

BIOCOMBUSTÍVEL PRODUZIDO VIA CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO EM ESCALA DE BANCADA.

M. C. SANTOS¹, E. R. L. LIMA², D. H. S. ABREU³, D. A. R. CASTRO⁴, D. E. L. LHAMAS⁵, L. P. BORGES⁶ e N. T. MACHADO⁷

^{1,3,5} Universidade Federal do Pará, PRODERNA

⁴ Universidade Federal do Pará, PPGEQ

^{2,7} Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Química

⁶ Instituto Militar de Engenharia, Seção Química

E-mail: marceloenqui@bol.com.br

RESUMO – Neste trabalho foi investigado o processo de craqueamento termocatalítico da borra de neutralização, resíduo da reação de neutralização do óleo de palma. Os experimentos foram realizados na unidade em escala de bancada, constituída por um reator de vidro borosilicato (100 mL), inserido em um forno cilíndrico de resistência cerâmica e controle digital de temperatura e taxa de aquecimento, acoplado a um condensador de vidro borosilicato. Nos experimentos foi avaliada a influência dos parâmetros: teor de catalisador (5 e 10% m./m.) e temperatura de craqueamento (420 e 440°C), no rendimento e composição dos produtos líquidos orgânicos (PLOs), através da caracterização físico-química (índice de acidez e saponificação, densidade, índice de refração) e análise composicional por FIT-IR. O catalisador (Na_2CO_3) foi caracterizado por DRX e TG/DTA. Os resultados mostraram que a elevação da temperatura contribuiu no aumento do rendimento, no entanto o aumento do teor de catalisador influenciou na redução do rendimento. Em todos os espectros de FIT-IR foi observado à presença de compostos oxigenados, hidrocarbonetos alifáticos e olefínicos.

1. INTRODUÇÃO

A crise do petróleo que se instaurou nas últimas décadas, aliada ao aumento da demanda por combustíveis e à crescente preocupação com o meio ambiente, preconizou a busca por fontes alternativas de energia no Brasil e no mundo (Suarez et al., 2009). Dentre as várias rotas para a produção de biocombustíveis, tais como a obtenção de hidrocarbonetos a partir de óleos vegetais (materiais graxos) destaca-se o craqueamento térmico e catalítico. Essa rota tem ainda a vantagem de permitir o uso de insumos residuais de baixa pureza e baixo custo (Suarez et al., 2009). Segundo Twaiq et al. (2003), uma outra vantagem dos biocombustíveis obtidos a partir de óleos e gorduras naturais e que são ecologicamente corretos, pois são livres de nitrogênio e compostos de enxofre, responsáveis pelo aumento do efeito estufa e da poluição local do ar.

A reação de craqueamento ocorre a temperaturas superiores a 350 °C, na presença ou ausência de catalisadores, em diversas etapas distintas e consecutivas (Suarez, 2009). Na primeira etapa, mostrada na reação 1 da Figura 1, que é chamada craqueamento primário, são formadas duas moléculas de ácidos carboxílicos, uma molécula de ceteno e acroleína. A mistura formada é extremamente instável nas condições reacionais e reage rapidamente, conforme mostrado na reação 2 da Figura 1, formando novos ácidos carboxílicos, hidrocarbonetos, aldeídos e cetonas.

Numa segunda etapa chamada de craqueamento secundário, verifica-se a desoxigenação dos produtos formados no craqueamento primário, principalmente os ácidos carboxílicos. De fato, os ácidos carboxílicos formados durante o craqueamento primário e reações de rearranjo são desoxigenados no craqueamento secundário, que pode ocorrer por duas rotas distintas: descarboxilação e descarbonilação, conforme mostrado nas reações 3 e 4 da Figura 1 (Gusmão, 1989). Posteriormente, podem ocorrer inúmeras reações consecutivas, tais como rearranjos, craqueamento das cadeias carboxílicas, acoplamentos radicalares, entre outras.

