

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:

Estudo Comparativo das Condições de Calcinação do Óxido de Zircônia Suportado em SBA-15 e Utilizado na Reação de Transesterificação

AUTORES:

Ítalo Barros Meira Ramos, Carlos Eduardo Pereira, Mateus Andrade Santos da Silva, José Otávio Peroba Nascimento Santos, André Luiz Fiquene de Brito 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.

ESTUDO COMPARATIVO DAS CONDIÇÕES DE CALCINAÇÃO DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIA SUPORTADO EM SBA-15 E UTILIZADO NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Abstract

Recent studies have shown that mesostructured compounds such as the SBA-15 molecular sieve, when incorporated with zirconia, demonstrate excellent catalytic performance, as they exhibit activity, selectivity and stability, depending on the amount and strength of acidic or basic sites. The sulfated zirconia has active sites both Lewis and Brönsted, demonstrating interesting acidic and basic properties, bringing improvements in the catalytic properties of the mesoporous structure. All these properties, along with the pore opening characteristic of the SBA-15 molecular sieve, tend to favor the use of this solid catalyst in the production of biodiesel. Thus, this research had as objective to evaluate the influence of the zirconia phases obtained from the different activation temperatures by calcination in the formation of the methyl esters using the transesterification reaction. The SBA-15 molecular sieve was obtained using pluronic, tetraethyl orthosilicate, hydrochloric acid, deionized water and ethanol. After removal of the structural driver, the sulfated zirconia was incorporated into the SBA-15 molecular sieve using the wet impregnation method. From the X-ray diffraction analysis, it was verified the obtainment of the SBA-15 molecular sieve and the tetragonal and monoclinic phases of the sulfated zirconia in the hexagonal and mesoporous structure. It was observed the predominance of the monoclinic phase to the activation temperature at 700 °C of the zirconia, which favored the basicity of the catalyst, while at 550 °C, the phase tetragonal is predominant, which guarantees to the catalyst a higher acidity. The results of gas chromatography, density and viscosity prove that the catalyst with zirconium oxide activated at 700 °C and sulfated favors the conversion of methyl esters, since the obtained oil is specified as biodiesel according to the norms of ANP N° 14/2012, in force in Brazil.

Introdução

Uma alta potencialidade na área de adsorção, juntamente com um forte poder catalítico, é conferida a SBA-15 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 (FORNES *et al.*, 2003). Além disso, muitas são as desejáveis características desta peneira, como: elevado grau de ordenamento estrutural, paredes de poros mais espessas e maior estabilidade hidrotérmica e térmica, em comparação com o grupo M41S (CHEN *et al.*, 2004). E, para melhorar a sua atividade catalítica e seletividade, a peneira molecular SBA-15 tem sido modificada com a incorporação de diferentes espécies metálicas em sua estrutura, como: alumínio (LUAN *et al.*, 1999), estanho (SHAH *et al.*, 2007), molibdênio (BAKALA *et al.*, 2006) e outros.

Devido as suas características estruturais e principalmente por possuir sítios tanto ácidos como básicos em sua estrutura porosa, a zircônia torna-se um material bastante promissor quando se deseja utilizá-la como suporte catalítico, principalmente por apresentar dois fatores importantíssimos na catálise, uma área superficial considerável e uma excelente atividade catalítica (PEREIRA, 2004). A modificação da zircônia com a inserção de íons sulfato, faz com que a mesma adquira uma atividade catalítica ainda superior ao óxido quando aplicado na forma pura (GANAPATI *et al.*, 1999).

Atualmente, o grande interesse nesse catalisador é atribuído, além da sua alta eficiência, à sua baixa toxicidade, à facilidade de manipulação e por não ser carcinogênico (JUAN *et al.*, 2007). Com isso, se torna fácil perceber que materiais porosos como a SBA-15, quando impregnados com a zircônia sulfatada, tornam-se um tipo de material que chama bastante atenção na catálise heterogênea ácida e básica.

