



## **APLICAÇÃO DE ZEÓLITAS IMPREGNADAS COM PRATA E FERRO NO CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE ÓLEO DE SOJA PARA PRODUÇÃO DE COMPOSTOS SIMILARES AO DIESEL COMBUSTÍVEL**

Anderson Borges Pinto<sup>1</sup>, Caroline Nunes Batista<sup>2</sup>, Elys Rayssa Neres Lima<sup>3</sup>, Marcelo Franco<sup>4</sup>.

1-Graduando em Bacharelado em Químicas com Atribuições Tecnológicas.  
(dynhoborges\_@hotmail.com)

2-Graduanda em Bacharelado em Químicas com Atribuições Tecnológicas.

3-Graduanda em Bacharelado em Químicas com Atribuições Tecnológicas.

4-Prof. D.Sc. do Departamento de Ciência Exatas e Tecnológicas – UESC.  
(marcelofranco@pq.cnpq.br)

Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia  
Praça Primavera, 40, Campus de Itapetinga, BA, Brasil.

Recebido em: 04/05/2012 – Aprovado em: 15/06/2012 – Publicado em: 30/06/2012

### **RESUMO**

A conversão de hidrocarbonetos em compostos com alto valor agregado como a gasolina e o diesel é fundamental para o crescimento econômico. Infelizmente a utilização de combustíveis fósseis provoca um impacto negativo ao meio ambiente. Este trabalho tem o objetivo de analisar as propriedades físico-químicas do bio-óleo obtido por meio do craqueamento catalítico do óleo de soja com zeólitas impregnadas com metais Prata e Ferro, na perspectiva de obter um produto com características semelhantes ao diesel de petróleo de acordo com a ANP. O craqueamento catalítico foi realizado a uma temperatura média de 360°C, utilizando 135g de óleo de soja, 0,5g de catalisador e pérolas de vidro. Após as análises físico-químicas, o bio-óleo obtido com a zeólita de prata apresentou-se dentro das normas da ANP.

**PALAVRAS-CHAVE:** Craqueamento catalítico, Bio-óleo, Zeólita.

### **APPLICATION WITH SILVER ZEOLITES IMPREGNATED AND IRON IN CATALYTIC CRACKING OF SOYBEAN OIL FOR THE PRODUCTION OF COMPOUNDS SIMILAR TO DIESEL FUEL.**

### **ABSTRACT**

The conversion of hydrocarbons into compounds with high added value such as gasoline and diesel is critical to economic growth. Unfortunately use of fossil fuels causes a negative impact on the environment. This work aims to analyze the physico-chemical properties of bio-oil obtained by catalytic cracking of soybean oil with zeolite impregnated with metals (Silver and Iron), in view of obtaining a product with characteristics similar to diesel oil according to the ANP. The catalytic cracking is performed at an average temperature of 360 °C, using 150 ml of soya oil, 0.5 g of catalyst and glass beads. After the analysis Physico-chemical, bio-oil obtained from the silver zeolite was within the standards of ANP.

**KEY WORDS:** Catalytic Cracking, Bio-Oil, Zeolite.

## INTRODUÇÃO

A alta demanda de combustíveis atrelada a toda problemática das questões ambientais vêm impulsionando cada vez mais pesquisas em torno de fontes energéticas alternativas o que coloca a biomassa em um papel de destaque, em razão de sua natureza renovável, ampla disponibilidade, biodegradabilidade e baixo custo. O uso em larga escala da energia proveniente da biomassa é apontado como uma grande opção que poderia contribuir para o desenvolvimento sustentável na área ambiental – visto que o uso de biomassa permite uma reabsorção do CO<sub>2</sub> liberado –, como também na área social e na área econômica (LÔBO et al., 2009). As principais rotas para a obtenção de combustíveis a partir de óleos vegetais são a transesterificação e o craqueamento térmico e/ou catalítico (RODRIGUES et al., 2007).

