

Síntese do catalisador Al-SBA-15 visando a obtenção do BioQuerosene de Aviação (BQA)

Meiry Gláucia Freire Rodrigues, Janaína Constantino Marinho, Thianne Silva Batista Barbosa, Thiago Rodrigo Barbosa Barros, Tellys Lins Almeida Barbosa, Erivaldo Genuíno Lima ¹

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia Química, Campina Grande, PB, 58.429-970, Brasil.

*M G F Rodrigues (meiry.rodrigues@ufcg.edu.br)

RESUMO

Pesquisas têm sido voltadas para um biocombustível que seja compatível com o querosene de aviação (QAV), devido este está classificado como maior emissor de gases de efeito estufa. O bioquerosene pode ser obtido por processo químico iniciado pela reação de transesterificação catalítica. A inserção de óxidos metálicos nas peneiras moleculares possibilita a preparação de catalisadores inovadores. O presente trabalho tem como objetivo a síntese do catalisador com razões Si/Al de 25, 50 e 75 em peso, a peneira molecular foi sintetizada partindo-se da mistura reacional 1,0 SiO₂: 0,017 P123: 5,7 HCl: 193 H₂O. O catalisador Al-SBA-15 foi preparado por método de síntese direta na SBA-15, utilizando a Pseudoboemita (ALOOH). As amostras foram caracterizadas por Difração de raios - X (DRX), por Adsorção física de nitrogênio (BET), por Análise termogravimétrica (ATG), Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). Todas as amostras apresentaram alto grau de ordenação hexagonal evidenciadas pelo DRX e áreas superficiais específicas (S_{BET}) na faixa de 799 a 773 m²/g. A imagem obtida por MEV apresentou morfologia de "colares entrelaçados" e com FTIR observou-se a incorporação do metal alumina no suporte catalítico.

Palavras-chaves: Bioquerosene, Peneiras Moleculares, Óxidos Metálicos, Catalisadores.

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, definido na Lei nº 12.490/2011 e também na resolução da ANP (Agência Nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis), nº 63 de 2014, denomina-se como Bioquerosene de Aviação os combustíveis derivados de biomassa renovável. Estes podem ser utilizados de forma



complementar ao QAV numa proporção de até 50% em turborreatores e turbopropulsores aeronáuticos (BONASSA et al., 2014).

O bioquerosene pode ser obtido por processos químicos, utilizando oleaginosas vegetais ou gorduras animais que passam pela reação de transesterificação. Em seguida, é necessário a remoção de oxigênio através da adição de hidrogênio (descarbonilação), assim, o hidrocarboneto proveniente é isomerizado e craqueado para que o seu número de carbonos seja reduzido (hidrogenação), ficando com uma estrutura semelhante, em relação a propriedades de ponto de congelamento e centelha, ao JET-A1 (querosene fóssil). Este processo é uma patente desenvolvida por pesquisadores da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) no ano de 2008 (BONASSA et al., 2014).

A reação de transesterificação de triglicerídeos pode ocorrer via catálise ácida ou básica. Os catalisadores heterogêneos destacam-se por possuírem facilidade na separação do meio reacional possibilitando seu reaproveitamento e, por isso, vêm sendo alvo de diversos estudos (VISIOLI et al., 2019; SILVA et al., 2019; BARROS, 2018; PAULA, 2017; RODRIGUES et al., 2015; XIE e ZHAO, 2013) para obtenção de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos.

Peneiras moleculares são sólidos porosos com elevada capacidade de adsorção e troca iônica que podem ser aplicados como suporte catalítico em reações químicas. A sílica mesoporosa SBA-15 é definida como peneira molecular que apresenta estrutura hexagonal altamente ordenada, possui em média elevada área superficial de 800 m²/g e estruturas que podem ser modificadas de diversas formas (MARINHO et al., 2018; RODRIGUES et al., 2014; RODRIGUES et al., 2013; RODRIGUES et al., 2012). A inserção de metais de transição trivalentes ou tetravalentes na superfície dos seus poros, gerando sítios ativos, aumentando sua acidez e sua estabilidade térmica e hidrotérmica promove sua aplicação como catalisador para reação de transesterificação para biocombustíveis (GÓMEZ-CAZALILLA et al., 2009).

