



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

JANAINA GUEDES EID

**ESTUDO DA APLICAÇÃO DA LAMA VERMELHA COMO
CATALISADOR NA REAÇÃO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO
CATALÍTICO DE RESÍDUOS DE CAIXAS DE GORDURA**

BELÉM

2015

JANAINA GUEDES EID

**ESTUDO DA APLICAÇÃO DA LAMA VERMELHA COMO
CATALISADOR NA REAÇÃO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO
CATALÍTICO DE RESÍDUOS DE CAIXAS DE GORDURA**

**Dissertação de Mestrado apresentada
ao Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química do Instituto de
Tecnologia da Universidade Federal do
Pará como parte dos requisitos
necessários para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química.**

ORIENTADORES

Prof. Dr. Ing. Nélio Teixeira Machado
(FEQ-ITEC-UFPA)

Prof. Luiz Eduardo Pizarro Borges
(D. Sc. Seção de Engenharia Química-IME-RJ)

BELÉM

2015

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFPA

Eid, Janaina Guedes, 1983-

Estudo da aplicação da lama vermelha como catalisador na reação de craqueamento térmico catalítico de resíduos de caixas de gordura / Janaina Guedes Eid. - 2015.

Orientador: Nélio Teixeira Machado;
Coorientador: Luiz Eduardo Pizarro Borges.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém, 2015.

1. Biocombustíveis. 2. Craqueamento catalítico. 3. Resíduos sólidos. 4. Destilação.
I. Título.

CDD 22. ed. 662.87

JANAINA GUEDES EID

**ESTUDO DA APLICAÇÃO DA LAMA VERMELHA COMO
CATALISADOR NA REAÇÃO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO
CATALÍTICO DE RESÍDUOS DE CAIXAS DE GORDURA**

Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Orgânicos.

DATA DA AVALIAÇÃO: ____/____/____

CONCEITO: _____

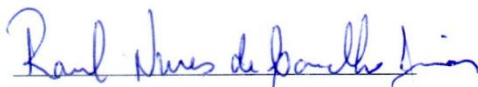
BANCA EXAMINADORA



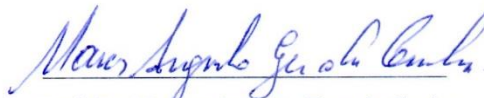
Prof. Dr. Ing. Nélcio Teixeira Machado
(PPGEQ-UFPA - Orientador)



Prof. Luiz Eduardo Pizarro Borges
(D. Sc. Seção de Engenharia Química-
IME-RJ – Co-Orientador)



Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Junior
(PPGEQ-UFPA – Membro Interno)



Prof. Dr. Marcos Augusto Eger da Cunha
(CCNT-UEPA – Membro Externo)

Dedico este trabalho:

Eu dedico o término deste trabalho primeiramente a Deus e a Nossa Senhora de Nazaré por toda fé alcançada e por estarem sempre iluminado o meu caminho.

À minha eterna vizinha Maria Izaltina Caetano Figueiredo (in memoriam), por todo amor, carinho e atenção e que infelizmente se foi de repente e não pode estar presente neste momento tão importante da minha vida, deixando muitas saudades.

À minha mãe, Maria Eunice Figueiredo Guedes, pela mulher batalhadora e guerreira, e que apesar de tudo se mostrou ser ainda mais forte do que já era, me apoiando com seu amor e me dizendo palavras de incentivo, e a minha tia Lucia Cristina Figueiredo Guedes por todo apoio e compreensão.

Ao meu companheiro Onésimo Amorim Corrêa por todo o seu carinho, dedicação e amor.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer primeiramente a Deus e a Nossa Senhora de Nazaré, por terem iluminado o meu caminho, me oferecendo muita força, paz, sabedoria e perseverança, para que eu sempre lutasse pelos meus objetivos e nunca desistisse de alcançar o principal escopo que é obter mais essa vitória, o título de Mestre em Engenharia Química.

À minha mãe, Eunice Guedes, mulher guerreira e batalhadora, o qual tenho o maior orgulho de ter como mãe, e principalmente por ter me colocado ao mundo, o qual sempre se empenhou na minha criação e educação, mostrando todos os valores e princípios que um ser humano deve se ter. Essa mulher maravilhosa que é a minha inspiração e minha fortaleza e que sempre esteve ao meu lado oferecendo um colo nos momentos mais difíceis e com palavras suaves me incentivando quando eu mais precisava.

À minha avó Izaltina, por ter sido uma mulher maravilhosa, amável, alegre e muito forte, por toda sua dedicação na minha educação e criação, pelo seu amor e carinho, e que infelizmente se foi de repente e não está mais entre nós e com certeza deixará muitas saudades. À minha tia Lucia, por todo apoio e compreensão, mesmo estando longe sempre soube me incentivar em minhas decisões. Ao meu avô Diniz Castanheira que infelizmente não se encontra mais entre nós, mas que sempre investiu e incentivou na minha educação, e que dedicou todo o seu afeto e carinho.

Ao meu Tio Rui que infelizmente não se encontra mais entre nós e que não pôde ver a concretização desse sonho, mas que me viu crescer e amadurecer, e que sempre me incentivou na tomada das minhas decisões.

Ao meu companheiro e amado Onésimo Amorim, por toda sua dedicação, companheirismo, amor, carinho e por sempre ter estado ao meu lado em todos os momentos difíceis e importantes da minha vida.

Aos meus amigos sinceros e verdadeiros: A amiga-irmã de infância Manoella Pontes pela amizade, conselhos, apoio, compreensão e por todo o carinho oferecido. Ao meu amigo Rafael Martins, que sempre soube dizer palavras sinceras de incentivo. Ao meu amigo

Adilson Cardoso (Fafa) que acompanhou meu crescimento e que esteve sempre presente nos momentos mais difíceis.

A todos os colaboradores do Laboratório de Biocombustíveis e Processos de Separações Térmicas (THERMTEK), em destaque aos bolsistas Elton Silva e Manuele Lima e ao Eng. Químico Dr. Marcelo Costa pela parceria, ajuda e dedicação no decorrer do processo experimental e das análises físico-químicas, fazendo com que esse trabalho se desenvolvesse com qualidade. Ao seu Naum por sempre ter se colocado à disposição para ajudar no que fosse necessário.

A Doutoranda Marcyrene Silva por toda ajuda fornecida no decorrer dos experimentos e das análises de composição realizadas no Laboratório de Catálise do Instituto Militar de Engenharia (IME - Rio de Janeiro).

Ao Eng. Químico Dr. Silvio Alex Pereira da Mota pela amizade, pela troca de experiências, pelos ensinamentos, apoio, compreensão, conselhos e por ter contribuído no meu crescimento profissional.

Ao meu co-orientador Prof. D.Sc. Luiz Eduardo Pizarro Borges, por ter sido bem recebida no Laboratório de Processos e Catálise da Seção de Engenharia Química do Instituto Militar de Engenharia (Rio de Janeiro), onde recebi toda ajuda e apoio para continuar desenvolvendo meus experimentos e complementando minhas pesquisas assim como minha dissertação, para que eu conseguisse concluir esse trabalho com qualidade.

Ao meu orientador Prof. Dr. Ing. Nélio Teixeira Machado, por toda contribuição para o meu crescimento profissional, por ser um excelente professor, o qual sempre se dedicou aos seus alunos para que eles crescessem não só profissionalmente, mas como pessoas também, sendo não só um discente comprometido com os alunos, mas acima de tudo um amigo que posso contar, disposto a ajudar em tudo que for necessário e o que tiver ao seu alcance.

