

Impactos das Tecnologias nas Engenharias 5

**Franciele Bonatto
João Dallamuta
Rennan Otavio Kanashiro
(Organizadores)**

Franciele Bonatto
João Dallamuta
Rennan Otavio Kanashiro
(Organizadores)

Impactos das Tecnologias nas Engenharias

5

Atena Editora
2019

2019 by Atena Editora

Copyright © da Atena Editora

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Diagramação e Edição de Arte: Lorena Prestes e Geraldo Alves

Revisão: Os autores

Conselho Editorial

- Prof. Dr. Alan Mario Zuffo – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília
Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná
Prof. Dr. Darllan Collins da Cunha e Silva – Universidade Estadual Paulista
Profª Drª Deusilene Souza Vieira Dall’Acqua – Universidade Federal de Rondônia
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice
Profª Drª Juliane Sant’Ana Bento – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Prof. Dr. Jorge González Aguilera – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)

I34 Impactos das tecnologias nas engenharias 5 [recurso eletrônico] / Organizadores Franciele Bonatto, João Dallamuta, Rennan Otavio Kanashiro. – Ponta Grossa (PR): Atena Editora, 2019. – (Impactos das Tecnologias nas Engenharias; v. 5)

Formato: PDF
Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader
Modo de acesso: World Wide Web
Inclui bibliografia
ISBN 978-85-7247-195-4
DOI 10.22533/at.ed.954191503

1. Engenharia. 2. Inovações tecnológicas. 3. Tecnologia.
I. Bonatto, Franciele. II. Dallamuta, João. III. Kanashiro, Rennan Otavio.

CDD 658.5

Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores.

2019

Permitido o download da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

www.atenaeditora.com.br

APRESENTAÇÃO

Caro leitor(a)

A engenharia, em um aspecto etimológico é derivada do latim ingenium , cujo significado é "inteligência" e ingeniare , que significa "inventar, conceber". A inteligência de conceber define o engenheiro.

Fácil perceber que aqueles cujo ofício está associado a inteligência de conceber, dependem umbilicalmente da tecnologia. Mostrar parte desta ligação é o principal propósito desta obra.

Nela reunimos várias contribuições de trabalhos, ligados sobretudo a indústria petroquímica com potencial de impacto nas engenharias. São apresentados vários trabalhos de cunho tecnológico associados a temas como Biodiesel, Offshore, técnicas e ensaios associados a manutenção e segurança, processos químicos, entre outras temáticas. Todos com resultados e discussões enriquecedoras.

Aos autores dos diversos trabalhos que compõe esta obra, expressamos o nosso agradecimento pela submissão de suas pesquisas junto a Editora Atena. Aos leitores, desejamos que esta obra possa colaborar com suas carreiras e gerar uma reflexão mais aprofundada sobre a relação entre a tecnologia e a engenharia.

Boa leitura!

Franciele Bonatto
João Dallamuta
Rennan Otavio Kanashiro

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
PRODUÇÃO DE BIODIESEL ATRAVÉS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO COM ÓLEO RESIDUAL E CATALISADOR DO TIPO ZS/MCM-41	
<i>Heloísa do Nascimento Souza</i>	
<i>Mateus Andrade Santos da Silva</i>	
<i>Carlos Eduardo Pereira</i>	
<i>José Jailson Nicacio Alves</i>	
<i>Bianca Viana de Sousa Barbosa</i>	
DOI 10.22533/at.ed.9541915031	
CAPÍTULO 2	12
DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA A DETERMINAÇÃO DE ADULTERANTES NO DIESEL S10 COM ÓLEOS VEGETAIS	
<i>Anne Beatriz Figueira Câmara</i>	
<i>Fernanda Maria de Oliveira</i>	
<i>Heloise Oliveira Medeiros de Araújo Moura</i>	
<i>Leila Maria Aguilera Campos</i>	
<i>Clenildo de Longe</i>	
<i>Luciene da Silva Santos</i>	
DOI 10.22533/at.ed.9541915032	
CAPÍTULO 3	24
BENTONITA CÁLCICA TRATADA QUIMICAMENTE VIA ACIDIFICAÇÃO E IMPREGNADA COM ÓXIDO METÁLICO COMO CATALISADOR NA OBTENÇÃO DE BIODIESEL	
<i>Renan Pires de Araújo</i>	
<i>Yasmin Maria da Silva Menezes</i>	
<i>Erivaldo Genuino Lima</i>	
<i>Adriana Almeida Cutrim</i>	
DOI 10.22533/at.ed.9541915033	
CAPÍTULO 4	32
REDUÇÃO DO TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS DA ÁGUA PRODUZIDA UTILIZANDO MICROEMULSÃO COM TENSOATIVO VEGETAL	
<i>Jôsy Suyane de Brito Souza</i>	
<i>Luiz Mário Nelson de Góis</i>	
<i>José Roberto de Souza</i>	
<i>George Simonelli</i>	
<i>Luiz Carlos Lobato dos Santos</i>	
DOI 10.22533/at.ed.9541915034	
CAPÍTULO 5	45
REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR DO TIPO MOO ₃ /MCM-41 NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA	
<i>Heloísa do Nascimento Souza</i>	
<i>André Miranda da Silva</i>	
<i>José Jailson Nicacio Alves</i>	
<i>Bianca Viana de Sousa Barbosa</i>	
DOI 10.22533/at.ed.9541915035	