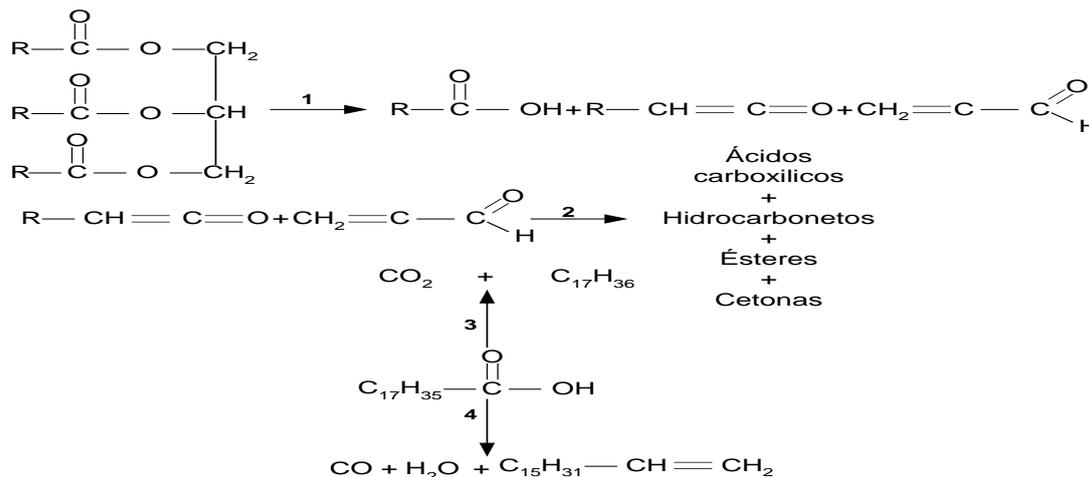


Figura 1 – Reação de craqueamento triacilglicerídeos.

A borra de neutralização é constituída, em sua maioria, por sais de ácidos carboxílicos (sabões) e é uma matéria-prima alternativa para produzir biocombustíveis semelhantes ao óleo diesel derivado de petróleo através do craqueamento térmico ou catalítico (Abreu, 2013). Cabe destacar a ausência de acidez elevada (ácidos graxos livres) no produto obtido diferentemente do que é observado para o produto do craqueamento térmico de óleos e gordura (Silva, 2011). Os resíduos de óleos vegetais e gorduras estão se tornando matérias-primas bastante visadas ultimamente por serem economicamente e ambientalmente vantajosos. Tais materiais tem o potencial de reduzir o consumo de combustíveis não renováveis e a quantidade de resíduo depositado no meio ambiente (Ratton, 2012).

A borra de óleo ou sais de ácidos carboxílicos é uma emulsão oleosa alcalina constituída por água, sais de ácidos graxos saponificados (sabão), fosfatídeos, triglicerídeos, pigmentos e outros compostos presentes em menor quantidade. Dentro do processo de refino de óleos vegetais, a borra é formada durante a etapa de neutralização (Figura 2) dos ácidos graxos livres com hidróxido de potássio ou hidróxido sódio (Park et al., 2008).

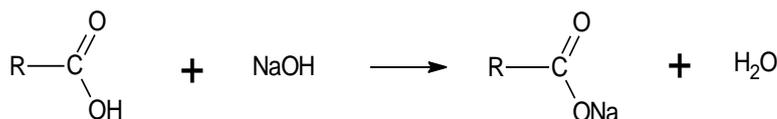


Figura 2 - Reação de neutralização

Em 1947, o craqueamento térmico em grande escala do sabão de cálcio do óleo de tungue foi relatado (Chang e Wan, 1947). O óleo de tungue foi saponificado com cal (óxido de cálcio) e o sabão de cálcio foi craqueado termicamente obtendo uma fração de combustível diesel e pequenas

quantidades de gasolina e querosene. O uso de subprodutos de processos industriais, dentre estes, a borra de neutralização do óleo palma como matéria prima alternativa para obtenção de combustíveis tem sido levantada como proposta neste trabalho. Neste contexto investigou-se o processo de craqueamento termocatalítico da borra de neutralização em uma unidade de bancada, constituída por um reator de vidro borossilicato (100 mL), utilizando carbonato de sódio como catalisador de processo e temperatura de operação de 420° e 440 °C.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