“Eu andarei vestido e armado com as armas de São Jorge para que meus inimigos, tendo pés não me alcancem, tendo mãos não me peguem, tendo olhos não me vejam, e nem em pensamentos eles possam me fazer mal. Armas de fogo o meu corpo não alcançarão, facas e lanças se quebrem sem o meu corpo tocar, cordas e correntes se arrebentem sem o meu corpo amarrar. Jesus Cristo, me proteja e me defenda com o poder de sua santa e divina graça, Virgem de Nazaré, me cubra com o seu manto sagrado e divino, protegendo-me em todas as minhas dores e aflições, e Deus, com sua divina misericórdia e grande poder, seja meu defensor contra as maldades e perseguições dos meus inimigos. Glorioso São Jorge, em nome de Deus, estenda-me o seu escudo e as suas poderosas armas, defendendo-me com a sua força e com a sua grandeza, e que debaixo das patas de seu fiel ginete meus inimigos fiquem humildes e submissos a vós. Assim seja com o poder de Deus, de Jesus e da falange do Divino Espírito Santo”.

(Oração São Jorge Guerreiro).

RESUMO

O presente trabalho teve o intuito de avaliar a utilização da gordura residual retirada de caixas retentoras de gordura como uma matéria-prima alternativa no processo de produção de biocombustíveis. O processo de craqueamento térmico catalítico da gordura residual foi realizado nas escalas de bancada e piloto utilizando a Lama vermelha (LV) calcinada a 1000°C como catalisador em diferentes concentrações (5%, 10% e 15%). Os produtos líquidos orgânicos (PLO's) obtidos nos experimentos de craqueamento foram destilados em uma Unidade de Bancada, onde ocorreu a produção de frações de hidrocarbonetos nas faixas do diesel verde leve e diesel verde pesado. Desta forma, os PLO's e as frações foram caracterizados através da realização de análises físico-químicas e composicional, onde os resultados obtidos acabaram sendo comparados de acordo com as especificações estabelecidas pela norma da ANP N° 65 para óleo diesel S10. O PLO produzido na unidade de bancada e piloto de craqueamento utilizando o teor de 5% de catalisador (LV calcinada a 1000°C) quando comparado com os experimentos que utilizaram concentrações de 10% e 15% de LV, mostrou os melhores resultados para o índice de acidez, viscosidade cinemática e densidade, ratificando que esse experimento apresentou um dos melhores rendimentos do processo e resultados significativos no que tange as análises físico-químicas e de composição. Os processos de destilação dos PLO's realizado na Unidade de Destilação em Escala de Bancada apresentaram bons rendimentos para as frações de hidrocarbonetos na faixa do diesel verde pesado. As frações de diesel verde pesado obtidas após a destilação do PLO produzido com o teor de 5% de catalisador apresentaram rendimento significativo e os melhores resultados físico-químicos entre todas as frações obtidas neste estudo, principalmente no que tange ao índice de acidez. Foi comprovado através das análises de Infravermelho, Ressonância Magnética Nuclear e Cromatografia gasosa acoplado a um espectrômetro de massa a presença de hidrocarbonetos na composição dos produtos líquidos orgânicos.

Palavras-chave: Gordura Residual, Craqueamento Térmico Catalítico, Lama Vermelha, Destilação Fracionada e Biocombustíveis.

ABSTRACT

This study aimed to evaluate the use of residual fat taken from retaining grease traps as an alternative raw material in the biofuel production process. The catalytic process of thermal cracking of the residual fat was carried out in bench scale and pilot using the red mud (LV) calcined at 1000 ° C as catalyst at different concentrations (5%, 10% and 15%). Organic liquids (PLO's) obtained in the cracking experiments were distilled in a bench unit, which was the production of hydrocarbon fractions in bands of light green diesel and heavy green diesel. Thus, PLO'se fractions were characterized by carrying out physicochemical and compositional analysis where the results turned out to be compared according to the specifications established by the standard of ANP No. 65 for diesel S10. The produced in the PLO counter and cracking unit using the pilot content of 5% catalyst (LV calcined at 1000 ° C) when compared with experiments using concentrations of 10% and 15% of LV showed the best results for the acid value, kinematic viscosity and density, confirming that this experiment had one of the best yields of the process and significant results regarding the physicochemical and compositional analysis. Distillation processes of the PLO's done in the distillation unit in Bench Scale showed good yields for hydrocarbon fractions in heavy green diesel range. The heavy green diesel fractions obtained after distillation of the PLO produced with 5% catalyst content showed significant yield and the best physicochemical results of all fractions obtained in this study, especially with regard to the acid value. It was confirmed through analysis of the Infrared, nuclear magnetic resonance, and gas chromatography coupled to a mass spectrometer the presence of hydrocarbons in the composition of the organic liquids.

Keywords: Residual fat, Catalytic Cracking Heat, Red Mud, Fractional Distillation and Biofuels.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABAL – Associação Brasileira do Alumínio

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AETP – Aumento da altura equivalente a um prato teórico

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

API – Assessoria de Políticas Institucionais

ASTM – American Society for Testing and Materials

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

EDX – Energia Dispersiva de Raios-X

ETE – Estações de tratamento de esgotos

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

FRX – Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X

IME – Instituto Militar de Engenharia

LEQ – Laboratório de Engenharia Química

LV – Lama Vermelha

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MRG – Material Residual Gorduroso

NC – Número de cetano

OG – Óleos e Gorduras

OGR – Óleos e gorduras residuais

PEAD – Polietileno de Alta Densidade

PlanSab – Plano Nacional de Saneamento Básico

PLO – Produto Líquido Orgânico

PLO's – Produtos Líquidos Orgânicos

PNPB – Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel

Prodema – Promotora de Defesa do Meio Ambiente e Patrimônio Cultural

Prodep – Promotora de Defesa do Patrimônio Público e Social

RU – Restaurante Universitário

SLU – Sistema de Limpeza Urbana

THERMTEK – Laboratório de Biocombustíveis e Processos de Separações Térmicas

UFPA – Universidade Federal do Pará

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Representação de uma Molécula de Triglicerídeo	24
Figura 3.2	Representação de alguns Ácidos Carboxílicos	25
Figura 3.3	Evolução dos biocombustíveis no Brasil	35
Figura 3.4	Exemplos de compostos obtidos no craqueamento de triacilglicerídeos	38
Figura 3.5	Pirólise de triacilglicerídeos (1), levando à formação de ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com e sem insaturações respectivamente (5, 6)	39
Figura 3.6	Reação de Craqueamento de triacilglicerídeos	41
Figura 3.7	Imagem aérea da fábrica da ALUNORTE (Barcarena – PA) e da Lagoa de rejeitos sólidos onde é estocada a lama vermelha proveniente do processo Bayer	45
Figura 3.8	Esquema de Destilação Flash	50
Figura 3.9	Esquema de Destilação Diferencial em Bancada de Laboratório	51
Figura 3.10	Esquema de Destilação Diferencial em Escala Industrial	51
Figura 3.11	Esquema de Destilação por Arraste Tradicional	52
Figura 3.12	Esquema de Destilação Fracionada em Escala Laboratorial	53
Figura 3.13	Esquema de uma Destilação Fracionada em Escala Industrial	54
Figura 3.14	Coluna do tipo Vigreux	54
Figura 3.15	Processo de Refino do Petróleo em uma Coluna de Destilação Fracionada	56
Figura 4.1	Coleta do MRG das Caixas de Gordura do Restaurante Universitário	65
Figura 4.2	Acondicionamento do Material Residual Gorduroso	66
Figura 4.3	Material Residual Gorduroso sendo transferido para recipientes de 20 litros	66
Figura 4.4	Liquefação da Gordura Residual	67
Figura 4.5	Pesagem da Gordura Residual Liquefeita	67
Figura 4.6	Sistema de Peneiramento	68
Figura 4.7	Sistema de Peneiramento com a retenção de Resíduos sólidos grosseiros	68