Diante o exposto o presente trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização da peneira molecular SBA-15 e a inserção do óxido de alumina visando a obtenção do catalisador Al-SBA-15 para ser aplicado nas reações de química para aquisição do bioquerosene de aviação.



2. METODOLOGIA

2.1 Síntese da peneira SBA-15

A peneira molecular do tipo SBA-15 foi sintetizada utilizando o método hidrotérmico proposto por ZHAO et al. (1998). Utilizou-se o copolímero tribloco Pluronic P123 como direcionador, ácido clorídrico 37% (HCl), água deionizada e tetraetilortosilicato (TEOS) como fonte de sílica. Estes reagentes foram misturados, respectivamente, para obter um hidrogel reativo com composição molar: 1.0 SiO₂: 0.017 P123: 5.7 HCl: 193 H₂O.

2.2 Síntese do catalisador Al-SBA-15

Com base no procedimento experimental adaptado do trabalho de ZHAO et al. (1998) foi realizada a preparação da peneira molecular SBA-15, acrescentando pseudoboehemita (AlOOH) (Cedida pelo Cenpes/Petrobras) como fonte de alumina na síntese dos catalisadores Al-SBA-15 com diferentes razões Si/Al (Si/Al= 25, 50 e 75).

2.3 Caracterização da peneira molecular SBA-15 e dos catalisadores Al-SBA-15

As amostras foram caracterizadas pelas análises de DRX; BET; MEV e FTIR, o procedimento de realização das técnicas são descritos por (MARINHO et al., 2018; PAULA et al., 2014).

