

AVALIAÇÃO DO TEMPO DE CRISTALIZAÇÃO E DO TEOR DE CÉRIO NA SÍNTESE DIRETA DO CATALISADOR CeO₂-SBA-15 E SUA APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Bruno Taveira da Silva Alves¹; Jonas Santana Albuquerque¹; José Jailson Nicácio Alves¹;
Bianca Viana de Sousa¹

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia química –
brunotdsa@gmail.com

Resumo: A peneira molecular SBA-15 é um material que apresenta estrutura mesoporosa hexagonal interconectadas por microporos, possui elevada estabilidade térmica e tamanho de poros uniformes. Devido a sua característica amorfa, torna-se necessária a adição de um metal para melhorar seu desempenho catalítico e a sua seletividade. Dentre as técnicas de incorporação de metais em materiais porosos têm-se a síntese direta ou os métodos de impregnação em que o material é sintetizado na forma de silício e após pronto o metal de interesse é incorporado. Os óxidos de cério incorporado no suporte mesoporo torna-se um promotor estrutural para melhorar atividade, seletividade e estabilidade térmica dos catalisadores. O presente trabalho visa avaliar as propriedades cristalinas, texturais e o potencial catalítico do catalisador SBA-15 sintetizado diretamente com dióxido de cério com diferentes teores e diferentes tempos de cristalização. Para tal finalidade, o óxido de cério foi inserido na mistura reacional que tem como agente direcionador estrutural o copolímero tribloco (Plurônico) poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno), P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) e ácido clorídrico, como agente mineralizante, juntamente com a fonte de sílica. O material obtido foi calcinado sob fluxo de ar sintético à 550 °C por 6 horas. A medida de conversão dos ésteres metílicos obtidos através da reação de transesterificação foi caracterizada de acordo com a Resolução da ANP N^o. 51 de 11/25/2015 por cromatografia gasosa, densidade, viscosidade e índice de acidez.

Palavras-chave: Dióxido de cério, material mesoporoso, catálise heterogêneo, biodiesel.

1 Introdução

Em 1998, Zhao e colaboradores relataram a síntese de um material de estrutura mesoporosa hexagonal bidimensional com poros grandes e ajustáveis de até 300 Å, utilizando blocos de copolímeros que funcionam como agentes direcionadores de estrutura. Suas paredes de sílica amorfa podem ter espessura na ordem de 40 - 60 Å. E podem apresentar microporosidade interconectando os mesoporos (SCHWANKE, 2016).

Materiais mesoporosos apresentam elevada área específica, o que favorece a sua utilização como suporte de metais que apresentam atividade catalítica. A parede desses materiais

apresenta característica amorfa; dessa forma, a adição de metais na estrutura do suporte melhora seu desempenho catalítico e de adsorção, mas a incorporação desses metais pode apresentar alguns desafios, como a deformação das propriedades estruturais do material. Dentre os métodos de incorporação destaca-se a síntese direta, que busca a inserção do metal diretamente no processo de obtenção do gel síntese com a finalidade de diminuir as etapas do processo de obtenção do catalisador e melhorar as propriedades estruturais do material (CORMA, 1997; ALVES *et al.*, 2017).

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).

Este trabalho teve como objetivo a incorporação do precursor (nitrato de cério IV amoniacal) diretamente ao gel de síntese da peneira molecular SBA-15, avaliando-se a influência do teor de dióxido de cério e do tempo de cristalização nas propriedades estruturais e cristalinas do material, para posterior aplicação na reação de transesterificação do óleo de soja.

2 Metodologia

Síntese direta do catalisador $x\text{CeO}_2$ -SBA-15

Nessa síntese o precursor de cério foi condensado junto com a fonte de sílica na presença do surfactante em um método de incorporação denominado método hidrotérmico ou síntese direta. 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). As amostras foram preparadas com as seguintes razões molares Si/Ce: 10 e 20.