No procedimento experimental foi utilizado a borra de neutralização sais de ácidos carboxílicos (sabão de sódio), subproduto obtido na operação de refino do Óleo de palma (*Elaeis guineensis*), sendo fornecido pela usina Piloto de Produção de Biodiesel ELETROBRAS/UFPA/IME.

2.1 Caracterização do Catalisador

Inicialmente o carbonato de sódio de grau comercial com pureza de 99,95% (Solvay Chemicals International, RJ, Brasil) foi submetido ao processo de secagem em estufa (QUIMIS, Modelo Q-314M122) a 150 °C por três horas, a fim de retirar a umidade. O teor de catalisador nos experimentos foi de 5% e 10% (m./m.) em relação a massa inicial de matéria prima.

A caracterização do carbonato de cálcio foi realizada utilizando as técnicas de difratometria de raios-X e análise térmica. As análises de TG/DTA foram realizadas em um equipamento Thermal Sciences modelo PL, constituído por um analisador térmico simultâneo STA 1000/1500 da Stanton Redcroft, com forno de formato cilindro vertical, termopar constituído de uma liga de Pt-Rh e um cadinho de alumina para aproximadamente 10 mg de amostra. O catalisador foi submetido a uma taxa de aquecimento de 20°C/min, na faixa da temperatura ambiente até 900 °C, sob atmosfera estática. A técnica de DRX do catalisador foi realizada no Difratorômetro de raios X modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) da PANalytical (radiação CuK α , filtro de Ni, operando a 40 kV, 30 mA e comprimento de onda ($\lambda=0,154$ nm), Equipado com o software X'Pert Data Collector, (versão 2.1a). O intervalo de varredura foi para valores de 2θ variando entre 4° e 75°. A velocidade de varredura foi de 1° min⁻¹ e o passo de leitura foi de 0,01°.

2.2 Procedimento experimental de craqueamento termocatalítico

As reações de craqueamento termocatalítico foram realizadas em uma unidade de escala de bancada, constituída por reator de vidro borossilicato de 100 mL com 15 cm de altura e 4 cm de diâmetro, inserido em um forno cilíndrico de resistência cerâmica e controle digital de temperatura e taxa de aquecimento, sob uma placa de agitação magnética com controle de frequência. Acima do reator encontrava-se uma conexão em forma de Y. Numa das extremidades desta conexão foi usada como alimentação de gás inerte (N₂) no reator a uma vazão de 0,04 NL.min⁻¹, enquanto na outra extremidade foi acoplado um condensador de vidro borossilicato resfriado com água na temperatura ambiente. A corrente líquida condensada foi recolhida em um balão de 50 ml. O tempo reacional consistia no momento em que o sistema alcançava a temperatura programada, a partir da rampa de temperatura definida em 10 °C/min, iniciando na temperatura ambiente (25 °C). A carga (borra de óleo) utilizada para cada reação foi de aproximadamente 40 g. Após a reação o PLO foi lavado com água destilada a 70 °C para a retirada de resíduo do catalisador, em seguida foi realizada uma decantação utilizando um funil de separação para a remoção da fase aquosa.

Nos experimentos foi avaliado a influência dos parâmetros de processo como teor de catalisador (5 e 10% m./m.) e temperatura de craqueamento (420 e 440°C), no rendimento e qualidade dos produtos líquidos orgânicos (PLOs), através da caracterização físico-química (índice de acidez, índice de saponificação, índice de refração e densidade) e análise composicional por FIT-IR.

