

## **Craqueamento térmico de sabões de manteiga de murmuru e sebo bovino para a produção de ecodiesel**

### **Thermal cracking of murmuru butter and bovine tallow soaps for the production of ecodiesel**

**Rayan Cristhian Viana Freitas<sup>1</sup>, Carlos Eduardo Garção de Carvalho<sup>2\*</sup>, Alcides Loureiro Santos<sup>3</sup>, Nadma Farias Kunrath<sup>4</sup>, Israel Silva de Souza<sup>5</sup>**

<sup>1</sup>Centro Universitário Meta, <sup>2</sup>Centro de Ciências Biológicas e da Natureza – Universidade Federal do Acre,

<sup>3</sup>Centro de Ciências Biológicas e da Natureza – Universidade Federal do Acre, <sup>4</sup>Instituto de Terras do Acre,

<sup>5</sup>Secretaria de Estado de Planejamento – Acre. \*carlosgarcao.ufac@gmail.com

#### **Resumo**

No presente artigo, a produção de ecodiesel foi investigada por craqueamento térmico de sabões da manteiga e sebo bovino. As etapas realizadas consistiram na análise físico-química das matérias-primas e produtos, saponificação e craqueamento térmico dos sabões produzidos. O índice de acidez da manteiga de sopro foi de 3,56 mg KOH g<sup>-1</sup>, enquanto do sebo bovino foi de 16,21 mg KOH g<sup>-1</sup>. A reação de craqueamento foi realizada em uma unidade piloto, à pressão atmosférica, em reator com capacidade de até 250 L. O ecodiesel apresentou valores de 1,72 e 0,96 mg KOH g<sup>-1</sup>, respectivamente para sabão de murmuru e sabão de sebo. O rendimento de massa em ecodiesel foi de 49% para murmuru e 42% para sebo, tendo como subprodutos água, coque e gases. As análises de FTIR e CG/EM dos produtos mostraram um perfil qualitativo e quantitativo mais próximo do diesel comum do que da gasolina. A produção de ecodiesel, através da tecnologia apresentada, provou ser uma alternativa tecnicamente viável para a substituição de combustíveis fósseis.

**Palavras-chave:** Craqueamento térmico, ecodiesel, sabões, murmuru, sebo bovino

#### **Abstract**

In the present paper, the production of ecodiesel was investigated by thermal cracking of murmuru butter and bovine tallow soaps. The steps performed consisted of physical-chemical analysis of the raw materials and products, saponification and thermal cracking of the soaps produced. The acid value of murmur butter was 3.56 mg KOH g<sup>-1</sup>, while bovine tallow was 16.21 mg KOH g<sup>-1</sup>. The cracking reaction was performed in a pilot unit, at atmospheric pressure, containing reactor with a capacity of up to 250 L. The ecodiesel presented values of 1.72 and 0.96 mg KOH g<sup>-1</sup>, for murmuru soap and tallow soap respectively. The mass yield in ecodiesel was 49% for murmuru and 42% for tallow, having as by-products water, coke and gases. The FTIR and GC / MS analyzes of the products showed a qualitative and quantitative profile closer to common diesel than to gasoline. The production of ecodiesel, through the technology presented, has proved a technically feasible alternative for fossil fuel substitution.

**Keywords:** Thermal cracking, ecodiesel, soaps, murmuru, bovine tallow

## Introdução

Recentemente, em especial a partir dos anos 70, após as crises do petróleo, discute-se de forma mais intensa a utilização de fontes alternativas de energia em substituição aos combustíveis de origem fóssil [1]. Apesar disso, ainda é grande a demanda mundial por combustíveis não renováveis, especialmente o carvão mineral, o petróleo e o gás natural [2].

Para atender as demandas energéticas atuais do século XXI, ainda se depende das fontes fósseis que, por sua vez, são geralmente mais prejudiciais ao planeta causando o agravamento do aquecimento global, um dos maiores responsáveis pelas mudanças climáticas, em muitos casos irreversíveis ao planeta [3]. De acordo com a Agência Internacional de Energia (AIE), em 2015, 31% da matriz energética mundial é derivada do petróleo, o que representa a maior fração se comparada com as demais fontes [4].

Para minimizar os efeitos catastróficos causados pela matriz energética mundial, a procura por fontes alternativas de energia para substituição total ou parcial dos derivados do petróleo tem se tornado cada vez maior [5]. Considerando os impactos ambientais e econômicos causados pelo setor energético, a aplicação de práticas sustentáveis na iniciativa privada e setores públicos é uma realidade mundial. Uma dessas práticas é o gerenciamento de resíduos (biomassa), que através de seu beneficiamento e comercialização tem sido cada vez mais disseminada [3 e 6]. Neste cenário, os combustíveis derivados da biomassa se tornam um foco de estudos em razão da natureza renovável, ampla disponibilidade, biodegradabilidade e baixo custo [7].

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, o biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, que pode ser obtido por diferentes processos tais como: craqueamento, esterificação ou pela transesterificação produzido basicamente a partir de óleos vegetais e gorduras animais [8]. A principal vantagem desses determinados biocombustíveis, está no fato dos mesmos serem biodegradáveis, não tóxicos e renováveis [7]. Além disso, o biodiesel pode ser misturado ao diesel fóssil em qualquer proporção, apesar de que misturas majoritárias de biodiesel ainda trazem problemas em motores de ciclo diesel [9].

Existem vários processos para obtenção de biodiesel, sendo o mais utilizado atualmente, a transesterificação, seguido pelo craqueamento [1]. No craqueamento, os triglicerídeos, que são moléculas constituintes das matérias-primas oleaginosas, são pirolisados em temperaturas acima de 350°C, formando hidrocarbonetos, monóxidos de carbono, dióxidos de carbono e água [1 e 10]

O líquido obtido pelo craqueamento de óleos, gorduras ou derivados pode ser chamado de bio-óleo, craqueado ou ecodiesel, por apresentar propriedades semelhantes às do diesel, gases e gasolina de petróleo, que podem ser usados diretamente em motores convencionais, desde que atenda normas específicas [10 e 11].

Esse processo tecnológico apresenta vantagens relevantes quando comparado ao processo de transesterificação, pois possui baixo custo, utilizando menos insumos no processo, maior possibilidade

de matérias-primas, podendo usar matérias residuais gordurosos de baixa pureza e baixo custo, muitas vezes sem descarte adequado ao meio ambiente [1].

A manteiga de murmuru, em questão, é proveniente da palmeira de murumuruzeiro. O fruto desta palmeira passa por várias etapas a qual no final se obtém o óleo bruto, que possui grande aplicação para indústrias de cosméticos. O óleo residual, o qual não possui finalidade atual, é descartado de forma inadequada ou acumulado na usina. Nesse sentido, o craqueamento do óleo residual de murmuru, além de ser um processo totalmente novo, contribuiria na destinação deste resíduo, prevenindo impactos ambientais e com aplicação para geração de biocombustíveis para uso na própria usina e em comunidades que fornecem o murmuru na região.

Outra matéria-prima que vem sendo bastante utilizada na produção de biocombustíveis é o sebo bovino que é obtido a partir de abate destes animais [12]. A utilização deste resíduo animal na produção de biodiesel permite a expansão da produção do biocombustível frente a outras matérias-primas como a soja e outras oleaginosas que dependem de grande cultivo e concorrência com o setor alimentício [13].

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi investigar a produção de ecodiesel do sabão da manteiga de murmuru e de sebo bovino, por meio do processo de craqueamento térmico, em unidade piloto, realizando caracterizações físico-químicas destas matérias-primas e respectivos produtos, para avaliar a qualidade de produção e rendimento dos craqueados em comparação com outros estudos.

