

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 direta do catalisador CeO₂-SBA-15 para reação de transesterificação do óleo de soja

AUTORES:

Bruno Taveira da Silva Alves; Jonas Santana Albuquerque; Ruth Nóbrega Queiroz; Bianca Viana de Sousa; José Jailson Nicácio Alves; André Luiz Fiquene de Brito

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química –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 DIRETA DO CATALISADOR CeO₂-SBA-15 PARA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA

Abstract

The growing concern about the emission of pollutant gases from the burning of fossil fuels has led to the search for renewable energies, among which stands out the insertion of biodiesel, obtained from the transesterification reaction of vegetable oils or fats, combined with alcohol and catalyst. A support used in the transesterification reaction is the SBA-15 molecular sieve, which has a hexagonal mesoporous structure with interconnected micropores, high thermal stability and uniform pore size. The addition of an oxide, such as cerium dioxide IV (CeO₂), in the support structure, allows the increase of catalytic activity, selectivity and thermal stability. The present work aims to evaluate the crystalline properties and the catalytic potential of the molecular sieve SBA-15, after insertion by the direct synthesis method of cerium dioxide in different times of reaction mixture, in the transesterification reaction. The 10CeO₂-SBA-15 catalyst was synthesized from the following molar composition: 1SiO₂: 0.048CeO₂: 0.017P123: 5.7HCl: 173H₂O: 40EtOH, and calcined under a stream of synthetic air at 550 °C for 6 hours. X-ray diffraction (XRD) analysis revealed the crystallographic properties of the material, confirming the formation of materials with hexagonal structure, characteristic of the SBA-15, besides proving that the incorporation by the direct synthesis method was effective. The content of methyl esters obtained in the transesterification reaction was characterized by gas chromatography, density, viscosity and acidity, showing values outside the specifications established by ANP Resolution N°. 51 of 11/25/2015.

Introdução

Com o intenso aumento da demanda energética mundial, o consumo de combustíveis fósseis tem crescido de maneira desproporcional ao ritmo de produção. Atrelado a isso, o constante aumento da consciência ecológica tem despertado a atenção de pesquisadores do mundo inteiro para o desenvolvimento de novas tecnologias para a produção de combustíveis de fontes de energia renováveis, atendendo às necessidades econômicas e energéticas da sociedade como também visando à minimização de efeitos negativos gerados pela queima de combustíveis fósseis no meio ambiente (MAIA *et al.*, 2010; SABOYA, 2012). Para a substituição destes tipos de combustíveis, surgiu o biodiesel, um biocombustível renovável, orgânico e limpo.

Um dos métodos mais utilizados para a produção industrial e comercial do biodiesel a partir de óleos vegetais ou gorduras animais é a reação de transesterificação catalisada por bases, processo utilizando KOH ou NaOH e metanol como álcool de baixa massa molecular (MEHER *et al.*, 2006). No entanto, a qualidade do biodiesel, os custos envolvendo a retirada dos catalisadores homogêneos, a separação da glicerina e a grande quantidade de efluentes gerados na etapa da lavagem são obstáculos para produção do biodiesel por transesterificação homogênea. Uma alternativa para a melhoria deste processo é a utilização de catalisadores heterogêneos. Tal estratégia oferece vantagens técnicas e ambientais em relação à catálise homogênea, pois facilita a purificação dos monoésteres alquílicos, permite a reciclagem do catalisador sólido ao longo de sua vida útil e minimiza a geração de efluentes. Além disso, facilita consideravelmente a recuperação e a purificação da glicerina (ZABETI *et al.*, 2009).

A peneira molecular SBA-15, desenvolvida e sintetizada na Universidade da Califórnia – Santa Bárbara, EUA apresenta-se como um dos materiais mais investigados e empregados como suporte de óxidos metálicos. Os seus mesoporos, ordenados hexagonalmente e interligados por microporos, possibilitam o alojamento ou a difusão de grandes moléculas, o que confere uma vasta aplicabilidade na área de catálise (FERNANDES *et al.*, 2015).

Os elementos terras-raras têm sido amplamente utilizados na catálise, o cério (Ce) é o terra rara mais comum e importante para a catálise. Os óxidos de cério têm sido amplamente investigados em catalisadores como promotores estruturais e eletrônicos para melhorar a atividade, seletividade, estabilidade térmica dos catalisadores e favorecer a dispersão do metal sobre os suportes catalíticos. O CeO_2 tem grande importância industrial devido as suas propriedades oxirredução e a sua elevada mobilidade de oxigênio (DAI, 2007; TROVARELLI *et al.*, 1999).

