



XVII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 e 26 de Setembro de 2018
Hotel Nacional Plaza
São Paulo - SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 e 26 de Setembro de 2018
USP
São Paulo - SP

APLICAÇÃO DE CARBETO DE TUNGSTÊNIO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE MACAÚBA

CARNEIRO LM¹, SOARES MS², SILVA JPA¹, CONCEIÇÃO, LRV¹,
RODRIGUES JAJ², DE CASTRO HF¹

¹ Escola de Engenharia de Lorena, Departamento de Engenharia Química (EEL-USP)

² Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Laboratório Associado de Combustão e Propulsão
E-mail para contato: liviacarneiro@usp.br

RESUMO – *O presente trabalho tem como principal objetivo o estudo das condições reacionais de transesterificação do óleo de macaúba utilizando o catalisador heterogêneo carbeto de tungstênio por meio de um planejamento experimental 2³ em face centrada. O catalisador carbeto de tungstênio foi sintetizado pelo método de redução a temperatura programada, caracterizado quanto às propriedades texturais e cristalinidade e empregado na produção de biodiesel a partir de óleo de macaúba. Os parâmetros reacionais temperatura (150 a 250°C), razão molar etanol:óleo (60:1 a 120:1) e porcentagem de catalisador (10 a 30%), capazes de influenciar a produção de biodiesel, foram avaliados por meio de um planejamento experimental 2³ em face centrada. Os resultados mostraram as maiores conversões em ésteres de etila (98,9%) e as menores viscosidades (5,6 mm²/s) do biodiesel produzido, em condições de maior temperatura (250°C), razão molar etanol:óleo de 60:1 e uma porcentagem de 22% do catalisador carbeto de tungstênio.*

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novas fontes de energia capazes de substituir os combustíveis fósseis tem se tornado cada vez mais atrativo, principalmente devido ao agravamento da poluição ambiental. O biodiesel, combustível de origem renovável, é comumente produzido a partir da transesterificação de óleos de diferentes origens, mediante catalisadores homogêneos alcalinos. Entretanto, o processo alcalino requer matéria-prima com baixo conteúdo de água e ácidos graxos livres a fim de evitar reações de saponificação (Badday et al., 2014). Uma vez que a catálise ácida é capaz de catalisar ambas as reações de esterificação e transesterificação, tais catalisadores podem possibilitar produzir biodiesel a partir de matéria-prima de baixo custo, como óleos residuais ou óleos de origem vegetal, geralmente associados a uma elevada concentração de ácidos graxos livres (> 6% m/m), o que torna a catálise ácida potencialmente interessante (Loterio et al., 2005; Monge; Trautwein; Marco-Lozar, 2013).

Dentre os catalisadores ácidos heterogêneos, o grupo de catalisadores baseados em carbeto de metais de transição como o carbeto de tungstênio tem atraído atenção principalmente por possuir elevada acidez (Souza et al., 2012). Estes catalisadores têm seu principal foco de investigação na catálise, como possíveis substitutos dos metais nobres em reações de



XVII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Nacional Plaza
São Paulo - SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
USP
São Paulo - SP

hidroprocessamento, isomerização, decomposição da hidrazina, entre outras reações catalisadas essencialmente por catalisadores metálicos. Desta forma, a utilização de carbeto de metais de transição em reações de esterificação ou transesterificação de óleos vegetais constitui uma nova aplicação destes catalisadores, ainda pouco explorada.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O catalisador carbeto de tungstênio (W_2C) foi sintetizado a partir da carburação do óxido precursor ($WO_3-Al_2O_3$) por meio do método de redução com programação de temperatura (TPC) a uma temperatura final de carburação de $750^\circ C$. O catalisador W_2C foi caracterizado com relação às propriedades texturais (analisador de área específica, marca Quantachrome modelo nova 1100) empregando-se a técnica de B.E.T para a análise de área específica e a técnica de B.J.H. para a análise de volume de poros; cristalinidade em difratômetro de raios-X PANanalytical Modelo Empryan com radiação $Cu K\alpha$ (30kV e 15 mA).