A reação de craqueamento de triacilglicerídeos consiste na quebra, a altas temperaturas e na presença de catalisador, das cadeias carbônicas dos triésteres componentes dos óleos e gorduras formando uma mistura de compostos constituída principalmente de hidrocarbonetos e, em menor quantidade, compostos oxigenados (SANTOS et al., 2010; RODRIGUES et al., 2007). Nas reações de descarboxilação, além de produzir ésteres e ácidos graxos, produzem CO<sub>2</sub>, água e cetenos como subprodutos (IDEM, R. O, 1996).

É válido dizer que a ausência de catalisador permite a presença de compostos oxigenados indesejáveis no produto, aumentando ligeiramente a acidez deste (RODRIGUES, 2007).

Com vista neste resultado o uso de catalisadores zeolíticos vem crescendo cada vez mais, e as zeólitas assumiram hoje a posição de catalisadores mais importantes na indústria química (MORAES et al., 2010). O termo zeólita se aplica a sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente moléculas de acordo com o seu tamanho e abrange somente aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, constituída por tetraedros de SiO<sub>4</sub> e AlO<sub>4</sub> ligados entre si pelos átomos de oxigênio (LUNA; SCHUCHARDT, 2001). Cada zeólito tem poros e canais característicos, em conjunto com as possibilidades de modificação da superfície dos zeólitos tornar-se um catalisador heterogêneo excelente (Buzetzki et al, 2010).

A estratégia do uso de catalisadores heterogêneos vem demonstrando que catalisadores sólidos que apresentam acidez de Lewis, como aluminossilicatos e óxidos, são eficientes para promover a desoxigenação dos produtos, sendo a seletividade dos produtos dependente da natureza do sólido utilizado. Por exemplo, aluminossilicatos não estruturados e (γ-alumina) são eficientes na desoxigenação dos produtos formados, diminuindo as reações de craqueamento da cadeia carbônica e de ciclização e aromatização, gerando um biocombustível com perfil de destilação próximo ao do diesel (SUAREZ et al., 2009).

As zeólitas podem ser modificadas segundo estratégias variadas de forma a melhorar substancialmente sua atividade e seletividade catalíticas. A modificação de zeólitas pela introdução de metais de transição dá origem às chamadas “peneiras redox” (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

## OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi obter uma mistura de compostos orgânicos (bio-óleo) com características semelhantes ao diesel combustível, derivado do petróleo, esse produto será obtido através do craqueamento catalítico do óleo de soja com o auxílio de zeólitas impregnadas com prata ( $\text{Ag}^+$ ) e ferro ( $\text{Fe}^{3+}$ ), também foram avaliadas algumas características físico-químicas como: viscosidade cinemática a  $40^\circ\text{C}$  (ASTM-D445), ponto de fulgor (ASTM-D93), acidez (ASTM-D664) e densidade a  $20^\circ\text{C}$ , todas comparadas às normas da ANP para diesel de petróleo.

## METODOLOGIA

### *Obtenção do Catalisador*

As zeólitas foram sintetizadas através do método de troca iônica onde se utilizou zeólita NaY comercial e um sal nitrato de metal de transição. Para troca da zeólita NaY, foram pesados 3,56g de  $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$  e 12,5g de NaY em um erlenmeyer e adicionado água destilada até completar 100 ml de solução, em seguida foi transferido para um aquecedor magnético com uma temperatura de  $60^\circ\text{C}$  com agitação por 24 horas, após esse tempo a solução foi filtrada a vácuo e colocada dentro de uma estufa por 20 horas a uma temperatura de  $100^\circ\text{C}$ . Foi realizado o mesmo procedimento para as zeólitas FeY, sendo que mudou-se apenas a quantidade de sal utilizado, sendo de 2,7g. No final se obteve uma zeólita a 50%. Os experimentos de troca iônica das zeólitas foram realizados na UFRJ.

