

PRODUÇÃO DE BIODIESEL PELO CRAQUEAMENTO DE ÓLEOS VEGETAIS

Gastão Rúbio de Sá Weyne¹

RESUMO

Neste trabalho experimental é estudada, em escala de laboratório, a conversão térmica e catalítica de quatro tipos de óleos vegetais a hidrocarbonetos líquidos, usando quatro diferentes catalisadores. Operou-se em temperaturas na faixa de 300-350°C, com relação mássica catalisador/óleo de 0,04. Os resultados indicaram um melhor desempenho do cloreto de sódio como catalisador. O biodiesel obtido foi ensaiado com um motor de aeromodelismo, com resultados satisfatórios. Conclui-se sobre a necessidade de ampliação deste estudo, como uma das respostas ao problema energético brasileiro.

Palavras-chave: biodiesel, óleos vegetais, craqueamento.

ABSTRACT

This experimental work has studied the thermal and catalytic conversion of vegetable oils to liquid hydrocarbons in laboratory scale. Four types of vegetal oils and four different catalysts have been used. Temperatures at 300-350°C, with mass catalyst / oil relation of 0.04 have been used. The results indicated better performance of sodium chloride as catalyst. The biodiesel obtained was tested with a model aeronautics, with satisfactory results. It's been concluded the need of deepening this study as a possible solution for Brazilian energetic problem.

Key words: biodiesel, vegetable oils, cracking.

1. INTRODUÇÃO

A necessidade de substituição gradual do petróleo impõe ao país a busca constante de sucedâneos, preferentemente renováveis, para seus derivados de maior consumo como a gasolina, o diesel, o óleo combustível e outros derivados usados para fins mais nobres.

Levando em conta suas características de produtos renováveis e, portanto, praticamente inesgotáveis, os óleos vegetais constituem uma fonte altamente promissora à obtenção de combustíveis líquidos, possuindo vantagens imbatíveis sobre as demais fontes opcionais de energia. Seu cultivo e produção não poluem, não esgotam o solo e não oferecem riscos de radiações. Além disso, possuem alto poder calorífico, não contêm enxofre em sua composição e sua tecnologia é amplamente dominada no país, em razão de longa experiência no setor.

O Brasil mostra uma tendência de demanda crescente de óleo diesel nas próximas décadas e, em razão disso, vêm sendo operadas significativas mudanças na estrutura de refino do petróleo no país. Em conseqüência, a produção excedente de óleo vegetal poderia ser dirigida para a substituição do óleo diesel. Em muitos países, vem sendo amplamente estudada a utilização de óleos

¹ Doutor e Livre-Docente em Engenharia (Escola Politécnica da USP); Pós-Doutorado pelo University College London; Doutor em Direito (Faculdade de Direito da USP).

vegetais como fonte de combustíveis líquidos tipo diesel, através do processo de transesterificação, havendo uma tendência ao uso de uma mistura de ésteres como sendo uma opção para a substituição do óleo diesel. O processo consiste, fundamentalmente, na reação química entre os glicerídeos presentes nos óleos vegetais com metanol ou etanol em excesso, na presença de catalisadores. Uma outra possibilidade altamente promissora para a obtenção de hidrocarbonetos líquidos é a pirólise de óleos vegetais, resultando em mistura de hidrocarbonetos do C₅ ao C₂₅. A conversão química, significativamente aumentada com o uso de catalisadores, resulta em mistura (“petróleo vegetal”), que pode ser destilada e separada em frações análogas às obtidas no fracionamento do petróleo, como gasolina, querosene e óleo diesel.

Observe-se que os primeiros motores diesel operavam com a chamada injeção indireta, ou seja, além da câmara de combustão, os motores possuíam uma pré-câmara, que garantia uma maior tolerância às características dos combustíveis em relação aos motores modernos. Observe-se, no entanto, que o baixo rendimento daqueles motores aliado ao melhoramento gradativo da qualidade dos combustíveis, com o passar dos anos, resultou que a pré-câmara passou a ser desnecessária e prejudicial ao desempenho dos motores diesel. Desta forma, os motores diesel modernos passaram a realizar a injeção direta.