2.3 Caracterização físico-química do PLO

As propriedades Físico-químicas dos PLOs foram realizadas conforme a norma ANP N° 65 para o óleo diesel S 10. A densidade das amostras foi determinada pelo método da ABNT NBR 7148. Empregaram-se métodos oficiais da AOCS para a determinação do Índice de Acidez (Cd 3d-63), Índice de Refração (Cc 7-25) e Índice de saponificação (Cd 3-25).

2.4 Espectroscopia de infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho (IV) das amostras foram obtidos com espectrômetro FTIR (Shimadzu, modelo Prestige 21). As amostras líquidas foram adicionadas entre as placas de KBr, utilizando-se pipetas e as placas eram montadas com uma leve pressão sobre o líquido visando garantir a uniformidade da película formada. A resolução espectral utilizada foi de 16 cm^{-1} e faixa de varredura foi de $500\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise do catalisador

O difratograma do carbonato de sódio de grau comercial está representado na Figura 3.

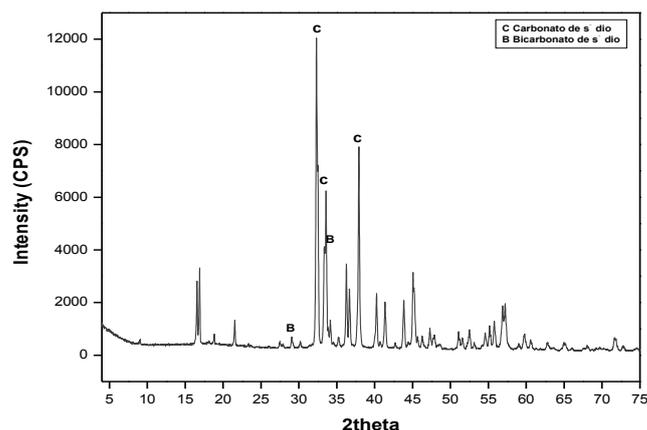


Figura 3 – Difratograma do carbonato de sódio de grau comercial

Os três picos de maior intensidade foram observados em 2θ de 32,3; 32,5 e 37,9 °, referentes a fase do carbonato de sódio hidratado ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Como pode ser observado, estes picos apresentam base estreita e de alta intensidade. Além disso, foi observado no difratograma a presença de picos referente à fase com bicarbonato de sódio hidratado ($\text{Na}_3\text{HCO}_3 \cdot \text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), porém com picos de baixa intensidade observado em 2θ de 29,01 e 33,85 °. Todos os picos estão

em boa concordância com o pico típico do carbonato de sódio relatado por Kaufhold et al.,2013.

A Figura 4 apresenta as curvas térmica diferencial (DTA) e Termogravimétrica (TG) para o carbonato de sódio anteriormente seco em estufa.

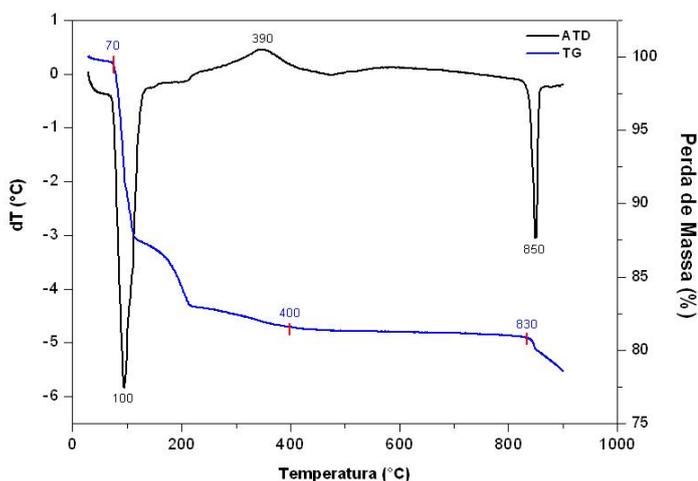
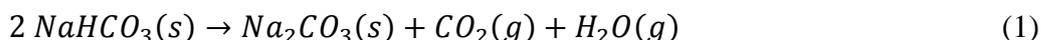