CAPÍTULO 6 53

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO DIESEL APÓS ADIÇÃO DO BIODIESEL EM DIFERENTES PROPORÇÕES

Lorena Silva Querino da Costa
Tatyane Medeiros Gomes da Silva
Rafael Viana Sales
Anne Beatriz Figueira Câmara
Leila Maria Aguilera Campos
Luciene Santos de Carvalho

DOI 10.22533/at.ed.9541915036

CAPÍTULO 7 61

DIFERENTES MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DO MATERIAL LIPÍDICO PRESENTE NO CHORUME: UM POSSÍVEL CAMINHO PARA PRODUÇÃO DE BODIESEL

Tamara Miranda de Moura
Miguel Martins dos Santos Neto
Daniele da Silva Oliveira
Rafael Oliveira Batista
Anne Gabriella Dias Santos
Luiz di Souza

DOI 10.22533/at.ed.9541915037

CAPÍTULO 8 78

AVALIAÇÃO DO COMPLEXO OXALATO MISTO DE NIÓBIO E TÂNTALO COMO CATALISADOR NA PRODUÇÃO DE BODIESEL VIA ESTERIFICAÇÃO METÍLICA

Tiago Fernandes de Oliveira
Maria Veronilda Macedo Souto
Angelinne Costa Alexandrino
Carlson Pereira de Souza
Rayane Ricardo da Silva

DOI 10.22533/at.ed.9541915038

CAPÍTULO 9 87

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZNMCM-41 E NIMCM-41 APLICADOS NA DESSULFURIZAÇÃO ADSORTIVA DO DIESEL CÔMBUSTÍVEL

Rafael Viana Sales
José Alberto Batista da Silva
Tatiana de Campos Bicudo
Maritza Montoya Urbina
Leila Maria Aguilera Campos
Luciene da Silva Santos

DOI 10.22533/at.ed.9541915039

CAPÍTULO 10 99

INFLUÊNCIA DO FRACIONAMENTO DE PETRÓLEO POR SISTEMA PRESSURIZADO PARA A DETERMINAÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS POR GC/MS E GC×GC/TOF-MS

Juciara dos Santos Nascimento
Roberta Menezes Santos
Flaviana Cardoso Damasceno
Silvia Maria Silvia Egues
Elton Franceschi
Lisiane dos Santos Freitas

DOI 10.22533/at.ed.95419150310

CAPÍTULO 11 112

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE TOTAL EM PETRÓLEO PESADO POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS

Álvaro Gustavo Paulo Galvão
Jildimara de Jesus Santana
Izabel Kaline da Silva Oliveira
Emily Cintia Tossi de Araújo Costa
Djalma Ribeiro da Silva

DOI 10.22533/at.ed.95419150311

CAPÍTULO 12 121

OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE SEPARAÇÃO SARA E USO DE CORRELAÇÕES MATEMÁTICAS NA AVALIAÇÃO COMPOSICIONAL DE ÓLEOS CRUS

Keverson Gomes de Oliveira
Heloise Oliveira Medeiros de Araújo Moura
José Alberto Batista da Silva
Valdic Luiz da Silva
Ramoni Renan Silva de Lima
Luciene da Silva Santos

DOI 10.22533/at.ed.95419150312

CAPÍTULO 13 131

TÉCNICA DE INSPEÇÃO ULTRASSÔNICA PARA O MONITORAMENTO DO MECANISMO DE DANO EM DUTOS DE TRANSPORTE DE PETRÓLEO

David Domingos Soares da Silva
Genilton da França Barros Filho

DOI 10.22533/at.ed.95419150313

CAPÍTULO 14 138

USO DE ENSAIO NÃO DESTRUTIVO BASEADO EM PARÂMETROS MAGNÉTICOS COMO TÉCNICAS AVANÇADAS DE MANUTENÇÃO PARA O MONITORAMENTO DA INTEGRIDADE ESTRUTURAL DE EQUIPAMENTOS OFFSHORE

David Domingos Soares da Silva
Genilton da França Barros Filho

DOI 10.22533/at.ed.95419150314

CAPÍTULO 15 144

SIMULAÇÃO FLUIDODINÂMICA (CFD) DE VAZAMENTO DE GASES INFLAMÁVEIS EM PLATAFORMAS OFFSHORE

Davith da Silva Campos
Anaximandro Anderson Pereira Melo de Souza
Paulo Emanuel Medeiros Paula
Lígia Maria dos Santos Barros Rodrigues
Luís Jorge Mesquita de Jesus

DOI 10.22533/at.ed.95419150315

CAPÍTULO 16 153

CONCEPTUAL DEVELOPMENT OF AN UNDERGROUND EXCAVATION TECHNIQUE

Lidiani Cristina Pierri
Rafael Pacheco dos Santos
Jair José dos Passos Junior
Anderson Moacir Pains
Marcos Aurélio Marques Noronha