O provável fim dos recursos energéticos provenientes dos combustíveis fósseis e o problema das mudanças climáticas fazem com que surjam cada vez mais, iniciativas para potencializar o uso das energias renováveis. Neste contexto, os biocombustíveis estão adquirindo um papel relevante como alternativas aos combustíveis derivados do petróleo. O biodiesel possui combustão mais limpa a partir de matéria-prima renovável, consistindo de metil ou etil ésteres de ácidos graxos, derivados da transesterificação de triglicerídeos com metanol ou etanol, respectivamente, na presença de um catalisador adequado (MA e HANNA, 1999; DEMIRBAS, 2003; FUKUDA *et al.*, 2001). O uso de catalisadores heterogêneos pode potencialmente reduzir os custos da produção de biodiesel, tornando-o competitivo em relação ao diesel fóssil (VICENTE *et al.*, 2004).

Assim, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a influência das fases da zircônia obtidas a partir das diferentes temperaturas de ativação por calcinação na formação dos ésteres metílicos utilizando a reação de transesterificação.

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: $1\text{SiO}_2:0,017\text{P}_{123}:5,7\text{HCl}:173\text{H}_2\text{O}:0,044\text{EtOH}$. Primeiramente, foram adicionados em um béquer o P_{123} 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 $35\text{ }^\circ\text{C}$. O gel obtido foi levado para maturação no rotoevaporador, onde foi mantido durante 20 h. E, posteriormente, iniciou-se o tratamento térmico com autoclaves em estufa por 24 h a uma temperatura de $80\text{ }^\circ\text{C}$. Após esse período, o material foi lavado até pH neutro, e na sequência, o material obtido foi posto para secar em estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$. O material foi ativado por calcinação a $500\text{ }^\circ\text{C}$ com rampa de aquecimento de $3\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ por 6 h.

- Obtenção do óxido de zircônia (ZrO_2) 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 zircônia ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 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 zircônia, 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 $100\text{ }^\circ\text{C}$ por um período de 12 h e em seguida o material obtido passou por um tratamento térmico sob um fluxo de ar sintético de 100 mL.min^{-1} com uma rampa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ por 3 h até atingir as temperaturas de 550 e $700\text{ }^\circ\text{C}$.

- Processo de Sulfatação do óxido de zircônia (ZrO_2)

A sulfatação do óxido de zircônia ativado a 550 e $700\text{ }^\circ\text{C}$ foi baseada na metodologia de Raia *et al.* (2013). O óxido de zircônia foi posto em contato com uma solução de ácido sulfúrico $0,5\text{ mol.L}^{-1}$ na proporção de 1 g da peneira molecular para 5 mL da solução e deixado em repouso por aproximadamente 30 minutos. Após o repouso, a solução foi seca por 12 h a $150\text{ }^\circ\text{C}$ 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 h.

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

A incorporação da zircônia sulfatada (ZS) a peneira molecular SBA-15 foi realizada através do método de impregnação por via úmida, nas porcentagens de 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 sulfatada, foram adicionados 2,5 mL de metanol e 0,5 mL de água deionizada. O material permaneceu sob agitação durante 1 h e em seguida foi seco à 100 °C durante 12 h.

• Avaliação Catalítica

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

$$\lambda = 2.d.\sin\theta \quad (1)$$

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 H₂ 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 × 10⁻⁵ g.cm⁻³ a temperatura de 20 °C. A viscosidade foi obtida

em um microviscosímetro automático de esfera em queda, com precisão igual a 1×10^{-4} mPa.s. a temperatura de 40 °C.

Resultados e Discussão

• Caracterização da Peneira Molecular ZS/SBA-15

- Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas das amostras estão apresentados nas Figuras 1 e 2, para a calcinação do óxido de zircônia a 550 °C e 700 °C, respectivamente. Para análise das características da peneira molecular SBA-15, a escala utilizada foi de 0,5 a 10°. Porém, para análise das propriedades da zircônia sulfatada, o “range” utilizado foi de 10 a 80°. Para o gráfico da zircônia, a fase tetragonal é representada por (●) e a fase monoclinica por (○).