## **Materiais e Métodos**

### **Etapas de execução**

O trabalho foi desenvolvido na Divisão de Tecnologia de Energia de Fontes Renováveis (DITER), da Fundação de Tecnologia do Estado do Acre (FUNTAC) e pelo Instituto de Análises Forenses (IAF) da Polícia Civil do Estado do Acre.

### **Matérias-primas**

A manteiga de murmuru utilizada nesse trabalho foi fornecida pela Usina de Extração de Óleos Vegetais (UEOV) da comunidade ribeirinha de Nova Cintra, na região do Juruá, localizada no município de Rodrigues Alves – AC. O sebo bovino utilizado nessa pesquisa é proveniente de doações de frigoríficos e casas de carne do município de Rio Branco – AC, em parceria com a FUNTAC.

### **Caracterização físico-químicas das matérias-primas**

#### ***Índice de acidez***

O índice de acidez foi determinado através do método ABNT NBR 14448:2005, aplicável a óleos, lubrificantes e fluídos hidráulicos.

### ***Índice de saponificação***

O índice de saponificação foi determinado através do método ABNT/MB 75:1951, aplicável para óleos vegetais e gordura.

### ***Massa específica***

A análise de massa específica foi determinada através do método ABNT NBR 7148:2001.

### **Produção do sabão**

Para as bateladas de saponificação foi realizada primeiramente a batelada da manteiga de murmuru, adicionando-se 30 kg da matéria-prima em um reator encamisado com capacidade de 50 L, acoplado a um agitador vertical. Em momento posterior, realizou-se o mesmo procedimento para o sebo bovino.

Foi adicionada uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) na proporção de 30% m/m para a manteiga de murmuru e 10% m/m para sebo bovino. As concentrações da solução de NaOH foram determinadas previamente em laboratório, a fim de realizar a saponificação completa do material e ao mesmo tempo garantir a fluidez do sabão no interior do reator de saponificação, para não provocar entupimentos e garantir o escoamento pós-reacional. As reações de saponificação ocorreram na temperatura de 50°C, na faixa de 20 a 30 minutos.

### **Secagem e análise de umidade dos sabões**

Os sabões de MM (manteiga de murmuru) e SB (sebo bovino) feitos nas bateladas de saponificação na unidade foram colocados em recipientes plásticos (bandejas), para secagem ao ar livre e corte em tamanhos adequados para suprir o reator de craqueamento. O sabão de MM e SB passaram por um período de secagem de 28 e 23 dias, respectivamente, sendo realizadas duas determinações semanais de teor de umidade, de acordo com a norma analítica ABNT/MB 80:1945, para avaliar o comportamento da secagem em relação aos níveis de estabilidade de umidade de cada sabão.

### **Reação de craqueamento**

A reação de pirólise ocorreu na unidade de craqueamento térmico, em escala piloto. A unidade é composta de dois reatores de aço (saponificação e craqueamento), com agitação controlada, aquecimento do tipo fornalha, sistema de condensação refrigerado a água por torre de refrigeração acoplada, painel de controle operacional e sistema de segurança de eliminação de gases por chama (flare).

Para a reação, foi adicionada ao reator de craqueamento uma massa total de 36 kg de sabão de manteiga de murmuru e 33 kg do sabão de sebo bovino, em bateladas distintas. O processo teve duração

de aproximadamente 6 h. Durante as reações, diversas medições de temperaturas foram realizadas em intervalos de 10 minutos, a fim de estabelecer um perfil térmico do processo.

O produto líquido craqueado foi recolhido da unidade de condensação e foram separados os subprodutos do processo (água e coque) para calcular o rendimento reacional.

### **Análises físico-químicas**

O ecodiesel foi caracterizado através de análises de índice de acidez, de acordo com a norma ABNT NBR 14448:2005, viscosidade cinemática, norma ABNT NBR 10441:2007; e massa específica, baseado na norma ABNT NBR 7148:2001.

### **Espectroscopia na região do Infravermelho – IV**

Para a realização da espectroscopia na região do infravermelho dos produtos craqueados líquidos, foi utilizado um espectrofotômetro modelo Frontier TM IR/NIR - Perkin Elmer, com acessório ATR (Attenuated Total Reflectance), de forma a minimizar o desvio do feixe do infravermelho. A faixa de aquisição de dados foi 4000 a 450  $\text{cm}^{-1}$  de número de onda, com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e acumulação de 64 varreduras, utilizando software Spectrum versão 10.4.2 da Perkin Elmer.

Foram utilizadas quatro amostras para as análises: craqueado de sabão de MM, craqueado de sabão de SB, diesel comum e gasolina comum, estes dois adquiridos de postos de gasolina, para fins de comparação.

### **Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas – CG/EM**

As análises cromatográficas das amostras de craqueado do sabão de MM e SB foram realizadas no Instituto de Análises Forenses (IAF) do Departamento de Polícia Técnico Científica da Polícia Civil do Estado do Acre, em um equipamento Agilent GC System 7890A. Foi utilizado uma coluna capilar HP-5MS (30 m x 0,25 mm de diâmetro interno x filme 0,25  $\mu\text{m}$ ), gás hélio (He) como gás de arraste, em modo splitless. A temperatura do injetor foi de 325°C com temperatura inicial de 50°C, por 2,5 minutos, aumentando 5°C  $\text{min}^{-1}$  até 300°C, no decorrer de 24 minutos. O detector de massas operou com ionização por impactos de elétrons a 70 eV. Os espectros foram registrados fazendo uma varredura de massas de 30 a 600 Dalton.

## **Resultados e Discussão**

### **Análises físico-químicas da manteiga de murmuru e sebo bovino**

A manteiga de murmuru e o sebo bovino utilizados neste trabalho foram caracterizados e os resultados das análises físico-químicas estão descritos na Tabela 1.

**Tabela 1.** Resultados das análises físico-químicas das matérias-primas

| Análises                                          | Mururu | Sebo   |
|---------------------------------------------------|--------|--------|
| Índice de acidez (mg KOH g <sup>-1</sup> )        | 3,56   | 16,21  |
| Índice de saponificação (mg KOH g <sup>-1</sup> ) | 241,30 | 197,29 |
| Massa específica a 20 °C (g mL <sup>-1</sup> )    | 0,9211 | 0,9065 |