Inicialmente dilui-se os precursores de cério e silício na solução de ácido clorídrico em agitação contínua e em outro béquer ocorre a dissolução do copolímero tribloco Pluronic P123 com o ácido clorídrico e o co-solvente etanol, sendo misturados à água deionizada. Após, as duas soluções são transferidas para um rotoevaporador onde são misturadas sob agitação e temperatura constante de 35 °C por 24 horas, para a formação do gel de síntese. O gel formado foi transferido para cadinhos de teflon, encapsulado em autoclaves de aço inoxidável e levados para a estufa para o processo de cristalização a uma temperatura de 80 °C. Retirou-se uma parte da amostra da estufa com 24 horas de cristalização e a

outra com 48 horas. Formado o núcleo, o material obtido foi resfriado 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 6. O material foi levado para a estufa e seco a 60°C, durante 24 horas. A ativação do catalisador xCeO₂-SBA-15 foi realizada através do processo de calcinação. Em um reator, uma quantidade do material 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 5 °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 $2\theta = 0,5^\circ$ à 10° .

Adsorção Física de N₂: As análises foram realizadas através do equipamento ASAP 2020. A técnica de BET possibilita a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa, das quais se extrai informações como a área superficial, volume poroso e distribuição do tamanho de poros.

Avaliação catalítica (reação de transesterificação)

Os catalisadores 10CeO₂-SBA-15 e 20CeO₂-SBA-15 com 24 e 48 horas de cristalização, foram avaliados 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. Concluída a reação, a mistura foi colocada em um funil de decantação, para que houvesse a completa separação das fases. O óleo obtido foi lavado em dois ciclos, primeiramente com uma solução $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de ácido clorídrico (HCl) e em seguida com água deionizada até atingir $\text{pH} = 7$. A amostra seguiu para secagem, em contato com sulfato de magnésio (MgSO_4). 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.

Massa específica e viscosidade cinemática: Utilizou-se o equipamento da marca Anton Paar Density Master DMA 4100 M acoplado a um viscosímetro.

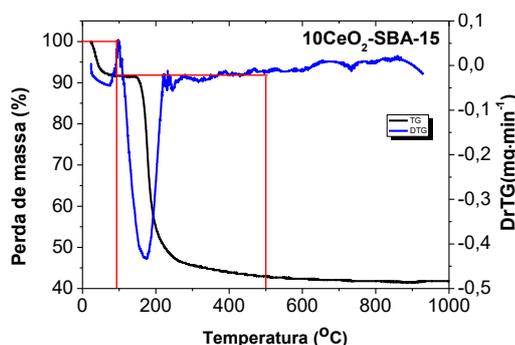
Índice de acidez (IA): Em um erlenmeyer, pesou-se 2 gramas de Biodiesel e adicionou-se 25 mL de solução de éter etílico e álcool etílico (2:1). Agitou-se a mistura e adicionou-se duas gotas do indicador fenolftaleína. Titulou-se a amostra com $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ até a mudança de coloração. A partir do volume de KOH gasto na titulação, calculou-se o índice de acidez.

3 Resultados e Discussão

Análise termogravimétrica 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 do catalisador $10\text{CeO}_2\text{-SBA-15}$.

Figura 1: Análise termogravimétrica do catalisador $10\text{CeO}_2\text{-SBA-15}$

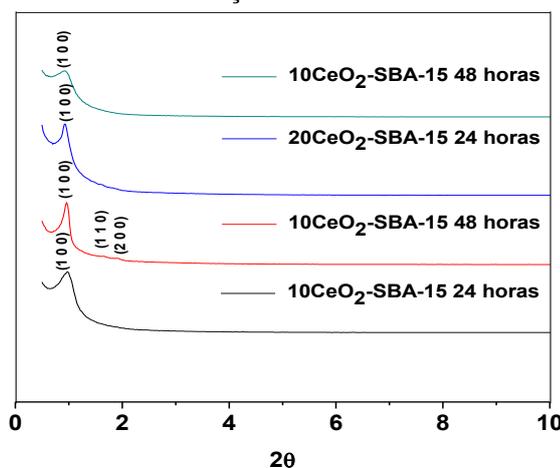


Pode-se observar duas faixas de temperatura onde ocorrem dois eventos distintos que podem ser observados pela perda de massa. O primeiro evento apresentado na Figura 1, ocorre na faixa de temperatura que vai de 25 a 91 °C, havendo uma perda de 8,23% em massa referente a evaporação da água fisissorvida na cavidade porosa do material e materiais voláteis, como o etanol e a amônia presente no precursor de cério. O segundo evento ocorre entre 91 °C e 498 °C, com perda de 48,68% em massa, relacionado à decomposição do agente direcionar de estrutura, como também, dos compostos orgânicos do precursor de cério (ARAÚJO *et al.*, 1999; ALVES *et al.*, 2017).