DOI 10.22533/at.ed.95419150316

CAPÍTULO 17	164
ANÁLISE DE UM TESTE DE FORMAÇÃO A POÇO REVESTIDO DA BACIA POTIGUAR	
<i>Marcio Murinelly Josino Filho</i>	
<i>João Luiz Porfirio da Silva</i>	
<i>Regina Celia de Oliveira Brasil Delgado</i>	
<i>Jardel Dantas da Cunha</i>	
<i>Antônio Robson Gurgel</i>	
DOI 10.22533/at.ed.95419150317	
CAPÍTULO 18	172
REMOÇÃO DE ÓLEOS E TURBIDEZ DA ÁGUA PRODUZIDA DO PETRÓLEO UTILIZANDO POLIELETROLITOS COMERCIAIS	
<i>Valécia Dantas de Souza</i>	
<i>João Luiz Porfirio da Silva</i>	
<i>Márcio Murinelly Josino Filho</i>	
<i>Andrea Francisca Fernandes Barbosa</i>	
<i>Rafael Oliveira Batista</i>	
DOI 10.22533/at.ed.95419150318	
CAPÍTULO 19	180
OBTENÇÃO DE ALUMINATO DE ZINCO ATRAVÉS DO MÉTODO HIDROTÉRMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS E APLICAÇÃO COMO CATALISADOR NA OBTENÇÃO DO BIODIESEL	
<i>Erivane Oliveira da Silva</i>	
<i>Guilherme Leocárdio Lucena</i>	
<i>Max Rocha Quirino</i>	
DOI 10.22533/at.ed.95419150319	
CAPÍTULO 20	191
ESTUDO DA LUMINOSIDADE EM SOLUÇÃO DE NITRATO DE PRATA PARA DETERMINAÇÃO DE SULFETO EM ÁGUA POR POTENCIOMETRIA	
<i>Larissa Sobral Hilário</i>	
<i>Letícia Gracyelle Alexandre Costa</i>	
<i>Ana Gabriela Soares da Silva</i>	
<i>Henrique Borges de Moraes Juviano</i>	
<i>Djalma Ribeiro da Silva</i>	
DOI 10.22533/at.ed.95419150320	
SOBRE OS ORGANIZADORES	199

PRODUÇÃO DE BIODIESEL ATRAVÉS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO COM ÓLEO RESIDUAL E CATALISADOR DO TIPO ZS/MCM-41

Heloísa do Nascimento Souza

Universidade Federal de Campina Grande
Campina Grande – Paraíba

Mateus Andrade Santos da Silva

Universidade Federal de Campina Grande
Campina Grande – Paraíba

Carlos Eduardo Pereira

Universidade Federal de Campina Grande
Campina Grande – Paraíba

José Jailson Nicacio Alves

Universidade Federal de Campina Grande
Campina Grande – Paraíba

Bianca Viana de Sousa Barbosa

Universidade Federal de Campina Grande
Campina Grande – Paraíba

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 que utiliza catalisadores para acelerar e aumentar seu rendimento. Os materiais mesoporosos têm sido estudados para o processamento de triglicerídeos visando à produção de biocombustíveis por apresentar potencial para produção de biodiesel devido ao diâmetro de poros favorável e elevada área superficial. Este trabalho consiste na produção de biodiesel

a partir de óleo cozinha residual utilizando catalisadores do tipo MCM-41 impregnado com diferentes percentuais de zircônia sulfatada. A inserção de óxidos de zircônia na peneira molecular através do método de saturação de poros visa aumentar a dispersão do óxido no suporte e, conseqüentemente, sua atividade catalítica, seletividade e estabilidade térmica. Por meio da difratometria de raios X foi possível observar a formação da estrutura mesoporosa da peneira molecular MCM-41 e identificar das fases tetragonal e monoclinica presente na zircônia sulfatada. No entanto, as conversões obtidas em única batelada não especifica o óleo obtido como biodiesel de acordo com a norma da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis (ANP) segundo o Regulamento ANP N°51, de 25/11/2015.

PALAVRAS-CHAVE: Peneira molecular, transesterificação, zircônia sulfatada, óleo residual, biodiesel.

ABSTRACT: Biodiesel is a synthetic fuel produced from vegetable oils, waste oils, animal fats and algae. One of the processes of biodiesel production is through the transesterification reaction that uses catalysts to accelerate and increase its yield. The mesoporous materials have been studied for the processing of triglycerides aiming at the production of biofuel because it presents potential for biodiesel

production due to the favorable pore diameter and high surface area. This work consists of the production of biodiesel from residual cooking oil using catalysts of type MCM-41 impregnated with different percentages of sulfated zirconia. The insertion of zirconia oxides in the molecular sieve through the pore saturation method aims to increase the dispersion of the oxide in the support and, consequently, its catalytic activity, selectivity and thermal stability. By X-ray diffraction, it was possible to observe the formation of the mesoporous structure of the MCM-41 molecular sieve and to identify the tetragonal and monoclinic phases present in the sulfated zirconia. However, the conversions obtained in a single batch do not specify the oil obtained as biodiesel according to the standard of the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Fuels (ANP) according to ANP Regulation N° 51, dated 11/25/2015.