Figura 1: Difratogramas dos precursores de ZS/SBA-15 (calcinação do óxido de zircônia a 550 °C).

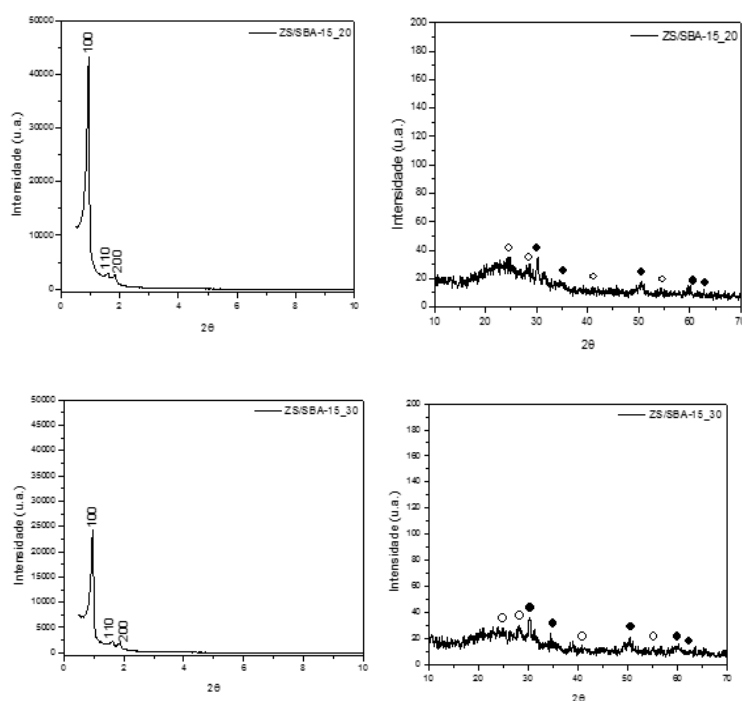
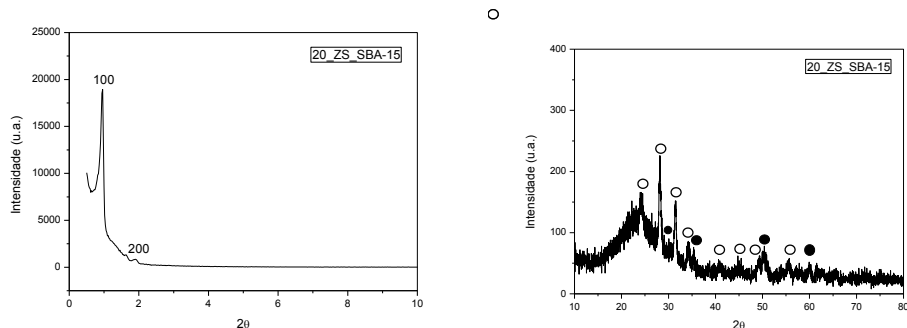
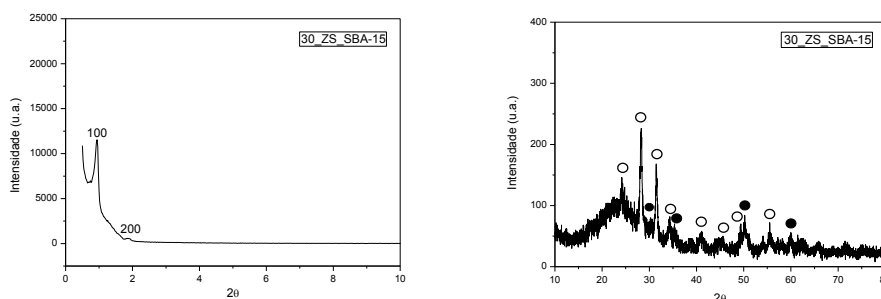


Figura 2: Difratogramas dos precursores de ZS/SBA-15 (calcinação do óxido de zircônia a 700 °C).