Figura 4.8	Sistema Monofásico Homogêneo (Gordura/Fase Aquosa) dentro do tanque de PEAD	68
Figura 4.9	Unidade Piloto de Desodorização/Desidratação – Laboratório THERMTEK	69
Figura 4.10	Coleta da Gordura Residual Líquida e Desidratada	70
Figura 4.11	Amostras da Gordura Residual para a Caracterização Físico-Química	71
Figura 4.12	Equipamento utilizado na análise de índice de saponificação	72
Figura 4.13	Lama vermelha antes do processo de pré-tratamento térmico na estufa	74
Figura 4.14	Lama vermelha após o processo de pré-tratamento térmico na estufa	74
Figura 4.15	Lama vermelha antes do processo de desagregação	75
Figura 4.16	Lama vermelha após o processo de desagregação	75
Figura 4.17	Lama vermelha antes do processo de calcinação	76
Figura 4.18	Lama vermelha após o processo de calcinação	76
Figura 4.19	Armazenamento da Lama vermelha calcinada	77
Figura 4.20	Pesagem da LV calcinada para o Processo de Craqueamento Térmico Catalítico	77
Figura 4.21	Desenho Esquemático da Unidade de Craqueamento em Escala de Bancada – IME (RJ)	81
Figura 4.22	Unidade de Craqueamento em Escala de Bancada – IME (RJ)	82
Figura 4.23	Desidratação e Liquefação da Gordura antes do Craqueamento	82
Figura 4.24	Matéria-Prima e Catalisador sendo pesados e colocados no Reator	83
Figura 4.25	Forno Cilíndrico com Resistência Cerâmica	83
Figura 4.26	Sistema de Alimentação e Bombeamento da Unidade Piloto	86
Figura 4.27	Pré-Aquecedor da Unidade Piloto de Craqueamento	86
Figura 4.28	Reator de Leito Agitado do Sistema Reacional da Unidade Piloto	88
Figura 4.29	Sistema de Agitação da Unidade Piloto	88
Figura 4.30	Sistema de Queima e os Cilindros de armazenamento de GLP	89

Figura 4.31	Sistema de Resfriamento da Unidade Piloto de Craqueamento	90
Figura 4.32	Condensador da Unidade Piloto de Craqueamento	91
Figura 4.33	Sistema de Coleta do PLO da Unidade Piloto	92
Figura 4.34	Sistema de Cogeração de Gases Residuais da Unidade Piloto	92
Figura 4.35	Painel do Sistema de Controle da Unidade Piloto de Craqueamento	93
Figura 4.36	Lama Vermelha preparada para o Processo de Secagem em Estufa	94
Figura 4.37	Lama Vermelha embalada em sacos plásticos de polietileno	95
Figura 4.38	Coleta e Armazenamento do PLO	95
Figura 4.39	Queima dos Gases Não Condensáveis	96
Figura 4.40	Coque retirado do Reator após o Processo de Craqueamento	96
Figura 4.41	Fluxograma da Usina Piloto de Craqueamento	97
Figura 4.42	Processo de Decantação do PLO	99
Figura 4.43	Processo de Filtração do PLO	100
Figura 4.44	Armazenamento e Pesagem do PLO respectivamente	101
Figura 4.45	Unidade de Destilação Fracionada em Escala de Bancada – Laboratório THERMTEK	102
Figura 4.46	Frações obtidas no Processo de Destilação em Escala de Bancada	102
Figura 4.47	Equipamento para determinar Corrosividade à lâmina de cobre	104
Figura 4.48	Viscosímetro Cannon-Fenske para determinar a Viscosidade Cinemática	105
Figura 4.49	Picnômetro utilizado na determinação da densidade	106
Figura 4.50	Refratômetro de ABBÉ para determinar o Índice de Refração	107
Figura 4.51	Espectrômetro FTIR	108
Figura 5.1	Espectro de Infravermelho da Lama Vermelha calcinada a 1000°C e <i>in natura</i>	110
Figura 5.2	MEV da Lama Vermelha <i>in natura</i>	112
Figura 5.3	MEV da Lama Vermelha calcinada a 1000°C	112
Figura 5.4	EDX de um ponto demarcado do MEV da Lama Vermelha <i>in natura</i>	113

Figura 5.5	EDX de um ponto demarcado do MEV da Lama Vermelha calcinada a 1000°C	115
Figura 5.6	Espectro de Infravermelho dos PLO's obtidos no Craqueamento em escala de bancada	122
Figura 5.7	Espectro de Infravermelho dos PLO's obtidos no Craqueamento em escala piloto	127
Figura 5.8	Espectro de RMN de ^{13}C do PLO obtido com 5% de Lama vermelha calcinada a 1000°C	129
Figura 5.9	Espectro de RMN de ^1H do PLO obtido com 5% de Lama vermelha calcinada a 1000°C	129
Figura 5.10	Cromatograma do PLO obtido no Craqueamento em escala piloto com 5% de Lama vermelha calcinada a 1000°C	132
Figura 5.11	Espectro de Infravermelho da fração de hidrocarboneto do diesel verde leve	139
Figura 5.12	Espectro de Infravermelho da fração de hidrocarboneto do diesel verde pesado	140
Figura 5.13	Espectro de RMN de ^{13}C da fração de hidrocarboneto do diesel verde leve	142
Figura 5.14	Espectro de RMN de ^1H da fração de hidrocarboneto do diesel verde leve	142
Figura 5.15	Espectro de RMN de ^{13}C da fração de hidrocarboneto do diesel verde pesado	144
Figura 5.16	Espectro de RMN de ^1H da fração de hidrocarboneto do diesel verde pesado	145

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Principais Ácidos Graxos	26
Tabela 3.2	Propriedades físico-químicas da gasolina	58
Tabela 3.3	Composição do querosene em hidrocarbonetos	60
Tabela 3.4	Propriedades físico-químicas do diesel	62
Tabela 3.5	Características dos hidrocarbonetos	63
Tabela 4.1	Experimentos na Unidade em Escala de Bancada	84
Tabela 4.2	Experimentos na Unidade em Escala Piloto	98
Tabela 5.1	Porcentagem dos elementos químicos presentes na LV <i>in natura</i> pelo método EDX	114
Tabela 5.2	Porcentagem dos elementos químicos presentes na LV calcinada a 1000°C pelo método EDX	115
Tabela 5.3	Porcentagem dos elementos químicos presentes na LV <i>in natura</i> e calcinada a 1000°C pelo método de Fluorescência de Raios-X	117
Tabela 5.4	Análise dos parâmetros físico-químicos da gordura residual desidratada utilizada no processo de craqueamento térmico catalítico em escala de bancada	118
Tabela 5.5	Parâmetros operacionais dos experimentos de craqueamento térmico catalítico em escala de bancada utilizando a gordura residual como matéria-prima	119
Tabela 5.6	Características físico-químicas dos Produtos Líquidos Orgânicos obtidos em Escala de Bancada	121
Tabela 5.7	Análise dos parâmetros físico-química da gordura residual desidratada utilizada no processo de craqueamento térmico catalítico em escala piloto	123
Tabela 5.8	Parâmetros operacionais dos experimentos de craqueamento térmico catalítico em escala piloto utilizando a gordura residual como matéria-prima	124
Tabela 5.9	Características físico-químicas dos Produtos Líquidos Orgânicos obtidos em Escala Piloto	126
Tabela 5.10	Deslocamentos químicos do PLO obtido com 5% de Lama vermelha calcinada a 1000°C a partir do espectro RMN de ¹³ C	130

Tabela 5.11	Deslocamentos químicos do PLO obtido com 5% de Lama vermelha calcinada a 1000°C a partir do espectro RMN de ¹ H	130
Tabela 5.12	Tempos de retenção e identificação dos picos no PLO com 5% de LV calcinada a 1000°C	132
Tabela 5.13	Composição percentual dos compostos presentes no PLO com 5% de Lama vermelha calcinada a 1000°C	134
Tabela 5.14	Rendimentos do processo de destilação em escala de bancada dos PLO's obtidos no craqueamento térmico catalítico em escala piloto	136
Tabela 5.15	Resultados das análises físico-químicas do diesel verde leve, obtidos através da destilação em escala de bancada dos PLO's de 5%, 10% e 15% de LV calcinada a 1000°C	137
Tabela 5.16	Resultados das análises físico-químicas do diesel verde pesado, obtidos através da destilação em escala de bancada dos PLO's de 5%, 10% e 15% de LV calcinada a 1000°C	137
Tabela 5.17	Deslocamentos químicos da fração do diesel verde leve obtido a partir da destilação em escala de bancada do PLO com 5% de LV calcinada a 1000°C a partir do espectro RMN de ¹³ C	143
Tabela 5.18	Deslocamentos químicos da fração do diesel verde leve obtido a partir da destilação em escala de bancada do PLO com 5% de LV calcinada a 1000°C a partir do espectro RMN de ¹ H	143
Tabela 5.19	Deslocamentos químicos da fração do diesel verde pesado obtido a partir da destilação em escala de bancada do PLO com 5% de LV calcinada a 1000°C a partir do espectro RMN de ¹³ C	145
Tabela 5.20	Deslocamentos químicos da fração do diesel verde pesado obtido a partir da destilação em escala de bancada do PLO com 5% de LV calcinada a 1000°C a partir do espectro RMN de ¹ H	146

