

ZIRCÔNIA SULFATADA EM PENEIRAS MOLECULARES MESOPOROSAS SBA-15 E MCM-41 APLICADO NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Carlos Eduardo Pereira¹, Josiele Souza Batista Santos¹, José Otávio Peroba Nascimento Santos¹,
Juan Nicolas Andrade Cavalcante¹, José Jailson Nicacio Alves¹, Bianca Viana de Sousa¹

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química –
eduardopereira.eq@gmail.com

RESUMO

O biodiesel é um combustível sintético produzido a partir de óleos vegetais, óleos residuais, gorduras animais e algas. Um dos processos de produção de biodiesel é através da reação de transesterificação, se utiliza catalisadores para acelerar e aumentar seu rendimento. A zircônia sulfatada tem a função de atribuir acidez ao material, através da formação de sítios ácidos de Bronsted e Lewis. Este trabalho tem como objetivo avaliar a zircônia sulfatada, suportada nas peneiras moleculares SBA-15 e MCM-41, na produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação. A zircônia sulfatada foi incorporada as peneiras moleculares SBA-15 e MCM-41 sintetizadas por impregnação úmida na presença água e metanol. Os difratogramas mostraram a formação da fase tetragonal da zircônia sulfatada na estrutura da SBA-15 e MCM-41. O biodiesel foi avaliado através das técnicas de cromatografia gasosa, densidade e viscosidade de acordo com as especificações da ANP N° 14, 2012.

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é uma fonte alternativa de energia, que pode ser utilizado como combustível alternativo nos motores de ignição por compressão, livre de enxofre, combustível de queima mais limpa do que o diesel, pois apresenta característica de ser biodegradável e não tóxico e temo perfil de reduzir emissão, em comparação com o diesel de petróleo [ABBASZAADEH *et al.*, 2012].

A obtenção do biodiesel é categorizada quanto ao uso de catalisador, podendo ser por rota homogênea ou heterogênea, ou não catalítica. A catálise heterogênea tem a vantagem de facilitar a separação, reutilização do catalisador e não favorece a ocorrência da reação de saponificação. A avaliação econômica de processos heterogêneos na produção industrial de biodiesel mostra que em termos de maior rendimento e maior pureza de glicerina, bem como menor custo de catalisador e manutenção da planta. Em relação aos

aspectos ambientais, a aplicação do processo heterogêneo resultaria na redução do risco associado com a perda ou fuga de produtos químicos perigosos e inflamáveis [ABBASZAADEH *et al.*, 2012].

Peneiras moleculares mesoporosas têm atraído interesse em aplicações na catálise por apresentarem vantagens significativas como um suporte do catalisador, devido à sua área superficiais específicas elevadas, de tamanho de poro e elevada estabilidade térmica, a ser usado para dispersar heteroátomos para gerar sítios ativos com propriedades ácidas e/ou redox. A atividade destes materiais é atribuída ao seu carácter ácido, em que locais de Brønsted e de Lewis estão envolvidos [TANTIRUNGROTECHAI *et al.*, 2011].

Entre os materiais mesoporosos mais estudados são as sílicas amorfas como MCM-41 (Mobil Catalisador material) e SBA-15 (Santa Barbara amorfo), por apresentarem uma rede porosa ordenada e um arranjo hexagonal de poros cilíndricos paralelos de tamanho uniforme. Estas peneiras são frequentemente empregadas como suportes para catalisadores, devido à sua elevada área de superfície específica, a estrutura porosa, propriedades de adsorção e excelente estabilidade térmica.

De acordo com Cai *et al.* [2011] apesar das grande vantagens estruturais, a falta de sítios ativos limita a aplicação das peneiras

moleculares na catálise. Devido às paredes dos tubos serem amorfas, os grupos hidroxila superficiais, podem facilitar a modificação isomórfica do seu esqueleto e de sua superfície.

Para que os materiais de sílica mesoporosos apresentem métodos de funcionalização faz-se necessário a incorporação de heteroátomos. A incorporação da zircônia sulfatada na estrutura da peneira molecular favorece sua propriedade de acidez. A zircônia sulfata (SZ) possui dois sítios ácidos Brønsted e de Lewis de acordo com a condição de preparação, no entanto, os catalisadores de ácidos Bronsted tem a grande vantagem de promover simultaneamente a esterificação e transesterificação [MORENO e RAJAGOPAL 2009].