KEYWORDS: Molecular sieve, transesterification, sulfated zirconia, residual oil, biodiesel

1 | INTRODUÇÃO

O crescente desenvolvimento social e tecnológico, acompanhado pelo aumento da população mundial, tem resultado em uma grande demanda de energia e aumento da poluição. Desse modo, as preocupações com o esgotamento dos recursos petrolíferos e as questões ambientais ligadas à combustão dos seus produtos têm motivado a investigação de combustíveis alternativos e mais limpos a partir de fontes renováveis. Os produtos derivados do petróleo representam 40% da energia total consumida no mundo e, entre eles, o diesel é o mais utilizado (SILVA et al., 2017).

Dentro deste contexto, o biodiesel tem sido usado em adição ou substituição ao diesel nos setores de transportes e geração de energia em todo o mundo, a fim de minimizar os impactos ambientais (KNOTHE et al., 2006).

A matéria-prima mais abundante para a produção de biodiesel no Brasil é o óleo de soja, porém medidas governamentais têm incentivado o uso de outras matérias-primas. O elevado preço dos óleos vegetais tem tornado o biodiesel não-competitivo economicamente frente ao diesel de petróleo, sendo necessários programas e incentivos do governo. Combustíveis alternativos ao diesel de petróleo devem apresentar, além de competitividade econômica, uma técnica de produção definida, aceitabilidade ambiental e disponibilidade (DID, 2010).

De acordo com Silva (2011), o óleo comercial após ser usado, muitas vezes é descartado de forma incorreta por maior parte da população. No Brasil descarta 200 milhões de litros de óleo na natureza, por mês, o que gera além de impactos ambientais, um aumento de 45% no tratamento de esgoto. Cada litro de óleo despejado no esgoto urbano tem potencial para poluir cerca de um milhão de litros de água, o que equivale à quantidade que uma pessoa consome ao longo de quatorze anos de vida (HOCEVAR, 2005).

A produção de biodiesel é geralmente realizada através do processo de

transesterificação, que consiste na reação de triglicerídeos (por exemplo, óleo vegetal ou gordura animal) com álcoois de cadeia curta (por exemplo, metanol ou etanol), na presença de um catalisador básico ou ácido. O processo é reversível e ocorre em três etapas consecutivas: os triglicerídeos são convertidos ao diglicerídeos; o diglicerídeos é convertido em monoglicerídeos e, finalmente, a glicerina é obtida a partir do monoglicerídeos, resultando na formação de 1 mol de biodiesel em cada passo. Geralmente, um excesso de álcool é utilizado para melhorar o rendimento em biodiesel (ALMEIDA et al., 2016).

Os catalisadores homogêneos tais como KOH, NaOH e alcóxidos são os mais utilizados na produção de biodiesel por apresentar maior taxa de reação comparados aos catalisadores ácidos. No entanto, o produto derivado desta reação deve ser neutralizado, aumentando os custos e os passos operacionais. Vários catalisadores heterogêneos têm mostrado alto potencial na reação de transesterificação para a produção de biodiesel, WO_3/ZrO_2 , $WO_3/MCM-41$ (ALMEIDA et al., 2016). 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 é obtido 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 a perda ou fuga de produtos químicos perigosos e inflamáveis (ABBASZAADEH et al., 2012).

Para melhorar a eficiência do catalisador heterogêneo, os materiais mesoporosos a sílica amorfa como MCM-41, apresenta uma rede porosa ordenada e um arranjo hexagonal de poros cilíndricos paralelos de tamanho uniforme. Essa peneira é empregada como suportes para catalisadores, devido à sua elevada área superficial específica, a estrutura porosa, propriedades de adsorção e excelente estabilidade térmica.

Para que os materiais de sílica mesoporosas apresentem métodos de funcionalização faz-se necessário a incorporação de heteroátomos, como: Zr, Ce, Al, Co, Mo, Nb e Fe, resultando em catalisadores com maior acidez. 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 de Bronsted tem a grande vantagem de promover simultaneamente a esterificação e transesterificação (MORENO e RAJAGOPAL 2009).

Pesquisas anteriores foram feitas com zircônia sulfatada impregnada na peneira MCM-41 aplicada na reação de transesterificação com óleo comercial, mostram que os valores de conversão foram menores do que o estimado pela a resolução 14/2012 da ANP que estabelece normas para uso, produção e comercialização de petróleo, gás natural e biocombustível, com taxas de conversão aceitáveis de ésteres para

a produção de biodiesel de 96,5 % (PEREIRA, 2017). Sendo assim, este trabalho tem como objetivo avaliar a atividade catalítica da zircônia sulfatada em diferentes percentuais suportada na peneira molecular MCM-41 na reação de transesterificação utilizando óleo residual.

2 | METODOLOGIA

2.1 Preparação do catalisador

2.1.1 Síntese da peneira molecular MCM-41

A preparação do gel de síntese foi baseada na metodologia Cruz (2010). 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 adicionou o agente mineralizante (NH_4OH), 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 seguiu para tratamento hidrotérmico em autoclaves, 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.

