

Área: Engenharia de Alimentos

ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO USO DE PÓ DE ÁGATA COMO CATALISADOR NA PRODUÇÃO DE PIROECODIESEL COM ÓLEO DE SOJA RESIDUAL

Camila Gava Tedesco, Clóvia Marozzin Mistura*

Instituto de Ciências Exatas e Geociências, Curso de Química Bacharel, Universidade de Passo Fundo

*E-mail: clovia@upf.br

RESUMO

O processo de pirólise de óleos vegetais consiste na quebra de ligações em altas temperaturas, na ausência total ou parcial de oxigênio e na presença ou não de catalisadores. Isto leva à formação de uma mistura de hidrocarbonetos semelhantes aos derivados de petróleo. Devido à falta de informação na literatura sobre o método mais adequado para se realizar a pirólise e qual o catalisador que obtém os melhores resultados, este estudo visou analisar a influência da sílica como catalisador para este processo. A pirólise foi realizada em nível laboratorial, com condições previamente estabelecidas. Foram utilizadas amostras de óleo vegetal usado, coletadas em padaria e óleo de soja novo. O catalisador utilizado foi o pó residual proveniente do corte de pedras de ágata em indústria de beneficiamento das mesmas, localizada na cidade de Soledade, RS. O produto obtido no processo, piroecodiesel, foi coletado em pequenas frações, de acordo com o tempo de reação, para identificar variações no produto em função do grau de avanço da reação. A seguir cada fração foi analisada por espectroscopia na região do infravermelho (IV).

Palavras-chave: pirólise, óleo de soja usado, piroecodiesel, sílica.

1 INTRODUÇÃO

Mais de 80% de toda a energia consumida no mundo provém hoje, dos combustíveis fósseis (MOHANTY, 2003). A escassez do petróleo e a crescente preocupação com o aquecimento global estimulam pesquisas sobre o desenvolvimento de combustíveis alternativos e renováveis. Diversos estudos apontam para a diminuição de gases como o dióxido de carbono, relacionados com o efeito estufa quando se compara a queima de

biocombustíveis com a queima de petrolíferos. Os combustíveis fósseis, quando queimados, liberam na atmosfera uma quantidade de gás carbônico (CO₂) que não fazia parte do ciclo natural, pois estavam confinados nas reservas de petróleo. Os combustíveis renováveis, também liberam CO₂, porém ele é neutralizado com o plantio de novas oleaginosas que servirão, posteriormente, para a produção de mais biodiesel. Outro fator de vantagem é o fato de o biodiesel não conter enxofre em sua composição e assim, não liberar compostos como o dióxido de enxofre (SO₂) quando queimado (NETO et al., 2000).

1.1 COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS

Combustíveis alternativos para motores a diesel são cada vez mais importantes devido à escassez das reservas de petróleo e aos problemas de poluição ambiental. A utilização de óleos vegetais in natura como combustível alternativo tem sido alvo de diversos estudos nas últimas décadas. Este grande número de estudos tem mostrado que os triglicerídeos são uma alternativa promissora ao diesel (BARTHOLOMEW, 1981; ZIEJEWSKI e KAUFMAN, 1983). No Brasil, já foram realizadas pesquisas com diversos tipos de óleos vegetais. No entanto, esses estudos demonstraram a existência de algumas desvantagens no uso direto de óleos virgens como a composição em ácidos graxos dos óleos vegetais, a elevada viscosidade, a acidez, a presença de gomas formadas por oxidação e polimerização durante a estocagem e a decomposição de carbonos, a ocorrência de excessivos depósitos de carbono no motor, obstrução nos filtros de óleo e bicos injetores, diluição parcial do combustível no lubrificante, comprometimento da durabilidade do motor e o aumento considerável em seus custos de manutenção, entre outros tornando, assim, inviável a sua utilização (MA e HANNA, 1999; NAG et al., 1995; PIYAPORN et al., 1996).

