

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ESTUDO EXPERIMENTAL DO DESEMPENHO DA VISCOSIDADE CINEMÁTICA DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA

AUTORES:

Carlos Eduardo Pereira¹, Ítalo Barros Meira Ramos¹, José Jailson Nicacio Alves¹, Bianca Viana de Sousa Barbosa¹

INSTITUIÇÃO:

¹Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG

ESTUDO EXPERIMENTAL DO DESEMPENHO DA VISCOSIDADE CINEMÁTICA DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA

Abstract

Environmental problems require measures which minimize environmental pollution and political and economic instability associated with fossil fuels, boosting the search for new sources of renewable and less polluting energy. Therefore, public policies have been developing for the insertion of biofuels in the energy matrix, especially biodiesel. This paper aims to evaluate the kinematic viscosity of biodiesel obtained from the transesterification reaction using a 2k factorial design with three central points. The preparation of the catalyst consisted of the incorporation of sulfated zirconia in the SBA-15 mesoporous molecular sieve using the wet impregnation method, in the proportion of 20 wt%. The kinematic viscosity evaluation of biodiesel (obtained by methylic route using soybean oil) was made by a two-level factorial design with three parameters (23) and three central points, applying the Minitab 17[®] software on a function to analyze the effects of independent variables (temperature, reaction time and percentage of catalyst). The X-ray diffraction analysis of the obtained catalyst indicated the formation of the mesoporous structure of SBA-15 molecular sieve, as well as the tetragonal and monoclinic phases of zirconia oxide. The textural analysis obtained by nitrogen physisorption showed a reduction of the specific area of SBA-15 molecular sieve after the incorporation process of sulfated zirconia. According to the statistical analysis using ANOVA and Pareto, it was verified that the independent variables temperature, reaction time and the percentage of catalyst presented significant influence on the kinematic viscosity.

Introdução

A matriz energética mundial está apoiada nos combustíveis fósseis. No entanto, o panorama global está mudando por motivos ligados a três grandes preocupações: o meio ambiente, energia e a economia global. As duas primeiras, já estão na percepção do cidadão comum, devido aos evidentes problemas ambientais causados pela queima desses combustíveis. Quanto à economia, só o tempo dirá os efeitos que esta crise no sistema financeiro terá sobre o setor energético. Neste contexto, vem-se intensificando o incentivo ao desenvolvimento de novas tecnologias. Uma possibilidade que vem tendo destaque é a produção de biocombustíveis, os quais segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) são derivados de biomassa renovável e podem substituir, parcial ou totalmente, os combustíveis derivados de petróleo (KNOTHE, *et al.* 2006; HANH, *et al.* 2009).

O biodiesel é um exemplo, já em aplicação, do emprego da biomassa para produção de energia. A obtenção se dá a partir de mistura de álcool ésteres de cadeia linear, obtida da transesterificação dos triglicerídeos de óleos e gorduras com álcoois de cadeia curta, na presença de catalisadores homogêneos ou heterogêneos.

A utilização de catalisadores heterogêneos pode potencialmente moderar os custos da produção do biodiesel, tornando-o competitivo em relação ao diesel fóssil. A peneira molecular SBA-15 tornou-se uma promissora fonte de estudos devido ao seu grande leque de aplicações, que vai da adsorção até a nanotecnologia (MAGALHÃES, 2011). Portanto, de todos os materiais mesoestruturados, a SBA-15 tem sido o de maior interesse para ser utilizado como catalisador, adsorvente e suporte catalítico.

De acordo com Cai *et al.*, (2011) apesar das grandes vantagens estruturais, a falta de sítios ativos limita a aplicação da peneira molecular SBA-15 na área de catálise. Para que os materiais de sílica mesoporosa apresentem métodos de funcionalização, os mesmos devem passar por uma dopagem estrutural e modificação superficial, com a finalidade de incorporar heteroátomos e/ou óxidos metálicos em sua estrutura (FORNÉS *et al.*, 2003). Fuxiang *et al.* (2007) citam que a

incorporação de metais como a zircônia é realizada para elevar o poder catalítico da SBA-15. Logo, a zircônia torna-se um material bastante promissor, por apresentar dois fatores importantíssimos na catálise: uma área superficial considerável e uma excelente atividade catalítica.

Neste trabalho, a peneira molecular SBA-15 foi preparada através do método hidrotérmico e suportada com zircônia sulfatada (tornando-se 20_ZS/SBA-15), sendo em seguida utilizada como catalisador heterogêneo na reação de transesterificação de óleo de soja com metanol para produção de biodiesel, a partir do qual foi avaliada a viscosidade cinemática utilizando um planejamento fatorial 2^k com três pontos centrais.

