

# ESTUDO COMPARATIVO DA INFLUÊNCIA DA UTILIZAÇÃO DOS CATALISADORES $\text{Na}_2\text{CO}_3$ PURO E RECUPERADO NA OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

J. G. EID<sup>1</sup>, O. A. CORRÊA<sup>1</sup>, S. A. P. MOTA<sup>2</sup>, C. C. FERREIRA<sup>1</sup>, M. L. SANTOS<sup>3</sup>, J. H. M. SANTOS<sup>3</sup>, N. T. MACHADO<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

<sup>2</sup> Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Faculdade de Engenharia de Materiais

<sup>3</sup> Universidade Federal do Pará, Graduandos em Engenharia Química

<sup>4</sup> Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Química

E-mail para contato: jana\_eq@yahoo.com.br

**RESUMO** – O escopo principal deste trabalho está relacionado a investigação e comparação do uso dos catalisadores  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  virgem e recuperado no processo de Destilação Fracionada do Produto Líquido Orgânico (P.L.O.), obtido através do craqueamento térmico catalítico do óleo de palma. No quadro evolutivo da destilação foram pré-estabelecidas as seguintes faixas: (40-175°C) para a gasolina, (175-235°C) para o querosene, (235-305°C) para o diesel leve e (305-400°C) para o diesel pesado. Após os processos de destilação as alíquotas foram armazenadas para posteriores análises físico-químicas. Comparando-se os resultados, observou-se efeitos positivos na diminuição do índice de acidez (mg de KOH/g) do PLO craqueado com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  recuperado. Nas faixas da biogasolina, do bioquerosene e do diesel verde foi verificado que o uso do catalisador  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  recuperado apresentou melhores resultados quando comparados com os valores obtidos com uso de catalisador  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  virgem.

## 1. INTRODUÇÃO

Os padrões atuais de produção e consumo de energia são baseados nas fontes fósseis, o que gera emissões de poluentes locais, gases de efeito estufa e põem em risco o suprimento de longo prazo no planeta (GOLDEMBERG e LUCON, 2007).

A existência de uma grande demanda de recursos energéticos fósseis usados pelos sistemas de produção, transporte e entre outros tem ajudado a defasagem das fontes renováveis, entretanto a utilização de algumas fontes energéticas alternativas, entre as quais que antes não apresentavam competitividade econômica, tem sido viabilizada devido aos aumentos significativos nos preços dos combustíveis fósseis e a escassez das suas reservas de fácil extração (MACHADO *et al.*, 2012). Segundo Mota (2009), dentre as principais fontes energéticas renováveis destaca-se a palma, soja, mamona, algodão, sebo, buriti entre outras.

De acordo com Silva (2012), a partir dessas questões, o mundo todo passa a ter um grande

interesse em pesquisas, no que tange a busca por novas tecnologias e matérias-primas renováveis que sejam mais baratas e menos poluentes propiciando um desenvolvimento sustentável com menor custo econômico. No entanto, os biocombustíveis como: o etanol, biodiesel, Produto Líquido Orgânico (PLO), bioquerosene entre outros são provenientes dessas matérias-primas renováveis.

Segundo Vilela (2009), através da comunidade científica e de incentivos do governo, diversas rotas tecnológicas de produção de biocombustíveis estão sendo estudadas como alternativas energéticas renováveis (prováveis substitutos destes combustíveis não renováveis). Dentre as rotas tecnológicas utilizadas para a produção desses biocombustíveis como biodiesel e o PLO ou bio-óleo, estão a transesterificação e o craqueamento, sendo este último classificado em craqueamento térmico ou pirólise (ausência de catalisadores) e craqueamento térmico catalítico (com a ação de catalisadores) (SILVA, 2011).

No craqueamento térmico catalítico, além da influência da elevação da temperatura na quebra das moléculas, há uma influência de um determinado catalisador o qual tem a finalidade de diminuir a energia de ativação consequentemente o gasto de energia no processo de produção, podendo ainda ser seletivo para o biocombustível requerido como frações de hidrocarbonetos, na faixa da gasolina, querosene e diesel derivados do petróleo (EID *et al.*, 2012). De acordo com Mota (2009), este tipo de tecnologia tem vantagens significativas sobre a transesterificação, uma vez que o processo exige baixos custos operacionais e flexibilidade de matérias-primas.