Difratometria de Raios X (DRX)

A Figura 2 apresenta os difratogramas para as amostras com tempo de cristalização de 24 horas e 48 horas e razão molar de Si/Ce de 10 e 20.

Figura 2: Difratogramas de raios-X das amostras: (a) 10CeO₂-SBA-15 com 24 horas de cristalização; (b) 20CeO₂-SBA-15 com 24 horas de cristalização; (c) 10CeO₂-SBA-15 com 48 horas de cristalização; (d) 20CeO₂-SBA-15 com 48 horas de cristalização.



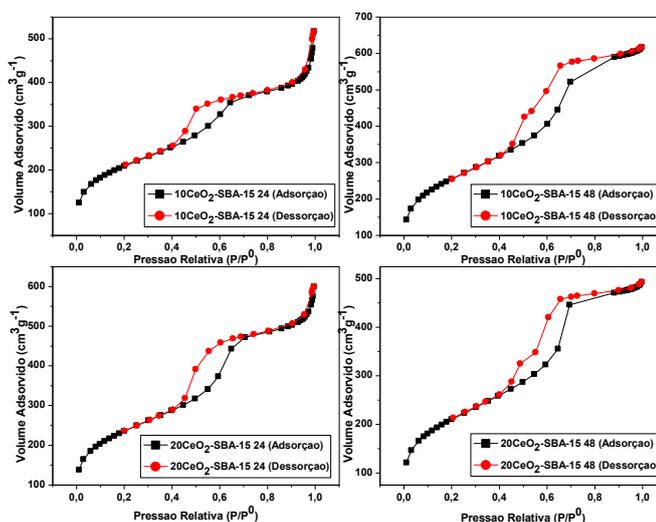
Na Figura 2 observa-se que para todos os materiais houve a obtenção da reflexão principal, referente ao índice de Miller (1 0 0), sendo o indicativo de uma rede hexagonal, porém a ausência das reflexões referentes aos planos (1 1 0) e (2 0 0), indica o não ordenamento dessa estrutura hexagonal, conforme relatado por Zhao *et al.* (1998), isso pode ser 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. Para o catalisador 10CeO₂-SBA-15 com o tempo de cristalização de 48 horas, 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. Isso indica que para esse teor

de dióxido de cério e o maior tempo de cristalização foram favoráveis para a obtenção de uma estrutura organizada.

Adsorção física de nitrogênio (Método BET)

O perfil das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 das amostras $10CeO_2$ -SBA-15 e $20CeO_2$ -SBA-15 para o tempo de cristalização de 24 e 48 horas, foram analisados (Figuras 3), uma vez que esse método é importante para a verificação da presença de poros nestes materiais em virtude da histerese desta isoterma, determinando-se a textura do catalisador e a área ativa.

Figura 3: Isotermas de adsorção/dessorção das amostras $10CeO_2$ -SBA-15 e $20CeO_2$ -SBA-15 com 24 e 48 horas de envelhecimento



Pode-se observar na Figura 3 que em todas as amostras foram obtidas isotermas do tipo IV, com "loop" de histereses do tipo H1. Segundo a classificação das isotermas de Brunauer *et al.* (1938) este comportamento é característico de materiais mesoporosos, a presença da histerese do tipo H1 é resultado da condensação capilar que ocorre dentro dos mesoporos do material, e é característica de materiais com sistema de poros cilíndricos, ou feitos a partir de agregados ou aglomerados, de partículas esferoidais.

Observa-se para ambas as amostras a presença de três regiões distintas: A primeira, a baixas pressões relativas, ou seja, $(P/P_0) < 0,2$, correspondente à adsorção de N_2 na monocamada; A segunda, $(P/P_0) = 0,40 \sim 0,9$, ocorre a condensação capilar característica dos materiais mesoporosos, a curva apresenta "loop" de histerese do tipo H1; A terceira, $> \sim 0,8$, ocorre a formação de multicamadas. A Tabela 2 apresenta a análise textural dos catalisadores $10CeO_2$ -SBA-15 $20CeO_2$ -SBA-15 sintetizados com 24 e 48 horas de cristalização, os resultados foram calculados a partir das isotermas, do diâmetro e volume de poros, usando o

método de BJH; e a área específica, usando o método de BET.