Portanto, este trabalho propôs a incorporação do precursor (nitrato de cério IV amoniacal) no suporte mesoporoso SBA-15 por meio da técnica de síntese direta para posterior aplicação na reação de transesterificação do óleo de soja.

Metodologia

Síntese do suporte

A síntese da peneira molecular SBA-15 foi realizada através do método hidrotérmico proposto por ZHAO *et al.* (1998) com adaptação de COSTA (2015), que utiliza o etanol como co-solvente.

Inicialmente, o copolímero tribloco Pluronic P123, o ácido clorídrico (2M) e o co-solvente etanol (P.A.), foram misturados à água deionizada sob agitação contínua até completa solubilização do Pluronic P123. A fonte de sílica, TEOS, foi gotejada no meio reacional que se manteve em agitação por 2 horas. A solução homogeneizada foi transferida para um rotoevaporador, onde permaneceu sob agitação por 20 horas em uma temperatura constante de 35 °C. O gel formado foi armazenado em cadinhos de teflon, sendo colocados em autoclaves de aço inoxidável e levados para a estufa para o processo de cristalização a uma temperatura de 80 °C. O tempo de cristalização foi realizado em duas etapas, uma parte da amostra foi retirada da estufa com 24 horas de cristalização e a outra com 48 horas. Formado o núcleo, o material obtido foi resfriado a temperatura ambiente e em seguida lavado com água deionizada em um sistema de filtração a vácuo para a remoção do excesso de direcionador orgânico, até que a solução filtrada atinja pH neutro. O material foi levado para a estufa e seco a 60°C, durante 24 horas.

A ativação da peneira molecular SBA-15 foi realizada através do processo de calcinação em forno com temperatura controlada, uma quantidade do material sintetizado foi colocada em um reator e aquecido da temperatura ambiente até a temperatura de 500 °C com rampa de aquecimento de 3 °C.min⁻¹, em atmosfera de ar a uma taxa de fluxo de 150 mL.min⁻¹, permanecendo sob essas condições por 6 horas.

Síntese direta do catalisador 10CeO₂-SBA-15

Nessa síntese o precursor de cério será condensado junto com a fonte de sílica na presença do surfactante antes do tratamento hidrotérmico. O processo foi realizado a partir do método hidrotérmico proposto por ZHAO *et al.* (1998), com adaptações de COSTA (2015) e DAI *et al.* (2007). O processo inicia-se com a diluição dos precursores de cério e silício na solução de ácido clorídrico em agitação contínua até completa diluição e em outro béquer ocorre concomitantemente a dissolução do copolímero tribloco Pluronic P123 juntamente com o ácido clorídrico e o co-solvente etanol, sendo misturados à água deionizada. Após completa homogeneização, as duas soluções são transferidas para um rotoevaporador onde são misturadas, permanecendo sob agitação a temperatura constante de 35 °C por 20 horas, para a formação do gel de síntese. O procedimento de cristalização segue do mesmo modo como descrito para a síntese da peneira molecular SBA-15. O material obtido foi resfriado a temperatura ambiente e em seguida lavado com água deionizada, até que a solução filtrada atinja pH 6. O material seco em estufa a 60 °C, durante 24 horas.

A ativação do catalisador 10CeO₂-SBA-15 foi realizada através do processo de calcinação em forno com temperatura controlada, uma quantidade do material sintetizado foi aquecida da

temperatura ambiente até a temperatura programada de 550 °C com rampa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹, em atmosfera de ar a uma taxa de fluxo de 150 mL.min⁻¹, permanecendo sob essas condições por 6 horas.

Caracterizações dos suportes e catalisadores

Análise termogravimétrica e termodiferencial (TG/DTG): As inflexões foram obtidas utilizando um Thermogravimetric Analyzer TGA-51 Shimadzu acoplado a um computador monitorado pelo Software TA-60 WS Collection Monitor. As amostras foram analisadas na escala da temperatura ambiente a 1000 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e uma taxa de fluxo de ar de 50 mL.min⁻¹.