2.1.2 Obtenção da zircônia (ZrO_2)

O óxido de zircônia foi obtido baseado na metodologia de Zalewska et al., (1999) por hidrólise do oxicloreto de zircônio ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 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 seco em estufa a 120 °C por 12 h. O material foi ativado por calcinação em fluxo de ar sintético a temperatura de 550 °C por 4 h.

2.1.3 Processo de sulfatação do óxido de zircônia

O óxido de zircônia foi tratado em solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) à 0,5 mol.L⁻¹, por 30 min, numa proporção de 5 mL da solução de ácido sulfúrico por grama de óxido de zircônia. O processo foi conduzido sem agitação. O material obtido foi seco por 12 h e temperatura de 120 °C e ativado a 400 °C por 4 h, sob fluxo de ar sintético.

2.1.4 Incorporação da zircônia sulfatada (ZS) a peneira molecular

A incorporação da ZS a peneira molecular foi realizada por impregnação por via úmida. Para tal finalidade, fez-se uma mistura de metanol e água sob agitação durante 1 h, a temperatura ambiente. Em seguida, o material obtido foi seco em estufa a 100 °C por 12 h. A proporção de ZS utilizada na impregnação foi de 10, 30 e 50 (%) em

relação a massa da peneira molecular.

2.2 Caracterização do catalisador

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 1.000 s ao longo de um intervalo de 5° a 45°. Os valores de espaçamentos interplanares (dhkl) puderam ser obtidos utilizando a Lei de Bragg descrita na equação 1:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (1)$$

Onde:

Comprimento de onda (λ) = 1,5418 Å;

dhkl: distância entre o índice de planos (hkl);

hkl: índice de Miller.

2.3 Teste Catalítico e caracterizações do óleo obtido

2.3.1 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.

2.3.2 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 0,25 μ m (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⁻¹ 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), e área normalizada pelo programa GC Solution Postrum, sendo os resultados expressos em percentagem. O percentual de ésteres metílicos foi determinado pela equação 2.

$$\% \text{ Ésteres} = \frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100\% \quad (2)$$

Onde:

ΣA = soma das áreas dos picos;

AEI = área do pico correspondente ao heptadecanoato de metila;
CEI = concentração da solução de heptadecanoato de metila ($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$);
VEI = volume da solução de heptadecanoato de metila (mL);
m = peso da amostra (mg).

2.3.3 Densidade

Todas as amostras foram submetidas à medição da densidade a 20 °C através de um densímetro modelo DMA 4500 (Anton Paar), segundo o método ABNT NBR 7148.

2.3.4 Índice de acidez

O índice de acidez é definido como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar 2 g da amostra, conforme norma NBR 14448. O método é aplicável a óleos brutos e refinados, vegetais e animais, e gorduras animais.

Para encontrar o índice de acidez mediu-se 2g do óleo, em um Erlenmeyer de 125 mL e adicionou-se 25 mL de solução de éter/álcool na proporção (2:1) e a fenolftaleína, utilizada como indicador. Titulou-se essa mistura com uma solução de com uma solução de hidróxido de potássio $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ até o aparecimento da coloração rósea, a qual deverá permanecer por 30 segundos. Foi realizada a prova em branco com mesmo procedimento.

Com os dados encontrados, foi possível obter índice de acidez para o material, a partir da equação 3.

$$I.A \text{ (mgKOH/g óleo)} = \frac{(V_{\text{amostra}} - V_{\text{branco}}) \times C_{\text{base}} \times M_{\text{base}}}{m_{\text{amostra}}} \quad (3)$$

Onde:

V_{amostra} = volume de solução de KOH utilizado na titulação da amostra (mL); V_{branco} = volume de solução de KOH utilizada na titulação do branco (mL);

M_{base} = massa molar do KOH (g mol^{-1});

C_{base} = concentração molar da solução de KOH (mol L^{-1});

m_{amostra} = massa da amostra (g);

$M_{\text{ácido graxo}}$ = massa molar do ácido oléico (g mol^{-1}).

3 | RESULTADOS

Caracterização dos catalisadores X_ZS/MCM-41

Os resultados dos difratogramas dos catalisadores X_ZS/MCM-41 estão apresentados nas Figuras 1 em baixo ângulo ($2\theta = 1,5^\circ - 10^\circ$), onde foram avaliados a estrutura cristalina da peneira molecular MCM-41 e em alto ângulo ($2\theta = 10^\circ - 80^\circ$) para

a identificação das fases cristalinas do óxido de zircônia, em que X = 10, 30, e 50 (%) em relação a massa da peneira molecular.