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 OBJETIVOS	23
2.1 OBJETIVO GERAL	23
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
3.1 ÓLEOS E GORDURAS	24
3.2 CAIXAS DE GORDURA	26
3.3 RESÍDUOS SÓLIDOS	28
3.3.1. Impactos causados pelo descarte inadequado dos resíduos sólidos	30
3.4 BIOCOMBUSTÍVEIS	33
3.4.1 Vantagens na utilização de biocombustíveis	35
3.5 ROTAS TECNOLÓGICAS PARA A PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS	36
3.5.1 Craqueamento	37
3.5.1.1 Craqueamento térmico ou pirólise	38
3.5.1.2 Craqueamento térmico catalítico	40
3.6 CATALISADOR	42
3.6.1 Lama vermelha	44
3.7 PROCESSOS DE SEPARAÇÕES DE MISTURAS	46
3.7.1 Destilação	47
3.7.1.1 Tipos de destilação	49
3.7.1.1.1 Destilação instantânea de equilíbrio	49
3.7.1.1.2 Destilação simples ou diferencial	50
3.7.1.1.3 Destilação simples com arraste a vapor	51
3.7.1.1.4 Destilação fracionada	53
3.8 DERIVADOS DE PETRÓLEO OBTIDOS A PARTIR DA DESTILAÇÃO	56
3.8.1 Gasolina	56
3.8.2 Querosene	59
3.8.3 Diesel	61
4 MATERIAIS E MÉTODOS	64
4.1 MATERIAIS	64
4.1.1 Matéria-prima	64

4.1.2 Catalisador	64
4.1.3 Reagentes químicos	64
4.2 COLETA, PRÉ-TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	65
4.2.1 Coleta e acondicionamento do material residual gorduroso	65
4.2.2 Peneiramento e classificação do material residual gorduroso	66
4.2.3 Processo de decantação do sistema monofásico homogêneo	69
4.2.4 Processo de desidratação e homogeneização da gordura residual	69
4.2.5 Caracterização físico-química da gordura residual	70
4.2.5.1 Índice de acidez	71
4.2.5.2 Índice de saponificação	72
4.3 PRÉ-TRATAMENTO E PREPARO DA LAMA VERMELHA	73
4.4 CARACTERIZAÇÃO DA LAMA VERMELHA	78
4.4.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier (FTIR)	78
4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	78
4.4.3 Energia dispersiva de raios-x (EDX)	79
4.4.4 Espectroscopia de fluorescência de raios-x (FRX)	80
4.5 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO NA UNIDADE DE BANCADA	80
4.5.1 Aparato experimental	80
4.5.2 Procedimento experimental	82
4.6 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO NA UNIDADE PILOTO	85
4.6.1 Aparato experimental	85
4.6.2 Procedimento experimental	94
4.7 PRÉ-TRATAMENTO DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO	99
4.7.1 Processo de decantação	99
4.7.2 Processo de filtração	100
4.8 DESTILAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO	101
4.9 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS PLO'S E DAS FRAÇÕES DE HIDROCARBONETOS	103
4.9.1 Corrosividade à lâmina de cobre	103
4.9.2 Índice de acidez	104
4.9.3 Índice de saponificação	104

4.9.4 Viscosidade cinemática	104
4.9.5 Densidade absoluta	106
4.9.6 Índice de refração	107
4.10 CARACTERIZAÇÃO COMPOSICIONAL DOS PLO'S E DAS FRAÇÕES DE HIDROCARBONETOS	108
4.10.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier (FTIR)	108
4.10.2 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio e de carbono (RMN ¹H e RMN ¹³C)	108
4.10.3 Cromatografia gasosa acoplado a um espectrômetro de massa (GC-MS)	109
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	110
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALIZADOR (LAMA VERMELHA)	110
5.1.1 Análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier	110
5.1.2 Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)	111
5.1.3 Análise de energia dispersiva de raios-x (EDX)	113
5.1.4 Análise por espectroscopia de fluorescência de raios-x (FRX)	116
5.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA GORDURA RESIDUAL UTILIZADA COMO MATÉRIA-PRIMA NO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO CATALÍTICO EM ESCALA DE BANCADA	118
5.3 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO CATALÍTICO EM ESCALA DE BANCADA	118
5.4 CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO OBTIDO NO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO CATALÍTICO EM ESCALA DE BANCADA	120
5.4.1 Análises físico-químicas	120
5.4.2 Análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier	121
5.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA GORDURA RESIDUAL UTILIZADA COMO MATÉRIA-PRIMA NO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO CATALÍTICO EM ESCALA PILOTO	123
5.6 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO CATALÍTICO EM ESCALA PILOTO	124
5.7 CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO OBTIDO NO PROCESSODE CRAQUEAMENTO TÉRMICO CATALÍTICO EM ESCALA PILOTO	125
5.7.1 Análises físico-químicas	125

5.7.2	Análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier	127
5.7.3	Análise de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e de carbono (RMN ¹H e RMN ¹³C)	128
5.7.4	Análise de cromatografia gasosa (GC-MS)	131
5.8	PROCESSO DE DESTILAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA DOS PRODUTOS LÍQUIDOS ORGÂNICOS PRODUZIDOS VIA CRAQUEAMENTO EM ESCALA PILOTO	135
5.9	CARACTERIZAÇÃO DAS FRAÇÕES DE HIDROCARBONETOS OBTIDAS A PARTIR DA DESTILAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA DOS PRODUTOS LÍQUIDOS ORGÂNICOS PRODUZIDOS VIA CRAQUEAMENTO EM ESCALA PILOTO	136
5.9.1	Análises físico-químicas	136
5.9.2	Análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier	138
5.9.3	Análise de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e de carbono (RMN ¹H e RMN ¹³C)	141
6	CONCLUSÃO	147
	REFERÊNCIAS	149
	ANEXOS	160

1 INTRODUÇÃO

Segundo Banga e Varshney (2010), nos últimos dois séculos, 90% do combustível consumido para transporte e geração de energia tem sido atribuído aos combustíveis fósseis, que emitem poluentes como óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e outros.

No Brasil e no mundo tem se discutido muito acerca de questões ambientais, em especial sobre a produção e o uso de combustíveis alternativos ao petróleo e a correta destinação dos resíduos sólidos urbanos. Dessa forma, a pressão causada pela agenda social tem feito com que os maiores poluidores invistam cada vez mais na busca por produtos ditos “verdes” ou ecologicamente corretos. A preocupação ambiental tem se mostrado rentável a empresas que outrora já dispensaram (e ainda dispensam) vultosos valores em multas por crimes ambientais (MENEZES, 2014).

Entretanto, o destino ou condicionamento do resíduo proveniente das caixas de gordura merece especial atenção, visto que se pode utilizá-lo como matéria-prima para processos industriais. O aproveitamento desse passivo ambiental, que na maioria das vezes é disposto inadequadamente no meio ambiente, vem ganhando grande interesse para produção de biocombustíveis. Alguns pesquisadores passaram a estudar o assunto, já que são possuidores de um elevado potencial de energia (BARROS *et al.*, 2008; CHAKRABARTI, 2008; OLIVEIRA, 2012; PEDROSO, 2012; WILTSEE, 1998; WUST, 2004). As caixas de gordura são unidas de tratamento preliminar e funcionam retendo partículas menos densa que as do meio para posterior remoção e evitam uma série de problemas causadas por esses poluentes em sistemas de rede e tratamento de esgoto (JUNQUEIRA, 2014).