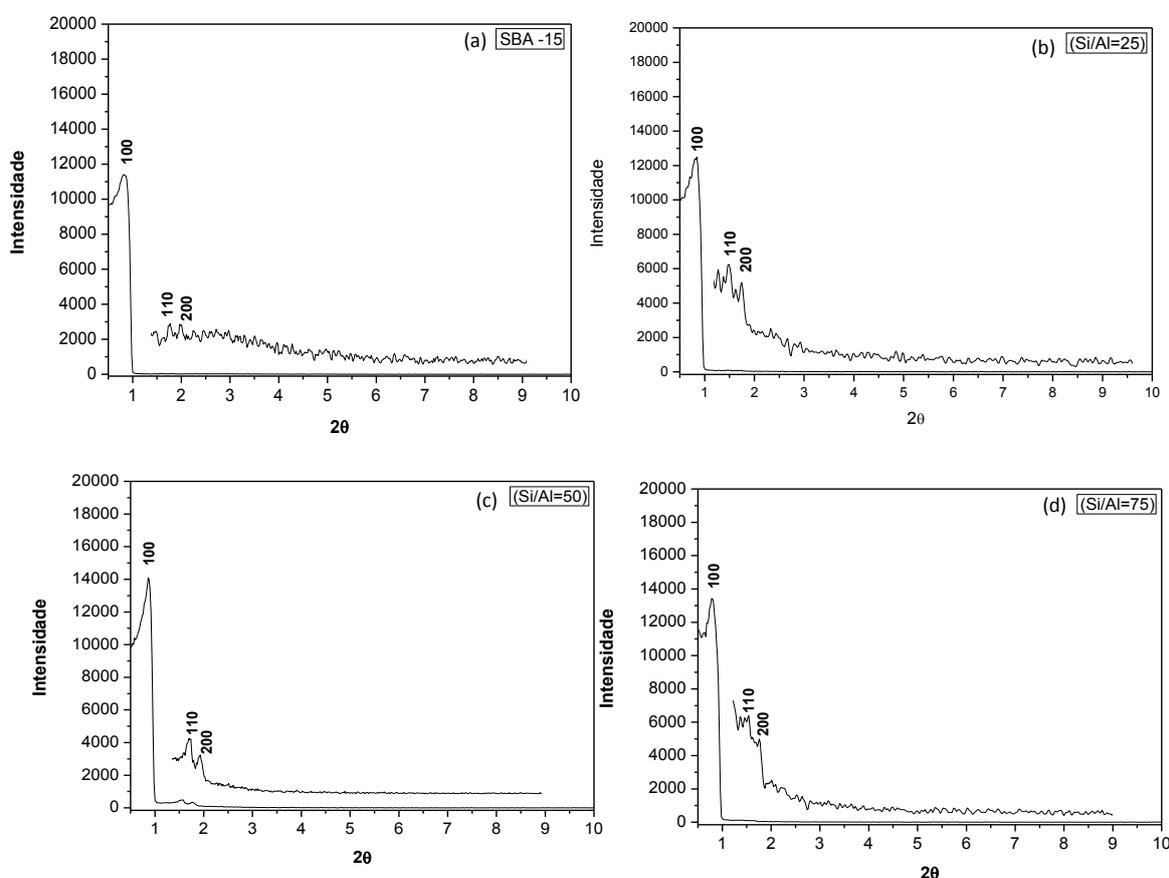
3. RESULTADOS E DISCURSÃO

3.1 Difração de Raios X

Os difratogramas da peneira molecular SBA-15 e dos catalisadores Al-SBA-15 calcinadas com diferentes razões (Si/Al= 25, 50 e 75) estão apresentados na Figura 1.



Figura 1: Difratograma de Raios X da peneira molecular (a) SBA-15 e catalisadores (b) Al-SBA-15 (25), (c) Al-SBA-15 (50) e (d) Al-SBA-15 (75).



A Figura 1a mostra o difratograma de raios X que evidencia que o material obtido foi a peneira molecular SBA-15, devido a presença do pico em $2\theta = 0,86^\circ$ atribuída a linha de reflexão de maior intensidade do plano d (1 0 0), com distância interlamelar $d = 102,72 \text{ \AA}$. Outras reflexões de menores intensidade foram identificadas no plano d (1 1 0) em $1,593^\circ$ com $d = 55,45 \text{ \AA}$ e d (2 0 0) em $1,7955^\circ$ com $d = 49,20 \text{ \AA}$, estes resultados também estão de acordo com (ZHAO et al., 1998; MEYNEN et al., 2009; RODRIGUES et al., 2013).

Os padrões de difração nas Figuras 1(b, c e d) indicam que os picos característicos da mesoestrutura hexagonal foram mantidos, mesmo depois da introdução da alumina. A inserção do teor de alumina na peneira aumentou a intensidade do pico de reflexão significadamente (100) e as reflexões (110) e (200) tornam-se proeminentes com o aumento do conteúdo de alumina.

3.2 Adsorção Física de Nitrogênio



Na Tabela 1 estão apresentados os resultados obtidos pelas medidas de adsorção de N₂, tais como diâmetro de poros (D_p), espessura da parede (e), volume de poros (V_P), volume de microporos (V_{micro}), Área Superficial Específica (S_{BET}) e Área externa (A_{ext}).

Tabela 1: Propriedades texturas da peneira molecular SBA-15 e dos catalisadores.

