



SÍNTESE DO CATALISADOR SAPO-34 VISANDO A PRODUÇÃO DO BIOQUEROSENE DE AVIAÇÃO

Tellys Lins Almeida Barbosa^{1,*}, Meiry Gláucia Freire Rodrigues¹

¹*Universidade Federal de Campina Grande, Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, Campina Grande, PB, 58429-900, Brasil.*

*T. L. A. Barbosa (tellyslins@hotmail.com)

RESUMO

A busca por combustíveis renováveis e que contribuem na diminuição das emissões dos gases de efeito estufa são metas assumidas no Acordo de Paris para mitigar os efeitos climáticos. Neste sentido, consideráveis avanços na produção de Bioquerosene de Aviação (BQA) estão sendo desenvolvidos, nas quais encontram-se atrelados ao aumento do consumo de querosene de aviação no setor aéreo. O objetivo deste trabalho é sintetizar o catalisador SAPO-34, utilizando diferentes fontes de sílica. Para esta finalidade, foi utilizado o método hidrotérmico, em condições estáticas. As amostras foram caracterizadas por Difração de raios-x e Microscopia Eletrônica de Varredura. Todos os difratogramas de forma total apresentaram picos provenientes da fase cristalina Chabazita que corresponde à zeólita SAPO-34. Verificou-se que a amostra sintetizada com a sílica Aerosil 380 apresentou maior cristalinidade e estrutura cúbica bem definida em relação às outras fontes de sílica. A metodologia adotada foi de extrema importância, principalmente no que diz respeito ao tratamento hidrotérmico realizado em dois estágios de temperatura. A zeólita SAPO-34 é promissora como catalisador ácido para ser empregado na produção do Bioquerosene de Aviação.

Palavras-chaves: Zeólita, SAPO-34, Fontes de Sílica, Bioquerosene de Aviação.



1. INTRODUÇÃO

O setor de aviação global está crescendo rapidamente e deve crescer entre quatro e cinco por cento ao ano até 2050. Apesar das crises econômicas, o setor de aviação da UE deve crescer a uma taxa média de três por cento nos próximos 40 anos. Vinte e cinco milhões de passageiros estão previstos até 2050, em comparação com 9,4 milhões em 2011. Tendo em conta os ganhos de eficiência esperados, isto implicaria que o setor da aviação da UE emitirá duas vezes mais CO₂ até 2050, em comparação com os níveis atuais (MANIATIS K et al., 2011). Isso contrasta fortemente com a meta de redução de emissões da UE, de 80% até 2050, em comparação com 1990, o que é necessário para manter o aumento da temperatura média global abaixo de 2 °C (EUROPEAN COMMISSION, 2011).

Os combustíveis “biojet” sustentáveis são uma rota promissora para mitigar as emissões de gases do efeito estufa. No entanto, muitos desafios permanecem antes dos biocombustíveis aviação poderem ser amplamente adotados, particularmente no que diz respeito ao custo e sustentabilidade. Os combustíveis para jatos são mais altamente refinados do que os biocombustíveis usados para o transporte de superfície, com este último talvez apresentando um “melhor custo de oportunidade da biomassa” (RYE; BLAKEY; WILSON, 2010).

O SAPO-34 foi descoberto pela primeira vez na Union Carbide Corporation, a estrutura cristalina de SAPO-34 e sua analogia com a chabazita natural foi relatada pela primeira vez por Lok et al (1982). Inúmeros grupos investigam até hoje a zeólita SAPO-34 em relação a outras aplicações. O SAPO-34 foi preparado por várias rotas sintéticas, por exemplo, (LOK et al., 1984) relataram pela primeira vez a síntese hidrotérmica de SAPO-34 usando hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH) como agente direcionador de estrutura. Diferentes agentes direcionadores de estrutura, como morfolina, piperidina, dietilamina, triethylamine, isopropilamina e TEOH-dipropilamina, foram empregados para preparar o SAPO-34.