Segundo Silva Filho *et al.*, 2012, os estudos desenvolvidos, com vários tipos de catalisadores, servem para identificar quais deles são viáveis para serem introduzidos em um processo com a finalidade de aumentar o rendimento do produto final e a seletividade das reações químicas. Existem diversos tipos de catalisadores que podem ser utilizados no craqueamento térmico catalítico como: carbonato de cálcio, lama vermelha, zeólitas, carbonato de sódio, porém o presente trabalho deu ênfase ao carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) puro e recuperado (MOTA, 2013).

Uma das vantagens do carbonato de sódio é a sua disponibilidade, apesar da dificuldade de recuperá-lo, pode ocorrer a reutilização do mesmo como catalisador sem perda da sua atividade; e a utilização de temperaturas e pressões menores, diminuindo os custos energéticos e de instalação dos reatores (ABREU, 2011). O  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  é um sal branco, inodoro, solúvel em água, não é inflamável e nem explosivo. É produzido sinteticamente em larga escala a partir de sal de cozinha pelo Processo Solvay ou extraído de minérios de trona (SANTOS, 2011). Essa substância, também conhecida como barrilha, tem uma enorme aplicação em diversas vertentes tecnológicas, tais como na produção de vidro, sabões, detergentes e corantes. Em alguns processos químicos é utilizada para reduzir a acidez de uma determinada solução (MOTA, 2013).

Mediante ao que foi exposto, o principal objetivo deste trabalho foi realizar um comparativo da influência da utilização de catalisadores  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  puro e recuperado na obtenção de biocombustíveis. Para a procedência desta pesquisa, foi necessário o uso de uma Unidade Piloto de Craqueamento e de um aparato experimental para o processo da Destilação Fracionada em Escala de Bancada do PLO, cuja finalidade era obter as frações na faixa da biogolina, do bioquerosene e do diesel verde. Todos os procedimentos operacionais e as devidas análises físico-

químicas foram realizadas no Laboratório de Biocombustíveis e Processos de Separações Térmicas (THERMTEK), pertencente à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

É importante destacar que foram realizados dois processos de craqueamento térmico catalítico, porém os mesmos apresentam uma importante diferença, pois o primeiro processo utilizou como catalisador carbonato de sódio puro e o segundo usou carbonato de sódio recuperado, desta forma podemos ratificar que dois Produtos Líquidos Orgânicos (PLO's) foram devidamente produzidos.

Objetivando-se produzir os dois PLO's foi necessário utilizar uma Unidade Piloto de Craqueamento (THERMTEK/FEQ/UFGA), conforme mostrado na Figura 1.



Figura 1 – Unidade Piloto de Craqueamento (THERMTEK/FEQ/UFGA).

Para realização do primeiro processo de craqueamento, uma massa equivalente a 30 Kg de óleo de palma bruto foi pesada e depois acondicionada em um tanque de polietileno com capacidade de 200 litros (V-01), o óleo contido no V-01 foi bombeado para um trocador de calor de aço inoxidável e aquecimento por resistência elétrica com potência de 15 KW (TC). Depois de alcançar uma temperatura de 100°C o óleo foi bombeado para o reator de craqueamento de aço inoxidável, com sistema de agitação mecânica de 150 rpm e capacidade de 150 litros (R-01). Neste estudo foi realizado um craqueamento térmico catalítico, desta forma na realização deste primeiro processo foi introduzido 3 Kg do catalisador carbonato de sódio virgem no R-01, correspondendo a aproximadamente 10% da massa de óleo. Em seguida foi esperado que a temperatura do R-01 atingisse 450°C e a mesma foi mantida por um tempo reacional de 60 minutos. Para realização do segundo processo de craqueamento as mesmas etapas e valores operacionais foram mantidos, porém o catalisador usado no mesmo foi o carbonato de sódio recuperado. A Figura 2, mostra os catalisadores carbonato de sódio virgem e recuperado,

respectivamente.



Figura 2 – Carbonato de sódio virgem e recuperado, respectivamente.