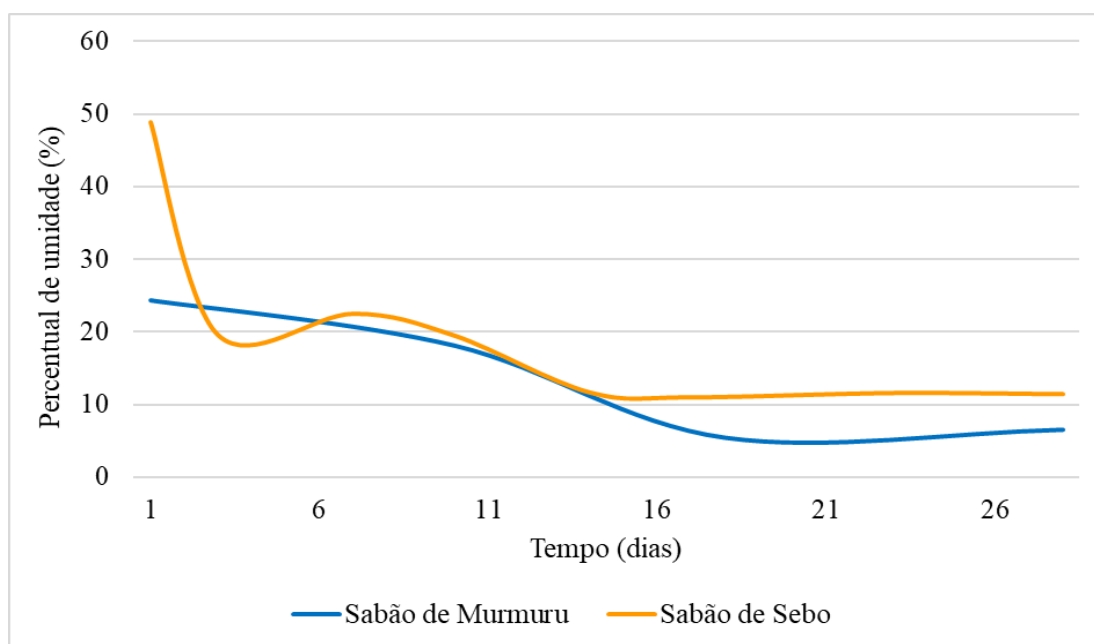
A manteiga de mururu apresentou um IA (índice de acidez) relativamente baixo, característico dessa matéria-prima. O IS (índice de saponificação) e a ME (massa específica) também estão de acordo com as especificações encontradas na literatura [14]. Isso faz com que esse óleo tenha qualidade para aplicações como cosméticos, pela alta exigência de qualidade. Em especial, o reduzido IA presente na matéria, enquadra o mururu como um potencial opção alternativa para a produção de biocombustível em determinadas regiões [15].

A amostra de sebo bovino apresentou um alto IA em sua composição. Um valor elevado de acidez inviabiliza a utilização em reações de transesterificação [2]. Uma quantidade elevada de AGL reduz o rendimento da reação, além de elevar o número de etapas do processo. Todavia, para reações de craqueamento, que apresentam mecanismos reacionais diferentes, esse material pode ser utilizado, independentemente de sua acidez livre [6].

Em relação ao IS observou-se que o valor obtido corrobora com o que aponta a literatura [2]. Assim, o sebo utilizado não é apropriado para o processo de transesterificação, mas se adequa para o processo de craqueamento térmico, desde que seja realizada sua saponificação ou outros tratamentos. A ME para o sebo utilizado neste trabalho foi ligeiramente menor que o encontrado na literatura.

### Teor de umidade

Os sabões obtidos a partir dos óleos passaram por um período de secagem para redução de umidade. Esta, por sua vez, pode interferir negativamente no rendimento e na qualidade do ecodiesel. A Figura 1, mostra o decaimento da umidade de ambos os sabões para fins de comparação e análise. No início da secagem, realizada de forma natural, os sabões de MM e SB apresentaram umidade de 24% e 49%, respectivamente. O sabão de MM apresentou um decaimento considerável, chegando de 5% a 6% a partir 18º dia, estabilizando-se nessa faixa. O sabão de SB apresentou uma maior quantidade de umidade, (49%) devido a utilização de uma quantidade superior de água na preparação da solução alcalina em relação a do sabão de MM. A partir de 14º dia, esse valor estabilizou-se em, aproximadamente, 11%.



**Figura 1.** Índice de decaimento do teor de umidade do sabão de murmuru e sabão de sebo bovino.

Esses resultados mostram que a secagem natural ocorre de maneira lenta, indicando que a secagem artificial com circulação de ar pode ser mais indicada para produção continuada de ecodiesel. O processo de secagem natural deve ser testado, uma vez que o clima de nossa região é quente e poderia diminuir custos de processo.

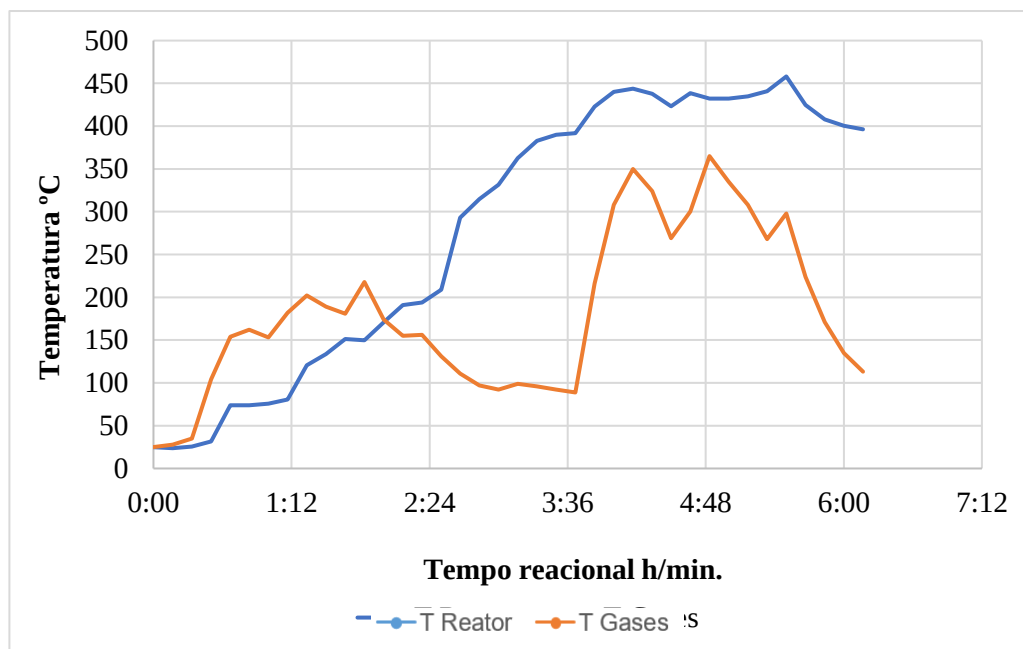
### Craqueamento

Durante o processo de craqueamento foram medidas as temperaturas do reator e da entrada dos gases no condensador do craqueamento do sabão de MM e SB, como parâmetros de controle reacional (Figuras 2 e 3).

No craqueamento do sabão de MM (Figura 2), a reação durou em torno de 6 h. A temperatura do reator alcançou valores próximos a 450°C, estabilizando-se no intervalo de tempo aproximado de 4h a 5h40min. No processo de craqueamento, a reação ocorre em temperaturas acima de 380°C, chegando em seu ápice em torno dos 450°C [16].

A temperatura de entrada dos gases se manteve em temperatura ambiente nos minutos iniciais, ocorrendo um crescimento acentuado com valores superiores a 150°C, oscilando em torno de 200°C, com um decaimento posterior no intervalo de tempo de aproximadamente 2h a 3h40min. Nessa faixa de temperatura ocorreu a vaporização da água presente no sabão, como relatado em outros trabalhos, ocorrendo uma variação de temperatura em torno dos 200°C [16]. A partir de aproximadamente 3h40min., foi observado um crescimento acentuado da temperatura de entrada de gases reacionais para o