Outras abordagens sintéticas para o SAPO-34 envolvem diferentes métodos de tratamento térmico, como a síntese hidrotérmica variável em dois estágios de temperatura, síntese de microondas, transporte de fase de vapor, síntese de irradiação ultrassom, o uso de várias fontes de sílica e alumina como precursores e a incorporação de diferentes metais. No entanto, o controle do tamanho do cristal do SAPO-34 com alta área superficial, alta cristalinidade, homogeneidade e capacidade de adsorção preferencial sobre os gases leves ainda é um desafio.



As fontes convencionais de sílica usadas para a síntese da zeólita SAPO-34 são TEOS, sílica pirogênica, sílica coloidal e ácido silícico (ASKARI; HALLADJ; SOHRABI, 2012; SALMASI; FATEMI; HASHEMI, 2012). Vários pesquisadores demonstraram que a fonte de sílica tem um forte efeito na cristalinidade, tamanho do cristal e morfologia das partículas das zeólitas devido às suas diferentes solubilidades em meio alcalino (WU et al., 2008). De fato, cada uma das fontes de sílica tem uma área superficial diferente que afeta consideravelmente a cristalização (J. YU, 2007).

O aumento dos custos de combustível, um crescente desejo de melhorar a segurança do abastecimento energético e os potenciais benefícios ambientais conduz a pesquisas sobre combustíveis renováveis alternativos para aplicações de aviação (LOBO; HAGEN; WHITEFIELD, 2011). Neste sentido, o objetivo deste trabalho é sintetizar o catalisador SAPO-34, utilizando diferentes fontes de sílica visando ser aplicado nas nas reações de química para aquisição do bioquerosene de aviação

2. METODOLOGIA

2.1 Preparação dos catalisadores SAPO-34 a partir de diferentes fontes de Sílica

Os experimentos das sínteses dos catalisadores SAPO-34 foram realizados com a utilização dos reagentes químicos descritos na Tabela 1.

Tabela 1: Reagentes utilizados na síntese dos catalisadores SAPO-34.

Fonte de Alumínio	Fontes de Sílica	Fonte de Fósforo	Direcionador de Estrutura	Solvente
	Aerosil 380 (SiO ₂ – Degusa)			
Isopropóxido de Alumínio (≥ 98%) C ₉ H ₂₁ O ₃ Al, Sigma-Aldrich)	Tetraetilortossilicato – TEOS (SiC ₈ H ₂₀ O ₄ , Sigma-Aldrich) Sílica Coloidal (LUDOX HS-40, 40% SiO ₂ , Sigma-Aldrich)	Ácido Fosfórico (H ₃ PO ₄ , 85% - Merck)	Morfolina (99%) C ₄ H ₉ NO, Sigma-Aldrich)	Água Destilada (>10 μS)

A síntese da zeólita SAPO-34 foi adaptada do método descrito por (PRAKASH; UNNIKISHNAN, 1994). Na Figura 1, encontra-se apresentado o diagrama esquemático da metodologia da síntese do SAPO-34.