Conseqüentemente, vários estudos têm sido conduzidos para desenvolver derivados de óleos vegetais, cujas propriedades e desempenho se aproximem do óleo diesel.

A diferença de propriedades entre o diesel e os óleos vegetais resulta principalmente da diversidade química entre essas duas substâncias. O diesel é constituído de hidrocarbonetos com número médio de carbonos em torno de 14. Os óleos vegetais são triésteres de glicerina, ou seja, produtos naturais da condensação da glicerina com ácidos graxos, cujas cadeias laterais têm números de carbonos variando entre 10 e 18, com valor médio de 14, para os tipos de óleos mais abundantes. Além da presença do grupamento

funcional do tipo éster, os óleos vegetais possuem massa molar cerca de três vezes maior que o diesel, dependendo da espécie de oleaginosa (COSTA NETO, 2000).

1.2 PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

Para diminuir esses problemas e atender a demanda de transformação destes triglicerídeos, existem modos de transformação do óleo vegetal como a transesterificação e a pirólise.

O processo de transesterificação é a principal tecnologia para a produção de biodiesel. A reação ocorre entre um triglicerídeo e um álcool, podendo ser metanol ou etanol, na presença de um catalisador (ácido ou base forte), dando origem a uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos e glicerol, sendo esta mistura de ésteres o que se denomina biodiesel. A massa molar desses monoésteres é próxima a do diesel e apresentam características físico-químicas semelhantes às do óleo diesel, podendo ser utilizados em motores do ciclo diesel sem nenhuma modificação (SCHUCHARDT, SERCHEL e VARGAS, 1998; COSTA NETO, 2002; SUAREZ, et al., 2009). Apesar da transesterificação ser simples, rápida e com alto rendimento, apresenta algumas desvantagens. A primeira refere-se ao catalisador (ácido ou base), que, ao final do processo, permanece misturado com a glicerina, dificultando sua separação e purificação e a segunda desvantagem é que grande quantidade de glicerina é produzida como subproduto. Uma terceira desvantagem do processo de transesterificação está relacionada com o tipo de álcool utilizado, se for o metanol apresenta diversas desvantagens, tais como custo e toxicidade.

O processo de pirólise pode ser definido como a degradação térmica de qualquer material orgânico, na ausência total ou parcial de um agente oxidante, levando à formação de uma mistura de hidrocarbonetos semelhante ao petróleo (SUAREZ et al., 2007). A decomposição térmica dos triglicerídeos produz diferentes tipos de compostos, incluindo alcanos, alcenos, alcadienos, ácidos carbonílicos e aromáticos, dependendo da fonte do óleo vegetal decomposto. A pirólise do óleo de soja, por exemplo, contém 79% de carbono e 12% de hidrogênio (SCHWAB et al., 1988), apresentando baixa viscosidade e alto número de cetano quando comparado ao óleo puro. Ao combustível produzido a partir de óleo usado em fritura utilizado neste trabalho, por reação de pirólise, tem o nome de piroecodiesel

(MISTURA et al., 2007), por ser produzido em reator de pirólise, ser ecologicamente correto e por sua utilização como um substituinte ou agregado do petrodiesel.

Considerando-se o processo de pirólise, pode-se utilizar catalisadores para melhorar o rendimento e velocidade do processo. O primeiro relato da utilização da sílica como catalisador se deu na Segunda Guerra Mundial, quando Grace Davison a utilizou no craqueamento para produção de gasolina de alta octanagem (PEIXOTO, 2001). A pedra de ágata é um produto comercial, do seu corte obtém-se um pó residual constituído basicamente de dióxido de silício (sílica) e que pode ser utilizado como catalisador neste processo.

1.3 ÓLEOS DE FRITURA USADOS

Assim como a queima dos derivados de petróleo, outro fator que causa grande preocupação em relação à poluição ambiental é o descarte inadequado de óleos vegetais utilizados em frituras por residências e estabelecimentos comerciais. Estes óleos são insolúveis em água, ao chegarem aos recursos hídricos atuam impedindo as trocas gasosas e dificultando a entrada de luz, tornando-se um problema para os ecossistemas aquáticos.