### *Obtenção do bio-óleo*

Os experimentos foram conduzidos no Núcleo de Pesquisas em Química (NUPESQ) da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, campus de Itapetinga – BA.

Foram adicionados 0,5g do catalisador e pérolas de vidro em um balão de destilação de duas bocas e aquecidos por 30 minutos para desidratação da zeólita, logo após adicionou-se 135g de óleo de soja comercial. O craqueamento catalítico foi realizado à temperatura média do líquido de  $350^\circ\text{C}$  em uma manta de aquecimento, através de um sistema de destilação, aquecido com uma resistência elétrica. Este sistema é composto por um balão de duas bocas, tendo uma entrada para o nitrogênio (gás de arraste) e outra para uma junta com entrada para o termômetro digital e saída para um condensador, conectado a um banho termostático a  $20^\circ\text{C}$ , utilizando um balão de fundo chato para recolhimento do produto, sendo que todo o sistema estava dentro de uma capela de exaustão, como representado na Figura 1. Posteriormente, foi realizado um balanço de massa com o resíduo e produto, o bio-óleo obtido foi colocado em um funil de separação, onde se separou da fase aquosa.



**Figura 1** – Reator de craqueamento catalítico.

Fonte: Os autores.

#### *Viscosidade cinemática do produto*

Viscosidade cinemática é uma grandeza física que expressa a resistência de um líquido ao escoamento e está ligada com as interações intermoleculares (SANTOS, 2007). Para sua determinação utilizou-se um banho cinemático (Quimis) e um viscosímetro de Ostwald número 100, a temperatura foi de 40°C.

Foram adicionados cerca de 8 mL da amostra de bio-óleo no viscosímetro que foi colocado dentro do banho termostático a 40°C, como indicado na figura 2. O tempo em que o líquido levou para escoar no viscosímetro foi anotado e a viscosidade foi determinada pela seguinte equação:

$$V = t \times C$$

Onde, T= tempo de escoamento em segundos e C= 0,005385 (constante inerente às dimensões do viscosímetro utilizado).



**Figura 2** – Banho termostático com viscosímetro.(Fonte O autor)

### *Ponto de fulgor*

O ponto de fulgor é a temperatura mínima onde é observada a liberação de vapores de um líquido, em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável com o ar (Lôbo, et. al., 2009).

Essa característica do diesel está ligada à sua inflamabilidade e serve como indicativo dos cuidados a serem tomados durante o manuseio, transporte, armazenamento e uso do produto. A ANP estipula como sendo de 38°C o ponto de fulgor mínimo.

Para análise do produto, o ponto de fulgor foi determinado pelo método ASTM-D56, aplicando uma chama padrão em uma amostra de 70 mL do produto que foi colocado em um vaso fechado. Uma fonte de chama é direcionada ao interior do vaso a intervalos regulares até que os vapores gerados se inflamem, registrando-se, então, o seu ponto de fulgor. Foi utilizado o Ponto de fulgor vaso fechado Pensky-Martins (Químis), como segue na figura 3. Segue na figura 3 o aparelho utilizado para medir o ponto de fulgor.



**Figura 3** – Equipamento para determinação do ponto de fulgor

Fonte: Os autores.

#### *Densidade*

Foi utilizado um densímetro (Density meter, modelo: DMA 5000 m) á temperatura de 20°C, como mostra na figura 4. Foram adicionados 2 mL do bio-óleo com o auxílio de uma seringa ao densímetro e anotado seu resultado.





**Figura 4** – Equipamento para determinação da densidade

Fonte: Os autores.

### *Índice de Acidez*

Essa característica geralmente é medida pela quantidade de miligramas de KOH necessárias para a neutralização da acidez de 1 grama do produto (SANTOS, 2007).