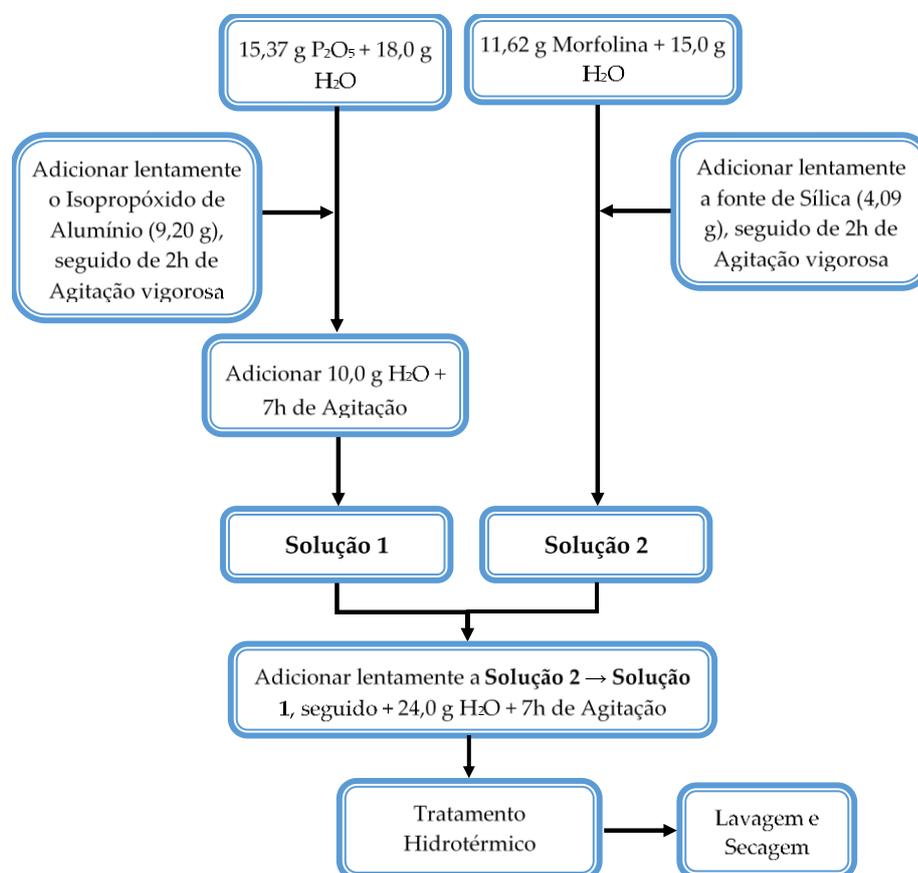


Os reagentes precursores foram adicionados em proporções estequiométricas de modo a se obter uma mistura reacional com a seguinte composição molar: $[Al_2O_3:1,06 P_2O_5:1,08 SiO_2:2,09 R:66 H_2O]$ onde, R é a Morfolina (C_4H_9NO), sendo as razões molares teóricas $Si/Al = 0,37$ e $Al/P = 0,83$ da mistura reacional.

Em um béquer de polietileno misturou-se 15,37 g de ácido fosfórico e 18,0 g água, após essa diluição, foi adicionada 9,20 g de isopropóxido de alumínio lentamente. A agitação foi realizada com o auxílio de um agitador mecânico, sendo a solução agitada por 2 horas. Passadas às 2 horas adicionou-se 10,0 g de água e deixou-se agitando vigorosamente por mais 7 horas, formando assim a solução 1.

No outro béquer de polietileno adicionou-se, 11,62 g de morfolina e 15 g de água, onde foi misturado manualmente com o bastão de vidro. Após este procedimento acrescentou-se 4,09 g da fonte de sílica lentamente, formando a solução 2. Essa solução 2 foi adicionada, aos poucos, à solução 1, posteriormente ao misturar as soluções, adicionou-se 24,0 g de água e em seguida a mistura reacional permaneceu sob agitação vigorosa por 7 horas.

Figura 1: Diagrama esquemático da metodologia de síntese do catalisador (zeólita SAPO-34).





A mistura reacional obtida foi transferida para os cadinhos de teflon e inseridos nas autoclaves de aço inox, que foi colocado em uma estufa a 38 °C por 24 horas e posteriormente a 200 °C por mais 24 horas. Após este tempo, as autoclaves foram resfriadas, e os catalisadores formados recuperados por centrifugação e lavados com água deionizada. O produto foi seco em estufa a 100 °C por 24 horas .

