

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de **P&D** em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Síntese e Avaliação da Peneira Molecular ZS/SBA-15 na Produção de Biodiesel

AUTORES:

Ítalo Barros Meira Ramos, Carlos Eduardo Pereira, Mateus Andrade Santos da Silva, André Luiz Fiquene de Brito, José Jailson Nicácio Alves e Bianca Viana de Sousa Barbosa

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Campina Grande – UFCG

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 9º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 09 a 11 de novembro de 2017, em Maceió/AL. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 9º PDPETRO.

SÍNTESE E AVALIAÇÃO DA PENEIRA MOLECULAR ZS/SBA-15 NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Abstract

A high potentiality in the area of adsorption, besides a strong catalytic power are conferred to SBA-15, due to its mesopores of high hexagonal organization are interconnected through micropores. One factor that positively influences the catalytic potential of molecular sieves is the incorporation of heteroatoms or metal oxides in their structure. Some of its characteristics such as thermal stability and the amphoteric character of the hydroxyl groups of its surface come to facilitate their action along with catalysts and as support. The sulfated zirconia has active sites of Brönsted and Lewis, according to the conditions of preparation. In addition, it is worth mentioning the incessant search for alternative sources of fuel, which are less aggressive to the environment, and at the same time serve to complement the production of renewable fuels in the country, so that it becomes independent in this topic. Among the sources mentioned, there is the biodiesel, which is obtained from the reaction of transesterification of oil, with the addition of alcohol in the presence of a catalyst. Therefore, the present research had as objective to evaluate the biodiesel quality in function of the different mass contents of sulfated zirconia supported in the SBA-15 molecular sieve. For this purpose, the SBA-15 molecular sieve was obtained using pluronic, tetraethyl orthosilicate, hydrochloric acid, deionized water and ethanol. The removal of the structural driver was performed at 500 °C under synthetic air flow. The process of incorporation of the sulfated zirconia was done by wet impregnation using different mass contents (10, 20 and 30%) in relation to the mass of the SBA-15 molecular sieve. Through the diffractograms, it was possible to identify the presence of the hexagonal structure of the molecular sieve, as well as the tetragonal and monoclinic phases of zirconia. The catalyst with 20% by weight of sulfated zirconia showed 100% of conversion of methyl esters, so this conversion specifies the oil obtained as biodiesel according to the norm of the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Fuels. As well as the results of density and viscosity.

Introdução

A SBA-15 tornou-se uma promissora fonte de estudos devido ao seu potencial em aplicações em diversos âmbitos, como: na adsorção, catálise, nanotecnologia e biotecnologia ser bem maior do que o das outras peneiras moleculares (MAGALHÃES, 2011). Portanto, de todos os materiais mesoestruturados, a SBA-15 tem sido o de maior interesse para ser utilizado como catalisador (TAGUCHI e SCHÜTH, 2005), adsorvente e suporte catalítico (VALLET-REGÍ, 2004). Dessa forma, é válido ressaltar que sua grande potencialidade é conferida devido aos seus mesoporos de alta organização hexagonal estarem interligados através de microporos, o que por sua vez favorece diretamente a passagem de moléculas maiores e consequentemente alta atividade catalítica. Além disso, um aspecto importante deste material é a possibilidade de incorporar heteroátomos e/ou óxidos metálicos em sua estrutura (na superfície dos canais ou dentro da rede sólida) (FORNES *et al.*, 2003).

A incorporação de metais como a zircônia é efetuada para potencializar o poder catalítico da peneira molecular SBA-15 (FUXIANG *et al.*, 2007). Para tanto, algumas características da zircônia tem o objetivo de facilitar a sua atuação juntamente a catalisadores e também como suporte. A sua estabilidade térmica, além do forte caráter anfótero dos grupos hidroxila de sua superfície são exemplos dessa particularidade. Sabe-se ainda que uma classe de catalisadores que tem despertado grande interesse são os óxidos modificados com ânions. E, dentre esses, a zircônia sulfatada (ZS) vem

sendo relatada como um excelente catalisador sólido, por catalisar inúmeras reações em uma ampla faixa de temperatura (MONTEIRO, 2005).