O mecanismo de arranjo da zircônia sulfatada quando na presença da peneira molecular bastante interessante. As moléculas de zircônia sulfatada tendem a se dispersar no interior do poro da peneira, e na presença de amônia juntamente com água tendem a fazer com que primeiramente as moléculas de zircônia se liguem a estrutura da peneira molecular. Em seguida, os íons de sulfato ficam livres no poro, mas posteriormente também se ligam a estrutura molecular, formando assim a ZS na peneira molecular.

Este trabalho tem como objetivo avaliar a zircônia sulfatada, suportada nas peneiras moleculares SBA-15 e MCM-41, na produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação.

2. METODOLOGIA

2.1 Preparações da Peneira Molecular

2.1.1 Síntese da peneira molecular

SBA-15 - A síntese da peneira molecular SBA-15 foi baseada na metodologia proposta por Zhao et al., (1998): copolímero tribloco P123 foram dissolvidos em água deionizada e HCl 2M. A solução foi agitada até completa homogeneização, à temperatura de 35 °C. Em seguida, adicionou-se tetraetilortosilicato, o gel permaneceu sob agitação durante 20 h, transferindo-se posteriormente para uma autoclave que permaneceu em estufa por 24 h à 80 °C, as amostras foram lavadas e seca a 60 °C durante 24 h. O material foi calcinado sob fluxo de nitrogênio e ar sintético.

2.1.2 Síntese da peneira molecular

MCM-41 - A preparação do gel de síntese foi baseada na metodologia de Grün *et al.* Inicialmente, a adicionou-se lentamente o direcionador estrutural (CTABr) em água destilada a 50 °C sob agitação por 30 min. Em seguida, deixou-se esfriar a solução por

aproximadamente 25 °C e adicionar o agente mineralizante (NH₄OH), agitando-se a mistura por mais 15 minutos. Posteriormente, adicionou-se lentamente a fonte de sílica (TEOS) ao meio reacional, agitando-se a solução por mais 2 horas. O gel formado foi parte para autoclaves para tratamento térmico, por 24 horas a 30 °C, em seguida foi lavado, seco a 60 °C por 24 h e calcinado sob fluxo de nitrogênio e ar sintético.

2.1.3 Obtenção da Zircônia - O oxido de zircônia foram obtidas por hidrólise do oxiclreto de zircônio (ZrOCl₂.8H₂O) com hidróxido de amônio(25%) e água destilada. A solução coloidal produzida foi maturada por 24 h, sob agitação constante, o gel obtido foi lavado com água destilada para eliminação de cloretos e secado em estufa a 120 °C por 12 h. O material foi calcinação em fluxo de ar sintético em condições estáticas de 550°C por 4 h. Processo de sulfatação do oxido de zircônia - A amostra de oxido de zircônia calcinada foi tratada em solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) à 0,5 mol.L⁻¹, o tempo de impregnação foi de 30 min e a relação de 5mL da solução de ácido sulfúrico por grama de óxido de zircônia. O processo foi conduzido sem agitação, tempo de secagem de 12h e temperatura de 120°C e calcinado.

2.1.4 Incorporação da zircônia sulfatada (ZS) a peneira molecular - Com base na literatura de Wang et al., [2008] a incorporação da ZS a peneira molecular foi impregnação por via úmida, fez-se uma mistura de metanol e água sob agitação durante 1 h a temperatura ambiente, em seguida foram secas em estufa a 100°C por 12 h, o material foi calcinado a 400 °C por 4 h sob fluxo de ar sintético. A proporção de ZS utilizada na impregnação foi 20% e 30% em massa referente a quantidade de peneira molecular inserida.

2.1.5 Teste Catalítico – Reação de Transesterificação - As peneiras moleculares 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.

2.2 Caracterizações

2.2.1 Difractometria de raio X (DRX) - As difrações de raios-X (DRX) no pó foram realizadas utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com Cu K α , um tamanho de passo de 0,020, 2 θ e tempo de contagem por passo de 1.000s ao longo de um

intervalo de 5° a 45°. Os valores de espaçamentos interplanares (d_{hkl}) puderam ser obtidos utilizando a Lei de Bragg descrita na equação 1: $n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$ (1)

Onde: Comprimento de onda (λ) = 1,5418 Å; d_{hkl} : distância entre o índice de planos (hkl); hkl: índice de Miller

2.2.2 Densidade e viscosidade cinemática - Os dados de densidade e viscosidade cinemática foram determinados no equipamento Density Master DMA 4100 M acoplado a um viscosímetro. Para os resultados de densidade estar nas especificações deve seguir as normas Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da Resolução nº 14 de 2012 ter limites de 850 a 900 kg/m³ com precisão de 5x10⁻⁵ gcm⁻³ a temperatura de 20 °C. As viscosidades foram obtidas em um microviscosímetro automático de esfera em queda, com precisão igual a 1x10⁻⁴ mPa.s. A faixa de medição abrange viscosidades cinemáticas de 0,3 a 2000 mPa.s e a faixa de temperaturas de 40 °C, de acordo com ANP o limite estabelecido e de 3,0 a 6,0 mm².s⁻¹.