2.2 Caracterização

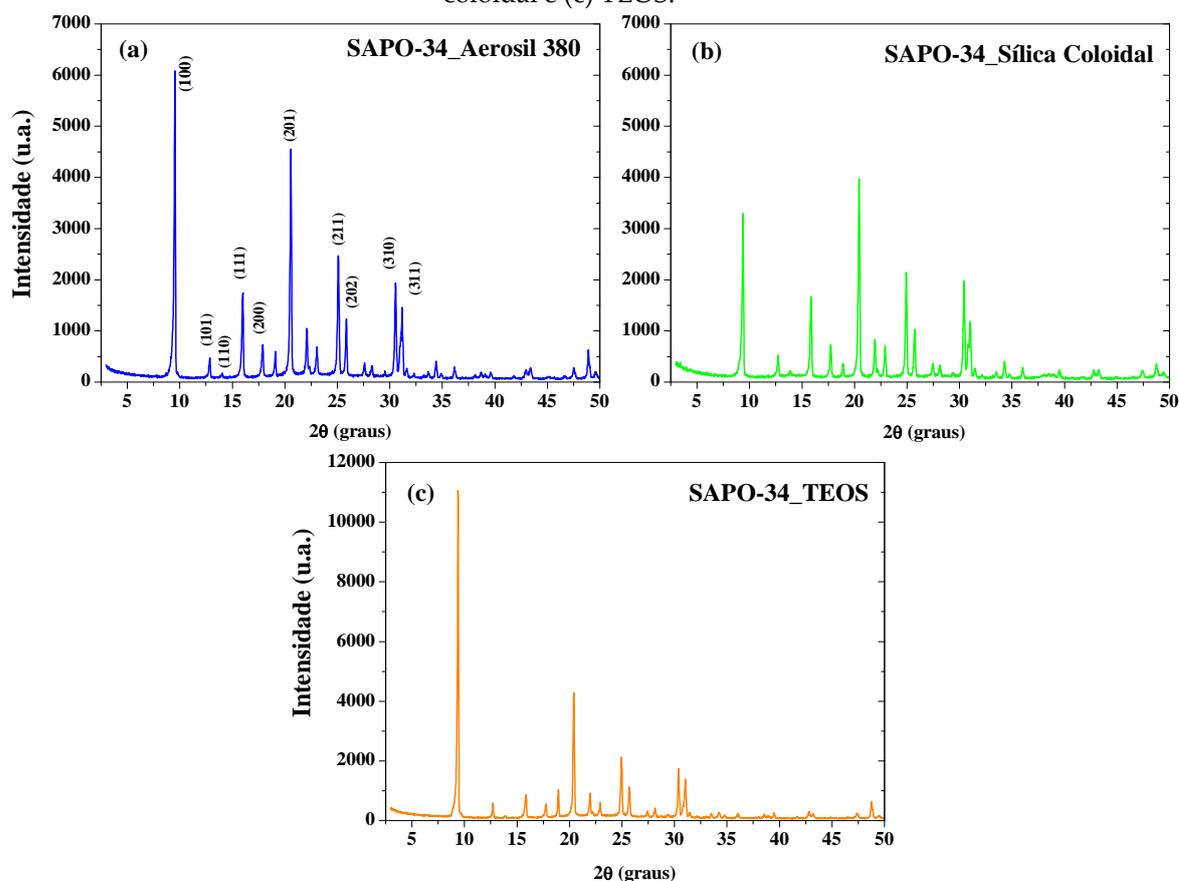
Os materiais obtidos foram analisados por difração de raios X, utilizando difratômetro da SHIMADZU modelo XRD-6000 com fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. Os dados foram coletados na faixa de 2θ de 3-50 graus com velocidade de goniômetro de 2°min^{-1} com um passo de 0,02 graus e tempo por passo de 0,60 segundos. As micrografias das amostras foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura – TESCAN, modelo VEGA 3 SBU acoplado com espectrômetro de energia dispersiva (EDS) INCA 350 OXFORD Instruments.

3. RESULTADOS E DISCURSÃO

O efeito das diferentes fontes de sílica na síntese hidrotérmica do catalisador (zeólita SAPO-34) é examinado sob os aspectos da influência da cristalinidade dos produtos finais. Na Figura 2 (a), (b) e (c) são apresentados os difratogramas das amostras SAPO-34 com distintas fontes de sílica (Aerosil 380, sílica coloidal e TEOS), nesta ordem. Figura 2: Difratogramas dos catalisadores (zeólita SAPO-34) com diferentes fontes de sílica: (a) Aerosil 380, (b) sílica coloidal e (c) TEOS.