Por outro lado, o contínuo aperfeiçoamento da injeção direta nos motores diesel trouxe rendimentos crescentes, inviabilizando o uso de óleos vegetais fixos in natura como combustível diesel. Este fato ocorreu devido à viscosidade dos óleos vegetais ser muito elevada (cerca de 10 vezes maior que a do óleo diesel), ao baixo índice de cetano e à elevada taxa de resíduo de carbono. Veja-se na tabela 1, seguinte, uma comparação de faixas de valores de algumas propriedades médias dos óleos vegetais e do óleo diesel.

Tabela 1. Propriedades dos óleos vegetais e do óleo diesel.

PROPRIEDADE	ÓLEO VEGETAL	ÓLEO DIESEL
Índice de Cetano	35 - 40	45 - 56
Resíduo de Carbono (%)	0,28 - 0,54	0,28 - 0,30
Viscosidade(*) (cst) a 37,8º C	30 - 39	3,0 - 6,0
(*) O óleo de Mamona tem viscosidade igual a 285,70 cst a 37,8º C.		

Com o fracasso da mistura etanol/óleo vegetal, o craqueamento dos triglicerídeos em moléculas menores seria uma solução para os motores diesel. Por este método, consegue-se obter compostos oxigenados, gás carbônico e hidrocarbonetos. Esses hidrocarbonetos podem ser destilados e separados de acordo com seus pesos moleculares. Portanto, dos produtos da reação de pirólise dos óleos vegetais, pode-se chegar a frações equivalentes ao GLP, à gasolina e ao óleo diesel do petróleo, em proporções variadas, dependendo da rota e das condições impostas ao processo reacional.

Sob o ponto de vista técnico, nada impede a utilização das frações mais pesadas, obtidas do craqueamento de óleos vegetais, como um combustível diesel. Porém, o ponto fraco de tal alternativa é a dificuldade de viabilidade econômica e logística, uma vez que o consumo energético da reação é muito elevado, e se obtêm outros derivados, sucedâneos da gasolina e do GLP, para os quais existem outras rotas mais econômicas e já consagradas de obtenção.

Outra característica desanimadora dessa utilização é a presença nas emissões de acroleína, uma substância extremamente tóxica e de odor desagradável, obtida pela oxidação do glicerol, presente nos óleos vegetais in natura. Apesar destas limitações, inúmeros estudos vêm sendo desenvolvidos, no intuito da obtenção da viabilidade técnico-econômica para a solução do problema.

2. OBJETIVOS DO TRABALHO

O presente trabalho objetivou um estudo experimental preliminar, em escala de laboratório, para avaliação do rendimento da conversão térmica e catalítica de quatro variedades de óleos vegetais (mamona, babaçu, algodão e soja), utilizando-se quatro diferentes tipos de catalisadores (bentonita, zeólita, catalisador sílico-aluminoso usado pela PETROBRAS e cloreto de sódio), visando a obtenção de hidrocarbonetos líquidos. A escolha da utilização do cloreto de sódio deveu-se ao fato de que, nas formações geológicas que contêm petróleo, a água salgada está sempre presente e o sal comum teria um provável efeito catalítico na gênese daquela fonte de riqueza.

3. BREVE REVISÃO DA LITERATURA

Para explicar a origem do petróleo, muitas pesquisas têm sido realizadas, visando estudar a conversão química de ácidos graxos presentes nas misturas vegetais ou animais a hidrocarbonetos, quase sempre usando materiais argilosos como catalisadores.

Kvenvolden E Weiser (1969) estudaram a formação de parafinas normais a partir de ácidos graxos na gênese do petróleo e propuseram um modelo matemático para a transformação, envolvendo, principalmente, descarboxilação e hidrogenação.