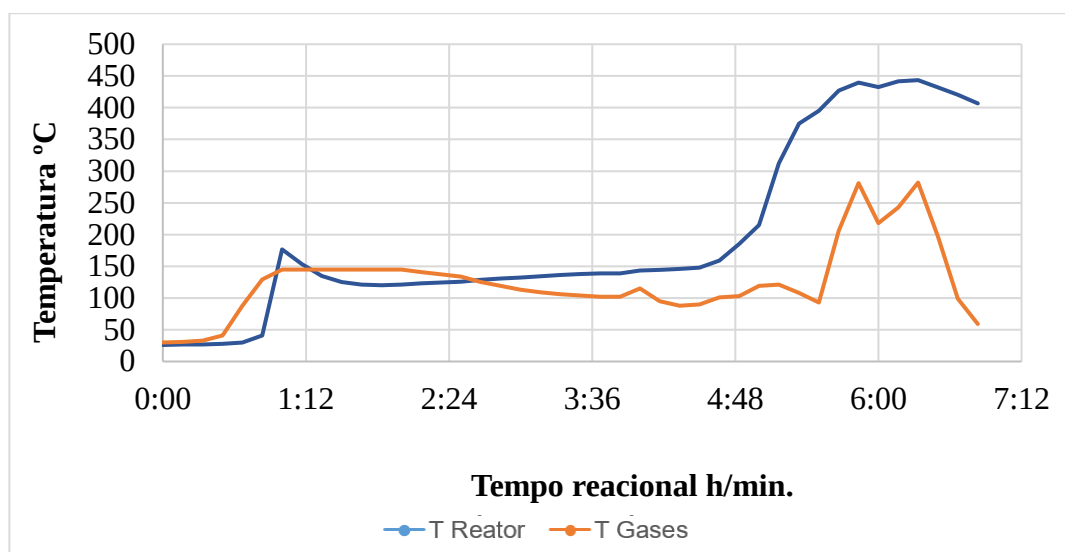
condensador, chegando a 350°C, no ápice da reação, e, por fim, o decaimento da temperatura, indicando o término da reação de craqueamento.



**Figura 2.** Acompanhamento da temperatura do reator e dos gases do craqueamento do sabão de MM.

Na Figura 3, a seguir, observa-se um perfil um pouco diferente em para o craqueamento do sabão de sebo, onde a temperatura do reator se manteve baixa nos primeiros minutos, apresentando uma tendência em se manter constante quando atingia valores próximos a 150°C, devido a vaporização da água presente no sabão. Sendo que por um período de tempo mais longo do que o sabão de murmuru, devido à maior umidade do SB, o qual necessitou de uma solução mais diluída de NaOH, de acordo com os testes prévios de saponificação. Após esta etapa, a temperatura teve crescimento acentuado e tornou a apresentar uma estabilidade quando alcançou valores próximos a 450°C, temperatura característica das reações de craqueamento.

A temperatura de entrada dos gases se manteve inicialmente em temperatura ambiente no tempo inicial da reação. Posteriormente, esta apresentou valores praticamente constantes próximos de 150°C, indicando a condensação dos vapores de água. Os picos apresentados próximos a 6h, indicam as temperaturas registradas no ápice da reação.



**Figura 3.** Acompanhamento da temperatura do reator e dos gases do craqueamento do sabão do SB.

### Rendimentos dos produtos e subprodutos do processo

Foram recolhidas duas frações condensadas de cada reação de craqueamento, pelo tanque de condensação da unidade, uma aquosa e outra oleosa. Além das frações oleosas (craqueados) e aquosas, o coque, recolhido do fundo do reator foi pesado e os gases produzidos foram queimados na torre externa (flare), sendo sua quantidade calculada pelo balanço de massa do processo. Os valores ponderais dos produtos e subprodutos do processo estão organizados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Rendimento dos produtos e subprodutos das reações de craqueamento.

| Craqueamento do sabão de MM |          |     | Craqueamento do sabão de SB |          |     |
|-----------------------------|----------|-----|-----------------------------|----------|-----|
|                             |          | %   |                             |          | %   |
| Ecodiesel                   | 17,80 kg | 49  | Ecodiesel                   | 13,92 kg | 42  |
| Fração aquosa               | 4,84 kg  | 14  | Fração aquosa               | 4,54 kg  | 14  |
| Coque                       | 9,78 kg  | 27  | Coque                       | 9,94 kg  | 30  |
| Gases de combustão          | 3,58 kg  | 10  | Gases de combustão          | 4,60 kg  | 14  |
| Total                       | 36,00 kg | 100 | Total                       | 33,00 kg | 100 |

Nas duas reações, obteve-se uma maior quantidade do produto principal (craqueado) do sabão de MM e SB nas porcentagens de 49% e 42% respectivamente. Na literatura, analisando o rendimento do craqueado do sabão de buriti, obteve-se o rendimento de 49% do produto principal em relação aos demais subprodutos do processo, sendo 13% para os resíduos e 34% para os gases [17].

Os resíduos (água e coque) quando somados, obtiveram 41% para o craqueado de MM e 44% para o de SB, sendo considerados valores mais altos quando comparados com a literatura, tendo em vista que foi utilizado o ajuste das soluções de NaOH para saponificação e adequações diferentes de propriedades dos sabões para o processo. Os valores dos gases nas reações, foram considerados satisfatórios em relação a literatura, tendo uma porcentagem de 10% para o sabão de MM e 14% para sabão de SB [17].

### Análise físico-químicas dos craqueados

Na Tabela 3 são apresentados os resultados das análises físico-químicas dos produtos craqueados, juntamente com os padrões estabelecidos para o diesel de petróleo, conforme normatizado pela ANP [8]. A comparação entre os parâmetros analisados deste trabalho e os padrões da ANP mostra que os produtos craqueados, apesar chamado de ecodiesel, possui propriedades diferentes das especificações do diesel.

**Tabela 3.** Resultados das análises físico-químicas do ecodiesel de sabão de MM e SB.

| Análises                                                  | Ecodiesel (MM) | Ecodiesel (SB) | Diesel      |
|-----------------------------------------------------------|----------------|----------------|-------------|
| Índice de acidez (mg KOH g <sup>-1</sup> )                | 1,72           | 0,96           | -           |
| Viscosidade cinemática (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) | -              | 0,79           | 2 – 5       |
| Massa específica a 20 °C (g mL <sup>-1</sup> )            | 0,7816         | 0,7912         | 0,81 – 0,86 |

Os índices de acidez de 1,72 (MM) e 0,96 mg KOH g<sup>-1</sup> (SB) dos produtos craqueados foram definidos como satisfatórios quando comparados com a literatura para craqueados de óleos ou gorduras [17 e 18]. Espera-se que o IA obtido dos produtos craqueados em um intervalo de 1 a 10 de mg KOH g<sup>-1</sup> [10].

Em outros estudos, ao ser realizada a reação de craqueamento de óleo bruto, pode-se obter valores de acidez superiores a 200 mg KOH g<sup>-1</sup> para o produto final (craqueado), estando distante dos valores de acidez obtidos quando o pré-tratamento da matéria-prima foi aplicado. O teor de ácidos no produto craqueado depende da composição química do óleo empregado, tendo em vista que cada óleo e/ou gordura apresentam composições distintas e, portanto, terão comportamentos diferentes mediante aquecimento [16].

Os valores de massa específica e de viscosidade cinemática indicam que o ecodiesel é mais leve do que o diesel fóssil, podendo, possivelmente, se adequar melhor a faixa mais leves como a gasolina, principalmente o craqueado de murmuru, por ter menor densidade e não ter medição de viscosidade cinemática para o procedimento para diesel.

