

# BALANÇOS MÁSSICO E ENERGÉTICO DA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS PELO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DE ÓLEO DE SOJA

Rodrigues, J. P.<sup>a</sup>; Suarez, P. A. Z.<sup>a</sup>; Rubim, J. C.<sup>a</sup>; Iha, O. K.<sup>a</sup>; Aguiar, G. H. M.<sup>a</sup>; Ramos, M. B.<sup>a</sup>;  
Martins, R. S.<sup>a</sup>; Reis, I. B.<sup>a</sup>; Lavich, R. R.<sup>b</sup>.

<sup>a</sup>Laboratório de Materiais e Combustíveis, Instituto de Química, Universidade de Brasília, CP 4478,  
70919-970, Brasília-DF, Autor para correspondência: [jpetrocchi@unb.br](mailto:jpetrocchi@unb.br)

<sup>b</sup>Petrobrás S. A.

## Resumo

Considerando a busca pela auto-suficiência energética de comunidades isoladas, principalmente na Amazônia, semi-árido nordestino e regiões isoladas do Cerrado e, além disso, a capacidade de produção de oleaginosas destas regiões, foi desenvolvida uma planta piloto de craqueamento de óleos e gorduras vegetais ou animais que possa vir a servir para a produção de biocombustíveis. Este estudo visou analisar os balanços mássico e energético do sistema para atestar a viabilidade deste na busca pela auto-suficiência energética. Para tanto, foram estudadas três diferentes temperaturas de craqueamento e foram coletados dados reacionais utilizados nos balanços mássico e energético para cada temperatura. Os cálculos foram feitos através de uma planilha eletrônica e verificou-se que o balanço mássico do sistema com temperatura de craqueamento a 390 °C foi o mais satisfatório e o balanço energético do sistema a 420 °C foi o mais satisfatório.

## Introdução

O uso de óleos vegetais como combustível tem seu marco inicial ao final do século XIX, quando Rudolf Diesel, inventor do motor a combustão interna, testou em seus motores óleo de amendoim e petróleo bruto (Shay, 1993). Contudo, o petróleo foi preferido como fonte de energia pela sua abundância e baixo preço na época. O uso de óleos vegetais como combustível ficou então restrito a situações de emergência, como durante as 1ª e 2ª Guerras Mundiais (Ma, 1999). Durante a década de 1940, na China, uma mistura de hidrocarbonetos semelhante ao petróleo foi obtida pelo craqueamento de óleo de tungue e utilizado diretamente em motores diesel (Chang, 1947). A crise do petróleo, que vem se agravando nas últimas 3 décadas, aliada ao aumento da demanda por combustíveis e à conscientização ambiental têm levado o mundo a uma busca por fontes alternativas de energia.

Nos últimos anos, o Governo Federal, o Congresso Nacional e a mídia travaram uma discussão sobre o uso de óleos vegetais como fonte de energia devido ao grande potencial do Brasil como produtor de matéria-prima. O governo tem criado comissões para desenvolver estratégias a fim de implementar o Pró-Biodiesel, com alguns projetos de lei em andamento e o ato regulatório para misturas de biodiesel em diesel fóssil, já editado pela Agência Nacional do Petróleo (ANP, 2003).

Considerando o grande potencial que o Brasil tem para produção de óleos vegetais devido ao território extenso e ainda não completamente explorado, regiões

como o semi-árido nordestino e a Amazônia central podem apresentar alternativas de culturas agrícolas a fim de suprir o excesso de demanda causado pela produção de biodiesel. Essa produção nestas áreas poderia suprir energeticamente comunidades com dificuldades de obtenção de combustíveis, tornando-as auto-suficientes. Por exemplo, a plantação de mamona (*Ricinus communis*) possui excelente adaptação no semi-árido nordestino, podendo ser uma alternativa para o desenvolvimento das regiões mais pobres do país. Por outro lado, o reflorestamento de áreas degradadas da Amazônia pode ser feito com plantações de dendê (*Elaeis sp.*) e, possivelmente, pode ser uma boa opção para a ocupação sustentável e o desenvolvimento econômico e social da região (Pousa, 2007).