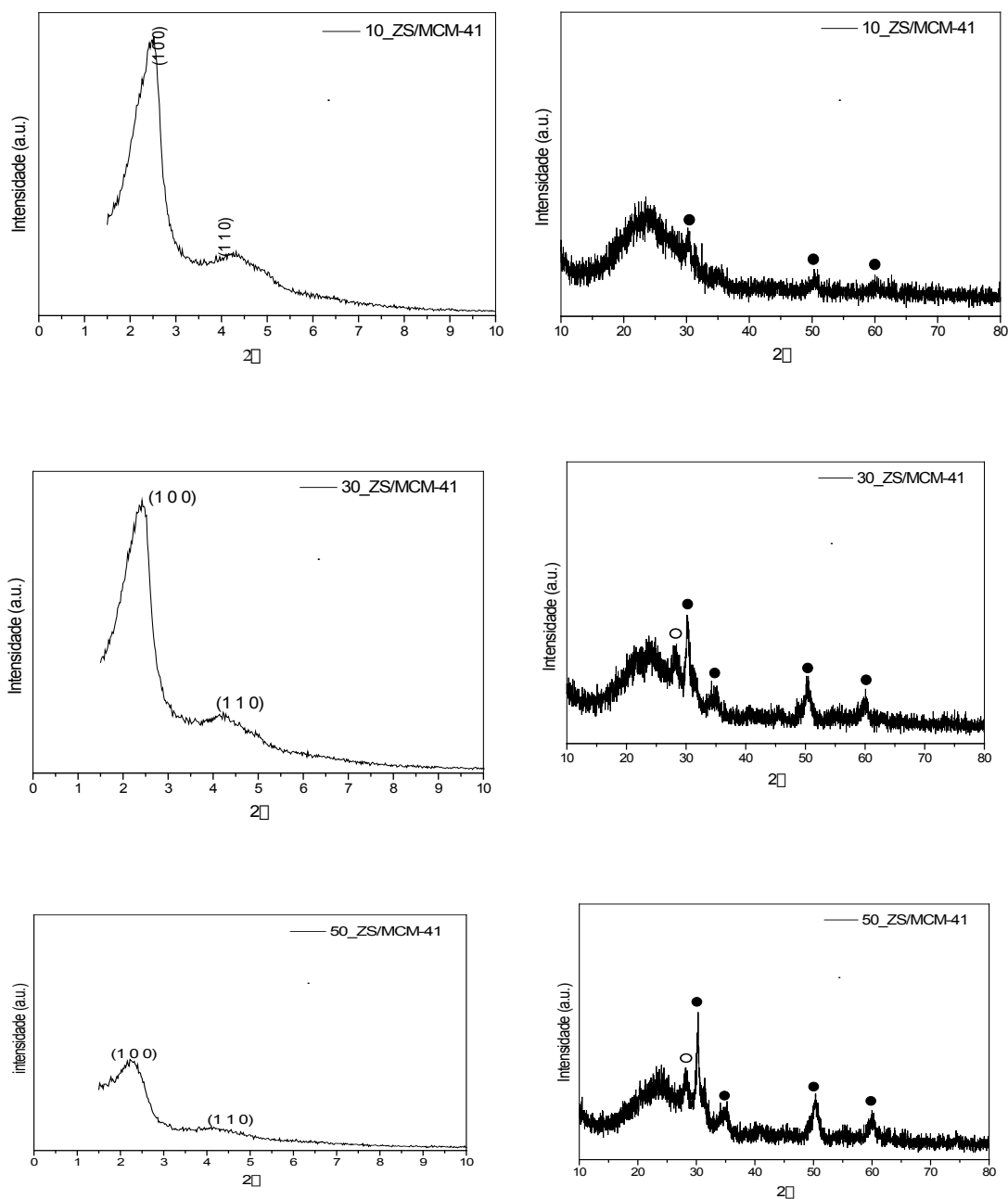


Figura 1 - Difratogramas da peneira molecular MCM-41 incorporada com diferentes percentuais de zircônia sulfatada a baixo e em alto ângulo.

A Figura 1, possuem picos de difração (1 0 0) e pico de difração de baixa intensidade em 2θ (1 1 0), o que indica que as amostras apresentam estrutura mesoporosa hexagonal típica da peneira molecular MCM-41. Nota-se que, o aumento da porcentagem de zircônia sulfatada incorporada a peneira molecular causou uma diminuição na intensidade do pico de difração (1 0 0).

O catalisador 10_ZS/MCM-41 é possível observar os picos referentes às fases tetragonal próximos de $2\theta = 30,43^\circ$ (1 0 1), $50,36^\circ$ (1 1 2) e $59,98^\circ$ (2 1 1). No entanto, não foram evidenciados os picos da fase monoclinica, o que podem estar oclusos na área superficial da peneira molecular devido ao processo de recristalização

ocorrido durante o processo de impregnação da zircônia no suporte. Pode-se observar nos difratogramas a alto ângulo que os picos característicos da fase tetragonal (●), fase desejada ao catalisador, confere maior acidez e estabilidade, como também, a presença de fase monoclinica (○). Todos esses picos referenciados foram identificados com o auxílio da carta cristalográfica JCPDS Padrão N° 01-070-7359 a fase tetragonal e 01-078-0048 a fase monoclinica.

Os resultados de espectros de FTIR dos catalisadores X_ZS/MCM-41 incorporados com diferentes percentuais de zircônia sulfatada estão apresentados na Figura 2.