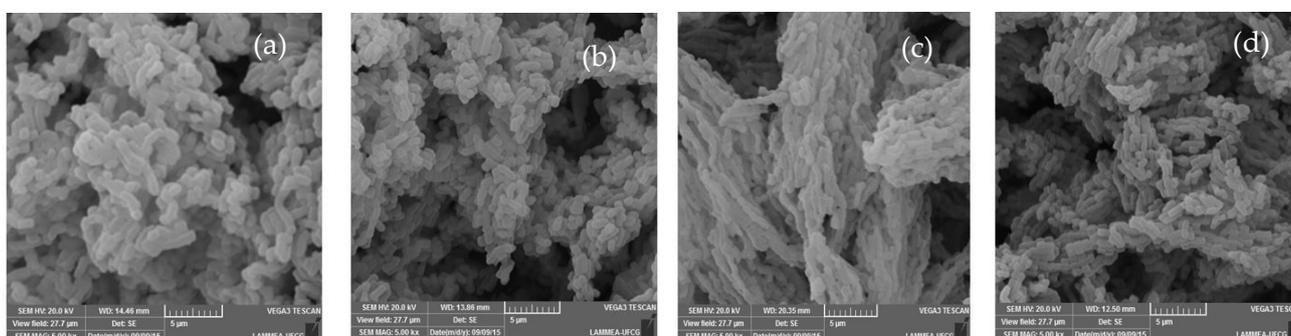
Amostras	Resultados adsorção de N ₂ .					
	D _p (nm)	e (nm)	V _P (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	S _{BET} (m ² /g)	A _{ext} (m ² /g)
SBA-15	6,63	5,23	1,06	0,046	814	695
Al-SBA-15 (25)	6,85	5,29	1,15	0,040	799	696
Al-SBA-15 (50)	6,44	6,18	1,07	0,033	787	701
Al-SBA-15 (75)	6,70	5,73	1,07	0,034	773	665

Os valores de Áreas Superficiais Específicas (S_{BET}) encontrados para as amostras calcinadas foram na faixa de 814 a 799 m²/g, enquanto os valores dos volumes de poros variam entre 1,06 e 1,15 cm³/g. E se apresentam de comum acordo com valores obtidos na literatura (VINU et al., 2005; KLIMOVA et al., 2008).

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os resultados obtidos a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura para os materiais mesoposos SBA-15 e Al-SBA-15 em diversas razões (Si/Al=25, 50, e 75) podem ser observados por meio da Figura 2 (a, b, c e d) com ampliação de 5000x.

Figura 2: Micrografia das peneiras moleculares (a) SBA-15, (b) Al-SBA-15 (25), (c) Al-SBA-15 (50) e (d) Al-SBA-15 (75).



