletividade para acetol. Os resultados destacam o potencial desses materiais na valorização do glicerol e na química verde.

Agradecimentos

À UFRN, aos laboratórios LABPEMOL e LABCAT e CAPES.

Referências

- [1] F. Fernandes Barbosa, T. Pinheiro Braga, *ChemCatChem* 2023, 15, DOI 10.1002/cctc.202200950.
- [2] T. P. Braga, N. Essayem, S. Prakash, A. Valentini, J. Braz. Chem. Soc. 2016, 27, 2361–2371.
- [3] A. M. Silva Lopes, A. S. Kasuya de Oliveira, F. Fernandes Barbosa, S. B. C. Pergher, T. Pinheiro Braga, *ChemCatChem* 2023, 15, DOI 10.1002/cctc.202300609.
- [4] A. A. Shaikh, J. Bhattacharjee, P. Datta, S. Roy, *Sustain. Chem. Environ.* 2024, 7, 100125.
- [5] M. da Costa Borges Soares, F. F. Barbosa, M. A. M. Torres, S. B. C. Pergher, N. Essayem, T. P. Braga, *Brazilian J. Chem. Eng.* 2021, 38, 495–510.
- [6] J. de O. Soares, W. E. C. Cavalcanti, M. A. M. Torres, S. B. C. Pergher, F. J. V. E. De Oliveira, T. P. Braga, *Nanomaterials* 2022, 12, 3566.
- [7] J. González, J. A. Wang, L. Chen, M. Manríquez, J. Salmoles, R. Limas, U. Arellano, J. Solid State Chem. 2018, 263, 100–114.
- [8] I. Kainthla, G. V. R. Babu, J. T. Bhanushali, K. S. R. Rao, B. M. Nagaraja, *J. CO₂ Util.* 2017, 18, 309–317.
- [9] T. Tsoncheva, L. Ivanova, J. Rosenholm, M. Linden, *Appl. Catal. B Environ.* 2009, 89, 365–374.