Desde a década de 1930 vêm sendo desenvolvidas pesquisas no sentido de melhorar as propriedades físico-químicas, tais como viscosidade e densidade, dos óleos vegetais para torná-los mais próximos ao diesel de petróleo para poderem ser utilizados em misturas ou diretamente nos motores de combustão interna, sem necessidade de modificações (Suarez, 2007). As principais rotas de obtenção de biocombustíveis a partir de óleos e gorduras são a transesterificação, na qual um triacilglicerídeo reage com álcool na presença de catalisadores, e o craqueamento, que consiste na quebra das moléculas por altas temperaturas na presença ou não de catalisadores.

Objetivando a auto-suficiência energética de certas comunidades isoladas, principalmente na Amazônia central, semi-árido nordestino e regiões isoladas do Cerrado e ainda, a capacidade de produção de oleaginosas destas regiões, foi desenvolvida uma planta piloto de craqueamento de óleos vegetais e gorduras animais que possa vir a servir para a produção de biocombustíveis. É importante ressaltar que estas regiões se encontram distantes dos centros urbanos e são altamente dependentes de diesel, que por muitas vezes é a única fonte de energia utilizada, já que pode abastecer reatores de energia e também tratores e maquinarias agrícolas imprescindíveis para o desenvolvimento da agricultura local e por conseqüência, o desenvolvimento da comunidade, uma vez que essa é a principal fonte de renda dos habitantes. Uma vez que a transesterificação não consegue deixar as comunidades mais distantes dos centros urbanos independentes destes, pois ainda seria preciso comprar álcool e catalisadores para a produção do biocombustível, a reação de craqueamento se torna mais interessante por não necessitar de outras matérias primas a não ser o óleo e um forno para que se realize o aquecimento.

Uma vez que a utilização de óleos vegetais processados quimicamente revelou-se deveras promissora, este estudo objetivou aperfeiçoar o processo de craqueamento em um reator projetado para produzir 200 L de combustível por dia. A idéia é que as próprias oleaginosas que são cultivadas se tornem matéria-prima para o combustível que move estas comunidades isoladas.

Em 2002, depois de muitas pesquisas realizadas em laboratório, foi depositada a patente (Suarez, 2002) do reator de craqueamento e desde então vêm sendo realizados diversos estudos a fim de otimizar as condições de operação da planta. Neste trabalho, foram estudados os balanços de massa e energia do sistema utilizando-se como matéria-prima o óleo de soja.

## Resultados e discussão

As reações de craqueamento foram todas feitas utilizando-se óleo de soja comercialmente disponível. O equipamento desenvolvido consiste em um reator de craqueamento de óleos vegetais acoplado a uma torre de fracionamento dos produtos obtidos contendo nove pratos de destilação. A destilação se dá através das diferentes faixas de ebulição dos produtos que condensam nos pratos. As temperaturas de cada prato bem como a do interior do reator são constantemente monitoradas por termopares. No queimador, ainda há um termostato que controla a temperatura da reação ligando e desligando o mesmo para que esta se mantenha constante. O queimador é do tipo industrial, com um medidor de vazão acoplado para que se possa medir a quantidade de gás gasta pelo sistema reacional. Três temperaturas de craqueamento foram estudadas a fim de comparar o melhor resultado de rendimento. Com os dados coletados durante a reação, os balanços energéticos nas três temperaturas foram feitos em uma planilha. O gás utilizado para fornecer energia ao sistema durante a reação foi gás GLP, de densidade conhecida, para simplificar os cálculos. O equipamento se encontra no Campus Universitário Darcy Ribeiro, Universidade de Brasília.

Um pré-aquecedor de óleo foi acoplado ao sistema de forma que todo o calor remanescente no aquecimento do reator seja direcionado a este reservatório e aqueça previamente o óleo para que a adição de mais óleo no sistema reacional não cause uma diminuição de temperatura mais significativa no interior do reator. Também foi acoplado um vaso coletor para os produtos mais leves que não são condensados nos pratos da torre e ainda, um vaso de selagem que contém água na qual os gases formados durante a reação são borbulhados e então queimados na saída, em um *flare* para então serem despejados na atmosfera apenas CO<sub>2</sub> e água. Além disso, buscou-se aperfeiçoar o sistema de coleta dos produtos para que esta não seja mais realizada perto da chama que aquece o reator, evitando que os gases inflamáveis entrem em contato com o calor e possam, eventualmente, causar um acidente. O reator é mostrado na Figura 1.