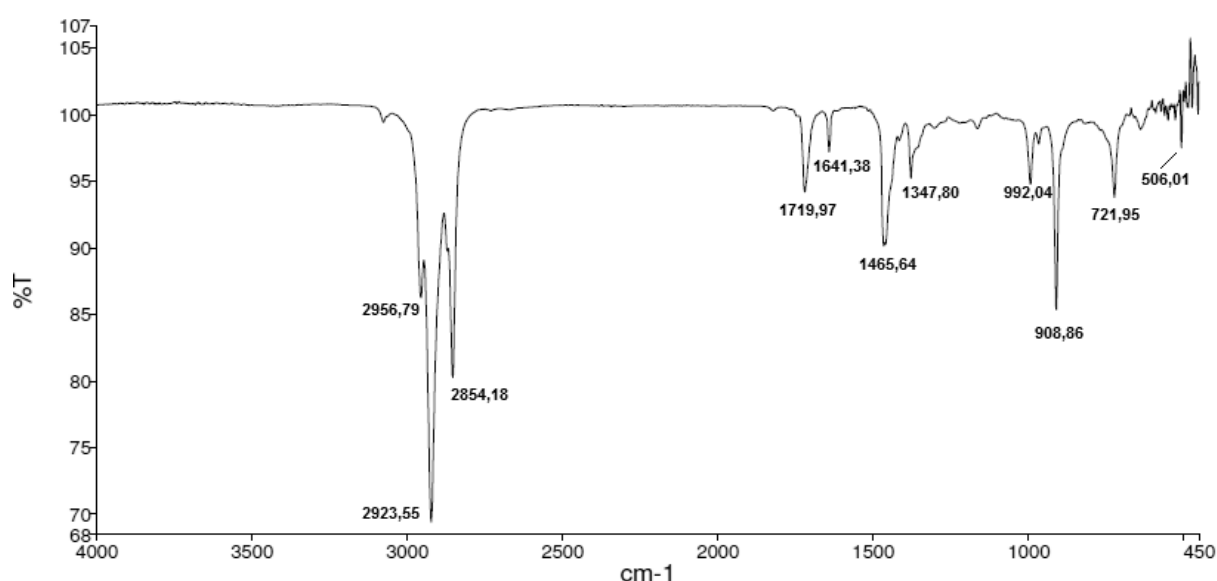
### Análise de espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de IV dos produtos craqueados estão apresentados nas Figuras 4 e 5. Os espectros obtidos pelas frações do craqueado de sabão de MM e SB são muito similares entre si, característicos de hidrocarbonetos alifáticos. As absorções em  $2956,79\text{ cm}^{-1}$  e  $2956,25\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente nas amostras, são características da deformação axial assimétrica de grupos metila; e as bandas de absorção em  $2923,55\text{ cm}^{-1}$  e  $2922,89\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas a deformação axial assimétrica de grupos metileno. Verifica-se também a presença de bandas na região  $2854,18\text{ cm}^{-1}$  e  $2853,59\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, que estão associadas às deformações axiais de hidrocarbonetos alifáticos, referentes às vibrações de estiramentos de ligações C-H.

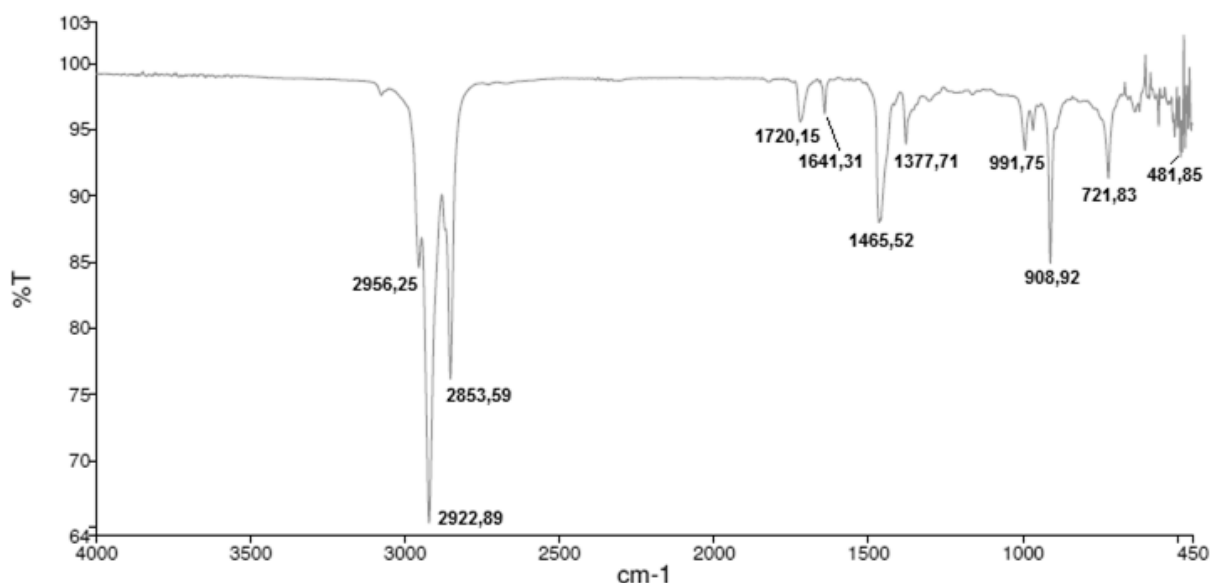
Nas bandas  $1641,38\text{ cm}^{-1}$  e  $1641,31\text{ cm}^{-1}$  são característicos das vibrações axiais das ligações C=C de alcenos ou ácidos graxos presentes nas amostras, uma vez que as mesmas apresentaram valores para o índice de acidez. Porém, em ambos os espectros, não foram observadas bandas um pouco acima de  $3000\text{ cm}^{-1}$ , características de vibrações de estiramento de ligações C-H de carbono  $\text{sp}^2$ , o que pode indicar que essas amostras possuem um alto grau de saturação.

As bandas da região de  $1719\text{ cm}^{-1}$  e  $1720\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, podem ser atribuídas a vestígios característicos do grupamento carboxílico de baixa intensidade de absorção, corroborando assim, com a baixa acidez das frações craqueadas obtidas e com situações semelhantes discutidas na literatura sobre o craqueamento de outros materiais oleaginosos [17].

As absorções em  $721,95\text{ cm}^{-1}$  e  $721,83\text{ cm}^{-1}$  são características de deformações angulares harmônicas (rocking) de grupos metilenos ( $\text{CH}_2$ ) sequenciais de cadeias carbônicas superiores a quatro carbonos.



**Figura 4.** Espectro IV do craqueado de sabão de MM.



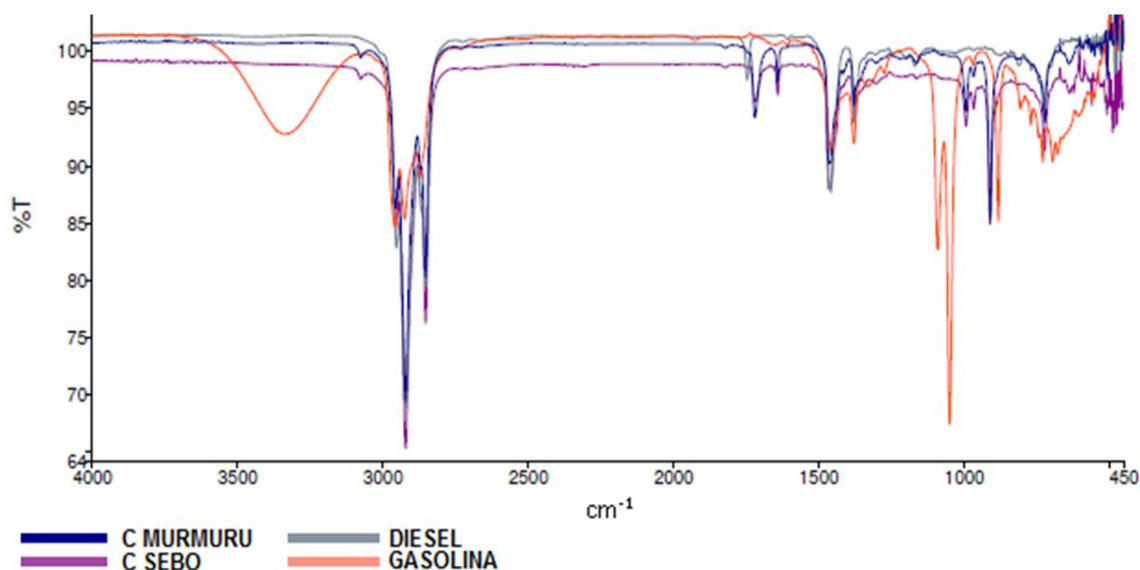
**Figura 5.** Espectro IV do craqueado de sabão de SB.