Metodologia

Preparação do catalisador 20_ZS/SBA-15

Síntese da peneira molecular SBA-15

Com base na metodologia de síntese utilizada por Zhao et al. (1998 a), sintetizou-se a SBA-15 a partir da seguinte composição molar:



Primeiramente, foram adicionados em um béquer o Pluronic (P_{123}) juntamente com a água deionizada, o HCl com concentração 2 mol.L^{-1} e o etanol. Após a homogeneização dessa mistura, adicionou-se lentamente a fonte de sílica (TEOS) e agitou-se até o fim da adição a 35°C . O gel obtido foi levado para maturação no rotoevaporador, onde foi mantido durante 20 horas. E, posteriormente, iniciou-se o tratamento térmico com autoclaves em estufa por 24 horas a uma temperatura de 80°C . Após esse período, o material foi lavado até pH neutro, e na sequência, o material obtido foi posto para ser seco em estufa a 60°C por 24 horas. O material obtido foi ativado por meio do processo de calcinação da temperatura ambiente até 500°C com uma rampa de aquecimento de 2°C.min^{-1} , sob fluxo de ar, mantendo-se a essa temperatura por 6 horas.

Obtenção do óxido de zircônia

O óxido de zircônia foi obtido por hidrólise do oxicloreto de zircônia ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 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 calcinado sob fluxo de ar sintético em condições estáticas de 700°C por 4 h (RAIA *et al.*, 2013).

Processo de sulfatação do óxido de zircônia

O óxido de zircônia calcinado foi tratado com uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ por 30 min, sem agitação. A relação entre os íons sulfatos e o óxido de zircônia é de 5 mL.1 g^{-1} . O material obtido seco por 12h, temperatura de 120°C e calcinado (RAIA *et al.*, 2013).

Incorporação do óxido de zircônia (ZrO_2) e da zircônia sulfatada (ZS) a peneira molecular SBA-15

Com base na literatura de Wang *et al.*, 2008, a incorporação da ZS na peneira molecular foi realizada por via úmida, consistindo em uma mistura em metanol e água sob agitação durante 1 h a temperatura ambiente. Os catalisadores foram secos em estufa a 100°C por 12 h. A percentagem, em massa, de ZS incorporada foi de 20 em relação a massa da peneira molecular SBA-15.

Avaliação catalítica: reação de transesterificação

Planejamento Experimental

Para este trabalho, foi adotado um planejamento experimental do tipo fatorial 2^k com adição de 3 repetições no ponto central (PtCt). No planejamento 2^k , k representa o número de fatores (que são 3: temperatura, tempo e porcentagem de catalisador), 2 representa o número de níveis (- e +) e o ponto

central é codificado como 0 (zero). Além disso, adotou-se o ponto central com níveis não-codificados de: 125 °C (temperatura de reação), 2,5 horas (tempo de reação) e 2% (porcentagem de catalisador na reação). Logo, o planejamento passa a ter $2^3 + 3$ PtCt = 11 ensaios. Na Tabela 1 está apresentada a matriz com os níveis codificados e não codificados, onde A = Temperatura, B = Tempo e C = %Catalisador.

Tabela 1 – Matriz: Sinais e fatores do experimento.

Ensaio	A	B	C	AxB	AxC	BxC	AxBxC	Resposta
1	-	-	-	+	+	+	-	y1
2	+	-	-	-	-	+	+	y2
3	-	+	-	-	+	-	+	y3
4	+	+	-	+	-	-	-	y4
5	-	-	+	+	-	-	+	y5
6	+	-	+	-	+	-	-	y6
7	-	+	+	-	-	+	-	y7
8	+	+	+	+	+	+	+	y8
9	0	0	0	0	0	0	0	y9
10	0	0	0	0	0	0	0	y10
11	0	0	0	0	0	0	0	y11

Reação de Transesterificação

A reação de transesterificação metílica do óleo de soja e do óleo residual de fritura foi realizada em 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 óleo obtido foi separado da glicerina, lavado e seco. Após a reação de transesterificação, o óleo obtido foi especificado por cromatografia gasosa, densidade, viscosidade cinemática e índice de acidez de acordo com as normas da ANP N°51, de 25/11/2015.

Viscosidade cinemática

Os dados de viscosidade cinemática foram determinados no equipamento Density Master DMA 4100 M acoplado a um viscosímetro. A viscosidade foi especificada pela Resolução nº 14 de 2012 da ANP, em que viscosidade tem limites de 3,0 a 6,0 mm².s⁻¹.