Brooks (1969) mostrou a evidência da ação catalítica e de argilo-minerais na formação do petróleo. Estudou a gênese de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos a partir de ácidos graxos insaturados, pela ação de silicatos ácidos como catalisadores.

Um estudo sobre ácidos graxos e sua transformação a hidrocarbonetos, que ocorre em sedimentos sob a ação de microrganismos na formação do petróleo, foi realizado por Volkman, Johns e Gillan (1980), que mostraram a influência de diatomitos nas reações catalíticas de conversão.

Os estudos de Van Vleet e Quinn (1979) conformaram que os ácidos graxos presentes nos sedimentos marinhos são rapidamente decompostos, principalmente os insaturados, na formação do petróleo.

Morris e Calvert (1975) estudaram as transformações experimentadas pelo ácido oléico presente em sedimentos marinhos calcários, concluindo que as partículas mais finas do calcário têm ação catalítica na transformação do ácido a hidrocarboneto.

Kaawamura e Ishiwatari (1981) detectaram a presença de ácidos graxos com 18 átomos de carbono em sedimentos lacustres, relacionando a presença desses ácidos com a origem do petróleo.

O craqueamento de óleos vegetais na fase líquida foi amplamente estudado por Ping (1935), que mostrou a importância da conversão como fonte opcional para a produção de hidrocarbonetos, apresentando alguns resultados obtidos com catalisadores argilosos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATÉRIAS-PRIMAS: ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais usados nos ensaios foram os óleos de mamona, babaçu, algodão e soja, todos de procedência comercial. Foram usados os tipos de catalisadores listados a seguir.

4.2. CATALISADORES

a) Bentonita sódica de composição, em massa: SiO_2 63,40%; Al_2O_3 ... 15,70%; Fe_2O_3 ... 6,42%; MgO ...2,65%; Na_2O 2,10%; TiO_2 0,65%; K_2O 0,69%.

b) Zeólita, obtida a partir de diatomitos nacionais e hidróxido de sódio comercial, operando a 215°C e 22 atm, durante 15 horas.

c) Catalisador sílico-aluminoso, apresentado em pelotas aproximadamente esféricas com diâmetro médio de 3,5mm, de procedência PETROBRAS, de composição, em massa: SiO_2 ... 87,57%; Al_2O_3 ...11,47%; TiO_2 ... 0,08%; Fe_2O_3 ... 0,21%; CaO 0,04; MgO 0,48; Na^2 0... 0,14; K_2O ...0,03%.

d) Cloreto de sódio comercial.

4.3. MÉTODOS DE ENSAIO

Foi usado um volume de 500 mL de cada óleo e, para obtenção de temperaturas na faixa de 300°C - 350°C, foi necessário utilizar um balão de 1000mL e um sistema de craqueamento constituído por um aquecedor de topo, com aquecimento elétrico, potência de 2 000 watts. Um condensador resfriado a água foi montado, a temperatura foi medida por dois termômetros de mercúrio, um imerso no óleo e outro com bulbo situado à altura da saída dos vapores. Estes vapores, após condensados, foram recolhidos em balão de 500 mL. A conversão foi conduzida até que cessasse a condensação de vapores de hidrocarbonetos, restando no balão um resíduo sólido de coque, misturado com o catalisador em suspensão. A relação mássica catalisador óleo foi de 0,04 e o produto resultante do craqueamento com diferentes tipos de catalisadores foi analisado pelo método de Egloff e Morrell (1926), que permite indicar os componentes insaturados, naftênicos, aromáticos e parafínicos presentes na mistura após o craqueamento. Em razão da presença de acroleína nos produtos craqueados, principalmente pela sua toxidez e pelo seu odor desagradável, as misturas foram lavadas, sucessivamente, com soluções aquosas de hidróxido de sódio a 5%, de bissulfito de sódio a 5% e com água destilada.

5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

Os resultados experimentais dos ensaios são apresentados na tabela 2, seguinte.

