

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E IDENTIFICAÇÃO DO BIOCOMBUSTÍVEL OBTIDO PELO CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DO ÓLEO DE SOJA

SILVA, Enikson Pontes¹ e Antoniosi Filho, Nelson Roberto²

Palavras-chave: Biocombustível, Craqueamento catalítico, Óleo de soja.

1. INTRODUÇÃO (justificativa e objetivos)

Biodiesel é um combustível alternativo ao óleo diesel que pode ser produzido a partir de fontes renováveis, tais como óleos e gorduras vegetais em diferentes processos tais como o craqueamento, a transesterificação ou a esterificação (O BIODIESEL, 2005). No processo de craqueamento catalítico, os acilglicerídeos são submetidos a aquecimento e se decompõem em ácidos graxos sendo que o subsequente craqueamento destes, resulta em compostos similares aos do petróleo (SANTOS et al. 1998). Considerando a necessidade do estabelecimento de padrões de qualidade para o biodiesel proveniente do craqueamento, este trabalho teve como objetivos a produção de biodiesel a partir do craqueamento catalítico do óleo de soja, a caracterização do produto obtido, a verificação de alguns parâmetros para o controle de qualidade e o desenvolvimento de alternativa para corrigir parâmetros de controle de qualidade que não estejam em concordância com os limites estabelecidos para óleo diesel e biodiesel.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 – Craqueamento Catalítico do óleo de Soja

Realizou-se o craqueamento até a temperatura de 450°C em um reator de leito fixo à pressão atmosférica. Ao reator adicionou-se a mistura óleo vegetal (3,6 Kg) e 20 % do catalisador, o qual foi desenvolvido pela HEDESA com número de patente PI 0001302-1. Os produtos líquidos (frações orgânica e aquosa) foram condensados e coletados. Em seguida, coletou-se a fase orgânica para análises posteriores.

2.2 – Análise Cromatográfica

As análises cromatográficas foram realizadas em um Cromatógrafo a Gás, CG-17A da Shimadzu, equipado com uma coluna capilar DB-1 com (30m x 0,25mm d.i x 0,25 µm e.f). Utilizou-se hélio como gás de arraste com uma vazão de 0,5 mL/min. O injetor foi utilizado no modo “split” à temperatura de 280°C e razão de split de 1:100. A temperatura da interface foi de 300°C. A programação do forno foi de 60°C por 5 min, sendo aquecido a 5°C/min até 150°C, posteriormente a 10°C/min até 300°C, permanecendo nesta temperatura por 10 min. Operou-se o detector de massas, modelo QP5050A da Shimadzu, no modo de ionização por impacto eletrônico (IE), no modo Scan e com monitoramento de íons com massa entre 40 a 500 u.m.a.

2.3 – Análises Físico-química

Os ensaios físico-químicos foram realizados pelo Centro Brasileiro de Referência em Biocombustíveis. Realizou-se os testes de aspecto e cor, enxofre total, destilação, massa específica, viscosidade, ponto de fulgor, ponto de entupimento de filtro a frio, índice de cetano, resíduo de carbono, água e sedimentos, conforme as normas especificadas para diesel definidas na Portaria ANP n.º 310. Optou-se também realizar os ensaios de índice de iodo, índice de acidez e estabilidade a oxidação conforme as normas especificadas para biodiesel definida pela Resolução 42.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – Identificação dos Compostos por HRGC-MS

A identificação de alguns compostos foi realizada comparando-se os espectros de massas e os tempos de eluição de padrões de hidrocarbonetos com os hidrocarbonetos presentes na amostra. Para os compostos os quais não foram encontrados padrões de referência, a identificação foi realizada por comparação dos espectros de massas dos compostos com os existentes no banco de dados, Wiley Library CLASS-5000 (6ª Edição). Identificou-se 85,56 % dos compostos, os quais contêm de 5 a 27 átomos de carbono. Dentre os principais destacam-se os ácidos carboxílicos (46,5%), n-alcanos (19,76%) e alcenos (14,88%). Há também pequenas quantidades de compostos cíclicos (0,75%) e aromáticos 1,57%. Segundo Alves et al. (1988) a formação de compostos cíclicos e aromáticos ocorre devido à presença de insaturações dos acilglicerídeos que possibilita reações de ciclização.

3.2 - Propriedades Físico-Químicas

Os resultados dos ensaios físico-químicos são apresentados na Tabela 1, na qual também se encontram os valores especificados para diesel e biodiesel.

Tabela 1: Propriedades do biodiesel obtido pelo craqueamento catalítico do óleo de soja.