2.2.3 Cromatografia gasosa - CG -

As análises por CG foram realizadas em um cromatógrafo gasoso Shimadzu modelo CG 2010 Plus, equipado com injetor

split/splitless, detector por ionização em chama (FID), autoinjeter AOC-20i e coluna RTX-WAX 30m x 0,32mm x 0,25µm (Restek Corporation). As seguintes condições de operação: FID em 250°C, temperatura inicial da coluna em 210 °C e final de 250°C, velocidade linear do H₂ em 50 cm/s e injeção em modo split na razão de 1:50. A análise qualitativa e quantitativa dos ésteres de ácidos graxos foi utilizando o método por comparação ao padrão interno (heptadecanoato de metila 1 mg.mL⁻¹ em

hexano), e área normalizada pelo programa GC Solution Postrum, sendo os resultados expressos em porcentagem.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Difração de Raio-X (DRX)

Nas Figura 1, 2, 3 e 4 são apresentados os difratogramas de raio X das peneiras moleculares MCM-41 e SBA-15, variando-se o percentual de ZS de 20 e 30%.

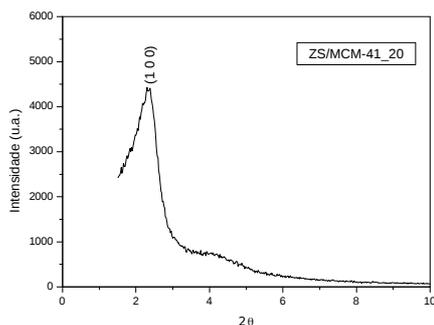


Figura 1: Difratograma da peneira molecular ZS/MCM-41_20

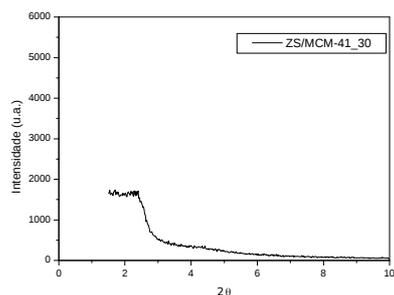
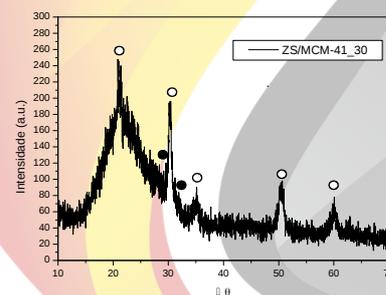
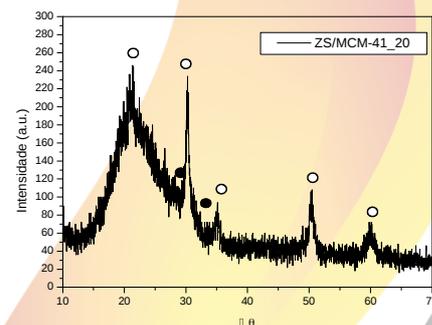


Figura 2: Difratograma da peneira molecular ZS/MCM-41_30

Fase tetragonal (●) e a fase monoclinica (○)

As Figuras 1 e 2 mostram os difratogramas que foi possível observar, a



estrutura cristalina característica da fase mesoporosa hexagonal da peneira molecular



suporta para amostra de SZ/MCM-41_20. Percebe-se que para amostra, SZ/MCM-41_30 pode-se observar uma má formação nos picos característicos do suporte, não se deve afirmar que o suporte onde utilizado a peneira molecular MCM-41 está

completamente destruída, mas como era esperado o aumento da proporção de zircônia sulfatada ocasiona colapso na estrutura do suporta, isso pode ser atribuido conjunto de camadas de ZS na superfície do poro da peneira molecular [CHANG *et al.* 2012].