A reciclagem do óleo vegetal usado, pelo processo de pirólise, não só retira do meio ambiente um poluente, como também permite a geração de uma fonte alternativa de energia (MISTURA, 2007).

A produção de biocombustíveis pelo processo de pirólise mostra-se como uma alternativa aos combustíveis derivados de petróleo (SUAREZ, 2009). Reaproveitando-se o óleo vegetal usado em frituras e o pó de ágata, retiram-se da natureza, parte de dois tipos de resíduos.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 MATERIAL E MÉTODOS

O processo de pirólise foi realizado em nível laboratorial. Utilizaram-se amostras de óleo de soja usado em frituras, coletadas em uma padaria da cidade de Passo Fundo, RS. Este óleo passou por um processo de filtração a vácuo para a retirada das impurezas mais

grosseiras. Também foi utilizado óleo de soja refinado sem uso, para comparação. Utilizou-se como catalisador o pó de ágata recebido do SENAI (Serviço Nacional da Indústria) de Soledade, RS. Este resíduo passou por um pré-tratamento, foi calcinado em mufla por quatro horas a uma temperatura de 700 °C para retirada do óleo e impurezas orgânicas que estavam presentes. Realizaram-se então os processos de pirólise térmica conforme descrito em Mistura et al., (2008) modificado de Suarez et al., (2007), (Figura 1):



Figura 1: Sistema de craqueamento em bancada.

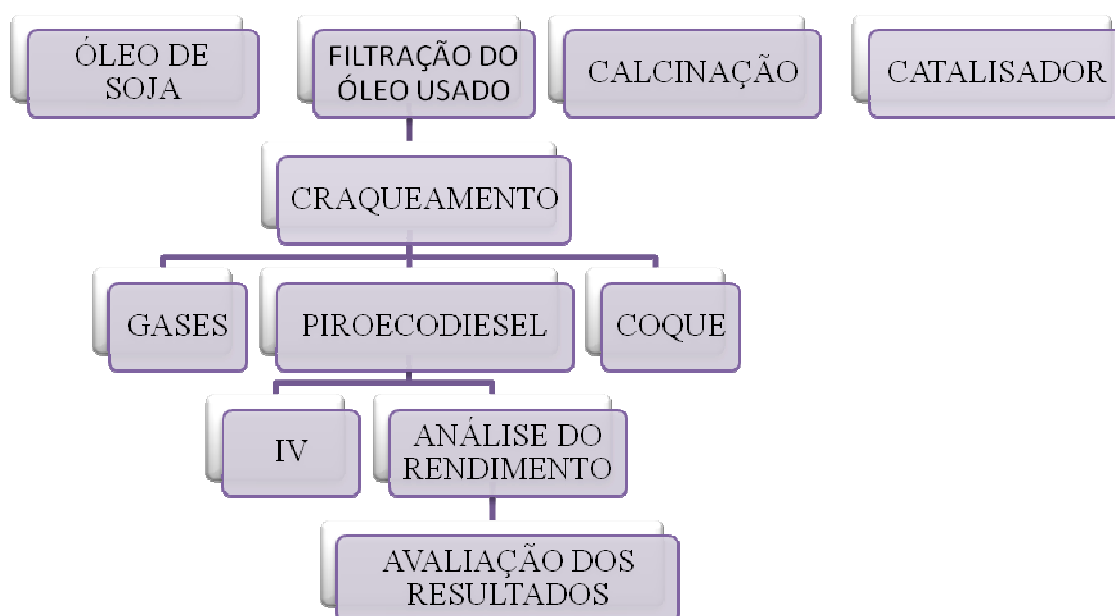


Figura 2. Fluxograma geral do processo de craqueamento térmico.