Dentre as rotas tecnológicas utilizadas para a produção de biocombustíveis como biodiesel e produto líquido orgânico (PLO) ou bio-óleo, estão a transesterificação e o craqueamento, sendo este último classificado em craqueamento térmico ou pirólise com ausência de catalisadores e craqueamento térmico catalítico com a ação de catalisadores (MOTA, 2009).

No craqueamento térmico ou pirólise, os triacilglicerídeos de ácidos graxos por influência da elevada temperatura se decompõem em moléculas de estrutura molecular simples, constituídas por uma mistura de hidrocarbonetos saturados, insaturados, aromáticos, cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos, ricos em compostos oxigenados (SILVA, 2012).

No craqueamento térmico catalítico os triglicerídeos são transformados em moléculas de estrutura simples através do aquecimento a temperaturas acima de 350°C, sob a ação de catalisadores. Os produtos obtidos são constituídos de carbono e hidrogênio, semelhantes aos hidrocarbonetos e olefinas presentes nos derivados de petróleo (LHAMAS *et al.*, 2013). Segundo Mota (2013), além da influência da elevação da temperatura na quebra das moléculas, há uma influência de um determinado catalisador o qual tem a finalidade de diminuir a energia de ativação conseqüentemente o gasto de energia no processo de produção, podendo ainda ser seletivo para o biocombustível requerido como frações de hidrocarbonetos, na faixa da gasolina, querosene e diesel derivados do petróleo.

Existem diversos tipos de catalisadores que podem ser empregados no processo de craqueamento térmico catalítico, entre eles podemos destacar o carbonato de sódio, o carbonato de cálcio, a alumina, a zeólita, a Lama vermelha entre outros, sendo este último, um material residual, conhecido como um rejeito produzido por Hydro Alunorte, a qual é uma indústria mineradora localizada no estado do Pará (MOTA, 2013).

Dentre os processos de separação, aplicados para fracionar e melhorar a qualidade, assim como na elevação do rendimento na produção de combustíveis derivados do petróleo, destaca-se a destilação. Segundo Geankoplis (2008), esta operação unitária é caracterizada, sendo uma dupla mudança de estado físico, em que uma substância, inicialmente no estado líquido, é aquecida até atingir a temperatura de ebulição, transformando-se em vapor, e novamente resfriada até que parte da massa retorne ao estado líquido. Além disso, segundo Botton (*et al.*, 2012) a aplicação da destilação nos produtos obtidos através do craqueamento térmico catalítico permite a produção de biocombustíveis com os parâmetros físico-químicos similares ao óleo diesel.

Neste contexto, o presente trabalho investigou a produção de biocombustíveis como o PLO, frações de hidrocarbonetos (semelhantes à gasolina, querosene e diesel derivados do petróleo), através do processo de Craqueamento Térmico Catalítico de Materiais Lipídicos de Caixa de Gordura, seguida da Destilação Fracionada do PLO em escala de Bancada, utilizando o catalisador residual Lama Vermelha nas proporções de 5, 10 e 15 % (m/m) no processo de Craqueamento Térmico catalítico, em escala de Bancada e Piloto.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a produção de biocombustíveis e investigar a qualidade do Produto Líquido Orgânico (PLO), obtido através da Rota Tecnológica Craqueamento Térmico Catalítico de resíduos de caixas de gordura com a utilização da Lama vermelha como catalisador.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Propor métodos de separações físicas e térmicas para o processamento de pré-tratamento da gordura residual e verificar a influência destes processos na qualidade dos produtos;
- Caracterizar a lama vermelha e a gordura residual presente nas caixas retentoras de gordura do restaurante universitário da UFPA;
- Estudar o processo de Craqueamento térmico catalítico em escala de bancada e piloto de resíduos de caixas de gordura;
- Investigar a influência do catalisador residual Lama Vermelha com as concentrações de 5, 10 e 15 % (m/m) no processo de Craqueamento térmico catalítico em escala de bancada e piloto de resíduos de caixas de gordura;
- Estudar o comportamento reacional durante o processo de Craqueamento térmico catalítico;
- Estudar a Destilação Fracionada em escala de bancada do PLO obtido após o processo de Craqueamento térmico catalítico de resíduos de caixas de gordura;
- Caracterizar o Produto Líquido Orgânico (PLO) obtido após o processo de Craqueamento térmico catalítico da gordura residual;
- Caracterizar as frações de biocombustíveis obtidas no processo de Destilação Fracionada;
- Avaliar o rendimento, as características físico-químicas e a qualidade do PLO e das frações de biocombustíveis;
- Comparar o PLO e as frações de biocombustíveis com os padrões especificados pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ÓLEOS E GORDURAS

Segundo Moretto (1998), quimicamente os óleos e gorduras, são constituídos principalmente de moléculas de triacilglicerídeos, as quais são formadas por três ácidos graxos de cadeias longa ligados na forma de ésteres a uma molécula de poliálcool, geralmente um glicerol e esses ácidos graxos variam na extensão da cadeia carbônica, na orientação e posição das ligações duplas.

Os triglicerídeos ou triacilgliceróis conforme ilustrado na Figura 3.1 são compostos insolúveis em água e a temperatura ambiente, onde os ácidos graxos poli-insaturados normalmente em sua estrutura são líquidos em 25°C, enquanto os que contêm ácidos graxos saturados são normalmente sólidos ou pastosos nessa temperatura e quando estão sob forma sólida são chamados de gorduras e quando estão sob forma líquida são chamados de óleos (GIESE, 1996; FARIA, *et al.*, 2010).

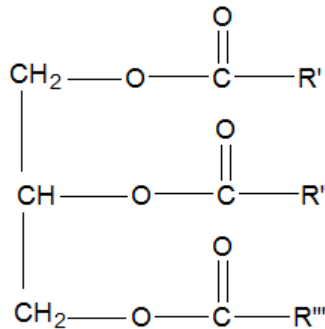


Figura 3.1: Representação de uma Molécula de Triglicerídeo.

Fonte: Costa (2011).

Os óleos e gorduras são uma complexa mistura de compostos químicos, sendo as suas propriedades físico-químicas resultantes da interação de todos esses componentes e um bom exemplo é a influência da cadeia carbônica do ácido graxo no ponto de fusão dos óleos e gorduras, que permite o entendimento de como modificações estruturais nos ácidos graxos

alteram as propriedades macroscópicas da mistura, por tanto quanto maior o peso molecular do ácido graxo maior o ponto de fusão (RAMALHO e SUAREZ, 2013).

De acordo com Ramalho e Suarez (2013), os ácidos graxos conforme ilustrados na Figura 3.2 são denominados como sendo ácidos carboxílicos com cadeia carbônica longa e além disso, a grande maioria dos ácidos graxos naturais não apresentam ramificações e contêm um número par de carbonos devido à rota bioquímica de síntese e os ácidos graxos diferem entre si pelo número de carbonos da cadeia e também pelo número de insaturações.

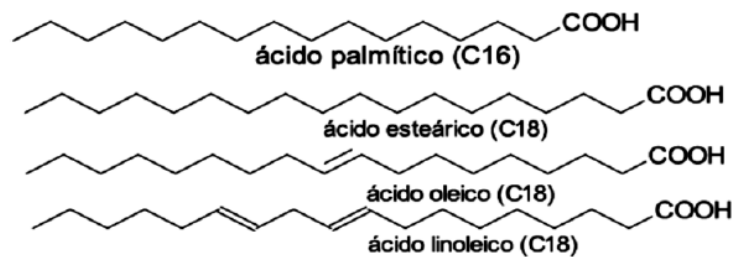


Figura 3.2: Representação de alguns Ácidos Carboxílicos.

Fonte: Silva (2012).