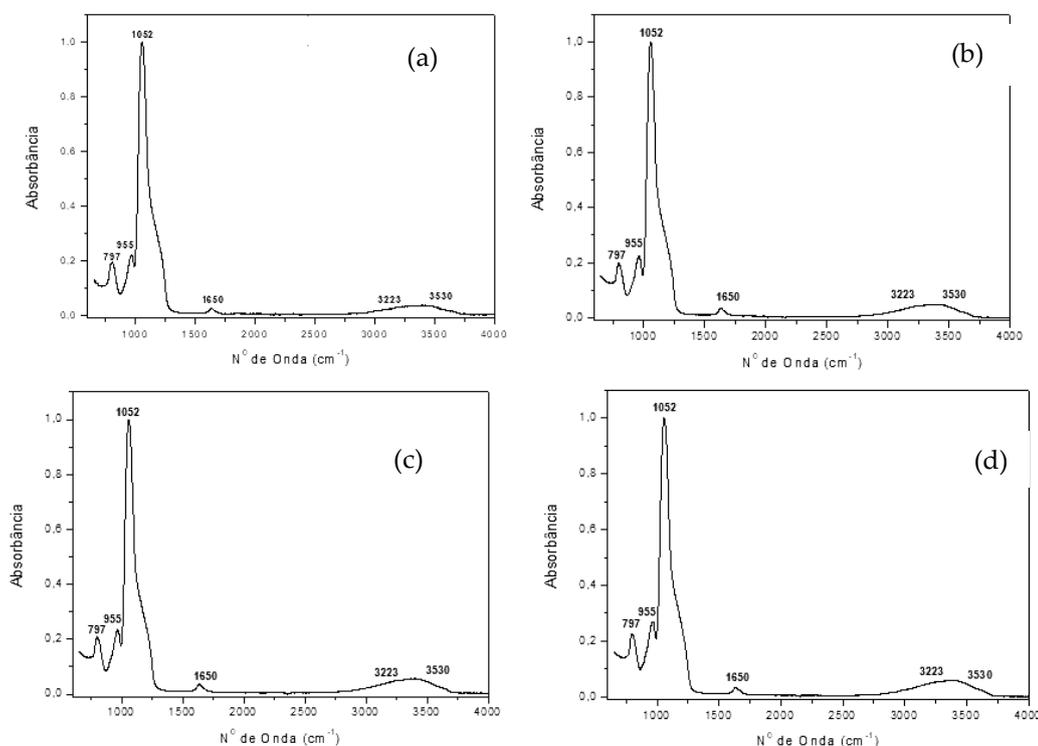


As peneiras moleculares mesoporosas Al-SBA-15 (Figura 2 b, c e d) apresentam uma morfologia semelhante a peneira molecular mesoporosa SBA-15 (Figura 2a). As partículas apresentam fibras de sílica com dimensões micrométricas. São formadas a partir da adesão linear de nódulos de partículas sub-micrométricas. Em todos os casos foram observadas fibras não uniformes, dando o aspecto de “colares entrelaçados”, estruturas similares as encontradas na literatura (CHAO et al., 2002; KATIYAR et al., 2006), indicando ser essa a fase correspondente a SBA-15.

3.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 3 (a, b, c e d) estão apresentados os espectros das bandas de absorção das peneiras moleculares mesoporosas SBA-15 e catalisador Al-SBA-15 calcinadas com razões (Si/Al = 25, 50 e 75).

Figura 3: Espectroscopia na região do infravermelho das amostras: (a) SBA-15 calcinada; (b) Al-SBA-15 (25) calcinada, (c) Al-SBA-15 (50) calcinada e (d) Al-SBA-15 (75) calcinada.





Observa-se, a banda 797 cm^{-1} relativa ao estiramento simétrico das ligações Si-O-Si. A banda em 955 cm^{-1} é atribuída a vibração angular Si-OH dos grupos silanos existentes na estrutura do material. A banda em 1052 cm^{-1} é correspondente ao estiramento assimétrico Si-O-Si. A banda 1650 cm^{-1} é atribuída a água adsorvida. A banda na região $3223\text{-}3530\text{ cm}^{-1}$ relaciona-se a vibrações de estiramento dos grupos hidroxilas internos e externos na estrutura mesoporosa (WANG et al., 2006).

4. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados das técnicas de caracterização pôde-se confirmar a obtenção da peneira molecular SBA-15 e dos catalisadores Al-SBA-15 nas diferentes razões sílica/alumina. O sucesso da obtenção destes catalisadores evidencia sua utilização na reação de transesterificação para quebra e purificação da matéria-prima oleaginosa para a produção de bioquerosene.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARROS, T. R. B. **Produção de biodiesel a partir da transesterificação do óleo de soja utilizando o catalisador $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$** . 2018. 90f. Dissertação (Engenharia Química) - Universidade Federal Campina Grande - Campina Grande - PB.
- BONASSA, G.; SCHNEIDER, L. T.; FRIGO, K. S. A.; CUNHA, F. S.; LINS, M. A.; FRIGO, E. P. BIOQUEROSENE: Panorama da produção e utilização no Brasil. *Revista Brasileira de Energias Renováveis*, v. 3, p. 97-106, 2014.
- CHAO, M-C.; LIN, H-P.; SHEU, H-S.; MOU, C-Y. **A study of morphology of mesoporous silica SBA- 15**. *Studies in Surface Science e Catalysis*, v. 141, p. 387- 304, 2002.
- GÓMEZ-CAZALILLA, M.; INFANTES-MOLINA, A.; MORENO-TOST, R.; MAIRELES-TORRES, P. J.; MÉRIDA-ROBLES, J.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A. **Al-SBA-15 as a support of catalysts based on chromium sulfide for sulfur removal**. *Catalysis Today*, v. 143, p. 137-144, 2009.
- KATIYAR, A.; YADAV, S.; SMIRNIOTS, P. G.; PINTO, N. G. **Synthesis of ordered large pore SBA-15 spherical particles for adsorption of biomolecules**. *Journal of Chromatography A*, v. 1122, p. 13-20, 2006.
- KLIMOVA, T.; REYES, J.; GUTIERREZ, O.; LIZAMA, L. **Novel bifunctional NiMo/Al-SBA-15 catalysts for deep hydrodesulfurization: Effect of support Si/Al ratio**. *Applied Catalysis A: General*, v. 335, p. 159-171, 2008.