Tabela 2. Rendimentos (% em volume) da conversão de óleos vegetais a hidrocarbonetos.

TIPO DE CALISADOR	ÓLEO DE MAMONA	OEO DE BABAÇU	ÓLEO DE ALGODÃO	ÓLEO DE SOJA
Bentonita sódica	72,5	75,0	72,0	73,5
Zeólita	78,5	79,0	76,5	75,5
Sílico-aluminoso	70,5	72,0	69,5	70,0
Cloreto de sódio	80,5	80,0	78,5	81,5
Sem catalisador	65,5	66,0	63,5	68,0

Verifica-se que, com todos os óleos vegetais ensaiados, os rendimentos da conversão química com o uso do catalisador cloreto de sódio foi marcadamente maior que quando foram utilizados os demais catalisadores escolhidos. Este fato está associado à presença de água salgada nas formações de petróleo, parecendo indicar que o cloreto de sódio contribuiu para a geração desta riqueza.

Com o objetivo único de verificar o comportamento do produto obtido após o craqueamento, foi realizado um ensaio em um pequeno motor usado em aerodelismo. O motor foi aquecido em funcionamento durante 5 minutos com o combustível usual (mistura de uma parte, em volume, de óleo de mamona e três partes de metanol), sendo a seguir substituído o combustível por uma mistura em partes iguais dos quatro óleos craqueados com o catalisador cloreto de sódio. O motor funcionou normalmente durante cerca de 10 minutos, embora tenha demorado a dar a partida.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em escala de laboratório e nas condições do experimento, é tecnicamente viável a produção de hidrocarbonetos líquidos para a conversão térmica e catalítica de óleos vegetais, operando-se na faixa de temperaturas de 300°C - 350°C. No caso do uso do cloreto de sódio, o catalisador com melhor desempenho entre os escolhidos, foi possível uma conversão de, aproximadamente, 80% em volume.

Por outro lado, foi desnecessário um estudo de viabilidade econômica, considerando-se o menor preço do petróleo em relação aos óleos vegetais, o que limita a concretização do método nos dias atuais. Considerando-se, no entanto, que a reservas de petróleo são, sabidamente, esgotáveis em espaço de tempo relativamente curto, é válido ampliar o estudo, como uma das opções a serem concretizadas em futuro próximo.

REFERÊNCIAS

- BROOKS, J. D.; SMITH, J. W. The diagenesis of plant lipids during the formation of coal, petroleum and natural gas. II - Coalification and the formation of oil gas in the Gipsland Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 33, p. 1183, 1969.
- EGLOFF, G.; MORRELL, J. C. Determination of unsaturated, aromatic, naphthene, and paraffin hydrocarbons in motor oils and automotive equivalents. *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 18, nº 4, p. 354-6, April 1926.
- KAWAMURA, K.; ISHIWATARI, R. Polyunsaturated fatty acids in a lacustrine sediment as a possible indicator of paleoclimate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 45, p. 149, 1981.
- KVENVOLDEN, K. A.; WEISER, D. A mathematical model of a geochemical process: normal paraffin formation from normal fatty acids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 31, p. 1281, 1969.
- MORRIS, R. J., CALVERT, S. E. Fatty acid uptake by marine sediment particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 39, p.377, 1975.
- PING, K. Further studies on the liquid-phase cracking of vegetable oils. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 3:281-7, 95-102, 1935.
- VAN VLEET, E. S.; QUINN, J. G. Early diagenesis of fatty acids and isoprenoid alcohols in estuarine and coastal sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 43, p. 289, 1979.
- VOLKMAN, J. G.; JOHNS, R. B.; GILLAN, G. J. Microbial lipids of intertidal sediment – I. Fatty acids and hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 44, p.1133, 1980.
- WEYNE, G. R. S. W. Produção de hidrocarbonetos líquidos, em escala de laboratório, pela conversão térmica e catalítica de óleos vegetais. Tese de Livre-Docência, Escola Politécnica da USP, 1987.