Figura 4 – Termograma do carbonato de sódio

Neste termograma podemos observar uma redução na massa do carbonato de sódio, em torno de 12,5 %, na faixa de temperatura entre 70 °C a 130 °C, possivelmente associado à perda de umidade da amostra, corroborado pela presença do pico endotérmico intenso na curva DTA. Percebe-se um decaimento do catalisador em 5% na curva TG compreendido entre 130 °C a 200 °C, associado à decomposição do bicarbonato de sódio (Equação 1) conforme relatado por Maia e Osório, (2003). Na faixa de temperatura compreendida entre 400 °C e 830 °C pode-se constatar comportamento estável do carbonato de sódio. Nota-se ainda a presença de um pico endotérmico na curva DTA compreendido entre 820-870 °C, cuja perda máxima ocorre a 850 °C, possivelmente resultante da decomposição térmica do catalisador, portanto esta decomposição representada por este ponto de inflexão corresponde a 10 % de perda de massa total.



3.2 Caracterização do PLO

A Tabela 1 apresenta as características físico-químicas dos PLOs obtido do craqueamento termocatalítico da borra de neutralização.

Tabela 1. Características físico-químicas dos Produtos Líquidos Orgânicos

Características Físico-Químicas	Unidade	AMOSTRAS		
		(5% Na ₂ CO ₃ ; T=420°C)	(5% Na ₂ CO ₃ ; T=440°C)	(10% Na ₂ CO ₃ ; T=440°C)
Índice de acidez	mg KOH/g	62,89	35,05	9,39
Índice de refração		1,447	1,448	1,451
Densidade	g/ml	0,836	0,845	0,822
Índice de saponificação	mg KOH/g	82,07	64,45	21,86

As propriedades relacionadas à volatilidade e fluidez como densidade e viscosidade são importantes, pois exercem uma influência complexa sobre a injeção de combustível e na preparação da mistura (ar/combustível) para autoignição (Aleme, 2011). Ao analisar as densidades dos PLOs, observa-se a conformidade dos valores com a densidade do óleo diesel comercial (0,82-0,88 g/ml) especificado pela norma da ANP N° 65 para o óleo diesel S 10.

Ao analisar a temperatura de processo, observa-se que o aumento deste parâmetro influenciou no processo de craqueamento secundário (decomposição dos compostos oxigenados), observados na redução das propriedades do índice de acidez e índice de saponificação. Assim como a formação de compostos mais pesados (hidrocarbonetos de cadeia longa), observados no aumento da densidade e índice de refração. Na análise do teor de catalisador, observa-se uma redução significativa nas propriedades índice de acidez (em torno de 27 %) e índice de saponificação (em torno de 34 %). Sabe-se que o aumento no teor de catalisador resultou na diminuição do índice de acidez (ácidos graxos livres). Estes componentes podem ser convertidos diretamente em hidrocarbonetos (olefinas e parafinas), através das reações de descarboxilação ou carbonilação (Xu et al.,2013). Deste modo, o aumento na porcentagem de catalisador básico favoreceu a reação de craqueamento secundário, resultando em produto com baixa acidez (baixo teor de ácidos graxos livres).

O rendimento do Produto do craqueamento de cada experimento, conforme mostrados na Tabela 2, foi obtido a partir do balanço de massa, assumindo que a operação no reator é isotérmica e regime estacionário. O resíduo no reator foi pesado para obter o rendimento de coque. O rendimento do biogás é obtido pela diferença no balanço de massa.