ENSAIOS	Craqueado de Soja	Especificação Diesel	Especificação Biodiesel
Aspecto e Cor	Cor preta, líquido opaco	Límpido isento de impurezas.	Límpido isento de impurezas.
Enxofre Total, (% massa)	0,0032	máximo 0,20	Anotar
Destilação			
50% vol., recuperado, (°C)	311	máximo 245 – 310	-
85% vol., recuperado, máx. (°C)	347	máximo 360	-
90% vol., recuperado, máx. (°C)	353	-	máximo 360
Massa Específica a 20°C (Kg/m ³)	871,2	820 – 880	820 – 880
Ponto de fulgor, (°C)	18,6	mínimo 38	mínimo 100
Viscosidade a 40°C,(NR), (mm ² /s) cSt	4,66	2,5 – 5,5	2,5 – 5,5
Ponto de Entupimento de Filtro à Frio (°C)	-8	0 - 12	0 - 12
Índice de Cetano calculado	39,5	mínimo 45	anotar
Resíduo de Carbono Ramsbottom no Resíduo dos 10% finais da Destilação, (% massa)	0,17	máximo 0,25	-
Água e Sedimentos, (% volume)	< 0,05	máximo 0,05	máximo 0,05
Índice de acidez (mg/g)	86,7	-	máximo 0,8
Índice de Iodo (% massa)	102,8	-	Anotar
Estabilidade a oxidação 110°C, (h)	10:48	-	mínimo 6

Apenas os ensaios de ponto de fulgor e índice de acidez não estão acordo com o especificado. O baixo ponto de fulgor é explicado pela presença de hidrocarbonetos leves C₅-C₇ que formam uma mistura inflamável à baixa temperatura. Portanto, para aumentar o ponto de fulgor é necessário a destilação do produto para retirada dos hidrocarbonetos leves. A presença de ácidos carboxílicos identificados na análise cromatográfica foi também confirmada no ensaio de índice de acidez, obtendo-se o valor de 86,7 mg/g KOH. Apesar do índice de acidez ser elevado quando comparado ao especificado para biodiesel (0,8 mg/g KOH), no experimento de Lima et al. (2004) o índice de acidez para o produto resultante do craqueamento do óleo de soja foi de 116,2 mg/g KOH, aproximadamente 34 % superior ao obtido. Uma maneira conveniente de diminuir a acidez para obter um biodiesel de qualidade é realizar a esterificação dos ácidos carboxílicos com metanol ou etanol utilizando catalisador heterogêneo. A utilização deste processo proporcionou a conversão dos ácidos

graxos livres em ésteres de ácidos graxos, tanto metílicos quanto etílicos, tal como demonstrado no cromatograma da Figura 1, o que proporcionou que a acidez fosse reduzida para valores de aproximadamente 2 mg/g KOH.

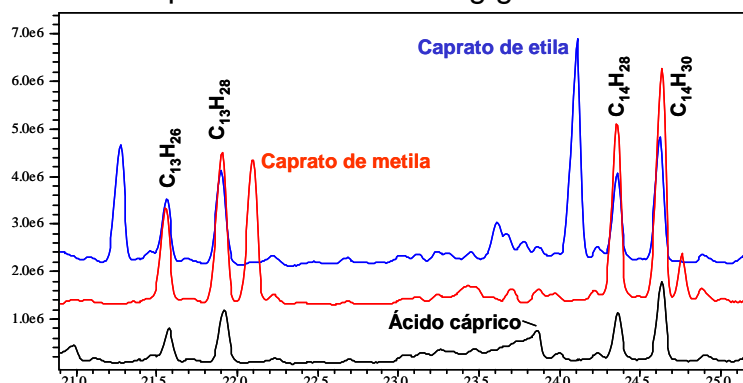


Figura 2: Cromatogramas de íons totais (TIC) do craqueado de soja (em preto), do craqueado de soja esterificado com metanol (em vermelho) do craqueado de soja esterificado com etanol (em azul), exemplificando a eluição de ácido e ésteres cápricos.

4. CONCLUSÃO

- No craqueado bruto há formação de ácidos carboxílicos, alcanos e alcenos leves, médios e pesados como produtos majoritários. Como consequência o ponto de fulgor e o índice de acidez encontram-se fora dos limites de especificação.
- A esterificação reduziu substancialmente o índice de acidez de 86,7 mg/g KOH para aproximadamente 2 mg/g KOH.
- A etapa de destilação para remoção de excesso de álcool utilizado na esterificação também remove hidrocarbonetos leves o que promove o aumento do ponto de fulgor.
- Assim, para se enquadrarem nas especificações de diesel e biodiesel, sugere-se que os biocombustíveis obtidos por craqueamento termocatalítico de óleos e gorduras vegetais sejam submetidos a etapas de esterificação e destilação.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, P.B., ALENCAR, J.W., CRAVEIRO, A.A. Comparação entre os produtos de pirólise de ácido oleico e esteárico. *Química Nova* v.11, n.2, p.199-203, 1988.

HEDESA. Camillo Machado. *Catalisador para craqueamento termo-catalítico de óleos vegetais, animais e minerais, plásticos, borrachas e resinas de desidratação de óleo de mamona*. BR n. PI 0001302-1, 14 mar. 2000. 04 dezembro 2001.

LIMA, D. G., SOARES, V.C.D., RIBEIRO, E.B., CARVALHO, D.A., CARDOSO, E.C.V., RASSI, F.C., MUNDIM, K.C., RUBIM, J.C., SUAREZ, P.A.Z. Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* v.71, p. 987–996, 2004.

O BIODIESEL. *Portal do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel*. Disponível em : <<http://www.biodiesel.gov.br>>. Acesso em: 09 de dezembro de 2005.

SANTOS, F.R., FERREIRA, J.C.N. Decomposição catalítica de óleo de soja em diferentes zeólitas. *Química Nova* v. 21, n. 5, p. 560-563, 1998.

1

¹ Mestrando/Instituto de Química/UFG, enikson1@yahoo.com.br

² Orientador/Instituto de Química/UFG, nelson@quimica.ufg.br