Para a determinação do índice de acidez pesou-se aproximadamente 2 g do bio-óleo em um erlenmeyer de 125 mL e a seguir adicionou-se 20 mL de uma mistura éter etílico: álcool etílico (1:1) acompanhado de agitação e 20 mL de álcool neutralizado. Adicionou-se a seguir 8 gotas de fenolftaleína 0,1% e titulou-se com solução 0,1 N de hidróxido de sódio padronizada até que a solução passasse de incolor para uma coloração rosácea.

O índice de acidez é calculado pela equação:

$$\text{Índice de acidez (mg KOH/g)} = \frac{V \cdot N \cdot f \cdot 56,1}{g}$$

Onde,

V: volume de NaOH (mL)

N: Normalidade da solução de NaOH

f: fator de correção da solução de NaOH

g: massa da amostra de bio-óleo em gramas

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A temperatura de 300 °C ocorreu o craqueamento em ambas as zeólitas. Após o início da reação foi registrado a temperatura dos compostos gasosos, através do termômetro digital instalado na saída superior do reator (figura 1), essa temperatura variou de 56°C a 141°C. Após 5h 30min de reação, notou-se a ausência de compostos gasosos, fato que interrompeu o processo de craqueamento, posteriormente a massa do produto obtido e do resíduo foram medidos e realizado o balanço de massa (Quadro 1).

**Quadro 1-** Balanço de massa para o craqueamento com a zeólita AgY 50% e FeY 50% .

Zeólita	Massa do óleo de soja	Massa do resíduo	Massa do produto	Massa do gás não capturado	Volume do óleo de soja	Volume do produto
AgY	135g	38g	89,4g	7,6g	150mL	91mL
FeY	135g	47g	64g	24g	150mL	74mL

O rendimento observado depende do tipo de catalisador, para a AgY foi de 66% e para a FeY foi de 47%, isto pode ser explicado em função do potencial de redução da prata (quadro 2) a qual favorece a remoção dos elétrons dos ácidos graxos presentes no óleo de soja facilitando o mecanismo radicalar nesse sistema. Além disso, a formação de fração aquosa no sistema pode ser atribuída a menor eficiência do craqueamento, o valor obtido para a AgY foi de 0,3 g enquanto que para a FeY foi de 5,7 g, novamente esses valores demonstram que o potencial de redução é determinante no mecanismo da reação em questão.

**Quadro 2** – Potencial padrão de redução

Metal	Ag <sup>+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
Potencial de redução	0,779	0,771

### *Viscosidade cinemática*

Os valores obtidos para a viscosidade cinemática a 40°C (quadro 3) do produto craqueado com a zeólita de prata estão dentro dos valores especificados pela norma da ANP para diesel de petróleo, enquanto a zeólita de ferro não estão dentro das normas, isto pode ter ocorrido devido á formação de produtos de cadeias longas lineares e saturadas que fazem com que ocorra um aumento na viscosidade, demonstrando a maior eficiência da zeólita AgY.

**Quadro 3** – Viscosidade cinemática a 40°C para o bio-óleo.

Catalisador	AgY	FeY	Diesel	AnP
Viscosidade (cST)	5,306	6,278	2,51	2,5 – 5,5

### *Ponto de fulgor*



O ponto de fulgor do bio-óleo obtido com o catalisador impregnado com prata obteve um valor inferior ao catalisado com o ferro (quadro 4), indicando a presença de produtos mais leves. Esses fatores nos levam a concluir que nesses produtos obtidos predominam moléculas de baixo peso molecular, talvez pelo fato de que o craqueamento tenha sido mais efetivo com esses catalisadores na temperatura utilizada.

**Quadro 4** – Ponto de fulgor para o bio-óleo

Catalisador	AgY	FeY	Diesel	AnP
Ponto de fulgor (°C)	47	60	45	Min 38

#### *Densidade a 20°C*

Todos os compostos apresentaram valores de densidade acima do previsto para a ANP (quadro 5). A densidade está relacionada com a massa e o volume dos produtos obtidos, com isso concluímos que os compostos contêm maior massa molecular.