A Tabela 4 apresenta um resumo das absorções elucidadas nas amostras craqueadas de sabão de MM e SB, indicando os tipos de grupamento associados as mesmas.

**Tabela 4.** Vibrações características dos craqueados.

| Grupo Funcional                   | Número de onda (cm <sup>-1</sup> )<br>Craqueado MM | Número de ondas (cm <sup>-1</sup> )<br>Craqueado SB |
|-----------------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| CH <sub>3</sub>                   | 2956,79 e 2923,55                                  | 2956,25 e 2922,89                                   |
| CH <sub>2</sub>                   | 2854,18                                            | 2854,59                                             |
| C=O                               | 1719,97                                            | 1720,15                                             |
| C=C                               | 1641,38                                            | 1641,31                                             |
| C-C angular assimétrico           | 1465,64                                            | 1465,52                                             |
| CH <sub>3</sub> angular simétrico | 1347,80                                            | 1377,71                                             |
| R-C=C                             | 992,04 e 908,86                                    | 991,75 e 908,92                                     |
| CH <sub>2</sub>                   | 721,95                                             | 721,83                                              |

Na Figura 6, sobrepondo todos os espectros (craqueados de MM e SB, diesel e gasolina) para fins de comparação, é possível observar que dentre os quatro espectrogramas, o da gasolina (linha vermelha) possui as diferenças associada as bandas características da presença de etanol [19].



**Figura 6.** Espectro IV comparativos dos craqueados de sabão de MM, SB, diesel comum e gasolina.

### **Análise de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas**

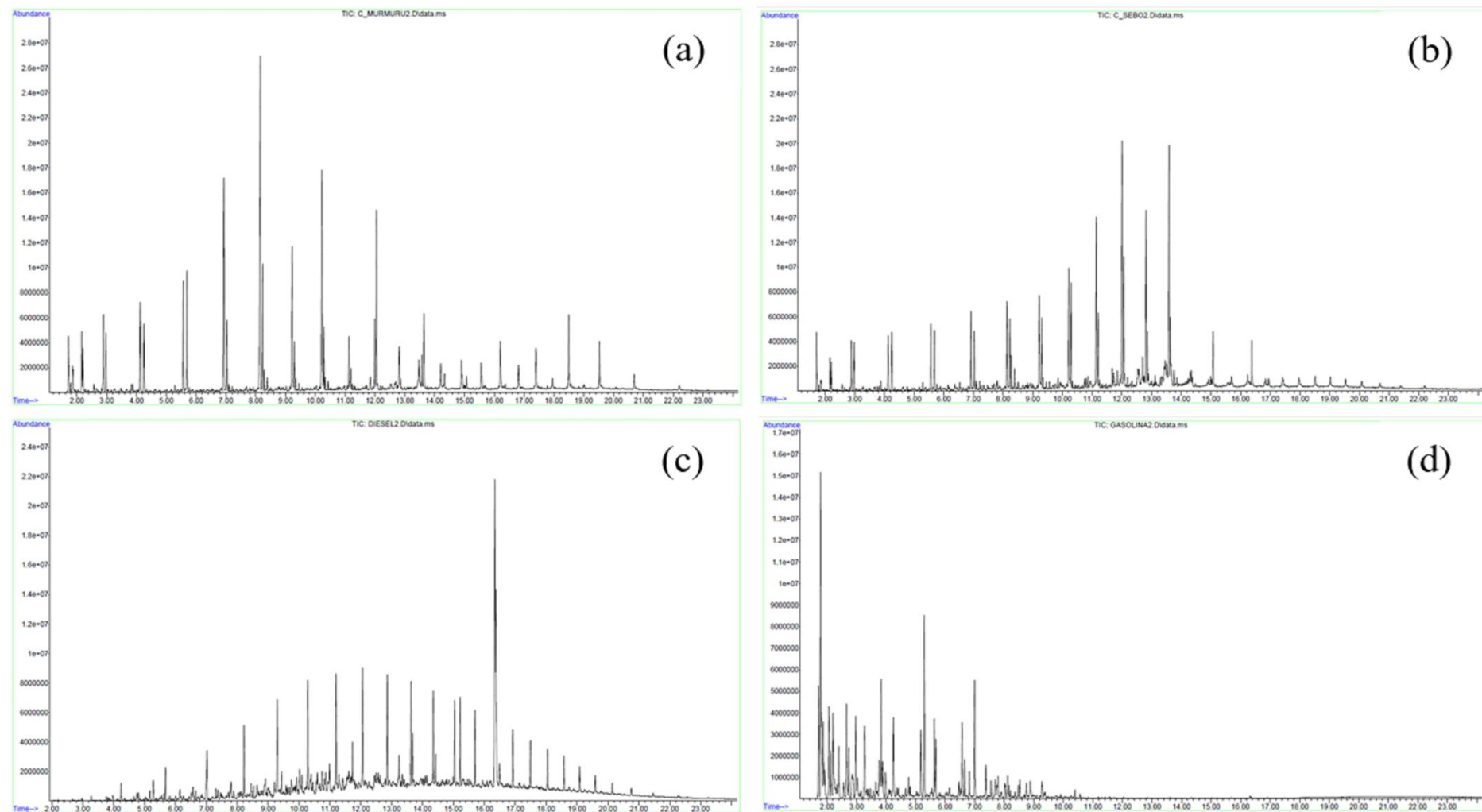
De acordo com a Figura 7, foram analisadas em cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massa (CG-EM) amostras do craqueado de MM, SB, bem como amostras de diesel e gasolina. O cromatograma do craqueado de MM apresentou 37 picos (a), o de SB apresentou 56 picos (b), já a amostra de diesel apresentou 65 picos (c), e, por fim, a de gasolina, apresentou 44 picos (d).

Os cromatogramas das amostras de MM, SB e diesel apresentam picos bem distribuídos ao longo do eixo das abscissas, que indica o tempo de retenção, diferentemente do cromatograma da amostra de gasolina. Isto se deve, em termos gerais, aos tipos de compostos (hidrocarbonetos) presentes na referida amostra, isto é, esses hidrocarbonetos são, frequentemente, menos densos do que aqueles que compõem as demais amostras (craqueado de MM, SB, óleo diesel), visto que são formados por moléculas cuja cadeia carbônica são menores (normalmente entre 5 a 10 átomos de carbono).

Importante destacar que a análise dos espectros de massa das amostras permitiu identificar um total de 39 compostos, os mesmos são apresentados na Tabela 5. A identificação de algumas substâncias foi realizada mediante comparação dos espectros de massas dos componentes de cada amostra com os espectros das bibliotecas NIST05 e WILEY7.