Tabela 2: Análise textural dos catalisadores 10CeO₂-SBA-15 e 20CeO₂-SBA-15 com 24 e 48 horas de envelhecimento

Amostra	S _{BET} (m ² /g)	S _{EXT} (m ² /g)	D _P ^{Ads} (Å)	D _P ^{Des} (Å)
10CeO ₂ -SBA-15 (A)	747,24	590,72	50,19	52,91
20CeO ₂ -SBA-15 (A)	847,18	701,45	50,30	49,11
10CeO ₂ -SBA-15 (B)	924,53	826,56	46,87	44,12
20CeO ₂ -SBA-15 (B)	757,21	645,61	46,41	44,11

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 3.

Tabela 3 - Resultados das análises por cromatografia gasosa, viscosidade, densidade e índice de acidez.

Catalisador	Conversão (%)	Viscosidade (mm ² ·s ⁻¹)	Densidade (Kg·m ⁻³)	Índice de Acidez (mgKOH·g ⁻¹)
10CeO ₂ -SBA-15 (A)	2,0	29,82	920,3	0,0
20CeO ₂ -SBA-15 (A)	1,3	28,00	919,1	0,0
10CeO ₂ -SBA-15 (B)	4,0	28,92	919,8	0,0
20CeO ₂ -SBA-15 (B)	2,0	26,54	919,0	0,0

Resolução ANP N° 51: Conversão de ésteres (%): >96,5; Massa específica (Kg·m⁻³): 850 – 900; Viscosidade cinemática (mm²·s⁻¹): 3,0 – 6,0; Índice de acidez (mgKOH·g⁻¹): 0,50.

A conversão na reação de transesterificação é diretamente afetada pelas condições de operação, uma baixa conversão em ésteres metílicos pode ser decorrente da escolha dessas condições. Outra justificativa para a baixa conversão é o fato do dióxido de cério na fase cúbica apresenta íons tetravalente (Ce⁴⁺) apresentando estrutura mais estável, com configuração eletrônica semelhante à de um gás nobre, sendo assim, pouco reativo. Uma solução 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, induzindo a redução do estado de oxidação do cério para Ce³⁺, formando vacâncias de oxigênio, característica que permite a mobilidade de íons através dos defeitos estruturais, causando alta reatividade (ALVES *et al.*, 2017).

4 Conclusões

A partir da análise termogravimétrica foi possível determinar a temperatura de calcinação dos materiais sintetizados. Constatou-se através dos difratogramas a obtenção da estrutura hexagonal característica da SBA-15 para todas as amostras. Através do método BET foi confirmada a formação de materiais mesoporos através das isotermas do tipo IV, com "loop" de histerese do tipo H1. As caracterizações comprovaram que o maior tempo de cristalização e o

maior teor de cério melhoram as propriedades cristalinas e texturais da peneira molecular SBA-15 sintetizada diretamente com cério. A partir dos 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 Nº 51 de 25/11/2015.

Agradecimentos

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

Referências

- AGENCIA NACIONAL DE PETROLEO, GAS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS (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.
- ARAUJO, A. S.; JARONIEC, M. Thermogravimetric monitoring of the MCM-41 synthesis. **Thermochimica Acta**, v. 363, p.175-180, 1999.
- ALVES, B. T. S.; ALBUQUERQUE, J. S.; QUEIROZ, R. N.; SOUSA, B. V.; ALVES, J. J. N.; BRITO, A. L. F. **Síntese direta do catalisador CeO₂-SBA-15 para reação de transesterificação do óleo de soja**. In: IX Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2017, Maceió. 9º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2017.
- BRUNAUER, S. **The Adsorption of Gases and Vapors**. Oxford: University Press, 1945.
- CORMA, A. From microporous to mesoporous molecular siece materials and their use in catalysis. **Chemical reviews**, v. 97, (6), p. 2373-2420, 1997.
- COSTA, F. O. **Otimização das propriedades estruturais da peneira molecular SBA-15 por meio de diferentes rotas de síntese**. 2015. 73p. 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**, vol. 100, n. 3, p.268-275, 2007.
- SCHWANKE, A; SANTOS, A.; SANTOS, A. G.; BIESEKI, L.; SOUZA, L.; CAMPOS, P; PERGHER, S. **Materiais mesoporosos um caminho acessível**. Natal: Edufrn, 2016. 181p.
- ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous sílica with periodic 50 to 300 angstroms pores. **Science**, v. 279, (5350), p. 548-552, 1998.