Figura 3: Difratogramas dos catalisadores SAPO-34 com diferentes fontes de sílica: (a) Aerosil 380, (b) sílica coloidal e (c) TEOS.

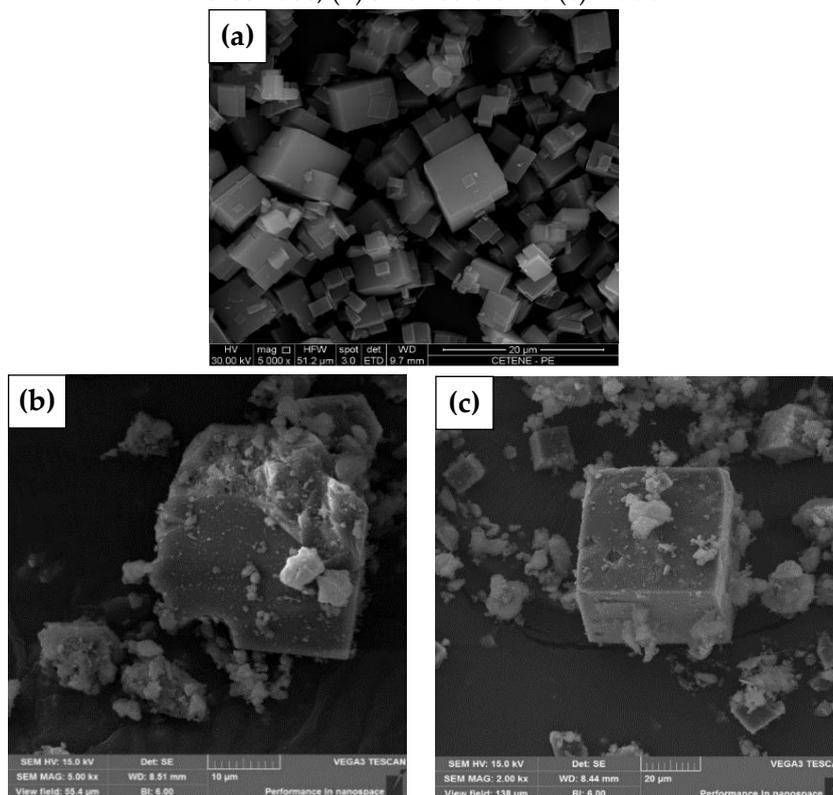


A partir do difratograma padrão do SAPO-34 (TREACY; HIGGINS, 2001), verifica-se que amostras sintetizadas independente da fonte de sílica utilizada apresenta a fase tipo Chabazita (CHA), que corresponde à peneira molecular SAPO-34, conforme o padrão de DRX do (IZA) com algumas variações na intensidade dos picos. Verifica-se, que não ocorreu a presença de fases contaminantes na síntese do SAPO-34, mesmo com a mudança de fontes de sílica. Resultados semelhantes foram encontrados na literatura (PRAKASH; UNNIKRIHSHNAN, 1994) utilizando a morfolina como direcionador.

Os resultados obtidos a partir do MEV para os catalisadores (zeólita SAPO-34) com distintas fontes de sílica (Aerosil 380, sílica coloidal e TEOS) podem ser observados por meio das Figuras 3 (a), (b) e (c).



Figura 4: Imagens das microscopias dos catalisadores (zeólita SAPO-34) com diferentes fontes de sílica: (a) Aerosil 380, (b) sílica coloidal e (c) TEOS.