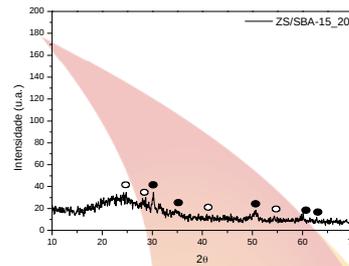
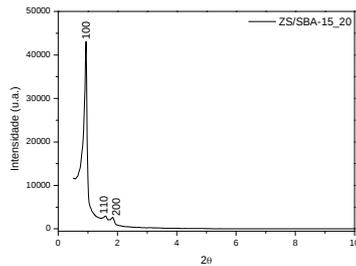


Figura 3: Difratoograma da peneira molecular ZS/SBA-15_20.

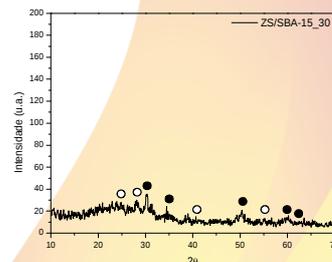
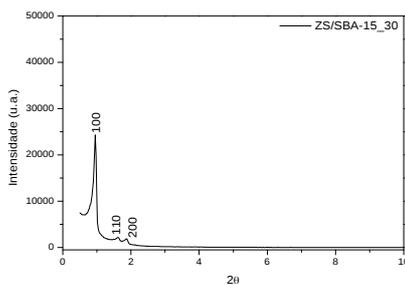


Figura 4: Difratoograma da peneira molecular ZS/SBA-15_30.

Fase tetragonal (●) e a fase monoclinica (○)

Através da análise dos difratogramas apresentados nas Figuras 3 e 4 foi possível observar, primeiramente, que a estrutura cristalina característica da fase mesoporosa da peneira molecular SBA-15 se manteve 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. Este fato pode ser visualizado através de uma melhor definição nos picos referentes aos planos (1 1 0) e (2 0 0). Resultados similares foram obtidos por [CHEN *et al.*, 2001].

3.2 Teste Catalítico – Reação de Transesterificação

O efeito do teor de ZS suportada nas peneiras moleculares sobre atividade catalítica foi testada na reação de transesterificação de óleo de soja. Os resultados obtidos do teste catalítico para o catalisador ZS/MCM-41_20, ZS/MCM-41_30, ZS/SBA-15_20 e ZS/SBA-15_30 estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1 - Teor de ésteres obtidos para as peneiras moleculares incorporado com diferentes percentuais ZS/MCM-41_20, ZS/MCM-41_30, ZS/SBA-15_20 e ZS/SBA-15_30.

Catalisador	Conversão (%)
ZS/MCM-41_20	1,90
ZS/MCM-41_30	4,00
ZS/SBA-15_20	56,80
ZS/SBA-15_30	59,20

Pode ser observado na Tabela 1 que a amostras ZS/MCM-41_30 apresentou conversão 4,00 %, para a amostra de ZS/SBA-15_30 apresentou 59,20 %. Como pode ser observado que o rendimento de ésteres metílicos está relacionado a com percentagem de ZS incorporada na peneira molecular, afetando de forma significativa a sua atividade catalítica por causa dos fortes sítios ácidos de Lewis e Brönsted. Além disso, mesmo os sítios ácidos de Lewis são aceitos

como os principais locais reativos para transesterificação; a contribuição dos locais de ácido de Brönsted é também importante. A SBA-15 incorporada na SZ apresentou maior conversão por obter área superficial que varia de 690 a 1040 m²g⁻¹, tamanho de poro entre 4,6 e 30 nm, volume de poro acima de 2,5 cm³g⁻¹ e espessura da parede de 3,1 a 6,4 nm por apresentar maior capacidade de dessorção Lui et al. (2009).

3.3 Densidade e Viscosidade Cinemática

Na Tabela 2, encontram-se os resultados de densidade a 20 °C e viscosidade cinemática a 40 °C do biodiesel para as peneiras moleculares incorporado com diferentes percentuais ZS/MCM-41_20, ZS/MCM-41_30, ZS/SBA-15_20 e ZS/SBA-15_30.

Catalisador	Densidade (Kg.m ⁻³)	Viscosidade (mm ² .s ⁻¹)
	20 °C	40 °C
ZS/MCM-41_20	918,2	22,71
ZS/MCM-41_30	917,9	22,65
ZS/SBA-15_20	903,4	8,626
ZS/SBA-15_30	905,3	9,668

Analisando-se os resultados da Tabela 2 e comparando-os com a norma ANP N° 14 (2012), cuja densidade deve estar entre 850-900 kg/m³ à 20 °C, nota-se que em ambos os

catalizadores estão fora da norma. A densidade do biodiesel está ligada com a estrutura molecular, quando maior o comprimento da cadeia carbônica, maior será a densidade, sendo assim esse valor decrescerá quanto maior for o número de insaturações presentes na molécula. Outro fato que pode influenciar é a presença de impurezas, como por exemplos, o álcool ou substâncias adulterantes [LÔBO *et al.*, 2009].