Não foi possível a identificação de todos os picos, pois os cromatogramas apresentaram muitos espectros de massas com índice de similaridade baixo (<50%) em relação aos espectros das espectrotescas. Desta forma, dos 37 picos correspondentes aos compostos da amostra de MM, somente 11 foram possíveis de serem identificados com um percentual confiável, da mesma forma, dos 56 picos da amostra

de SB, apenas 11 foram identificados, já a amostra de diesel, dos 65 picos, 21 foram identificados, e, por fim, dos 44 picos da amostra de gasolina, 16 compostos foram identificados.



**Figura 7.** Espectrograma CG-EM das amostras de craqueado de MM (a), craqueado de SB (b), diesel (c) e gasolina (d).

**Tabela 5.** Compostos com presença proposta pela análise por CG-EM.

| Compostos             | Craqueado de Murmuru |      |      | Craqueado de Sebo |      |      | Diesel |      |      | Gasolina |      |      |
|-----------------------|----------------------|------|------|-------------------|------|------|--------|------|------|----------|------|------|
|                       | MM                   | TR   | AR%  | MM                | TR   | AR%  | MM     | TR   | AR%  | MM       | TR   | AR%  |
| Etildimetilbenzeno    | -                    | -    | -    | -                 | -    | -    | -      | -    | -    | 134      | 1.52 | 0.54 |
| 2-Metilbutano         | -                    | -    | -    | -                 | -    | -    | -      | -    | -    | 72       | 1.82 | 1.86 |
| 2-Metilpentano        | -                    | -    | -    | -                 | -    | -    | -      | -    | -    | 86       | 2.06 | 3.70 |
| Ciclohexano           | 84                   | 2.16 | 1.71 | -                 | -    | -    | -      | -    | -    | -        | -    | -    |
| 2-Metil-pent-1-eno    | -                    | -    | -    | 84                | 2.16 | 0.79 | -      | -    | -    | -        | -    | -    |
| 3-Metilpentano        | 86                   | 2.21 | 1.45 | 86                | 2.20 | 0.69 | -      | -    | -    | 86       | 2.17 | 4.72 |
| 3-Metilhexano         | -                    | -    | -    | -                 | -    | -    | -      | -    | -    | 100      | 2.74 | 1.92 |
| Tolueno               | -                    | -    | -    | -                 | -    | -    | -      | -    | -    | 92       | 3.83 | 4.60 |
| o-Xileno              | -                    | -    | -    | -                 | -    | -    | 106    | 5.28 | 0.86 | 106      | 5.28 | 9.49 |
| Nonano                | 128                  | 5.68 | 4.20 | -                 | -    | -    | 128    | 5.68 | 1.25 | 128      | 5.68 | 1.70 |
| Propilbenzeno         | -                    | -    | -    | -                 | -    | -    | -      | -    | -    | 120      | 6.46 | 0.64 |
| 1-Etil-4-metilbenzeno | -                    | -    | -    | -                 | -    | -    | -      | -    | -    | 120      | 6.66 | 1.25 |
| Isopropilbenzeno      | -                    | -    | -    | -                 | -    | -    | -      | -    | -    | 120      | 6.70 | 4.29 |
| Decano                | 142                  | 7.02 | 2.24 | 142               | 7.02 | 1.87 | 142    | 7.02 | 2.29 | -        | -    | -    |
| 1,2,4-Trimetilbenzeno | -                    | -    | -    | -                 | -    | -    | -      | -    | -    | 120      | 7.18 | 5.28 |
| 1,2,3-Trimetilbenzeno | -                    | -    | -    | -                 | -    | -    | 120    | 7.37 | 0.49 | -        | -    | -    |
| Viniltolueno          | -                    | -    | -    | -                 | -    | -    | -      | -    | -    | 118      | 7.55 | 0.56 |
| Isobutilbenzeno       | -                    | -    | -    | -                 | -    | -    | 134    | 7.71 | 0.38 | 134      | 7.60 | 0.87 |
| Tetrametilbenzeno     | -                    | -    | -    | -                 | -    | -    | -      | -    | -    | 134      | 8.00 | 1.88 |
| Undecano              | 156                  | 8.21 | 3.91 | 156               | 8.21 | 2.16 | 156    | 8.21 | 2.51 | -        | -    | -    |

|                        |     |       |      |     |       |       |     |       |       |     |      |      |
|------------------------|-----|-------|------|-----|-------|-------|-----|-------|-------|-----|------|------|
| Naftaleno              | -   | -     | -    | -   | -     | -     | -   | -     | -     | 128 | 9.27 | 0.70 |
| Dodecano               | 170 | 9.29  | 1.34 | 170 | 9.29  | 2.11  | 170 | 9.29  | 3.56  | -   | -    | -    |
| Ciclotetradecano       | 196 | 10.20 | 8.01 | 196 | 10.20 | 11.81 | -   | -     | -     | -   | -    | -    |
| Tridecano              | 184 | 10.27 | 1.67 | 184 | 10.27 | 3.23  | 184 | 10.27 | 3.66  | -   | -    | -    |
| 1-Metilnaftaleno       | -   | -     | -    | -   | -     | -     | 143 | 10.57 | 0.95  | -   | -    | -    |
| Ciclohexadecano        | 224 | 11.11 | 3.50 | 224 | 12.89 | 1.48  | -   | -     | -     | -   | -    | -    |
| Docosano               | 310 | 11.18 | 0.55 | 310 | 11.18 | 6.38  | 310 | 13.63 | 33.16 | -   | -    | -    |
| 1,5-Dimetilnaftaleno   | -   | -     | -    | -   | -     | -     | 156 | 11.41 | 0.54  | -   | -    | -    |
| Octacosano             | -   | -     | -    | 394 | 12.04 | 1.94  | 394 | 12.04 | 1.35  | -   | -    | -    |
| Hexadecano             | -   | -     | -    | 226 | 12.85 | 1.48  | 226 | 12.85 | 3.44  | -   | -    | -    |
| Tricosano              | -   | -     | -    | -   | -     | -     | 324 | 13.23 | 1.40  | -   | -    | -    |
| Octadecan-1-ol         | 270 | 13.56 | 0.86 | -   | -     | -     | -   | -     | -     | -   | -    | -    |
| Eicosano               | -   | -     | -    | -   | -     | -     | 282 | 15.05 | 3.55  | -   | -    | -    |
| Ácido hexadecanóico    | -   | -     | -    | -   | -     | -     | 210 | 15.12 | 2.47  | -   | -    | -    |
| Ácido octadec-9-enóico | -   | -     | -    | -   | -     | -     | 296 | 16.36 | 7.01  | -   | -    | -    |
| Ácido octodecanóico    | -   | -     | -    | -   | -     | -     | 298 | 16.49 | 0.65  | -   | -    | -    |
| Nonadecano             | -   | -     | -    | -   | -     | -     | 268 | 17.28 | 6.31  | -   | -    | -    |
| Triacotano             | -   | -     | -    | -   | -     | -     | 422 | 19.59 | 0.53  | -   | -    | -    |
| Hexacosano             | -   | -     | -    | -   | -     | -     | 366 | 19.70 | 0.70  | -   | -    | -    |

MM = massa molar; TR = tempo de retenção; AR% = abundância relativa.

Conforme observado, o nonano, o undecano e o ciclotetradecano foram os hidrocarbonetos mais abundantes na amostra do craqueado de MM cujas porcentagens são, respectivamente, 4.20%, 3.91% e 8.01%. Com relação ao craqueado de SB, os compostos majoritários encontrados na amostra foram ciclotetradecano (11.81%), tridecano (3.23%) e docosano (6.38%).