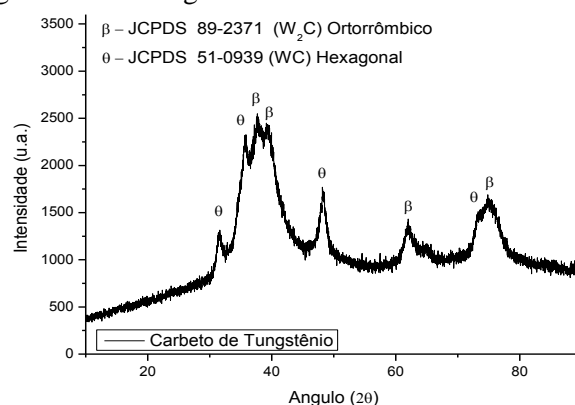
A avaliação dos parâmetros reacionais temperatura, razão molar etanol:óleo e porcentagem de catalisador foram realizados empregando um planejamento experimental rotacional 2^3 (Tabela 1). As reações foram realizadas em reator de alta pressão (Parr Series 5000 Multiple Reactor), 75 mL de capacidade, sob agitação de 300 rpm e tempo reacional de 4 horas. O catalisador foi separado do meio reacional por meio de centrifugação e as amostras foram submetidas à etapa de lavagem.

Os ésteres de etila produzidos foram quantificados por cromatografia gasosa de acordo com Silva et al. (2007). As amostras foram analisadas utilizando um cromatógrafo Clarus 580-Perkin Elmer, equipado com detector de ionização de chama (FID), utilizando nitrogênio como fase móvel. A viscosidade cinemática do biodiesel foi determinada de acordo com o método ASTM D445, a $40^\circ C$, utilizando viscosímetro Brookfield), equipado com um cone CP 42.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na análise do catalisador por difratometria de raios-X (Figura 1), verificou-se que as fases formadas foram carbeto de tungstênio com sistemas cristalinos hexagonal e ortorrômbico. As fichas utilizadas para atribuição foram a JCPDS 89-2371 para o sistema ortorrômbico e JCPDS 51-0939 para o sistema hexagonal. A área específica B.E.T. e o volume de poros obtidos para o carbeto de tungstênio foram $80,9 m^2/g$ e $0,07 cm^3/g$, respectivamente.

Figura 1 – Difratograma de raios-X do catalisador W_2C .





XVII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 e 26 de Setembro de 2018
Hotel Nacional Plaza
São Paulo - SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 e 26 de Setembro de 2018
USP
São Paulo - SP

A avaliação da influência da temperatura, razão molar etanol:óleo e a porcentagem de catalisador sobre a conversão em ésteres de ácidos graxos a partir do óleo de macaúba com etanol, foi realizada por meio de um planejamento experimental 2^3 em face centrada. Na Tabela 1 estão apresentadas as condições experimentais que variam entre 150 e 250°C, 60 a 120 razão molar etanol:óleo (o que corresponde a uma massa de óleo entre 6 e 10 g; 0,5 a 3,0 g de catalisador e entre 33 e 38 g de etanol anidro), e as variáveis respostas teor de éster (%) e viscosidade (mm^2/s), obtidos a o produto das reações de transesterificação nas diferentes condições avaliadas no planejamento experimental.

Tabela 1 – Condições experimentais e as respostas teor de éster (%) e viscosidade (mm^2/s) obtidos a partir das reações de transesterificação do óleo de macaúba com etanol realizada com o catalisador carbeto de tungstênio por meio de planejamento experimental 2^3 em face centrada.

Ensaio	Variáveis			Respostas	
	T (°C)	RM etanol:óleo	Catalisador (%)	Teor de éster (%)	Viscosidade (mm^2/s)
1	150	60	10	11,7	28,20
2	150	60	30	10,5	29,02
3	150	120	10	16,7	27,02
4	150	120	30	18,3	26,54
5	250	60	10	96,8	6,51
6	250	60	30	99,3	5,25
7	250	120	10	91,2	6,45
8	250	120	30	99,8	5,31
9	150	90	20	7,3	29,24
10	250	90	20	98,6	5,60
11	200	60	20	68,3	10,19
12	200	120	20	40,8	20,72
13	200	90	10	31,3	21,47
14	200	90	30	62,7	10,79
15	200	90	20	41,5	18,57
16	200	90	20	38,9	19,33
17	200	90	20	42,4	19,00

Com base na análise estatística dos resultados, foi proposto um modelo matemático (Equações 1 e 2), visando descrever o comportamento das respostas teor de éster e viscosidade, respectivamente.

$$\text{Teor de Éster (\%)} = 14,07 + 0,035X_1 + 0,002 X_1 * X_1 - 1,395 X_2 + 0,007 X_2 * X_2 + 0,43X_3 \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\text{Viscosidade (\text{mm}^2/\text{s})} = 54,47 - 0,303X_1 + 0,0002X_1 * X_1 + 0,314X_2 - 0,0016X_2 * X_2 - 0,127X_3 \quad (\text{Eq.2})$$