Resultados e Discussão

A Tabela 2 apresenta os resultados da viscosidade das amostras de biodiesel, provenientes da reação de transesterificação do óleo de soja, na presença do catalisador 20_ZS/SBA-15 e metanol.

Tabela 2 - Resultados de viscosidade.

Ensaio	Temperatura de reação (°C)	Tempo de reação (h)	Porcentagem de catalisador	Viscosidade A 40 °C
1	100	1	1	2,01

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

2	150	1	1	15,38
3	100	4	1	26,12
4	150	4	1	5,52
5	100	1	3	27,24
6	150	1	3	6,84
7	100	4	3	24,08
8	150	4	3	5,84
9	125	2,5	2	9,81
10	125	2,5	2	9,04
11	125	2,5	2	9,89

Tomando os critérios de avaliação da qualidade do biodiesel segundo a resolução da ANP, tem-se que a viscosidade deve estar entre 3,0 - 6,0 mm².s, e de acordo com a Tabela 2, os ensaios 1, 4 e 8 se apresentam em conformidade com a norma estabelecida. A viscosidade do biodiesel para os demais ensaios mostra que as condições reacionais não foram suficientes para quebrar o comprimento da cadeia carbônica. Outro fato é a glicerina combinada gerada, que inclui mono-, di- e triglicerídeos, proveniente da reação incompleta dos glicerídeos, sendo este, portanto, um importante parâmetro que pode ser utilizado para avaliar a eficiência da conversão em biodiesel. Para os demais ensaios, os valores se apresentaram fora da norma, e este fato pode estar atribuído aos glicerídeos não reagidos, os quais podem aumentar a viscosidade do combustível e, conseqüentemente, reduzir a eficiência da combustão, provocando entupimento do filtro de combustível e formação de depósitos em partes do motor como pistões, válvulas e bicos injetores.

Análise estatística dos dados

A partir da Tabela 3, foi possível avaliar os efeitos das variáveis independentes (temperatura de reação, tempo de reação e porcentagem de catalisador) sobre a variável dependente (viscosidade), por meio de análise estatística, com nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$), onde foi considerado que A = Temperatura, B = Tempo e C = %Catalisador.

Tabela 3 – ANOVA para o planejamento fatorial 2³ + 3 PtCt com relação a viscosidade.

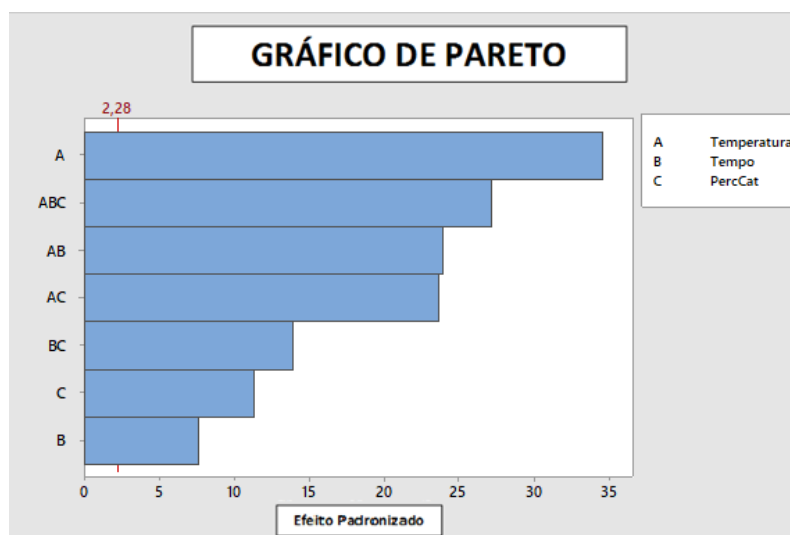
Fonte de variação	Graus de Liberdade (GL)	Soma dos Quadrados ajustada (SQ)	Quadrado médio ajustado (QM)	Valor de P	Valor de F calculado	Significância
A	1	263,007	263,007	0,001	1193,86	Significativo
B	1	12,726	12,726	0,017	57,77	Significativo
C	1	28,013	28,013	0,008	127,16	Significativo
AxB	1	126,485	126,485	0,002	574,15	Significativo
AxC	1	123,324	123,324	0,002	559,18	Significativo
BxC	1	42,366	42,366	0,005	192,31	Significativo
AxBxC	1	163,172	163,172	0,001	740,68	Significativo
Curvatura	1	45,144	45,144	0,005	204,92	Significativo