No caso do diesel e da gasolina, os mesmos foram analisados apenas para usar como comparação aos compostos identificados nos craqueados de MM e SB. Alguns compostos identificados podem ser observados tanto nas amostras de MM quando nas de SB, como por exemplo, o docosano, composto este identificado nas duas amostras anteriores, e, que no caso do diesel, ele está como majoritário (33.16%); o nonadecano (6.31%) e o ácido octadec-9-enóico (7.01%) também encontram-se em maiores quantidades no diesel.

Por outro lado, na gasolina, majoritariamente obteve-se compostos não encontrados nos craqueados, com exceção apenas do 3-metilpentano, cuja porcentagem identificada foi de 4.72%. O o-xileno (9.49%) e 1,2,4-Trimetilbenzeno (5.28%) foram os dois compostos com maior percentual na amostra de gasolina.

Pode-se inferir, ao analisar a Tabela 5, que os craqueados apresentam comparativamente mais compostos observados na amostra de diesel do que da gasolina, porém sendo em sua maioria mais leves do que o diesel e mais pesados do que a gasolina. Ou seja, os craqueados estão numa faixa entre essas duas frações, com o destaque de o craqueado MM ser um pouco mais leve do que o de sebo, que pode estar associado diretamente ao próprio tamanho das moléculas triglicéridicas dos materiais de origem. Os resultados de massa específica e viscosidade cinemática também apontaram que os craqueados obtidos são mais leves do que o diesel comercial.

Pode-se dizer também, em consonância com os resultados de IV, que as amostras de ecodiesel são essencialmente de hidrocarbonetos.

## Considerações Finais

O processo de craqueamento térmico de sabão de MM e SB demonstrou ser uma técnica viável na produção de biocombustíveis. Apesar de uma das matérias-primas (sebo bovino) ter obtido um elevado índice de acidez, em nada afetou na qualidade do produto final. Isso foi possível devido ao processo de saponificação do sebo.

O processo de saponificação como processo prévio na reação de craqueamento permitiu a conversão dos ácidos graxos em sais orgânicos, diminuindo o índice de acidez devido às características alcalinas presentes em suas composições, neutralizando os ácidos graxos do murmuru e sebo, obtendo valores inferiores a 5 mg KOH g<sup>-1</sup>, principalmente quando comparados com os valores da literatura.

Os rendimentos dos produtos líquidos do murmuru e sebo foram considerados satisfatórios, em relação aos demais subprodutos da reação (coque, água, gases) e praticamente correlatos com os valores da literatura.

As análises espectroscópicas do IV dos craqueados apresentaram um perfil qualitativo semelhante à da gasolina e do diesel comum. Em relação à gasolina, a diferença está associada a presença de etanol como aditivo.

Os cromatogramas das amostras de craqueado de MM, SB e diesel apresentaram picos bem distribuídos ao longo do eixo das abscissas diferentemente do cromatograma da amostra de gasolina, por possuir uma faixa de hidrocarbonetos menos densos do que aqueles que compõem as demais amostras, visto que são formados por moléculas cuja cadeia carbônica são bem menores (normalmente entre 5 a 10 átomos de carbono).

Pode-se destacar, portanto, que foram obtidos biocombustíveis do sabão de murmuru e sebo bovino, através do processo de craqueamento térmico utilizado, com rendimentos e qualidade satisfatórios para aplicação em motores, compostos majoritariamente de hidrocarbonetos alifáticos, na faixa entre a gasolina e o diesel, com identificação de alguns compostos mais presentes no diesel do que a gasolina.

A produção de biocombustível pela reação de craqueamento ainda encontra barreiras, estudo consistentes de viabilidade técnica/econômica para escalas maiores são necessários. Acredita-se que os resultados encontrados abrem margem para demais estudos, principalmente no que tange à utilização de diferentes matérias-primas com novas metodologias que visem a redução do custo de produção. Vale ressaltar que foi possível demonstrar que a utilização de resíduos derivados de óleos e gorduras vegetais para a produção de biocombustíveis é possível, agregando assim, valor a um material de baixo custo e encorajando a utilização de fontes alternativas e sustentáveis para a obtenção de combustíveis renováveis, em especial no estado do Acre, por sua diversidade peculiar.

## Referências

- [1] Tapanes, N. L. C. O.; Aranda, D.A.G.; Perez, R. S.; Cruz, Y. R.; Acta Scientiae et Technicae 2013, 1, 119.
- [2] Santos, A. L.; Kunrath, N. F.; Souza, I. S.; Carvalho, C. E. G. Enciclopédia Biosfera 2015, 11, 3550.
- [3]. Kunrath, N. F.; Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Acre, Brasil, 2016.
- [4] International Energy Agency (IEA). Key World Energy statistics. 2015. Disponível em: <[https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld\\_Statistics\\_2015.pdf](https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld_Statistics_2015.pdf)>. Acesso em: 10 fev. 2016.
- [5] Santos, H.; Junger, D. L.; Soares, A. B.; the Electronic Journal of Chemistry 2014, 6, 267.

- [6] Freitas, R. C. V.; Santos, A. L.; Kunrath, N. F.; Souza, I. S.; Carvalho, C. E. G.; Enciclopédia Biosfera (2016), DOI: 10.18677/Enciclopedia\_Biosfera\_2016\_149.
- [7] Suarez, P. A. Z.; Santos, A. L. F.; Rodrigues, J. P.; Alves, M. B.; Quím. Nova 2009, 32, 768.
- [8] Brasil. ANP. Resolução ANP Nº 50, de 23 de dezembro de 2013. Disponível em: <nxt.anp.gov.br\_nxt\_gateway.dll\_leg\_resolucoes\_anp\_2013\_dezembro\_ranp 50 - 2013>. Acesso em: mai. 2014.
- [9] Pereira, C. M. P.; Hobuss, C. B.; Maciel, J. M.; Ferreira, L. R.; Del Pino, F. B.; Mesko, M. F.; Quím. Nova (2012), DOI: 10.1590/S0100-40422012001000022.
- [10] Abreu, D. H. S.; Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Pará, Brasil, 2013.
- [11] Botton, V.; Riva, D.; Simionatto, E. L.; Wiggers, V. R.; Ender, L.; Meier, H. F.; Barros, A. A. C.; Quím. Nova 2012, 35, 677.
- [12] Barcellos, L. S.; Pereira, R. G.; S & G. Sistemas & Gestão 2015, 10, 82.
- [13] Levy, G.; Dissertação de Mestrado. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz Universidade de São Paulo, Brasil, 2011.
- [14] Pesce, Celestino. Oleaginosas da Amazônia. 2 ed., rev. e atual. Belém: Museu Paraense Emílio Goeldi; Brasília: Ministério do Desenvolvimento Agrário, 2009.
- [15] Nascimento, C. S.; Nascimento, C. S.; Alves, A. P. Leme. de A. Índices de acidez e de iodo na fração lipídica de *Astrocaryum murumuru* (murumuru). Ciência e Tecnologia, Jaboticabal, v. 1, 2010. Sup.
- [16] Pantoja, N. V.; Kunrath, N. F.; Santos, A. L.; Souza, I. S.; Kispergher, E. M.; 8º Congresso Internacional de Bioenergia. São Paulo, Brasil, 2014.
- [17] Silva, M. S.; Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Pará, Brasil, 2011.
- [18] Silva, R. M.; Tese de Doutorado. Instituto Militar de Engenharia do Rio de Janeiro, Brasil, 2010.
- [19] Côcco, L.C.; Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2008.