A razão dos ácidos graxos com insaturação *cis* e seus derivados apresentarem ponto de fusão mais baixo que os saturados é devido a dificuldade de “empacotamento” entre as cadeias, de forma que a interação intermolecular entre elas se reduz e no caso dos ácidos saturados, a estrutura destes ácidos possui rotação livre, favorecendo uma melhor interação entre as cadeias carbônicas, o que resulta numa força de atração maior e pontos de fusão mais altos (SOLOMONS, 2002).

As demais propriedades físico-químicas dos óleos e gorduras são também resultantes dessa interação. Por exemplo, a viscosidade, que é a resistência de um líquido ao escoamento, será maior quanto mais atração houver entre as cadeias, ou seja, óleos e gorduras mais saturados são mais viscosos e os mais insaturados menos viscosos (MORETTO, 1998).

Segundo Solomons (2002), as diferenças funcionais entre os ácidos graxos constituintes dos óleos vegetais determinam as diferenças entre certas propriedades destes óleos tais como: ponto de fusão, calor e peso específicos, viscosidade, solubilidade, reatividade química e estabilidade térmica.

Os ácidos graxos são geralmente representados genericamente pela fórmula R-COOH, na qual R representa uma cadeia hidrocarbônica qualquer e COOH representa o grupo carboxila, que é a junção dos grupos carbonila e hidroxila (MORETTO, 1998). A Tabela 3.1 demonstra alguns ácidos graxos conhecidos e que estão presentes na natureza.

Tabela 3.1- Principais Ácidos Graxos.

Nome Oficial	Nome Usual	Símbolo	Ponto de Fusão (°C)
Ácido butanoico	Ácido butírico	C4:0	-8,0
Ácido hexanóico	Ácido capróico	C6:0	-3,0
Ácido octanóico	Ácido caprílico	C8:0	16,5
Ácido decanóico	Ácido cáprico	C10:0	31,0
Ácido dodecanóico	Ácido láurico	C12:0	44,0
Ácido tetradecanóico	Ácido mirístico	C14:0	54,0
Ácido hexadecanóico	Ácido palmítico	C16:0	63,0
Ácido cis-hexadec-9-enóico	Ácido palmitoleico	C16:1(9)	0,0
Ácido octadecanóico	Ácido esteárico	C18:0	70,0
Ácido cis-octadec-9-enóico	Ácido oleico	C18:1(9)	13,0
Ácido cis,cis-octadec-9,12-dienóico	Ácido linoleico	C18:2(9,12)	-5,0
Ácido cis,cis,cis-octadec-9,12,15-trienóico	Ácido linolênico	C18:2(9,12,15)	-11,0
Ácido eicosanóico	Ácido araquídico	C20:0	75,0

Fonte: Solomons e Fryhle (2005).

3.2 CAIXAS DE GORDURA

De acordo com a Norma Técnica NBR 8160, ABNT (1999), traz a seguinte definição para caixas de gordura, “caixa destinada a reter, na sua parte superior as gorduras, graxas e óleos contidos no esgoto, formando camadas que devem ser removidas periodicamente, evitando que estes componentes escoem livremente pela rede, obstruindo a mesma”. De acordo com Gasperi (2012), a caixa de gordura é definida como sendo um sistema para o pré-tratamento

de resíduos provenientes de gordura de pias de cozinha fazendo parte da instalação predial de esgoto; são responsáveis pela remoção de parte do material graxo presente nos referidos despejos; são dispositivos simples e que acumulam resíduos com altíssimos teores de óleos e graxas. Segundo Veiga (2003), a instalação de caixa de gordura é obrigatório em todos os estabelecimentos que gerem efluentes que possam conter óleos e gorduras.

Em diversos empreendimentos ainda existe a deficiência na segregação de restos alimentares, assim como a utilização atual de trituradores de alimentos em pias, contribui para a redução do tempo de residência do efluente em tratamento (VEIGA, 2003). Como consequência, há o aumento da carga orgânica lançada nas estações de tratamaneto biológico e/ou nas redes de esgostos e assim havendo a necessidade da caixa de gordura (JORDÃO; PESSOA, 2005; SEMIONATO, 2006; SEMIONATO, 2005).

As caixas de gordura são dispositivos que permitem a separação de parte do material graxo presente no meio líquido, por meio de flotação natural, reduzindo concentração de óleos e gorduras que atingem as redes coletoras, ou mesmo o sistema de tratamento individual, quando não há ligação com o sistema público de esgoto, conforme Gnipper (2008). Diante disso, e para preservar o sistema de esgoto de problemas devidos aos resíduos gordurosos, muitas concessionárias, baseadas baseadas nas recomendações da Norma Técnica ABNT NBR 8160 (1999), para o dimensionamento, construção e limpeza das caixas de gordura, exigem de seus consumidores, para liberar uma interligação de esgoto, a instalação de caixas de gordura. O esgoto exclusivamente de pias de cozinha e/ou de outras fontes de gordura, deve passara por estas antes do lançamento na rede coletora.

Além de realizar um controle periódico nas caixas de gordura em termos de manutenção, devem apresentar algumas características físicas, tais como: boas condições de ventilação; vedação adequada para evitar a entrada de pequenos animais; água de lavagem de pisos ou de águas pluviais capacidade de acumulação da gordura entre cada operação de limpeza; dispositivos de de entrada e de saída convenientemente projetados possibilitando o escoamento normal do afluente e efluente; distâncias mínimas , principalmente altura entre a entrada e a saída suficiente para reter a gordura (ABNT, 1999; JORDÃO; PESSOA, 2005). De acordo com Delatorre (2007), existe a necessidade das prestadoras de serviços de saneamento, verificarem todas essas condições da rede coletora, principalmente a declividade e o diâmetro, antes de permitirem a

ligação de esgoto, visto que efluentes mesmo contendo concentrações de óleos e gorduras dentro dos limites da lei, podem acabar causando obstruções nas tubulações receptoras.

Segundo a ABNT (1999), a instalação de caixas de gordura é recomendada apenas quando os efluentes forem gordurosos, porém a Legislação do Estado de São Paulo, decreto 8468/76 que aprova o regulamento da Lei 997/76, que dispõe sobre a Prevenção e o Controle da Poluição do meio ambiente, estabelece em seu artigo 19A, como parte das limitações para o descarte de efluente de qualquer fonte poluidora em rede coletora provida de tratamento, de acordo com os itens descritos abaixo:

- ausência de óleos e graxas visíveis, e concentrações máximas de 150 mg/L de substâncias solúveis em hexano;
- ausência de despejos que causem ou possam causar obstruções das canalizações ou qualquer interferência na operação do sistema de esgoto.

3.3 RESÍDUOS SÓLIDOS

De acordo com a Norma Brasileira de Referência - NBR 10004 (2004), define resíduos sólidos como os resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Essa definição também é compartilhada com o Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA e a Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA. Os resíduos de caixas de gordura apresentam concentrações elevadas de óleos e graxas e quase sempre estão presentes em sua composição, restos de alimentos, plásticos, panos, utensílios domésticos, entre outros (GASPERI, 2012).

De acordo com a Norma ABNT NBR 10.004 (2004), os resíduos sólidos podem ser assim classificados:

- **Classe 1 - Resíduos Perigosos:** são aqueles que apresentam riscos à saúde pública e ao meio ambiente, exigindo tratamento e disposição especiais em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.

- **Classe 2 - Resíduos Não Inertes:** são os resíduos que não apresentam periculosidade, porém não são inertes; podem ter propriedades tais como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água. São basicamente os resíduos com as características do lixo doméstico.

- **Classe 3 - Resíduos Inertes:** são aqueles resíduos que, ao serem submetidos aos testes de solubilização (ABNT - NBR 10.007, 2004), não têm nenhum de seus constituintes solubilizados em concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água. Isto significa que a água permanecerá potável quando em contato com o resíduo. Muitos desses resíduos são recicláveis, já que os mesmos não se degradam ou não se decompõem quando dispostos no solo (se degradam muito lentamente). Estão nesta classificação, por exemplo, os entulhos de demolição, pedras e areias retirados de escavações.