Com respeito a morfologia dos catalisadores (zeólita SAPO-34) sintetizados com sílica coloidal e TEOS verifica-se que não foi formada a morfologia esperada. Observa-se que a síntese com TEOS houve uma melhor formação, no entanto, apresentado poucos cristais formados completamente. Ao contrário das outras duas fontes de sílica, a utilização da sílica Aerosil 380 conduziu a uma melhor formação da estrutura cúbica perfeita.

Essas mudanças na morfologia revelaram que efeito de diferentes fontes de sílica desempenha um papel crucial no controle de forma e tamanho dos cristais do SAPO-34 devido a diferentes taxas de solubilidade e reatividade das fontes de sílica. De fato, o mesmo fenômeno que a fonte de sílica influencia o tamanho das partículas da zeólita SAPO-34, já foi relatado por (ASKARI; HALLADJ; SOHRABI, 2012) que demonstra que os cristais se formaram usando TEOS como fonte de sílica são muito menores do que obtido por outras fontes de sílica, no entanto, utilizando outras condições de síntese.

4. CONCLUSÕES



O efeito de diferentes fontes de sílica desempenha um papel crucial na cristalinidade, controle da formação da estrutura e tamanho dos cristais do catalisador SAPO-34 devido a diferentes taxas de solubilidade e reatividade das fontes de sílica.

De acordo com os resultados das técnicas de caracterização (DRX e MEV) foi possível evidenciar a obtenção do catalisador SAPO-34, no entanto, a fonte de sílica Aerosil 380 apresentou as melhores características estruturais.

As fontes de sílica na síntese do catalisador SAPO-34 influenciam diretamente na densidade de sítios ácidos presentes na superfície do catalisador, como também os teores de silício incorporados à estrutura da peneira molecular durante a síntese, produzindo maior densidade de sítios ácidos.

A produção destes catalisadores enfatiza sua utilização nas reações de condensação para a produção de bioquerosene de aviação.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASKARI, S.; HALLADJ, R.; SOHRABI, M. An overview of the effects of crystallization time, template and silicon sources on hydrothermal synthesis of SAPO-34 molecular sieve with small crystals. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 32, n. 2, p. 83–93, 2012.

EUROPEAN COMMISSION. **A Roadmap for moving to a competitive low carbon economy in 2050**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://www.cbss.org/wp-content/uploads/2012/12/EU-Low-Carbon-Road-Map-2050.pdf>>.

J. YU. Introduction to Zeolite Molecular Sieves. In: **Studies in Surface Science and Catalysis**. 3rd. ed. [s.l.: s.n.]. p. 39–103.

LOBO, P.; HAGEN, D. E.; WHITEFIELD, P. D. Comparison of PM emissions from a commercial jet engine burning conventional, biomass, and Fischer-Tropsch fuels. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 24, p. 10744–10749, 2011.

LOK, A. S. F. et al. Contribution of low level HBV replication to continuing inflammatory activity in patients with anti-HBe positive chronic hepatitis B virus infection. **Gut**, v. 25, n. 11, p. 1283–1287, 1984.

MANIATIS K et al. **2 million tons per year: A performing biofuels supply chain for aviation**. [s.l.: s.n.].

PRAKASH, A. M.; UNNIKRISHNAN, S. Synthesis of SAPO-34: High silicon incorporation in the presence of morpholine as template. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 90, n. 15, p. 2291–2296, 1994.

RYE, L.; BLAKEY, S.; WILSON, C. W. Sustainability of supply on the planet: A review of potential drop-in alternative aviation fuels. **Energy and Environmental Science**, v. 3, n. 1, p. 17–27, 2010.

SALMASI, M.; FATEMI, S.; HASHEMI, S. J. MTO reaction over SAPO-34 catalysts synthesized by combination of TEAOH and morpholine templates and different silica sources. **Scientia Iranica**, v. 19, n. 6, p. 1632–1637, 2012.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. **Elsevier Science**, v. 4, p. 1–485, 2001.

WU, Y. et al. Crystallization and morphology of zeolite MCM-22 influenced by various conditions in the static hydrothermal synthesis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 112, n. 1–3, p. 138–146, 2008.