Os modelos propostos foram também avaliados pela análise de variância da regressão do modelo (ANOVA), visando à validação estatística dos mesmos (dados de ANOVA não apresentados). De acordo com a análise dos modelos, foram obtidos valores dos coeficientes de determinação de 96 e 92 %, respectivamente, para as respostas teor de éster (%) e viscosidade (mm^2/s). Tais resultados mostram que as variações observadas nos ensaios puderam ser explicadas pelos fatores avaliados. Na análise verificou-se também que a temperatura foi a variável com maior contribuição para o modelo, sendo capaz de explicar 92,1 % e 89,9 % das variações observadas para as variáveis respostas teor de éster (%) e viscosidade (mm^2/s), respectivamente.

Para uma melhor visualização da influência dos fatores temperatura e razão molar etanol:óleo sobre as respostas teor de éster (%) e viscosidade (mm^2/s), os modelos foram representados na forma de superfícies de resposta (Figura 2). Nesta Figura é possível observar que o aumento da temperatura possui um efeito positivo sobre ambas as variáveis respostas, independente da razão molar etanol:óleo utilizada.

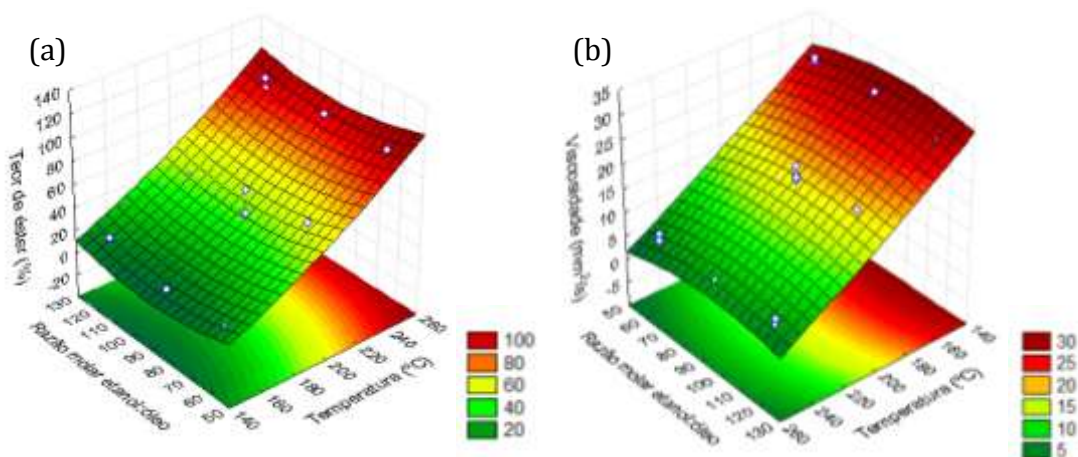


Figura 2 – Superfícies de resposta que relacionam a temperatura e a razão molar etanol:óleo para as variáveis resposta (a) teor de éster (%) e (b) viscosidade (mm^2/s).

4. CONCLUSÃO

O emprego do catalisador carbeto de tungstênio possibilitou alcançar elevadas conversões (até 99,8%) na reação de transesterificação por rota etílica. Na avaliação das condições reacionais verificou-se que os modelos matemáticos permitiram propor condições que maximizam a conversão da reação de transesterificação (250° , razão molar etanol:óleo = 60:1 e 22% de catalisador). Sob tais condições reacionais foi obtido um resultado experimental do teor de éster de 98,9%, o que está de acordo com o previsto pelo modelo estatístico (98,78), validando assim o modelo.

5. REFERÊNCIAS

- BADDAY AS, ABDULLAH AZ, LEE KT. Transesterification of crude Jatropha oil by activated carbon-supported heteropolyacid catalyst in an ultrasound-assisted reactor system. **Renewable Energy**, V. 62, p. 10-17, 2014.
- LOTERO E, LIU Y, LOPEZ DE, SUWANNAKARN K, BRUCE DA. Goodwin, J. G. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 44, p.5353-5363, 2005.
- MONGE, J.A, TRAUTWEIN G, MARCO-LOZAR JP. Biodiesel production by acid catalysis with heteropolyacids supported on activated carbon fibers. **Applied Catalysis A: General**, V. 468, p. 432-441, 2013.
- SOUZA, LA, ZOTIN JL, SILVA TS. Hydrotreatment of sunflower oil using supported molybdenum carbide. **Applied Catalysis A: General**, 2012, 449, 105-111.