De acordo com Souza (2003), os resíduos na caixa de gordura se encontram emulsificados devido ao uso de detergentes, que agem como tensoativos, formando uma película protetora na superfície das gotículas de óleo, e das próprias condições físicas e químicas existentes na caixa, tais como reações químicas e biológicas, temperatura, pH, que favorecem a emulsificação. A desemulsificação é alcançada por métodos físicos ou químicos. Os métodos físicos aumentam a frequência de contato das gotículas dispersas, enquanto que os químicos afetam as propriedades interfaciais das camadas adsorvidas nas superfícies das gotículas e aumentam a taxa de coalescência dos dispersados. O uso de calor ou campo elétrico é classificado como método físico, enquanto que a utilização de um desmulsificador ácido ou básico constitui um método químico.

No Brasil, vários estados foram palco para os mais diversos tipos de acidente envolvendo resíduos químicos perigosos. Dentre eles, pode-se relatar o acidente envolvendo o vazamento de produtos químicos usados em indústrias do setor coureiro-calçadista no Rio dos Sinos, no Rio Grande do Sul (JUSBASIL, 2008); a construção de casas populares sobre o aterro da indústria química BASF em São Paulo (SCARAMUZZO, 2012) e a criação de uma indústria de hexaclorociclohexano em uma comunidade fluminense conhecida como Cidade dos Meninos (BRASIL MS/GM n° 896, 2003). Mesmo diante destes acontecimentos, a legislação brasileira pouco evoluiu na gestão de diferentes tipos de resíduos sólidos ainda é bastante omissa.

A resolução do CONAMA n° 357 (2005), no artigo 34, delimita o teor de Óleos e Gorduras (OG) (vegetal/animal) em efluentes: 50 mg/L³⁷. Os depósitos de gordura, óleos e

graxas em esgotos são um grande problema para as companhias de saneamento. Eles reduzem o diâmetro das tubulações e podem bloqueá-las completamente, causando transbordamentos nas redes.

3.3.1. Impactos causados pelo descarte inadequado dos resíduos sólidos

Os óleos, as gorduras residuais das frituras e o material obtido da limpeza das caixas de gordura são, na sua maioria, dispostos em aterros sanitários, gerando acúmulo em volumes significativos. Assim a utilização deste material encontrado em rejeitos de restaurantes, em resíduos de caixas de gorduras residenciais e na agroindústria tem potencial para reduzir o consumo de combustíveis não renováveis e a quantidade de lixo depositada no meio ambiente (BARROS *et al.*, 2008).

No Brasil, o crescimento da consciência ambiental tem se tornado um fator social bastante importante, estando relacionado aos resíduos sólidos ou com os biocombustíveis. A lei preconiza que o resíduo sólido seja um bem econômico e de valor social, gerador de trabalho e renda e promotor de cidadania. O governo tem se movimentado nessas questões, sendo que nos últimos anos foram criadas várias leis como o Plano Nacional de Saneamento Básico (PlanSAB) conforme Brasil (2010); o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) segundo Brasil (2007), e de acordo com Brasil (2005) a Política Nacional de Resíduos Sólidos.

Os sistemas de saneamento básico infelizmente ainda são o destino de grandes quantidades de óleos e gorduras residuais (OGR) utilizados no preparo de alimentos em residências, restaurantes e lanchonetes. Esse lançamento é inadequado e prejudicial aos sistemas de tratamento de esgotos e ao meio ambiente (MENEZES, 2014).

Segundo Oliveira e Aquino (2011), os descartes de forma inadequada de resíduos sólidos provocam impactos ambientais significativos, tais como:

- a) **Esgotos pluviais e sanitários:** O óleo mistura-se com a matéria orgânica, ocasionando entupimentos em caixas de gordura e tubulações;
- b) **Bocas-de-lobo:** Provoca obstruções, inclusive retendo resíduos sólidos. Em alguns casos a desobstrução de tubulações necessita do uso de produtos químicos tóxicos;

c) **Rede de esgotos:** Os entupimentos podem ocasionar pressões que conduzem à infiltração do esgoto no solo, poluindo o lençol freático ou ocasionando refluxo à superfície.

Uma vez gerado, o resíduo sólido exige soluções adequadas de forma a alterar o mínimo possível o meio ambiente e todos os elementos que fazem parte dele; sabe-se, porém, que o manejo dos resíduos sólidos é uma tarefa complexa em virtude da quantidade e heterogeneidade de seus componentes, do crescente desenvolvimento das áreas urbanas, das limitações dos recursos humanos, financeiros e econômicos disponíveis e da falta de políticas públicas que regulem as atividades deste setor (GOMES *et al.*, 2013).

De acordo com Santos (2010), devido as consequências graves geradas por acidentes de grandes proporções, a destinação final de resíduos sólidos se tornou uma preocupação mundial relativamente recente. Em geral, as empresas responsáveis por tais acidentes foram autuadas com multas, devido ao prejuízo econômico passaram a se preocupar com todo o ciclo dos produtos. O controle social também contribuiu para o advento de uma legislação mais criteriosa sobre o tema.

Conforme Esen e Strassburg (2011), ainda que poucos acidentes graves tenham sido reportados envolvendo óleos e gorduras residuais, este tipo de resíduo carece de especial atenção, sobretudo porque polui de forma discreta e contínua. O poder de contaminação de resíduos graxos em efluentes não é consensual, mas estima-se que um litro de óleo residual contamine até um milhão de litros de água, considerando que não apenas o óleo livre é um contaminante ambiental, mas também sua forma dispersa, emulsificada ou solubilizada.

De acordo com Rodriguez (2012), os depósitos de gordura, óleos e graxas em esgotos são um grande problema para as companhias de saneamento, pois eles reduzem o diâmetro das tubulações e podem bloqueá-las completamente, causando transbordamentos nas redes. No Reino Unido, acredita-se que mais da metade dos 25 mil transbordamentos sanitários anuais são causados exclusivamente por entupimentos de blocos gordurosos. Entretanto, pouco se sabe sobre os mecanismos de deposição de óleos e gorduras residuais nas tubulações. Desta forma as companhias de saneamento acabam gastando anualmente somas consideráveis com a desobstrução do sistema de escoamento de águas residuais. No entanto, as companhias de saneamento inglesas estimam que cerca de £ 51 milhões/ano são destinados a esse problema. Segundo a Caesb (2011), no Brasil, porém são gastos em torno de R\$ 6 milhões/ano.

Segundo Menezes (2014), o processo de tratamento de esgotos consiste na diminuição da carga orgânica total presente no afluente à estação por meio de processos físicos, químicos e biológicos. Em geral, as estações removem os detritos imiscuídos à fase líquida por meio da separação mecânica de resíduos; a remoção de macronutrientes por meio de processos biológicos e algumas estações possuem também uma terceira etapa na qual ocorre a adição de algum tipo de produto químico para melhor remoção de fosfatos.

Em geral, a presença de óleos e gorduras residuais (OGR) podem comprometer todas as etapas do processo, sobretudo o processo biológico. Conforme He (2011) foi feito um estudo das propriedades físicas e químicas de depósitos de OGR do sistema de esgotamento sanitário de 23 cidades do sudoeste americano. As amostras apresentavam e possuíam alto teor de partículas granuladas, textura arenosa e a maioria continha mais de 50% de teor de lipídeos. Portanto, foi sugerido que estes depósitos sejam formados por sais metálicos, oriundos da saponificação dos ácidos graxos presentes nos esgotos. Foi constatado ainda, que os carboxilatos formados são de cálcio, magnésio, ferro e potássio.

De acordo com Williams (2012), o cálcio foi o metal encontrado em maior abundância devido ao ataque químico e bioquímico ao concreto, e foi descoberto que a maioria dos óleos e gorduras residuais possuía ácidos graxos com cadeias entre 14 e 18 carbonos (C14 e C18), sendo palmítico (C16:0) o mais abundante, seguido do oleico (C18:1).