Um balão de vidro de 500 mL com três bocas recebeu 150 mL de óleo e o catalisador, sendo adicionadas pérolas de vidro para dispersão. Este balão foi aquecido com uma manta elétrica mantida na temperatura máxima. Ao balão foi adaptado um aparelho para controle da temperatura (termopar). A quebra das moléculas de triglicerídeo tem início tipicamente entre 380 e 400 °C (SANTOS, 2007). À segunda boca do balão foi acoplada uma coluna vertical de refluxo e um condensador, seguido de um erlenmeyer para recolhimento do piroecodiesel. Utilizou-se também um sistema de coleta de gases na saída do condensador, composto por um Kitassato e um erlenmeyer com hexano, onde os gases são dissolvidos, para evitar perdas desses voláteis.

Repetições do processo foram realizadas com óleo de soja usado, primeiro sem presença de catalisador, com 1,0 g de catalisador pó de ágata e com 0,5 g de catalisador. Em seguida repetiu-se o processo com óleo de soja refinado sem catalisador, com 1,0 g de catalisador e 0,5 g de catalisador. Ao final das pirólises obtiveram-se diversas frações do piroecodiesel, recolhidas em intervalos a cada cinco minutos e o coque residual que permanece no balão, cujos rendimentos foram medidos e avaliados. As frações do piroecodiesel foram analisadas separadamente em Espectrômetro de Infravermelho (IV). O fluxograma (figura 2) ilustra o processo deste estudo.

2.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.2.1 PROCESSOS DE PIRÓLISE TÉRMICA

Foram realizadas 14 repetições do processo de pirólise térmica em diversas condições. Nas Tabelas 1 e 2 a seguir estão relacionados respectivamente os rendimentos em porcentagem dos craqueamentos realizados com óleo de soja usado e com óleo de soja refinado:

Tabela 1. Rendimento dos processos de pirólise realizados com óleo de soja usado.

Pirólise n ^o	Catalisador (g)	Piroecodiesel	Coque	Voláteis
			(%)	
1	-----	65,84	23,03	11,13
2	0,5	66,38	25,22	8,4
3	0,5	55,45	30,64	13,91
4	0,5	70,22	22,63	7,15
5	1,0	58,06	20,45	21,49
6	1,0	72,12	20,24	7,64
7	1,0	62,65	19,24	18,11

* n=7

Tabela 2. Rendimento dos processos de pirólise realizados com óleo de soja refinado.

Pirólise n ^o	Catalisador (g)	Piroecodiesel	Coque	Voláteis
			(%)	
*				
1	-----	64,38	27,78	7,84
2	0,5	58,73	32,16	9,11
3	0,5	55,94	34,72	9,34
4	0,5	63,72	27,80	8,48
5	1,0	52,38	40,13	7,49
6	1,0	64,43	27,34	8,23
7	1,0	53,28	36,67	10,05

* n=7

A produção de piroecodiesel com óleo de soja refinado e óleo usado não mostrou diferença significativa no rendimento, considerando-se o desvio padrão (DP). Para o óleo de soja refinado obteve-se uma média de 58,98 % ($\pm 5,27$) e de 64,39 % ($\pm 6,09$) para o óleo de soja usado.

Para os craqueamentos feitos com óleo usado e com 0,5g de catalisador obteve-se uma porcentagem média de produção de piroecodiesel de 64,02% ($\pm 7,66$). Com 1,0 g de catalisador a porcentagem foi de 64,27% ($\pm 7,16$). Sem catalisador obteve-se 65,84%. Para os craqueamentos feitos com óleo refinado e com 0,5 g de catalisador obteve-se uma

porcentagem média de produção de piroecodiesel de 59,46% ($\pm 3,94$). Com 1,0 g de catalisador a porcentagem foi de 56,70% ($\pm 6,71$). Sem catalisador obteve-se 64,38%. A produção de coque ficou entre 29,24 e 40,13 % para os craqueamentos sendo que a presença de catalisador não diminuiu a formação deste subproduto. Os voláteis são os produtos que ficaram retidos no sistema de coleta de gases resfriado, onde eram borbulhados em n-hexano resfriado em banho de gelo, são produtos da pirólise mais voláteis e que não condensam em contato com o condensador instalado no sistema, sua produção ficou entre 7,15 a 21,49 % nos processos de pirólise.