Difratometria de Raios-X (DRX): Foi realizada a partir do método de pó, utilizando do equipamento SHIMADZU XRD-6000 com radiação CuK α , operando em uma tensão de 40 kV, corrente 30 mA, tempo por passo de 0,6s e amostras varridas de 2 θ = 0,5° à 10° e 2 θ = 1° e 80°.

Avaliação catalítica (reação de transesterificação)

A peneira molecular SBA-15 e o catalisador 10CeO₂-SBA-15 foram testados na reação de transesterificação metílica do óleo de soja, utilizando um reator PAAR modelo 4848 do tipo batelada, operando nas condições apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Condições operacionais para a reação de transesterificação

Variáveis	Condições
Catalisador (m/m)	5%
Razão óleo:metanol	1:20
Temperatura (°C)	100
Tempo (h)	6

As quantidades necessárias de óleo de soja, metanol e catalisador foram determinadas a partir da estequiometria da reação. Após o término da reação, a mistura foi colocada em um funil de decantação, permanecendo em repouso durante 24 horas para que houvesse a completa separação das fases. O óleo obtido foi lavado em dois ciclos, primeiramente com uma solução 2 M de ácido clorídrico (HCl) e em seguida com água deionizada até atingir pH = 7. A amostra seguiu para secagem, onde permaneceu em contato com o sulfato de magnésio (MgSO₄). O óleo obtido foi centrifugado e encaminhado para análise.

Caracterização do óleo obtido

Cromatografia gasosa: Foi realizada com intuito de determinar os percentuais de ésteres metílicos de ácidos graxos nas amostras de biodiesel. Para isso, utilizou o equipamento 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 m de comprimento, 0,32 μ m de diâmetro e 0,25 μ m de espessura do filme (Restek Corporation).

Massa específica e viscosidade cinemática: Foram determinados para todos os ensaios. Para isso, utilizou-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 5x10⁻⁵ 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 temperaturas de 40 °C.

Índice de acidez (IA): Em um erlenmeyer 2 gramas de Biodiesel e adicionou 25 mL de solução de éter etílico e álcool etílico (2:1). Agitou-se a mistura e adicionou-se duas gotas do

indicador fenolftaleína. Titulou-se a amostra com NaOH 0,1 M até a mudança de coloração. A partir do volume de KOH gasto na titulação, calculou-se o índice de acidez pela Equação 1:

$$IA = ((V_a - V_b) \cdot C_b \cdot MM_{base}) \cdot P^{-1}$$

Em que: IA = índice de acidez (mg de KOH/g de óleo); V_a = volume de KOH gasto na titulação (mL); V_b = volume de KOH gasto na prova em branco (mL); C_b = concentração da base; MM_{base} = Massa molar da base ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$); P = peso da amostra (g).

Resultados e Discussão

Análise termogravimetria e termodiferencial (TG/DTG)

A análise termogravimétrica foi realizada para determinar a temperatura na qual os materiais serão calcinados. A Figura 1 apresenta a curva termogravimétrica da peneira molecular SBA-15 e do catalisador CeO_2 -SBA-15.

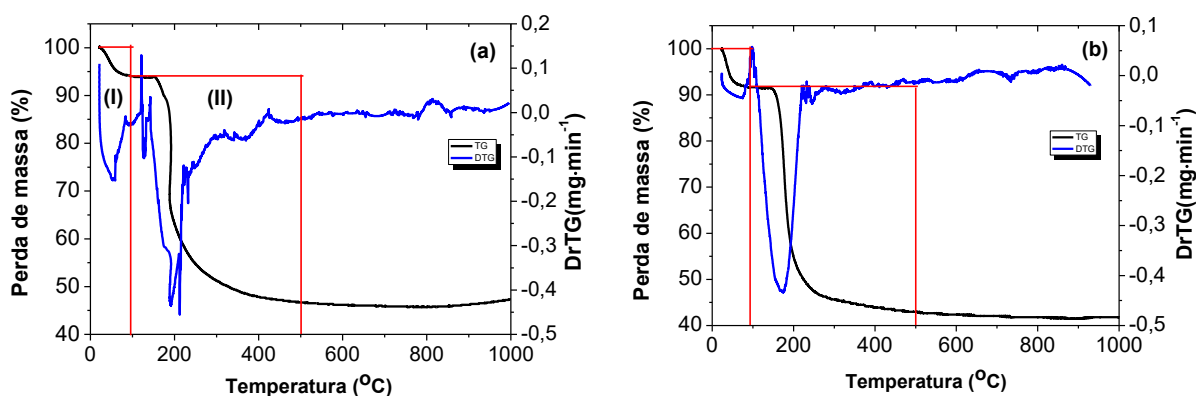


Figura 1: Análise termogravimétrica: (a) peneira molecular SBA-15; (b) catalisador 10CeO₂-SBA-15.