Ao término da produção dos PLO's os mesmos foram submetidos a análises físico-químicas para comparação de resultados com a especificação da Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis (ANP) que rege a resolução ANP N° 65, DE 9.12.2011 – DOU 12.12.2011 para diesel de petróleo, em seguida eles foram armazenados em tanques de aço inoxidável de 300 litros. Ratificado a qualidade dos PLO's através da obtenção e análise dos resultados das caracterizações físico-químicas, foi realizada a última etapa da pesquisa que corresponde a obtenção de frações de hidrocarbonetos semelhantes a gasolina, querosene e diesel derivados do petróleo. Desta forma, o PLO produzido no primeiro processo foi destilado em uma Unidade de Destilação em Escala de Bancada e o aparato é composto por um balão de fundo redondo para acondicionamento do PLO, o qual é constituído de borosilicato com capacidade de 1L; é composto por uma manta térmica (marca Quimis, modelo Q321A25, número 515 e potência de 315W), utilizada no aquecimento do PLO contido no balão volumétrico; por uma coluna de destilação do tipo Vigreux sem empacotamento e constituída de três estágios e acoplada a uma conexão (junta de 24/40) constituída de vidro borosilicato com finalidade de interligar a coluna vigreux com uma das extremidades do sistema de condensação; o qual era constituído por um condensador de casco e tubo feito de borosilicato, com um comprimento de 70 cm. O sistema de coleta do destilado inicialmente era composto por um balão de fundo redondo, constituído de borosilicato e capacidade de 500 mL, após um determinado período de tempo, o balão foi substituído por um funil de decantação constituído de borosilicato e capacidade de 500 mL, devido a flexibilidade de coleta de material condensado. Vale ressaltar que o PLO produzido no segundo processo de craqueamento foi destilado no mesmo aparato experimental, seguindo os mesmos parâmetros operacionais.

Inicialmente visando obter hidrocarbonetos na faixa da gasolina derivada do petróleo, o sistema de destilação foi programado para operar a uma temperatura máxima de 175°C, mantendo-se constante ao atingir esta temperatura, o aquecimento foi realizado a uma taxa de 5 °C/min. Após encerrar a condensação do produto obtido na respectiva faixa, o mesmo foi coletado. Depois de

coletar a primeira faixa de biocombustível, o controle de temperatura da coluna de destilação foi ajustado para operar até a uma temperatura máxima de 235°C com o objetivo de se obter hidrocarbonetos na faixa do querosene derivado do petróleo e logo em seguida objetivando-se separar frações de hidrocarbonetos na faixa do diesel derivado do petróleo, ajustou-se novamente o controle de temperatura da unidade de destilação, para operar a uma temperatura máxima de 305 °C, vale citar que todas as frações (biogasolina, bioquerosene e diesel verde) foram obtidas na destilação dos dois PLO's. Por último, as amostras obtidas após o término da destilação foram submetidas a análises físico-químicas, como densidade, viscosidade, índice de acidez, índice de saponificação, índice de refração, corrosividade à lâmina de cobre, ponto de fulgor segundo os métodos estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), American Society for Testing and Materials (ASTM); assim como, a American Oil Chemists Society (AOCS). A Figura 3, mostra a Unidade de Destilação em Escala de Bancada usada na pesquisa.



Figura 3 – Unidade de Destilação em Escala de Bancada (THERMTEK/FEQ/UFPA).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os resultados físico-químicos (PLO e frações de hidrocarbonetos), obtidos através da utilização do carbonato de sódio virgem no processo de craqueamento térmico catalítico e na destilação fracionada em escala de bancada.



Tabela 1 – Resultados das análises físico-químicas do PLO e das suas respectivas frações, obtidos através da utilização do carbonato de sódio virgem.

Análises	PLO	Biogasolina	Bioquerosene	Diesel Verde
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,88	0,86	0,84	0,84
Índice de acidez (mg KOH/g)	36,5	9,5	7,8	28
Índice de refração	1,45	1,44	1,43	1,45
Ponto de fulgor (°C)	33	32	35	40
Viscosidade cinemática (cSt)	5,4	7,7	9,5	10,6
Índice de saponificação (mg KOH/g)	29	35	15	32
Corrosividade (1 A)	1	1	1	1

A Tabela 2 apresenta os resultados físico-químicos (PLO e frações de hidrocarbonetos), obtidos através da utilização do carbonato de sódio recuperado no processo de craqueamento térmico catalítico e na destilação fracionada em escala de bancada.

Tabela 2 – Resultados das análises físico-químicas do PLO e das suas respectivas frações, obtidos através da utilização do carbonato de sódio recuperado.