Os biocombustíveis são uma alternativa que pode gerar uma grande quantidade de energia, produzindo menor impacto ambiental. O biocombustível mais conhecido no Brasil é o álcool extraído da cana-de-açúcar. Entretanto, um outro que vem despertando crescente interesse é o biodiesel. O biodiesel é um combustível composto de alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais (ANP, 2005). A sua estrutura molecular permite uma enorme semelhança físico-química com o diesel fóssil. No entanto, o biodiesel é biodegradável, renovável, não tóxico e isento de enxofre, apresentando assim grandes vantagens frente ao combustível mineral (DESARI *et al.*, 2003).

Segundo Hak-Joo *et al.* (2004), existem quatro maneiras de obtenção do biodiesel a partir de óleos vegetais ou de sebo animal, seja em escala laboratorial ou industrial: usando misturas diretas de óleos vegetais e diesel fóssil, por técnicas de microemulsões, craqueamento térmico e a transesterificação. Dentre estas, a mais utilizada é a reação de transesterificação de óleos vegetais com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol). Além do mais, um catalisador é geralmente usado para aumentar a taxa de reação.

Portanto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a qualidade do biodiesel produzido em função dos diferentes teores mássicos de zircônia sulfatada suportada na peneira molecular SBA-15.

Metodologia

• Síntese da peneira molecular ZS/SBA-15

- Síntese da peneira molecular SBA-15

Com base na metodologia de síntese utilizada por Zhao *et al.* (1998), sintetizou-se a SBA-15 a partir da seguinte composição molar: 1 SiO₂:0,017 P₁₂₃:5,7HCl:173H₂O:0,044 EtOH. Primeiramente, foram adicionados em um béquer o P₁₂₃ juntamente com a água deionizada, o HCl com concentração 2 mol.L⁻¹ e o etanol. Após homogeneização dessa mistura, adicionou-se lentamente a fonte de sílica (TEOS) e agitou-se até o fim da adição a 35 °C. O gel obtido foi levado para maturação no rotoevaporador, onde foi mantido durante 20 horas. E, posteriormente, iniciou-se o tratamento térmico com autoclaves em estufa por 24 horas a uma temperatura de 80 °C. Após esse período, o material foi lavado até pH neutro, e na sequência, o material obtido foi posto para secar em estufa a 60 °C. O material foi ativado por calcinação a 500 °C com rampa de aquecimento de 3 °C.min⁻¹ por 6 horas.

- Obtenção do óxido de zircônia (ZrO₂) via método de precipitação

A síntese do óxido de zircônia foi realizada, baseada na metodologia descrita por Raia *et al.* (2008). Inicialmente foram preparadas uma solução 1 mol.L⁻¹ de oxicloreto de zircônio (ZrOCl₂.8H₂O) e uma solução concentrada (25%) de hidróxido de amônio, que posteriormente foram adicionadas simultaneamente com a mesma vazão a um béquer contendo 50 mL de água destilada. O sistema foi mantido sob agitação e à temperatura ambiente durante o processo. Após a adição completa da solução de oxicloreto de zircônio, estabilizou-se o pH do material entre 9 e 10 utilizando-se de uma solução de hidróxido de amônio (25%) e a solução foi maturada por 24 h, sob agitação constante. Ao término do processo de maturação, o gel obtido foi lavado com água destilada e filtrado para eliminação dos cloretos existentes. Posteriormente, o gel foi seco em estufa a 100 °C por um período de 12 h e em seguida o material obtido passou por um tratamento térmico sob um fluxo de ar sintético 100 mL.min⁻¹ com uma rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ por 3 h até atingir as temperaturas de 700°C.