**Quadro 5** – Densidade a 20°C para o bio-óleo

Catalisador	AgY	FeY	Diesel	AnP
Densidade	884,9	889,271	839,45	820 – 880

#### *Índice de Acidez*

O produto obtido com a zeólita de prata apresentou uma menor acidez em comparação com a zeólita de ferro (Quadro 6), que pode ser caracterizado pelo maior craqueamento do óleo de soja, sendo que quanto mais craqueado, menor será a quantidade de ácidos carboxílicos presentes. De acordo com (SUAREZ et. al, 2009), o craqueamento pode não ter sido tão eficiente na desoxigenação dos ácidos carboxílicos, como indica a alta acidez do bio-óleo formado com a zeólita FeY.

**Quadro 6** – Índice de acidez para o bio-óleo

Catalisador	AgY	FeY	AnP
Índice de acidez (%)	67,821	85,0935	50

## **CONCLUSÃO**

Neste trabalho foi demonstrado que é possível utilizar o óleo de soja como fonte de combustível semelhante aos derivados de petróleo (diesel) através do craqueamento catalítico com zeólitas impregnados com metais de transição, não só pelo fato de sua origem renovável, mas como também pelas características físico-químicas obtidas que são próximas as do diesel de petróleo. Comparando os resultados o catalisador impregnado com prata é o mais promissor na obtenção do bio-óleo devido. Através dos resultados apresentados podemos propor que o mecanismo da reação de craqueamento catalítico é favorecido com a aplicação de catalisadores que contenham metais com elevados valores de potencial de redução.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CNPQ pela bolsa concedida, a UESB

## REFERÊNCIAS

BUZETZKI, E; SIDOROVÁ, K; CVENGROŠOVÁ, Z. **Catalytic cracking of vegetable oil and animal fat in presence of zeolite catalysts.** espan.at – 2010).

IDEM, R. O.; KATIKANENI, S. P. R.; BAKHSHI, N. N. **Thermal Cracking of Canola Oil: Reaction Products in the Presence and Absence of Steam.** Energy Fuels 1996, 10, 1150–1162.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. **Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos.** Quim. Nova, Vol. 32, N°6, 1596-1608, 2009.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. **Modificação de zeólitas para uso em catálise.** Quim. Nova, Vol. 24, No. 6, 885-892, 2001.

MORAES, M. R. F. S. et al. **Síntese e caracterização de catalisadores zeolíticos do tipo ZSM-12 utilizando diferentes fontes de alumínio.** Scientia Plena, V. 6, n° 12, 2010.

RODRIGUES, J. P. **Avaliação da produção de combustíveis em processo de craqueamento térmico de óleo de soja em regime contínuo.** Dissertação de mestrado. Brasil, 2007. Disponível em < <http://hdl.handle.net/10482/2895> > Acesso em: 11 jan. 2011.

SANTOS, A. L. F. dos. **Produção de bio-óleo a partir do craqueamento térmico de gorduras residuais derivadas de biomassa animal e vegetal.** Dissertação de mestrado. Brasília, 2007. Disponível em: < [http://vsites.unb.br/iq/pg/dissertacoes/trabalhos/andre\\_luiz\\_santos.pdf](http://vsites.unb.br/iq/pg/dissertacoes/trabalhos/andre_luiz_santos.pdf) > Acesso em: 02 jun. 2011.

SANTOS, A. L. F.; Martins, D.U.; Ilha, O. K.; Ribeiro, R. A. M.; Quirino, R. L.; Suarez, P. A. **Agro-industrial residues as low-price feedstock for diesel-like fuel production by thermal cracking.** Bioresource Technology, vol. 101, 6157-6162, 2010.

SUAREZ, P. A.; Menegheti, S. M. P.; Meneghetti, M. R. e Wolf, C. R. **Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los.** Química Nova, vol. 30, n° 3, 667-676, 2009.