2.2.2 ESPECTROSCOPIA DE IV

Os espectros de IV do piroecodiesel apresentaram-se muito parecidos, independente de serem provenientes de óleo refinado ou usado e da quantidade de catalisador utilizada. Observando-se os espectros de todas as frações, nota-se a mudança do produto formado no decorrer do craqueamento. Nota-se que a banda característica de grupos ésteres na região de 1160 cm^{-1} diminui de intensidade nas frações, até quase extinção na fração 8, o que ocorre também com a cadeia alifática de ácidos graxos na região de 723 cm^{-1} . A banda da carbonila na região de 1750 cm^{-1} também perde intensidade a cada fração. Desse modo o perfil dos espectros vai se assemelhando ao de compostos alifáticos no decorrer do craqueamento.

3 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nos processos de pirólise térmica demonstraram que o processo é viável, já que obteve-se um bom rendimento na produção do piroecodiesel. Com óleo de soja usado produziu-se 64,39% ($\pm 6,09$) de piroecodiesel e com com óleo de soja refinado 59,00% ($\pm 5,27$).

No que diz respeito ao catalisador pó de ágata, sua utilização pouco interferiu no rendimento dos processos. Deste modo mostra-se necessário um estudo mais aprofundado sobre a quantidade de catalisador a ser utilizada em cada processo e um possível beneficiamento do mesmo.

REFERÊNCIAS

BARTHOLOMEW, D. (1981). Vegetable oil fuel. *Journal of American Oil Chemists Society*, v. 58, p. 288.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. (2000). Produção de biocombustíveis alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Química Nova*, v. 23, n. 4, p. 531-537.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja: taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Química Nova*, v. 28, n.1. p.19-23. 2005.

MA, F.; HANNA, M. A. (1999). Biodiesel production: A review. *Bioresource Technology*, v. 70, p. 1-15.

MISTURA, C.M. et al. Relatório de pesquisa. Produção de biocombustível com óleo de fritura proveniente do Município de Marau, RS. 2007.

MISTURA, C.M. et al. Relatório de pesquisa. Produção de pirocodiesel com óleos residuais de abatedouro avícola do Município de Marau, RS. 2008.

MOHANTY, K.K., The Near-Term Energy Challenge, *AIChE Journal*, Volume 49, p. 2454-2460, 2003.

NAG, A.; BHATTACHARYA, S.; DE, K. B. (1995). New utilization of vegetable oils. *Journal of American Oil Chemists Society*, v. 72, p. 1591-1593.

PIYAPORN, K.; JEYASHOKE, N.; KANIT, K. Survey of seed oils for use as diesel fuels. *Journal of American Oil Chemists Society*, v. 73, n. 4, p. 471-474. 1996.

SANTOS, A. L. F. ; et al. Avaliação da qualidade do bio-óleo de sebo bovino produzido na presença de diferentes catalisadores. In: 2º Congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel. Brasília, DF: Ministério da Ciência e Tecnologia, 2007.

SCHUCHARDT, U.; SERCHEL, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: A review. *Journal of Brazilian Chemical Society*, v. 9, n. 3, p. 199-210. 1998.

SCHWAB, A. W.; DYKSTRA, G. J.; SELKE, E.; SORENSON, S.; PRYDE, E. H. Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil. *Journal of American Oil Chemists Society*, v. 65, p. 1781-1786. 1988.

SUAREZ et al. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. *Química Nova*, v.32, n.3, p.768-775, 2009.

SUAREZ, P. A. Z. et al. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: Algumas aplicações da catálise na oleoquímica. Química Nova, v. 30, n 3, p. 667-676, 2007.

ZIEJEWSKI, M; KAUFMAN, K. R. Laboratory endurance test of a sunflower oil blend in a diesel engine. Journal of the American Oil Chemists Society, v. 60, n.8, p. 1567-1573. 1983.