- Processo de Sulfatação do óxido de zircônia (ZrO_2)

A sulfatação do óxido de zircônia foi baseada na metodologia de RAIA *et al.* (2013). O óxido de zircônia foi posto em contato com uma solução de ácido sulfúrico 1 mol.L^{-1} na proporção de 1g da peneira molecular para 5 mL da solução deixado em repouso por aproximadamente 30 minutos. Após o repouso a solução foi seca por 12 horas a 150°C em estufa. Posteriormente a secagem, o material passou por um processo de ativação térmica, sendo aquecido da temperatura ambiente até 400°C sob fluxo de ar sintético a uma rampa de 2°C.min^{-1} onde manteve-se por 3 horas.

- Incorporação da zircônia sulfatada (ZS) a peneira molecular SBA-15

A incorporação da zircônia sulfatada (ZS) a peneira molecular SBA-15 foi através do método de impregnação por via úmida, nas porcentagens de 10, 20 e 30% em peso. A metodologia utilizada foi uma adaptação da literatura de Wang *et al.* (2008). Para cada grama da peneira molecular SBA-15 e sua respectiva proporção de zircônia sulfata foram adicionados 2,5 mL de metanol, 0,5 mL de água destilada. O material permaneceu sob agitação durante 1 hora e em seguida foi seco à 100°C durante 12 horas.

• Avaliação Catalítica

Os catalisadores foram testadas na reação de transesterificação metílica do óleo de soja, utilizando um reator PAAR modelo 4848 de alta pressão do tipo batelada, utilizando uma razão óleo/álcool de 1:10, 3% de catalisador e 4 h. O biodiesel obtido foi separado da glicerina e lavado e seco.

• Caracterizações

- Difração de Raios X (DRX)

Segundo Shimal (2011), através desse método é possível esclarecer do que se trata o material, bem como, analisar a estrutura cristalina do mesmo. Para a classificação dos grupos principais, é necessário o conhecimento da distância interplanar basal, nas reflexões basais $d(001)$ dos planos cristalinos das amostras, seguindo a lei de Bragg, apresentada pela Equação 1:

$$\lambda = 2.d.\text{sen}\theta \quad (1)$$

Onde:

λ = comprimento de onda dos raios incidentes; d = distância interlamelar; θ = ângulo da difração.

Os picos característicos foram identificados com auxílio das cartas cristalográficas disponíveis na biblioteca do International Center for Diffraction Data (ICDD).

- Cromatografia Gasosa

A cromatografia gasosa foi realizada com intuito de determinar os percentuais de ésteres metílicos de ácidos graxos nas amostras de biodiesel. Para isso, utilizou 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 com dimensão de 30 cm de comprimento, 0,32 de diâmetros e 0,25 μm de espessura do filme (Restek Corporation). O equipamento operou com as seguintes condições: FID em 250°C , temperatura inicial da coluna em 210°C e final de 250°C , velocidade linear do H_2 em 30 cm.s^{-1} e injeção em modo split na razão de 1:50. A porcentagem dos ésteres de ácidos graxos foi obtida a partir do método por comparação ao padrão interno (heptadecanoato de metila 1 mg.mL^{-1} em hexano) e área normalizada pelo programa GC Solution Postrum.

- Densidade e Viscosidade Cinemática

Os dados de densidade e viscosidade cinemática foram determinados utilizando-se o equipamento da marca Anton Paar Density Master DMA 4100 M acoplado a um viscosímetro. O resultado de densidade foi feito com precisão de $5 \times 10^{-5} \text{ g.cm}^{-3}$ a temperatura de 20 °C. A viscosidade foi obtida em um microviscosímetro automático de esfera em queda, com precisão igual a $1 \times 10^{-4} \text{ mPa.s.}$ a temperatura de 40 °C.

Resultados e Discussão

• Caracterização da Peneira Molecular ZS/SBA-15

- Difração de Raios X (DRX)

A zircônia sulfatada foi incorporada a peneira molecular SBA-15 nas proporções mássicas de 10%, 20% e 30%, sendo nomeadas da seguinte forma: 10_ZS_SBA-15, 20_ZS_SBA-15 e 30_ZS_SBA-15, respectivamente. Os difratogramas das amostras estão apresentados nas Figuras 1, 2 e 3. Para análise das características da peneira molecular SBA-15, com escala de 0 a 10°. Porém, para análise das propriedades da zircônia sulfatada, o “range” da escala foi de 10 a 80°. Para o gráfico da zircônia, a fase tetragonal é representada por (●) e a fase monoclinica por (○).