**Figura 1:** (a) Reator de craqueamento de óleos vegetais depois das modificações para otimizar o processo (b) Usina de de craqueamento de óleos vegetais depois das modificações para otimizar o processo e (c) *Flare* durante a queima dos gases produzidos pelo craqueamento de óleos vegetais.

Foram escolhidas três temperaturas nas quais foram feitas as reações de craqueamento: 390 °C, 405 °C e 420 °C.

As reações foram realizadas sempre durante um período de pelo menos quatro horas e os dados reacionais e combustíveis foram coletados após o sistema reacional entrar em regime estacionário. Para cada uma das três temperaturas diferentes, foram feitos cálculos de balanço energético e mássico do sistema de acordo com a produção obtida durante as reações. A Tabela 1 mostra os resultados dos balanços mássicos e energéticos do sistema nas três temperaturas diferentes.

**Tabela 1:** Balanços mássicos e energéticos do processo de craqueamento do óleo de soja em regime contínuo.

Temperatura (°C)	390	405	420
<b>Balanço mássico reator/torre</b>			
Óleo vegetal processado (kg/d)	199	215	<b>288</b>
Hidrocarbonetos líquidos produzidos (kg/d)	190,5	159	209
Hidrocarbonetos gasosos produzidos (kg/d)	8	45	76
Água líquida produzida (kg/d)	0,5	10	3
<b>Balanço energético reator/torre</b>			
Energia média fornecida (GLP)	34,85	38,21	<b>100%</b>
Energia dissipada chaparia (kW)	2,29	3,29	5%
Energia dissipada gases de exaustão (kW)	5,13	5,64	15%
Energia dissipada produtos (kW)	0,94	0,76	3%
Energia reação/separação (kW)	26,49	28,52	77%
Energia agregada líquidos (kW)	92,54	78,38	72%
Energia agregada gases (kW)	4,47	24,46	28%
Energia agregada total (kW)	97,01	102,84	<b>100%</b>

Pela tabela 1, percebe-se que pelo resultado dos balanços mássico do processo a 390 °C os produtos são na grande maioria hidrocarbonetos líquidos, com rendimento de aproximadamente 96 %. Esses hidrocarbonetos, além das frações

coletados nos pratos, são os produtos mais leves condensados nos vasos coletores e de selagem. Como o principal objetivo do trabalho é a busca pela auto-suficiência energética, a chama produzida pelos subprodutos gasosos da reação seria utilizada para fornecer energia ao próprio sistema. Porém, pelos cálculos realizados, a chama do *flare* é auto-suficiente em apenas 13 % de energia necessária para que o sistema reacional atinja a temperatura desejada, ou seja, 390 °C. A vazão de gases produzidos na reação é de 0,290323 m<sup>3</sup>/h, o que representa apenas os 4% de rendimento no balanço de massa. A eficiência térmica da câmara de combustão, ou seja, o aproveitamento de calor da chama de aquecimento pela reação, foi calculada em 76,01 %. Esse resultado é muito satisfatório, uma vez que, apenas um quarto da energia fornecida ao sistema é dissipada por perdas por convecção e na superfície do reator.

Para a temperatura de 405 °C observa-se que o rendimento da reação em produtos líquidos é menor que o da reação a 390 °C. O rendimento calculado foi de 74 % em líquidos e de 21 % em produtos gasosos. Esse aumento de gases produzidos proporcionou que o *flare* forneça energia para o sistema com 64 % de auto-suficiência, com vazão de 1,599075 m<sup>3</sup>/L. Esse resultado mostrou-se bastante satisfatório, porque mais da metade do calor necessário para aquecer o reator e proporcionar a reação é suprida pelo próprio sistema reacional. O restante do calor poderia ser produzido, por exemplo, pela queima de lenha ou carvão, ou ainda pela queima dos produtos mais leves coletados nos vasos coletor e de selagem. O balanço energético nos dá uma razão energia agregada/energia fornecida 2,7, o que é muito próximo do valor obtido para a reação a 390 °C. A eficiência térmica da câmara de combustão é de 74,66 %, sendo também um valor muito otimista e próximo ao encontrado para a outra temperatura mais baixa, o que sugere que em ambas as temperaturas a perda de calor por convecções ou na superfície do reator são mínimas e constantes.