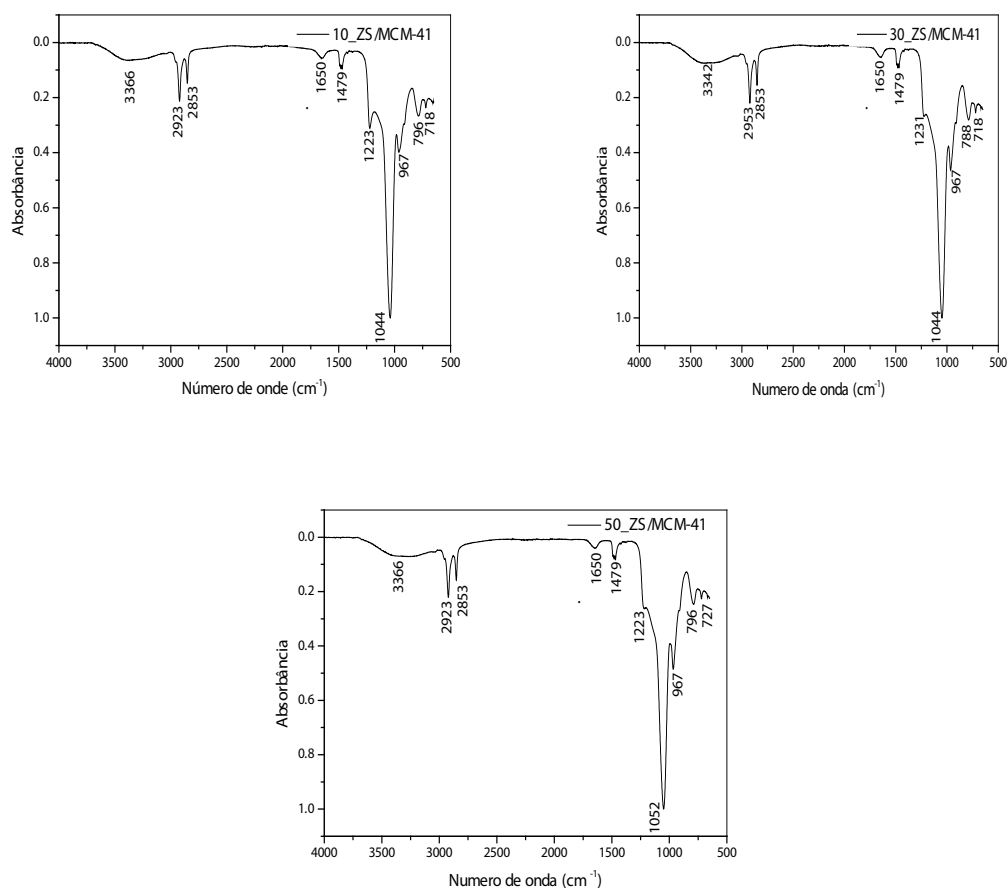


Figura 2 - Espectros de FTIR dos catalisadores X_ZS/MCM-41 com diferentes percentuais de zircônia sulfatada

Os espectros de FTIR dos catalisadores apresentou uma banda larga entre 3366, 3342 e 3326 cm^{-1} , atribuído a hidratação da amostra. Os picos de absorção em 2953, 2923, 2853, e 1479 cm^{-1} , são atribuídas aos estiramentos entre C-H dos grupos CH_2 e CH_3 relacionadas às moléculas do surfactante, que indicando que o tratamento térmico da peneira molecular não foi suficiente para remover todo o direcionador. O pico 1650 cm^{-1} correspondem à deformação angular da ligação de H-OH da água físsisorvida. Os picos presente em 1223 e 1231 cm^{-1} são características de um íon sulfatado bidentado coordenado, onde os íons sulfato estão ligado à superfície átomos de Zr indicando uma sulfatação eficaz na superfície de óxido de zircônio. Essa estrutura é responsável pelo aumento da acidez de Lewis do Zr^{+4} , devido ao efeito indutivo enxofre-oxigênio.

Os picos em 1052 e 1044 cm^{-1} , está relacionada com os estiramentos assimétricos da ligação Si-O. O pico em 976 cm^{-1} é atribuído à vibração assimétrica das ligações Si-O-Zr. Os picos 796 e 788 cm^{-1} são referidos ao elevado número de grupos silanóis na sua estrutura. Os picos em 727 e 718 cm^{-1} atribuídas a ligação Zr-O-Zr (MIRANDA et al., 2015).

Caracterizações do óleo obtido

O potencial catalítico da ZS suportada na peneira molecular MCM-41 em diferentes percentuais foi avaliado na reação de transesterificação de óleo de fritura. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 1 para os resultados de cromatografia gasosa, densidade e índice de acidez.

Catalisadores	Cromatografia gasosa (%)	Densidade 20 °C (Kg.m ⁻³)	Índice de acidez (mg KOH.g ⁻¹)
10_ZS/MCM-41	53,5	896,00	1,63
30_ZS/MCM-41	66,2	891,3	1,87
50_ZS/MCM-41	12,3	921,9	1,37

Tabela 1 - Resultados de cromatografia gasosa, densidade e índice de acidez.