Tabela 2. Rendimentos dos produtos do craqueamento

	Rendimento (%)		
	(5% Na ₂ CO ₃ ; T=420°C)	(5% Na ₂ CO ₃ ; T=440°C)	(10% Na ₂ CO ₃ ; T=440°C)
PLO	42,88	69,38	51,27
Resíduo sólido	39,87	15,12	25,10
Gases não condensáveis	17,25	15,50	23,63

A partir da Tabela 2, pode ser visto que o rendimento do produto líquido apresenta uma relação significativa com o teor de catalisador e temperatura, onde o aumento da temperatura de processo favoreceu na maior obtenção de Produto líquido, e o aumento do teor de catalisador proporcionou na redução de Produto líquido. No entanto o produto do craqueamento foi pré-tratado através das etapas de Lavagem, Decantação e Filtração, onde foi separado o produto líquido orgânico, a fase aquosa e a fase sólida. Deste modo ao relacionar apenas o rendimento do PLO foi constatado a influencia do teor de catalisador nas reações de descarboxilação/descarbonilação no produto, resultando no rendimento de 28,4 % para o teor de 5% de catalisador e 30,8 % para 10% de catalisador, ambos os experimentos a 440 °C.

Os espectros de infravermelho do PLO foram apresentados na Figura 5.

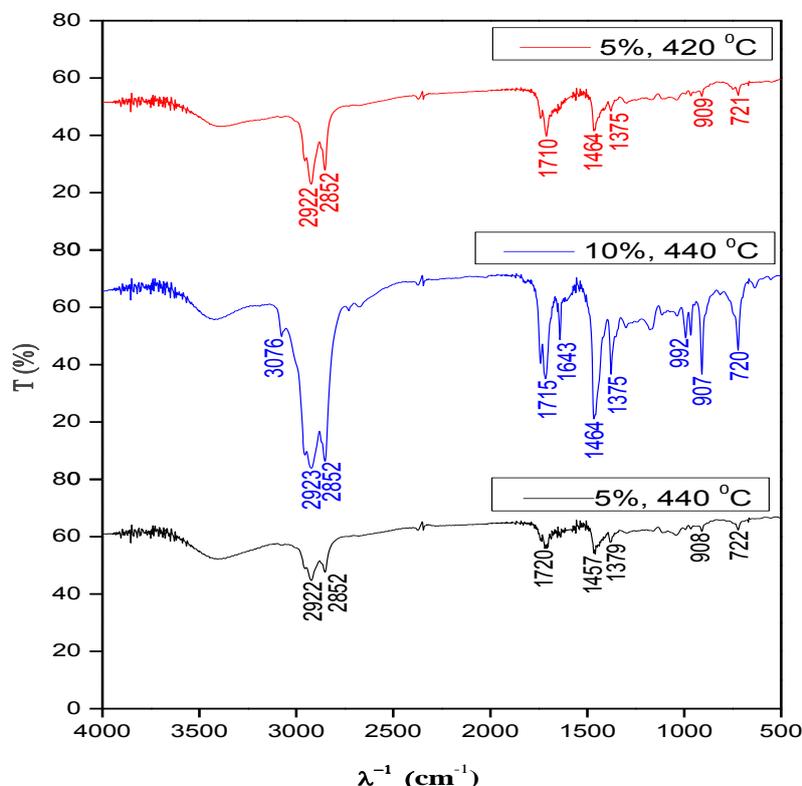


Figura 5 – Espectrogramas de Infravermelho dos PLOs.

Os espectros obtidos apresentam uma banda intensa na região de 1630 cm^{-1} e 1820 cm^{-1} , correspondente a banda de deformação axial da carbonila C=O. Nesta região os picos de 1710 cm^{-1} , 1715 cm^{-1} e 1720 cm^{-1} indicam a presença das cetonas. No Experimento 2 (10%, 440°C) observa-se a presença de um estiramento referente a deformação axial da ligação C=C em 1643 cm^{-1} , caracterizando a presença de olefina. Todos os espectros apresentam bandas de deformação angular fora do plano da ligação C-H próximo de 908 cm^{-1} e 721 cm^{-1} , assim como as bandas entre 2922 cm^{-1} e 2852 cm^{-1} , referentes as deformações axiais alifáticas das ligações C-H do grupo metileno (CH_2) e metila (CH_3). As bandas próximas de 1375 cm^{-1} estão relacionadas a presença de deformação angular simétrica das ligações C-H do grupo metila. Também é possível notar nestes espectros a presença da hidroxila (O-H), caracterizada pela banda de deformação axial intensa e larga compreendida entre $3200\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$.