Ainda pela análise da Tabela 1, o rendimento em produtos líquidos para a temperatura de 420 °C se aproxima muito dos calculados para a temperatura de 405 °C. Os produtos gasosos apresentam maior porcentagem de produção do que para a temperatura anterior. Então, não é surpresa que o *flare* apresente uma auto-suficiência maior do que a já apresentada, já que possui uma vazão de 2,7 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>. Para esta temperatura de 420 °C, os cálculos mostram que a chama produzida pelos produtos gasosos supre em quase 100 % a energia que o sistema precisa para ser aquecido. A razão energia agregada/energia fornecida é de 3,5 mostrando que os produtos obtidos são altamente energéticos. A eficiência térmica da câmara de combustão foi calculada em 76,57 %, o que mostra mais uma vez que a utilização do calor fornecido pela chama de GLP está constante e otimizada.

Como vemos, há um aumento significativo da formação de produtos gasosos com o aumento da temperatura, o que justifica o aumento da auto-suficiência do *flare*.

Apesar de o rendimento da reação a 390 °C ser superior, a obtenção de produtos líquidos não tem aumento significativo quando se leva em consideração a produção diária. Há uma diferença de apenas 20 Kg de produtos por dia de produção, sendo maior a quantidade obtida quando a reação se processa a 420 °C. A produção de água é mínima nas três temperaturas de referência.

Comparando os resultados apresentados anteriormente, infere-se que, apesar de o craqueamento térmico de óleo de soja apresentar melhor rendimento em produtos líquidos com a temperatura de 390 °C, a energia agregada aos produtos é maior para a temperatura mais alta, de 420 °C. Mesmo que a menor temperatura (390 °C) tenha resultados mais satisfatórios no balanço mássico e a maior temperatura (420 °C) apresente os melhores resultados no balanço energético, outro trabalho de caracterização dos produtos mostra que na reação com temperatura intermediária, de 405 °C, os biocombustível produzido apresenta melhor qualidade. Portanto, se pensarmos em auto-suficiência aliada à qualidade do combustível, esta é a temperatura mais favorável para que a reação de craqueamento ocorra.

## Conclusão

Foi projetada uma usina para produção, em regime contínuo, de aproximadamente 200 L.dia<sup>-1</sup> de biocombustível. Mostrou-se, pelo balanço de energia, que o processo é viável energeticamente, obtendo-se combustíveis líquidos que representam um total de energia quase 3 vezes maior que a energia gasta para a sua produção.

## Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro e bolsas concedidas das seguintes instituições: MDA, MCT, EMBRAPA, FBB, FINEP, CNPq, FAPDF, CTPetro e CTEnergy.

## Referências Bibliográficas

Ato ANP Nº 255; 15 setembro, 2003

CHANG, C. C.; WAN, S. W.. China's motor fuels from tung oil, **Ind. Eng. Chem.** v. 39, n. 12, p. 1543-1548, Dezembro 1947.

MA, F.; HANNA, M.A. Biodiesel Production: A Review, **Bioresource Technol.** v. 70, p. 1-15, 1999.

POUSA, G. P. A. G.; SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F. History and Perspectives of Biodiesel in Brazil, **Energy Policy**, no prelo, 2007.

SHAY, E.G. Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities, **Biomass Bioenergy** v. 4, p. 227, 1993.

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

Suarez, P.A.Z.; Rubim, J.C.; Mundim, K.C.. Sistema de Conversão de Óleos Vegetais, Óleos Usados e Gorduras Animais em Óleos Combustíveis. PI BR 0204019-0, 2002.