Através da análise dos difratogramas apresentados nas Figuras 1 e 2, foi possível observar que a estrutura cristalina característica da fase mesoporosa da peneira molecular SBA-15 se manteve presente após o processo de incorporação da zircônia sulfatada. Verificou-se que, o acréscimo da zircônia sulfatada na peneira molecular SBA-15, ocorreu diminuição da intensidade do pico (1 0 0).

No “range” o $2\theta = 10$ a 80° , é possível identificar a presença dos picos das fases metaestáveis tetragonais (●) e monoclinicos (○) característicos da zircônia após o processo de incorporação, indexados conforme as cartas cristalográficas nº 01-088-1007 e 01-083-0939, respectivamente, conforme banco de dados da JCPDS. Observou-se, portanto, a predominância da fase monoclinica para a temperatura de ativação a 700°C do óxido de zircônia, o que favoreceu a basicidade do catalisador, enquanto que a 550°C , a fase predominante é a tetragonal, a qual garante ao catalisador maior acidez.

• Caracterização do Biodiesel

- Cromatografia Gasosa

O efeito do teor de óxido de zircônia ativada a 550 e 700°C e sulfatados suportada nas peneiras moleculares sobre a atividade catalítica foi testada na reação de transesterificação de óleo de soja. Os resultados obtidos do teste catalítico estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1: Resultados de conversão.

Catalisador (550°C)	Conversão (%)	Catalisador (700°C)	Conversão (%)
20_ZS/SBA-15	56,8	20_ZS/SBA-15	100
30_ZS/SBA-15	59,2	30_ZS/SBA-15	81,5

As especificações para o biodiesel no Brasil (resolução ANP Nº 14, 2015) ditam que o teor de éster mínimo deve ser igual a 96,5%. A partir da análise dos resultados contidos na Tabela 1, é possível observar que as amostras de biodiesel obtidas a partir dos catalisadores ativados a 550°C e sulfatados apresentaram baixos percentuais de conversão de ésteres metílicos, que não estão em conformidade com a especificação estabelecida pela norma da ANP. Verifica-se que os catalisadores incorporados com o óxido de zircônia ativado a 700°C e sulfatado favoreceu a conversão de ésteres metílicos, obtendo uma conversão de 100% para o catalisador 20_ZS/SBA-15. Essa maior conversão é atribuída à ação catalítica básica da zircônia, por apresentar maior predominância da fase monoclinica na estrutura cristalina da zircônia sulfatada.

- Densidade e Viscosidade Cinemática

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

Tabela 2: Resultados de densidade e viscosidade cinemática.

Catalisador (550 °C)	Densidade (Kg.m ⁻³)	Viscosidade (mm ² .s ⁻¹)
20_ZS/SBA-15	903,4	8,626
30_ZS/SBA-15	905,3	9,668
Catalisador (700 °C)	Densidade (Kg.m ⁻³)	Viscosidade (mm ² .s ⁻¹)
20_ZS/SBA-15	893,4	5,837
30_ZS/SBA-15	895,8	6,574

De acordo com o órgão regulamentador que avalia a qualidade do biodiesel, segundo a ANP N° 14 (2015), são requeridos valores de densidade entre 850 – 900 kg.m⁻³ e viscosidade cinemática na faixa de 3,0 a 6,0 mm².s⁻¹. Os testes realizados com o óxido de zircônia ativado a 550 °C e sulfatado não possuem uma conformidade dos seus resultados de densidade e viscosidade ao que se refere aos valores estabelecidos pelo órgão regulamentador no Brasil. Verifica-se na Tabela 2 que o aumento da temperatura de ativação do óxido de zircônia para 700 °C desencadeou a obtenção de resultados de densidade dentro do intervalo estabelecido pela ANP. Além disso, para a amostra do catalisador 20_ZS/SBA-15, o valor de viscosidade cinemática apresentou-se dentro do esperado. Quando a densidade se encontra fora dos padrões, ocorre devido ao número de instaurações e comprimento da cadeia carbônica presente nas moléculas. Outro fator que pode influenciar é a presença de álcool não reagido (LÔBO e FERREIRA, 2009). Sendo assim, alta viscosidade do óleo pode influenciar no processo de queima na câmara de combustão do motor, o que ocasiona heterogeneidade na combustão do biodiesel, devido à diminuição da eficiência de atomização na câmara de combustão, acarretando na deposição de resíduos nas partes internas do motor (RASHID e ANWAR, 2008).