Figura 1: Difratograma da peneira molecular 10_ZS_SBA-15.

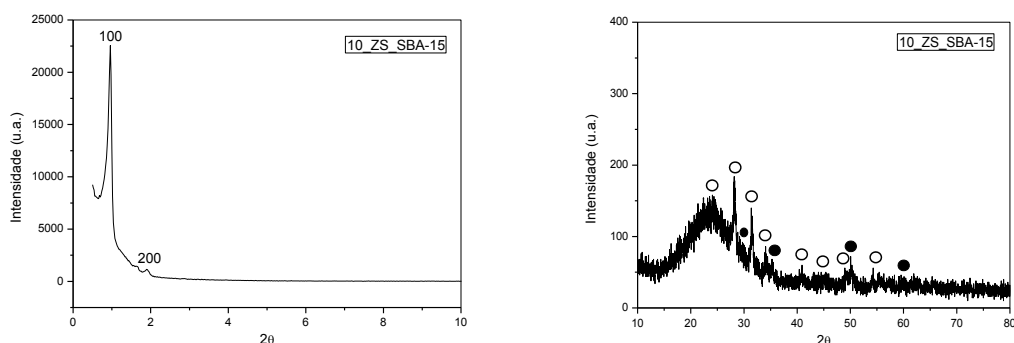


Figura 2: Difratograma da peneira molecular 20_ZS_SBA-15.

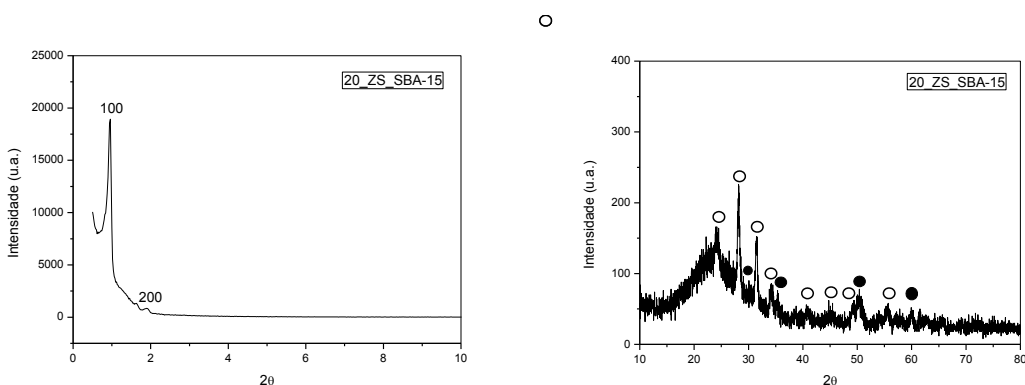
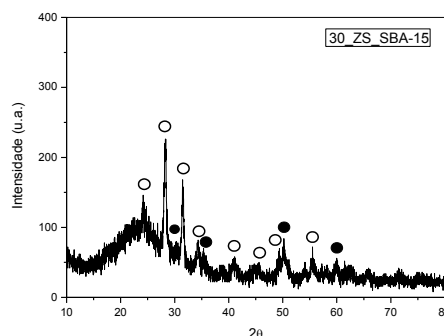
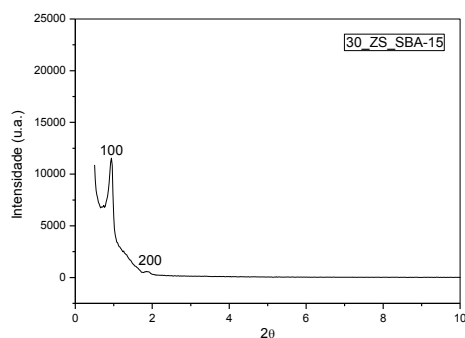


Figura 3: Difratograma da peneira molecular 30_ZS_SBA-15.