Pode-se observar, em ambos os termogramas, duas faixas de temperatura onde ocorrem dois eventos distintos que podem ser observados pela perda de massa. O primeiro evento apresentado na Figura 1 (a), ocorre na faixa de temperatura que vai de 22 a 94 °C, havendo uma perda de 5,75% em massa, enquanto que no termograma da Figura 1 (b) na faixa de 25 a 91 °C apresenta uma perda de 8,23%. O segundo evento ocorre entre 94 °C e 497 °C, com perda de 47,52% em massa, e entre 91 °C a 498 °C com perda de 48,68% para a Figura 1 (a) e (b) respectivamente.

Araújo e Jeroniec (1999) atribuem em materiais nanoestruturados como sendo o primeiro evento resultado da evaporação da água fisissorvida na cavidade porosa da peneira molecular e materiais voláteis, como o etanol e a amônia presente no precursor de cério. Isso explica a diferença de 2,57% na perda de massa no primeiro evento entre a peneira molecular SBA-15 e o catalisador CeO_2 -SBA-15. O segundo evento está relacionado à decomposição do agente direcionador de estrutura (P123), como também, dos compostos orgânicos do precursor de cério.

Difratometria de raios-X (DRX)

A Figura 2 apresenta os difratogramas para as amostras com tempo de cristalização de 24 horas e 48 horas. Na Tabela 2 encontram-se os parâmetros cristalográficos das amostras, com informações sobre a distância interplanar e parâmetro de célula unitária.

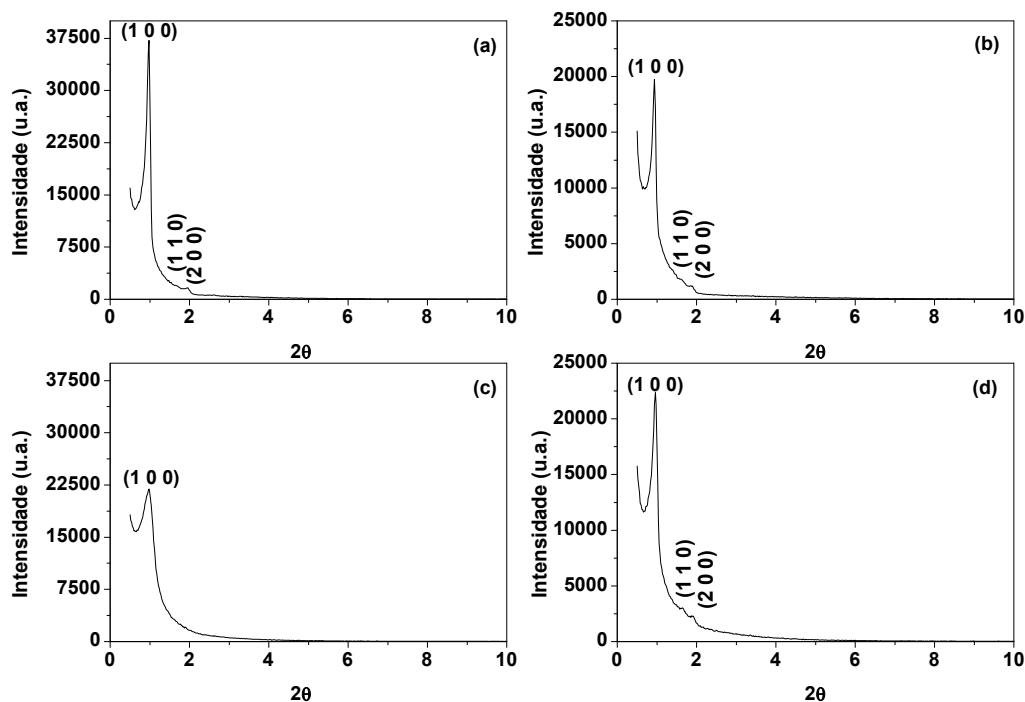


Figura 2: Difratogramas de raios-X das amostras: (a) SBA-15 com 24 horas de cristalização; (b) SBA-15 com 48 horas de cristalização; (c) 10CeO₂-SBA-15 com 24 horas de cristalização; (d) 10CeO₂-SBA-15 com 48 horas de cristalização.