- MARINHO, J. C.; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F. **Preparation of Molecular Sieve Al-SBA-15 with Two Ratios Si/Al Catalyst for Use in the Transesterification Reaction of Soybean Oil.** Materials Science Forum, v. 912, p. 39-43, 2018.
- MEYNEN, V.; COLL, P.; VANSAT, E. F. **Verified syntheses of mesoporous materials.** Microporous and Mesoporous Materials. v. 125, p. 170-223, 2009.
- PAULA, G. M. **Preparação dos catalisadores MoO₃/MCM-41 e MoO₃/SBA-15 com fontes alternativas de sílica destinados à reação de transesterificação do óleo de soja.** 2017. 120f. Dissertação (Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB.
- PAULA, G. M.; LIMA, L. A.; RODRIGUES, M. F. **SBA-15 Molecular Sieve Using Clay as Silicon Sources,** Materials Science Forum, v. 798-799, p. 116-120, 2014.
- RODRIGUES, J. J.; PECCHI, G.; FERNANDES, F. A. N, RODRIGUES, M.G.F. **Ruthenium Promotion of Co/SBA-15 catalysts for Fischer-Tropsch synthesis in slurry-phase reactors.** Journal of Natural Gas Chemistry, v.21, p. 722-728, 2012.
- RODRIGUES, J. J.; LIMA, L. A.; MARINHO, J. C.; LIMA, E. G.; RODRIGUES, M. G. F. **Al supported catalysts on SBA-15 for the synthesis of bio-diesel.** In: 11th European Congress on Catalysis, Lyon. 11th European Congress on Catalysis, 2013.
- RODRIGUES, J. J.; FERNANDES, F. A. N.; RODRIGUES, M.G.F. **Study of Co/SBA-15 catalysts prepared by microwave and conventional heating methods and application in Fischer-Tropsch synthesis.** Applied Catalysis A General, 468, p. 32-37, 2013.
- RODRIGUES, J. J.; LIMA, L.A.; PAULA, G.M.; RODRIGUES, M.G.F. **Synthesis and characterization of molecular sieve SBA-15 and catalysts Co/SBA-15 and Ru/Co/SBA-15.** Materials Science Forum, v. 798, p. 100-1005, 2014.
- RODRIGUES, J. J.; MARINHO, J. C.; EDUARDO, R. S.; LIMA, E. G.; RODRIGUES, M. G. F. **Study of the application of Mo/SBA-15 and Ni/SBA-15 catalysts, prepared by microwave heating, in the synthesis of biodiesel.** Brazilian Journal of Petroleum and Gas, v. 9, p. 11-18, 2015.
- SILVA, F. M. N.; LIMA, E. G.; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F. **Evaluation of catalysts Mordenite and MoO₃/Mordenite in the production of biodiesel.** Materials Science Forum (accepted) 2019.
- VINU, A.; KUMAR, S.; ARIGA, K.; MURUGESAN, V. **Preparation of highly ordered mesoporous AlSBA-15 and its application to isopropylation of m-cresol.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 235, p. 57-66, 2005.
- VISIOLI, L. J.; CASTILHOS, F.; SILVA, C. **Use of heterogeneous acid catalyst combined with pressurized conditions for esters production from macauba pulp oil and methyl acetate.** The Journal of Supercritical Fluids, v. 150, p. 65-74, 2019.
- WANG, X.; CHAN, J.C.C.; TSENG, Y. H.; CHENG, S. **Synthesis, characterization and catalytic of ordered SBA-15 materials containing high loading of diamine functional groups.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 78, p. 58-65, 2006.
- XIE, W.; ZHAO, L. **Production of biodiesel by transesterification of soybean oil using calcium supported tin oxides as heterogeneous catalysts.** Energy Conversion and Management, v. 76, p. 55-62, 2013.
- ZHAO, D. Y., HUO, Q. S., FENG, J. L., 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.