De acordo com a resolução da ANP que estabelece normas para uso, produção e comercialização, as taxas mínimas de conversão aceitáveis de ésteres metílicos para a produção de biodiesel são de 96,5 %. Como pode ser observado, o rendimento de ésteres metílicos estão relacionados com os sítios ácidos de Lewis e Brønsted provenientes das diferentes percentagens da ZS incorporada na peneira molecular, o que vem afetando de forma significativa a sua atividade catalítica. Para o catalisador 50_ZS/MCM-41 ter apresentado uma conversão de 12,3% de ésteres metílicos, pode ter ocorrido a oclusão de aglomerados da zircônia sulfatada nos poros da peneira molecular impedido o processo difusão das moléculas de ésteres. No entanto, para os valores obtidos de ésteres metílicos para todos os catalisadores, constata-se que os óleos obtidos não estão em conformidade com a especificação estabelecida pela norma da ANP N°51, de 25/11/2015.

Observando os resultados apresentados na Tabela 1 nota-se que o catalisador 50_ZS/MCM-41 apresentou 921,9 kg.m^{-3} superior as especificações para o biodiesel, 850 à 900 kg.m^{-3} , que pode ser atribuído a presença de impurezas, como, por exemplo, o álcool ou substâncias adulterantes, que são capazes de influenciar na densidade.

De acordo com a resolução da ANP, tem-se que o índice de acidez deve ter o máximo de 0,5 mg KOH.g^{-1} . Conforme mostrado na Tabela 1, os óleos obtidos apresentam fora da norma estabelecida. Esta propriedade está relacionada com a propensão para o envelhecimento do combustível. A deposição de partículas no sistema de distribuição de combustível, reduzindo o tempo de vida das bombas de combustível, mangueiras e dos filtros pode estar associada à elevada acidez.

4 | CONCLUSÃO

Através dos difratogramas foi possível confirmar a obtenção da fase hexagonal da peneira molecular MCM-41 bem como a presença das fases tetragonal e monoclinica presente na zircônia sulfatada. Através dos espectros na região do infravermelho foram observados picos referentes aos íons sulfatados bidentados coordenados ligados à superfície dos átomos de zircônia. Nas condições de tempo, temperatura, razão óleo: álcool, % catalisador estabelecido verifica-se que os catalisadores não se apresentaram de acordo com resolução da ANP N°51, de 25/11/2015. No entanto, esta conversão obtida em única batelada não especifica o óleo obtido como biodiesel para as especificações do percentual de ésteres metílicos e índice de acidez.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradem à CAPES pelo apoio financeiro, ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste, Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química e ao Laboratório de Caracterização, Catálise e Biocombustíveis.

REFERÊNCIAS

- ABBASZAADEH, A.; GHOBADIAN, B.; OMIDKHAH, M. R.; NAJAFI, G., **Current biodiesel production technologies: A comparative review**, *Energy Conversion and Management*, v. 63, p. 138–148, 2012.
- ALMEIDA, T. A.; RODRIGUES, I. A.; ESTRELA, T. S.; NUNES, C. N. F.; MACHADO, L. L.; LEÃO, K. V.; BARROS, I. C. L.; AMORIM, F. A. C.; BRAGA, V. S., **Synthesis of ethyl biodiesel from soybean oil, frying oil and chicken fat, using catalysts based on vanadium pentoxide**, *Energy*, v. 97, p. 528-533, 2016.
- CRUZ, T. F., **Efeito das condições de preparação da [CTA*]-SiMCM-41 na atividade da transesterificação**, Dissertação de Mestrado da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- DID, F. H., **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto-gerador**. Mestrado em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista, 2010.
- HOCEVAR, L. **Biocombustível de óleos e gorduras residuais – a realidade do sonho**. Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Varginha Minas Gerais, 2005.
- KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P., **Manual do Biodiesel**. São Paulo: Blücher, 2006. 352 p.
- MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. **Desafios da acidez na catálise em estado sólido**. *Química Nova*, v. 32, p. 538, 2009.
- PEREIRA, C. E.; ANDRADE, M. R. A.; RAMOS, I. B. M.; SILVA, M. A. S.; ALVES, J. J. N.; BARBOSA, B. V. S. **Produção de biocombustível a partir de catalisadores heterogêneo tipo MCM-41**

suportada com óxido de zircônia e na zircônia sulfatada. 19º Congresso Brasileiro de Catálise e IX Congresso Mercosul de Catálise, 2017.

SILVA, M. A. V.; FERREIRA, B. L. G.; MARQUES, L. G. C.; MURTA, A. L. S.; FREITAS, M. A. V., **Comparative study of NO_x emissions of biodiesel-diesel blends from soybean, palm and waste frying oils using methyl and ethyl transesterification routes**, Fuel, v. 194, p. 144–156, 2017.

SILVA, A. S., **Avaliação de catalisadores de NiO e MoO₃, suportados em MVM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão.** Tese Doutorado em Engenharia de Processos – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2011.

ZALEWSKI, D. J.; ALERASOOLB, S.; DOOLINA, P. K., **Characterization of catalytically active sulfated zirconia**, Catalysis Today, v. 53, p. 419–432, 1999.

Agência Brasileira do ISBN
ISBN 978-85-7247-195-4