Através da análise dos difratogramas apresentados nas Figuras 1, 2 e 3 foi possível observar, primeiramente, que a estrutura cristalina característica da fase mesoporosa da peneira molecular SBA-15 se manteve presente após o processo de incorporação e ativação da zircônia sulfatada por calcinação. No entanto, verificou-se que, ao se aumentar a proporção de zircônia sulfatada na peneira molecular SBA-15, a intensidade do pico (1 0 0) diminuiu, reduzindo a fase hexagonal da peneira molecular SBA-15, o que está interligado diretamente a instabilidade que o aumento da proporção mássica de ZS traz a estes tipos de estrutura. Observa-se também, que todas as amostras apresentaram melhorias na organização do material após estes processos. Resultados similares foram obtidos por CHEN *et al.* (2001). No “range” entre $2\theta = 10$ a 80° , é possível identificar a presença dos picos das fases metaestáveis tetragonais e monoclinos característicos da zircônia após o processo de incorporação. Verifica-se que houve predominância na formação da fase monoclinica da zircônia, conferindo um caráter básico a peneira molecular ZS/SBA-15, devido a temperatura de ativação por calcinação do óxido de zircônia a 700°C .

• Caracterização do Biodiesel

- Cromatografia Gasosa

A partir da análise de cromatografia gasosa das amostras de biodiesel, obtidas da reação de transesterificação de óleo de soja, na presença de metanol e catalisador ZS/SBA-15 a diferentes proporções, pode-se observar as conversões de triglicerídeos em ésteres de ácidos graxos. Esses resultados estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Resultados de conversão.

Teste	Catalisador	Conversão (%)
1	10_ZS/SBA-15	70,5
2	20_ZS/SBA-15	100
3	30_ZS/SBA-15	81,5

Através da análise dos resultados contidos na Tabela 1 é possível observar que a amostra 20_ZS/SBA-15 apresentou conversão de 100% de ésteres metílicos de ácidos graxos, mostrando uma interação entre a zircônia e a sílica provocando uma atividade acentuadamente mais elevada. As especificações do padrão de qualidade do biodiesel estabelecem que o teor de éster mínimo para a comercialização desse combustível renovável é de 96,5%.

- Densidade e Viscosidade Cinemática

As análises de densidade e viscosidade foram realizadas para todas as amostras. Na Tabela 2, pode-se observar os resultados obtidos.

Tabela 2: Resultados de densidade e viscosidade cinemática.

Teste	Catalisador	Densidade (Kg.m ⁻³)	Viscosidade (mm ² .s ⁻¹)
1	10_ZS/SBA-15	897,9	7,183
2	20_ZS/SBA-15	893,4	5,837
3	30_ZS/SBA-15	895,8	6,574

A partir dos resultados da Tabela 2, verificou-se que todas as amostras de biodiesel se enquadram nas especificações requeridas de acordo com a norma de densidade, que estabelece valores entre 850–900 kg.m⁻³. Para a viscosidade, devem-se apresentar na faixa de 3,0–6,0 mm².s⁻¹, de acordo com o órgão regulamentador. O catalisador 20_ZS/SBA-15 apresentou resultado satisfatório de viscosidade. Enquanto que os catalisadores 10_ZS/SBA-15 e 30_ZS/SBA-15 apresentaram resultados de viscosidade fora da norma estabelecida pela Agência Nacional de Petróleo e Gás. Com isso, a partir da verificação de todos os resultados de caracterização das amostras de biodiesel, é possível afirmar que o catalisador 20_ZS/SBA-15 se mostrou como sendo a melhor opção para utilização na produção de biodiesel, através da reação de transesterificação.