Como mostra a Tabela 2, o valor da viscosidade cinemática superou o limite máximo fixado pela ANP. A alta viscosidade, neste caso, tem influência no processo de queima na câmara de combustão do motor, isso ocasiona heterogeneidade na combustão do biodiesel, devido à diminuição da eficiência de atomização na câmara de combustão, ocasionando a deposição de resíduos nas partes internas do motor [RASHID *et al.*, 2009].

A viscosidade e densidade estão diretamente relacionadas com a pureza do biodiesel, reação incompleta possui a presença de mono, di e triglicerídeos ou a presença de glicerina, devido à purificação ineficiente, promovendo mudanças nas amostras.

4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos com a difração de raio-X mostrou a incorporação da

ZS nas peneiras moleculares MCM-41 e SBA-15, sendo que, a incorporação 30% ZS na peneira molecular MCM-41 ocorreu um colapso na sua estrutura. O catalisador preparado ZS/SBA-15_30 apresentou melhor atividade catalítica na reação de transesterificação de óleo de soja. No entanto, no que diz respeito a norma da ANP, que exige a conversão de ésteres de 96,5%, as amostras não se encontra dentro das especificações. Para os resultados de densidade e viscosidade apresentaram resultados não coerentes aos limites exigidos pela ANP.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem ao PET/LACCBIO/DEQ/UFCEG/FNDE/CAPES.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBASZAADEH, A.; GHOBADIAN, B.; OMIDKHAH, M. R.; NAJAFI, G., **Current biodiesel production technologies: A comparative review**, *Energ Convers Manage*, v. 63, p. 138–148, 2012.

CAI, C.; WANG, H.; HAN, J. **Synthesis and characterization of ionic liquid-functionalized alumino-silicate MCM-41 hybrid mesoporous materials**, In: *Appl. Surf. Sci.*, v. 257, p. 9802–9808, 2011.

CHEN, C.; CHENG, S.; LIN, H.; WONG, S.; MOU, C. **Sulfated zirconia catalyst supported on MCM-41 mesoporous molecular sieve.** Appl. Catal., v. 215, p. 21-30, 2001.

CHANG, B.; FU, J.; TIAN, Y.; DONG, X. **Mesoporous solid acid catalysts of sulfated zirconia/sba-15 derived from a vapor-induced hydrolysis route.** Appl. Catal., v. 437-438, p. 149-154, 2012.

DIAS, D.; VEZIROGLU, T. N., **Hydrogen production by biological processes: a survey of literature,** Int. J. Hydrogen Energ., v. 14, n. 2, p. 57-67, 2001.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, L. C.; CRUZ, R. S., **Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos.** Quím. Nova, v. 32, p. 1596- 1608, 2009.

LUI, X.; LI L.; DU, Y.; GUO, Z; ONG, T. T.; CHEN, Y.; CHOON NG, S.; YANG, Y. **Synthesis of large pore-diameter SBA-15 mesostructured spherical silica and its application in ultra-performance liquid chromatography.** J Chromatogr A, v. 1216, p.7767-77773, 2009.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. **Desafios da acidez na catálise em estado sólido.** Quim. Nova, v. 32, p. 538, 2009.

RASHID, U.; ANWAR, F. **Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil,** v. 37, p.265-273, 2008.

TANTIRUNGROTECHAI, J.; THANANUPAPPAISAL, P.; YOOSUK, B.; VIRIYA-EMPIKUL, N.; FAUNGNAWAKIJ, K., **One-pot synthesis of calcium-incorporated MCM-41 as a solid base catalyst for transesterification of palm olein,** Catalysis Communications, v.16, p. 25-29, 2011.

WANG, J.; MOU, C. **Characterizations of aluminum-promoted sulfated zirconia on mesoporous mcm-41 silica: butane isomeration.** Micropor Mesopor Mat., v. 110, p. 260-270, 2008.

ZHAO, D.; HUO, 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.** J. Am. Chem. Soc, v. 120, p. 6024, 1998.

GRÜN, M.; UNGER, K. K.; MATSUMOTO, A.; TSUTSUMI, K., **Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials control of**



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

porosity and morphology. Micropor

Mesopor Mat., v. 27, p. 207-216, 1999.



www.conepetro.com

.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br