Análises	PLO	Biogasolina	Bioquerosene	Diesel Verde
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,85	0,82	0,83	0,85
Índice de acidez (mg KOH/g)	34	5,2	6,2	15,3
Índice de refração	1,43	1,45	1,45	1,43
Ponto de fulgor (°C)	42	41	39	45
Viscosidade cinemática (cSt)	5,0	4,1	8	5,6
Índice de saponificação (mg KOH/g)	22	14	13	27
Corrosividade (1 A)	1	1	1	1

Ao analisar os resultados das tabelas 1 e 2, podemos ratificar que os valores apresentados pela utilização do carbonato de sódio recuperado apresentaram maior consonância, pois quando comparamos dados como: índice de acidez, ponto de fulgor, viscosidade e saponificação do PLO produzido com Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> recuperado com o PLO produzido com Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> virgem é evidente que o primeiro biocombustível apresenta maior qualidade. Vale ressaltar que as frações (biogasolina, bioquerosene e diesel verde) produzidas a partir da destilação do PLO proveniente da utilização do carbonato recuperado, também apresentaram melhores resultados quando comparados com os valores das frações ligadas ao carbonato virgem, sobretudo no que tange a análises como o índice de acidez, pois todas as frações ligadas ao carbonato recuperado apresentaram acidez menor que as frações ligadas ao carbonato virgem.

## 4. CONCLUSÃO

Com base no desenvolvimento deste trabalho e considerando os resultados obtidos, é possível concluir que a utilização do carbonato de sódio recuperado no processo de craqueamento catalítico é bastante satisfatória. É importante destacar que a reutilização de um catalisador é algo sempre estudado pela comunidade científica, pois tal atitude contribui para a otimização de processos industriais sobretudo no que refere-se a redução de custos.

Portanto, esta pesquisa será melhor estudada e trabalhada pelos autores e colaboradores do Laboratório de Biocombustíveis e Processos de Separações Térmicas da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, visando sobretudo verificar se os resultados apresentados permanecerão com as mesmas características quando ocorrer uma mudança de matéria-prima ou porcentagem de catalisador. O empenho em definir um destino para catalisadores recuperados é considerado de extrema importância para os autores, por isso as pesquisas continuarão de forma sistemática até que os mesmos apresentem resultados satisfatórios e de acordo com a literatura e as normas

## **5. REFERÊNCIAS**

ABREU, D. H. S., Análise de dados experimentais obtidos do craqueamento termocatalítico do óleo de buriti (*mauritia flexuosa* L.) em escala semi-piloto. 2011. 61 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Instituto de Tecnologia, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém. 2011.

EID, J. G., CORRÊA, O. A., LOURENÇO, R. M., MOTA, S. A. P., SOUSA, R. P., ARAÚJO, M. E., BORGES, L. E. P., MACHADO, M. T., Análise do processo de destilação do diesel vegetal de palma (*Elaeis guineensis*, jacq.), utilizando-se  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  não regenerado como catalisador. 2011. 7º Congresso Internacional de Bioenergia. São Paulo, SP. 2011.

GOLDEMBERG, J.; LUCON, O. Energia e Meio Ambiente no Brasil. ESTUDOS AVANÇADOS 21 (59), 2007 Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ea/v21n59/a02v2159.pdf>>. Acesso em: 07/02/2013.

MACHADO, C. Q.; OLIVEIRA, A. M. C.; PIRES, A. A. Biodiesel: obtenção de biodiesel a partir de resíduos de gorduras animais e óleos vegetais com auxílio de catalisadores. Bolsista de Valor – Revista de Divulgação do Projeto Universidade Petrobras/ IF Fluminense, v. 2, n. 1, ISSN: 2179-6971, 2012.

MOTA, S. A. P. Estudo do processo de separação e purificação da transesterificação do óleo de palma (*Elaeis guineensis* Jacq). 2009. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará. Belém. 2009.

MOTA, S. A. P.; Craqueamento Termo-catalítico de Óleos Vegetais em Diferentes Escalas de Produção. 2013. 332.f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) – Universidade Federal do Pará. Belém/PA, 2013.

SANTOS, W. G. Análise e interpretação de dados no processo de craqueamento termocatalítico do óleo de buriti (*Mauritia flexuosa* L.). 2011. 62 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Instituto de Tecnologia, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém. 2011.

SILVA, M. S. Craqueamento termocatalítico do óleo da polpa de buriti (*Mauritia flexuosa* L.) em um reator de leito fixo descontínuo em escala de laboratório. 2011. 148 f. Dissertação (Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém. 2011.

SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C. M.; MOTTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Revista Matéria**, v. 12, n. 2, pp. 322 – 338, 2007. Disponível em: <<http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10888>>. Acesso em: 5 jun. 2012.

SILVA, W. A. Investigação do processo de destilação do diesel vegetal de palma (*Elaeis guineensis* Jacq.) em escala de bancada obtido na cinética reacional do processo de craqueamento. 2012. 75 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Instituto de Tecnologia, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém. 2012.

VILLELA, A. A. O dendê como alternativa energética sustentável em áreas degradadas da amazônia. 2009. 175 f. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.