4.CONCLUSÕES

Os resultados apresentados mostraram uma rota eficiente para a produção de biocombustível com qualidade, utilizando um resíduo gerado da etapa de neutralização do óleo de palma. A reação de craqueamento termocatalítico em um reator de escala de bancada tem mostrado que a temperatura de 440°C apresentou resultados satisfatórios considerando os parâmetros físico-químicos avaliados. Na análise da influencia da temperatura foi observado que o aumento da mesma favorece na redução de produtos indesejáveis como ácidos graxos livres, assim como no aumento do rendimento. Enquanto que na análise do teor catalisador foi observado que o aumento

deste favorece significativamente na redução dos ácidos graxos livres, e no aumento do rendimento da fase orgânica (PLO), corroborando a ação catalítica do catalisador na etapa da reação secundária (descarboxilação e/ou decarbolinação dos ácidos carboxílicos) para a produção de hidrocarbonetos similares aos combustíveis derivados do petróleo.

5. REFERÊNCIAS

- ABREU, D. S. A. Craqueamento termocatalítico borra de neutralização do óleo de palma (*Elaeis guineensis*) em escala piloto. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pará. Belém, 2013.
- ALEME, H. G. Determinação de parâmetros físico-químicos do óleo diesel a partir de curvas de destilação utilizando técnicas quiométricas. 2011. 174 p. Tese (Doutorado em Ciências-Químicas) – Instituto Federal de Minas. Belo Horizonte.
- ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 65, de 06 de novembro de 2011. Diário Oficial da União, Brasília, DF.
- CHANG, C. C., WAN, S. W. Chinas motor fuels from tung oil. *Ind. Eng. Chem*, v. 39, n. 12, 1543–1548, 1947.
- GUSMÃO, J. et al. Utilization of vegetable oils as an alternative source for diesel-type fuel. *Catalysis Today*. v. 5, n. 4, p. 533-534, 1989.
- KAUFHOLD, S., EMMERICH, K., DOHRMANN, R., STEUDEL, A., UFER, K., Comparison of methods for distinguishing sodium carbonate activated from natural sodium bentonites. *Appl. Clay Sci.* 86, 23–37, 2013.
- MAIA, A. S.; OSORIO, V. K. L. Decomposição Térmica do Bicarbonato de Sódio – do Processo Solvay ao Diagrama Tipo Ellingham. *Química Nova*, Vol. 26, No. 4, 595-601, 2003.
- PARK, J.; KIM, D.; WANG, Z.; LEE, J.; PARK, S. Production of biodiesel from soap stock using an ion-exchange resin catalyst. *Koreann Journal Chem Eng.* V,25, n.6, p 1350-1354, 2008.
- RATTON, A. R. Produção de hidrocarbonetos a partir do craqueamento de resíduos provenientes de caixa de gordura. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências em Química) – Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2012.
- SILVA, M. S. Craqueamento termocatalítico do óleo da polpa de buriti (*auritica flexuosa*) em um reator de leito fixo descontínuo em escala de laboratório. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pará. Belém, 2011.
- SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; MELQUIZEDEQUE, B. A. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: Desafios tecnológicos para viabilizá-los. *Química nova*, v. 32, n. 3, 768, 2009
- TWAIQ, F. A.; MOHAMED, A.R.; BHATIA, S. Liquid hydrocarbon fuels from palm oil by catalytic cracking over aluminosilicate mesoporous catalysts with various Si / Al ratios. *Microporous and Mesoporous Materials*. n. 64, p. 95-107, 2003.
- XU, J.; JIANG, J.; ZHANG, T.; DAI, W. Biofuel Production from Catalytic Cracking of Triglyceride Materials Followed by an Esterification Reaction in a Scale-up Reaction. *Energy Fuels*. Aceito em 24 de Dezembro, 2012.