Conclusões

A partir dos difratogramas de raios X, foi possível comprovar a formação da estrutura mesoporosa da peneira molecular SBA-15, como também a fase cristalina que a estrutura obteve após o processo de impregnação da zircônia sulfatada em diferentes percentuais e ativação por calcinação. Para o óleo obtido a partir da reação de transesterificação do óleo de soja por rota metálica, a máxima conversão obtida ocorreu para o catalisador 20_ZS/SBA-15, na temperatura de 150 °C, tempo reacional de 4 horas e 30 minutos e 3% de catalisador. Nessas condições operacionais, o biodiesel apresentou as especificações requeridas pela resolução da ANP, para o teor de ésteres, densidade e viscosidade. Portanto, a partir das características básicas apresentadas pela peneira molecular 20_ZS/SBA-15, conclui-se que a mesma possui potencial para ser aplicada em reações catalíticas, como a transesterificação.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao suporte de: Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ), Laboratório de Caracterização Catálise e Biocombustível (LACCBIO), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Programa de Educação Tutorial (PET) e Fundo Nacional de Desenvolvimento da Educação (FNDE).

Referências Bibliográficas

ANP, **Lei Nº 9.478**, de 06/08/1997. RESOLUÇÃO ANP Nº 42, de 24/11/2004 – DOU 09/12/2004 – Retificada DOU 19/04/2005.

CHEN, S. Y.; JANG, L. Y.; CHENG, S. **Synthesis of Zr-incorporated SBA-15 mesoporous materials in a self-generated acidic environment.** Chemistry of Materials, v. 16, p. 4174, 2001.

DASARI, M. A.; GOFF, M. J.; SUPPES, G. J. **Non-catalytic alcoholysis kinetics of soybean oil.** Journal Am. Oil Chem. Soc., v. 80, p. 189-192, 2003.

FORNES, V.; LÓPEZ, H. H.; MARTÍNEZ, A. **Catalytic performance of mesoporous VO_x/SBA-15 catalysts for the partial oxidation of methane to formaldehyde.** Applied Catalysis A., v. 249, p. 345-354, 2003.

FUXIANG, L.; FENG, Y.; YONGLI, L.; RUIFENG, L.; KECHANG, X. **Direct synthesis of Zr-SBA-15 mesoporous molecular sieves with high zirconium loading: characterization and catalytic performance after sulfated.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 101, p. 250, 2007.

HAK-JOO, K.; BO-SEUNG, K.; MIN-JU, K.; YOUNG, M. P.; DEOG-KEUN, K.; JIN-SUK, L.; KWAN-YOUNG, L. **Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst.** Catalysis Today, v. 93, p. 315–320, 2004.

MAGALHÃES, D. **Síntese, caracterização e aplicação de sílica mesoporosa esférica como adsorvente.** 104 p. Tese de Doutorado - em Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

MONTEIRO, A. P. M. **Influência do método de preparação nas propriedades do óxido de ferro suportado.** Dissertação (Mestrado) - Química, 2005.

RAIA, R. Z.; PALÁCIO, P. I. S.; MARCUCCI, S. M. P.; SILVA, L. S.; SILVEIRA, C.; ARROYO, P. A. **Síntese e caracterização do catalisador zircônia sulfatada obtido em diferentes métodos de sulfatação para catálise ácida.** III Encontro Paranaense de Engenharia e Ciência. Toledo – Paraná, 2013.

SHIMAL, M. **Catálise Heterogênea**, 1º Edição, Rio de Janeiro, Synergia, p. 257-258, 2011.

TAGUCHI, A.; SCHÜTH, F. **Ordered mesoporous materials in catalysis.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 77, p. 1-45, 2005.

VALLET-REGÍ, M.; DOADRIO, J. C.; DOADRIO, A. L.; IZQUIERDO-BARBA, I.; PÉREZ-PARIENTE, J. **Hexagonal ordered mesoporous materials as a matrix for the controlled release amoxicillin.** Solid State Ionics, v. 172, p. 435–439, 2004.

WANG, J.; MOU, C. **Characterizations of aluminum-promoted sulfated zirconia on mesoporous MCM-41 silica: butane isomeration.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 110, p. 260-270, 2008.

ZHAO, D.; HOU, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. **Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures.** Journal of the American Chemical Society, v. 120, p. 6024-6036, 1998.