Conclusões

A partir dos difratogramas de raios X, foi possível comprovar a formação da estrutura mesoporosa da peneira molecular SBA-15, bem como a incorporação do óxido de zircônia ativado a 550 e 700 °C e sulfatado. Com o processo de ativação do óxido de zircônia, foi comprovado que a ativação a 550 °C apresentou predominância da fase tetragonal, enquanto que para o óxido de zircônia ativado a 700 °C, a fase monoclinica foi predominante. Os catalisadores com óxido de zircônia ativado a 550 °C e sulfatados exibiram valores superiores de acordo com especificação de ésteres metílicos, densidade e viscosidade. Para os catalisadores com óxido de zircônia ativado a 700 °C e sulfatados o catalisador com 20% zircônia sulfatada nas condições aplicadas para a reação de transesterificação atingiu os valores estabelecidos pela ANP nas especificações de ésteres metílicos, densidade e viscosidade.

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 N° 9.478**, de 06/08/1997. RESOLUÇÃO ANP N° 42, de 24/11/2004 – DOU 09/12/2004 – Retificada DOU 19/04/2005.
- BAKALA, P. C.; BRIOT, E.; SALLES, L.; BRÉGEAULT, J. M. **Comparison of liquid-phase olefin epoxidation over MoO_x inserted within mesoporous silica (MSC-41, SBA-15)**. Applied Catalysis A: General, v. 300, p. 91-99, 2006.

- CHEN, Y.; JANG, Y.; CHENG, S. **Synthesis of Zr-incorporated SBA-15 mesoporous materials in a self-generated acidic environment.** Chemistry of Materials, v. 16, p. 4174-4180, 2004.
- DEMIRBAS, A. **Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey.** Energy Convers Manage, v. 44, p. 2093-2109, 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.
- FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. **Review: biodiesel fuel production by transesterification of oils.** Journal of Bioscience and Bioengineering, v. 92, p. 405-416, 2001.
- GANAPATI, D. Y.; JAYESH, J. N. **Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 33, p. 1-48, 1999.
- JUAN, J. C.; ZHANG, J.; JIANG, Y.; CAO, W.; YARMO, M. A. **Zirconium sulfate supported on activated carbon as catalyst for esterification of oleic acid by n-butanol under solvent-free conditions.** Catalysis Letters, v. 117, p. 153-158, 2007.
- LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos.** Quím. Nova, v. 32, 1596-1608, 2009.
- LUAN, Z.; HARTMANN, M.; ZHAO, D.; KEVAN, L. **Alumination and ion exchange of mesoporous SBA-15 molecular sieves.** Chemistry Materials, v. 11, p. 1621-1627, 1999.
- MA, F.; HANNA, M. A. **Biodiesel Production: a Review.** Bioresour. Technol., v. 70, p. 1-15, 1999.
- PEREIRA, A. L. C. **Efeito das condições de preparação sobre as propriedades do óxido de zircônia sulfatada contendo ferro.** 113 p. Dissertação (Mestrado) - Química – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2004.
- 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.
- RASHID, U.; ANWAR, F. **Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil.** Fuel, v. 87, 265–273, 2008.
- SHAH, P.; RAMASWAMY, A. V.; LAZAR, K.; RAMASWAMY, V. **Direct hydrothermal synthesis of mesoporous Sn-SBA-15 materials under weak acidic conditions.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 100, p. 210-266, 2007.
- SHIMAL, M. **Catálise Heterogênea**, 1º Edição, Rio de Janeiro, Synergia, p. 257-258, 2011.
- VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. **Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems.** Bioresource Technology, v. 92, p. 297-305, 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.