Tabela 2: Parâmetros cristalográficos das amostras

Amostra	2θ	hkl ^a	d ₁₀₀ (Å) ^b	a ₀ (Å) ^c
SBA-15 (A)	0,969	1 0 0	91,13	105,27
SBA-15 (B)	0,941	1 0 0	93,89	108,41
10CeO ₂ -SBA-15 (A)	0,977	1 0 0	90,40	104,39
10CeO ₂ -SBA-15 (B)	0,957	1 0 0	92,28	106,56

a índice de Miller; b distâncias interplanares; c parâmetro de célula unitária

Na Figura 2 (a) e (b), é possível observar a presença de três reflexões que são característicos de uma estrutura hexagonal ordenada de materiais do tipo SBA-15. A obtenção das reflexões referentes aos planos de difração cujo índice de Miller é (1 0 0), (1 1 0) e (2 0 0), confirma a obtenção de um material com estrutura mesoporosa bidimensional, conforme Zhao *et al.* (1998). Observa-se uma diminuição da intensidade dos picos de difração da Figura 2 (b) quando comparado com o difratograma da Figura 2 (a), isso pode ser explicado, segundo Dai *et al.* (2007), pelo aumento do parâmetro de célula unitária de 103,96 para 104,39 (dados encontrados na Tabela 2), decorrente de um maior tempo de exposição do gel de síntese a uma temperatura de 80 °C.

Na Figura 2 (c), observa-se a obtenção da reflexão principal, referente ao índice de Miller (1 0 0), sendo o indicativo de uma rede hexagonal, porém a ausência das reflexões referentes aos planos (1 1 0) e (2 0 0), indica o não ordenamento dessa estrutura hexagonal, sendo atribuído, segundo Thitsartan *et al.* (2015), ao fato de que os átomos de Ce⁴⁺ apresentarem maior raio atômico do que o Si⁴⁺, desorganizando a estrutura mesoporosa. Na Figura 2 (d) o material apresentou um aumento de intensidade quando comparado com a Figura (b) e (c), foi possível observar as três reflexões referentes ao índice de Miller (1 0 0), (1 1 0) e (2 0 0) o que confere uma estrutura hexagonal de materiais do tipo SBA-15 bem ordenados.

Em comparação com a amostra SBA-15 de sílica pura, os parâmetros da célula unitária de CeO_2 -SBA-15 aumentaram, segundo Laha *et al.* (2002), isso indica que os cátions de Ce^{4+} incorporaram a estrutura da SBA-15 substituindo os cátions de Si^{4+} . Segundo Dai *et al.* (2007), a razão dos cátions de Ce^{4+} aumentar o parâmetro celular do material CeO_2 -SBA-15 é a diferença na química entre os géis de síntese com nitrato de cério amôniacal e sem ele, influenciando o tamanho micelar e o curso do crescimento de cristais.

Caracterização dos ésteres metílicos

Os resultados de conversão dos triacilglicerídeos em ésteres metílicos, massa específica, viscosidade cinemática e índice de acidez e os valores dos parâmetros estabelecido pela ANP N° 51 DE 25/11/2015 são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados das análises por cromatografia gasosa, viscosidade, densidade e índice de acidez.

Catalisador	Conversão (%)	Viscosidade ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Densidade ($\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	Índice de Acidez ($\text{mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}^{-1}$)
SBA-15 (A)	2,6	29,82	920,3	0,0
SBA-15 (B)	1,2	28,00	919,1	0,0
10 CeO_2 -SBA-15 (A)	2,0	28,92	919,8	0,0
10 CeO_2 -SBA-15 (B)	4,0	26,54	919,0	0,0

Resolução ANP N° 51: Conversão de ésteres (%): >96,5; Massa específica ($\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$): 850 – 900; Viscosidade cinemática ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$): 3,0 – 6,0; Índice de acidez ($\text{mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}^{-1}$): 0,50.