Erro	2	0,441	0,220	-	-	-
Total	10	804,677	-	-	-	-
R² = 99,73%			R = 99,86%			

A análise estatística de variância (ANOVA) é realizada pelo software Minitab 17.0[®] e pode ser visualizada na Tabela 3. Valores de p-valor (probabilidade de erro) menores que 0,05 indicam que os termos do modelo são significativos. Conforme exibido na tabela, o valor de p do modelo é menor que 0,05, o que demonstra que o modelo é altamente significativo e adequado para prever a viscosidade do biodiesel. Logo, avaliaram-se os valores de F calculados para os fatores A, B e C e as interações AxB, AxC, BxC e AxBxC, sendo estes maiores do que os tabelados. Portanto, as médias são diferentes entre si e os fatores temperatura, tempo e porcentagem de catalisador influenciaram na variável resposta. O valor do coeficiente de determinação (R²) foi igual a 99,73%, que é o percentual dos dados que o modelo consegue explicar. Além disso, o coeficiente de correlação (R) encontrado foi de 0,9986, revelando uma forte correlação entre os dados.

O Gráfico 1 apresenta o diagrama de Pareto, o qual exhibe a significância dos fatores em relação a probabilidade normal dos efeitos.

Gráfico 1 - Diagrama de Pareto considerando $\alpha = 0,05$.



Com o diagrama de Pareto observou-se que os fatores A, B, C e as interações AxBxC, AxB, AxC e BxC influenciaram na variável dependente, como já havia sido comentado utilizando-se o valor de F. O diagrama também informa o grau de significância para cada fator analisado. Logo, verifica-se que a temperatura é o fator com maior influência nos resultados de viscosidade.

Ainda referente a ANOVA, conclui-se que há curvatura na região avaliada, e, portanto, o modelo representativo dos dados deve ser quadrático. Por fim, observa-se na Equação 1, a seguir, o modelo com os coeficientes codificados dos fatores significativos:

$$\text{Viscosidade} = 14,129 - 5,734A + 1,261B + 1,871C - 3,976AB - 3,926AC - 2,301BC + 4,516ABC - 4,549PtCt^2 \quad (1)$$

Conclusões

De acordo com os testes do valor de P, F e do gráfico de Pareto, as interações entre temperatura, tempo e porcentagem de catalisador foram consideradas significativas, demonstrando que as mesmas influenciaram na viscosidade do biodiesel obtido na reação transesterificação do óleo de soja por rota metílica com o catalisador 20_ZS/SBA-15.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ), Laboratório de Caracterização Catálise e Biocombustível (LACCBIO) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Referências

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

FUXIANG, L.; FENG, Y.; YONGLI, L.; RUIFENG, L.; KECHANG, X. **Direct synthesis of Zr-SBA-15 mesoporous molecular sieves with high zirconium loading: Characterization and catalytic performance after sulfated**. Microporous and Mesoporous Materials, v. 101, p. 250-255, 2007.

FORNÉS, V.; LÓPEZ, H. H.; MARTÍNEZ, A. **Catalytic performance of mesoporous VOx/SBA-15 catalysts for the partial oxidation of methane to formaldehyde**. Applied Catalysis A., v. 249, p. 345-354, 2003.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de biodiesel**. Edgard Blucher, São Paulo, 1ª ed., 2006.

HANH, H. D.; DONG, N. T.; OKITSU, K.; NISHIMURA, R.; MAEDA, Y. **Biodiesel production through transesterification of triolein with various alcohols in an ultrasonic field**. Renewable Energy, v. 34, p. 766-768, 2009.

MAGALHÃES, D. **Síntese, caracterização e aplicação de sílica mesoporosa esférica como adsorvente**. 104 p. Tese (Doutorado) em Química, Universidade de São Paulo, 2011.

RAIA, R. Z.; PALÁCIO, P. I. S.; MARCUCCI, S. M. P.; SILVA, L. S.; SILVEIRA, C.; ARROYO, P. A. **Síntese e caracterização do catalisador zircônia sulfatada obtido em diferentes métodos de sulfatação para catálise ácida**. In: III Encontro Paranaense de Engenharia e Ciência, Toledo – PR, 2013.

WANG, J.; MOU, C. **Characterizations of aluminum-promoted sulfated zirconia on mesoporous MCM-41 silica: Butane isomerization**. Microporous and Mesoporous Materials, v. 110, p. 260-270, 2008.

ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MOLISH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. **Triblock copolymer synthesis of mesoporous silica with periodic 50 to 300 Å pores**. Science, v. 279, p. 548, 1998.