A conversão na reação de transesterificação é diretamente afetada pelas condições de operação: tempo de reação, temperatura de reação e quantidade de catalisador, segundo Souza *et al.* (2016), uma baixa conversão em ésteres metílicos pode ser decorrente da escolha dessas condições. Outra condição que pode ter causado a baixa conversão, segundo Martins (2007), é o fato do dióxido de cério na fase cúbica apresenta íons tetravalente (Ce^{4+}) apresentando estrutura mais estável, com configuração eletrônica semelhante à de um gás nobre, sendo assim, pouco reativo. Uma forma de aumentar a conversão seria a formação de defeitos na estrutura cristalina do dióxido de cério, utilizando-se agentes dopantes, tais como óxidos metálicos ou de outras terras raras. A dopagem do dióxido de cério induz a redução do estado de oxidação do cério de Ce^{4+} para Ce^{3+} , formando vacâncias de oxigênio, característica que permite a mobilidade de íons através dos defeitos estruturais, causando alta reatividade (FERREIRA, 2011).

Conclusões

Constatou-se, a partir das reflexões características obtidas por Difração de Raios-X, a obtenção da estrutura mesoporosa para todos os materiais sintetizados. A diminuição na intensidade das reflexões, com o aumento do teor de cério, indicou a incorporação do dióxido de cério. A partir da análise termogravimétrica foi possível determinar a temperatura de calcinação dos materiais sintetizados com a presença do precursor de cério. Levando em consideração os dados obtidos por cromatografia gasosa, verificou-se a baixa conversão dos triacilglicerídeos presentes no óleo de soja em ésteres metílicos, o que resultou em valores de viscosidade e densidade fora das especificações estabelecidas pela resolução dada pela ANP N° 51 de 25/11/2015.

Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem a CAPES/ LACCBIO / PET - EQ / UAEQ / UFCG.

Referências Bibliográficas

AGENCIA NACIONAL DE PETROLEO, GAS NATURAL E BIOCOMBUSTIVEIS (ANP). **Resolução ANP Nº. 51, de 25 de novembro de 2015.** Disponível em: < <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=310514>>. Acessado em: 18 de abril de 2017.

COSTA, F. O. **Otimização das propriedades estruturais da peneira molecular SBA-15 por meio de diferentes rotas de síntese.** 2015. 90f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB. 2015.

DAI, Q; WANG, X; CHEN, G; ZHENG, Y; LU, G. Direct synthesis of Cerium(III)-incorporated SBA-15 mesoporous molecular sieves by two-step synthesis method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 100, p. 268-275. 2007.

FERREIRA, R. **Síntese e caracterização de cerâmicas à base de céria duplamente dopada.** 2011. 65f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR. 2011.

FERNANDES, F. R. D.; SANTOS, A. G. D.; CALDEIRA, V. P. S.; SOUZA, L. D. **Síntese de materiais mesoporosos: um estudo comparativo entre o SBA-15 e o KIT-6.** In: 5º Encontro Regional de Química & 4º Encontro Nacional de Química, 2015, Mossoró. São Paulo: Editora Edgard Blücher. v. 3. p. 439-448. 2015.

MAIA, J. R. **Catalisadores Heterogêneos Básicos para a Produção de Biodiesel.** 2010. 111f. Dissertação (Mestrado em Licenciatura em Engenharia Química) - Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa, Portugal. 2010.

MEHER L. C.; DHARMAGADDA V. S. S.; NAIK S. N. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Pongamia pinnata oil for production of biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1392–1397, 2006.

SABOYA, R. M. A. **Produção de biodiesel empregando catalisadores nanoestruturados do tipo sba-15 modificada com lantânio.** 2012. 103f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE. 2012.

THITSARTAN, W; KAWI, S; MANEERUNG, T. Highly active and durable Ca-doped Ce-SBA-15 catalyst for biodiesel production. **Energy**, v. 89, p. 946-956, 2015.

TROVARELLI, A.; LEITENBURG, C.; BOARO, M.; DOLCETTI, G. The utilization of ceria in industrial catalysis. **Catalysis Today**, v. 50, p. 353-367, 1999.

ZABETI, M.; WAN, D. W. M. A.; AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review. **Fuel Process Technol.** v. 90, p. 770–777, 2009.

ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. **Science**, v. 279, p. 548-552, 1998.