No Distrito Federal, a Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal, Caesb, fez um trabalho junto à comunidade brasiliense a fim de que óleos e gorduras sejam reciclados. Em 2007, foi criado o projeto Biguá, com objetivo de recolher o óleo residual gerado pela comunidade do Lago Norte e utilizá-lo para a produção de sabão. Para isso, a comunidade do Varjão, região com baixo PIB per capita e alto índice de desemprego, foi corretamente capacitada e os óleos e gorduras residuais passaram a ser uma fonte de renda (SUAREZ e MELLO, 2011).

Segundo a Caesb (2011), atualmente, o projeto estende-se por todo o Distrito Federal, mas não é suficiente para barrar o entupimento das redes sanitárias e a contaminação dos efluentes. Em 2010, a Promotoria de Defesa do Meio Ambiente e Patrimônio Cultural (Prodema), Promotoria de Defesa do Patrimônio Público e Social (Prodep), promotores de justiça da Assessoria de Políticas Institucionais (API), representantes da CAESB e do Sistema de Limpeza de Urbana (SLU) se reuniram para discutir o gerenciamento dos resíduos gordurosos no Distrito Federal. A questão dos resíduos sólidos é um problema antigo e, mesmo com a edição do marco

legal de 2010 para o gerenciamento da matéria, muitas lacunas ainda perduram, porquanto a lei edita apenas diretrizes gerais no que diz respeito à correta disposição, reciclagem e reuso de resíduos.

Foi determinado que as empresas que geram OGR (coletores de fossas, desentupidoras domésticas, bares e restaurantes, entre outros) devem enviá-los à Caesb mediante o pagamento de uma taxa. Após a separação de fases, a parte sólida seria encaminhada ao SLU para correta destinação final e a parte líquida seria tratada nas Estações de tratamento de esgotos (ETE) (PINHO, 2013).

De acordo com a Caesb, o volume de gordura recebido no biênio 2011/2012 foi de 23.660 m³, o qual gerou o recolhimento de R\$ 464.940,9039. Ou seja, além de prevenir o entupimento das redes e a contaminação dos recursos hídricos, a atividade foi uma importante fonte de renda para a Companhia. Contudo, a parceria Caesb/SLU carece de melhorias, sobretudo acerca da correta disposição dos resíduos graxos. Misturá-los com o lixo comum não é uma boa alternativa visto que ele é potencial gerador de renda e também de energia (CAESB, 2012).

Segundo Brasil (2010), a lei nº 12305, somente podem ser tratados como rejeito, resíduos sólidos sem qualquer possibilidade de reaproveitamento ou tratamento, o que não é o caso. Deste modo, a destinação final do material gorduroso isolado está sendo realizada de forma ineficiente, pois não encontra amparo na legislação vigente, o que torna imperativo viabilizar processos de reaproveitamento dos mesmos. Uma das opções possíveis é a produção de biocombustíveis pela rota de transesterificação, craqueamento térmico ou térmico catalítico.

3.4 BIOCOMBUSTÍVEIS

De acordo com a Lei nº 11.097, publicada em 13 de janeiro de 2005, regulamentada pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, define biocombustível como sendo combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil. Pelo fato dos biocombustíveis serem biodegradáveis, a energia gerada por ele é chamada de energia renovável,

provocando assim menor impacto à natureza e a partir destas fontes renováveis é possível produzir biocombustíveis, como álcool, etanol e biodiesel (BIODIESEL, 2010).

No entanto, até o momento, o único combustível derivado de óleos e gorduras regulamentado pela legislação é o biodiesel, definido por meio da Resolução da ANP n° 14, de 11 de maio de 2012: combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e ou/esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico n° 4/2012.

Os biocombustíveis podem ser produzidos a partir de gorduras animais ou de óleos vegetais, existindo dezenas no Brasil que podem ser utilizadas para a produção como: cana-de-açúcar, beterraba, sorgo, dendê, semente de girassol, mamona, milho, mandioca, soja, aguapé, copaíba, lenha, resíduos florestais, excrementos de animais, resíduos agrícolas, resíduos sólidos, óleos de fritura e outros (MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO, 2010). De acordo com Santos e Almeida (2010), o processamento dessas matérias-primas gera um produto que pode ser misturado com derivados do petróleo (gasolina, diesel e etc.) ou ser utilizado puro. Os principais são: etanol, metanol, biodiesel, bio-óleo, biogás, bioetanol.

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP, que rege a Resolução n° 7 de 19 de março de 2008, o bicombustível foi introduzido na matriz energética brasileira e a ANP assumiu funções específicas de fiscalizar a qualidade e garantir o abastecimento do mercado, em defesa do interesse dos consumidores.

No Brasil, cerca de 45% da energia e 18% dos combustíveis consumidos já são renováveis e no resto do mundo, 86% da energia vêm de fontes energéticas não-renováveis. Pioneiro mundial no uso de biocombustíveis, o Brasil alcançou uma posição almejada por muitos países que buscam fontes renováveis de energia como alternativas estratégicas ao petróleo (ANP, 2012).

A Figura 3.3 relata a evolução dos biocombustíveis no Brasil.

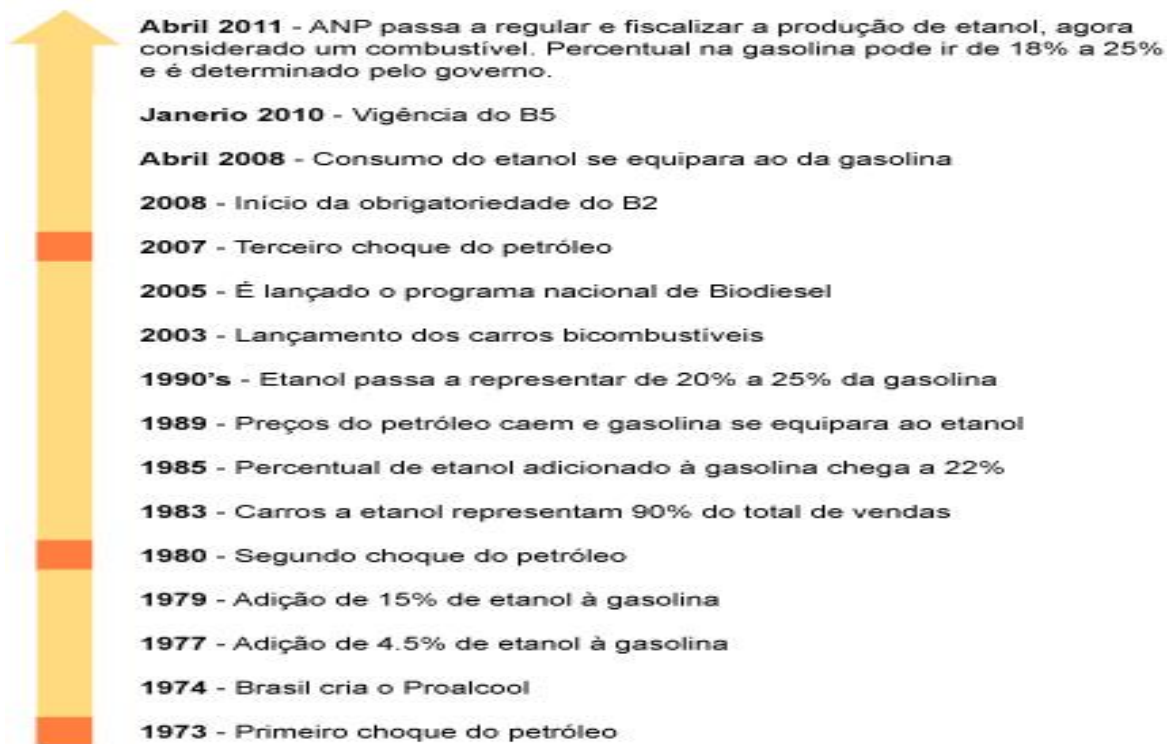


Figura 3.3: Evolução dos biocombustíveis no Brasil.

Fonte: Anp (2012).

Vários resíduos já são utilizados na produção de biocombustíveis, seja pelas rotas de transesterificação, craqueamento térmico e craqueamento térmico catalítico, utilizando óleos e gorduras residuais (OGR). Em função de sua ampla disponibilidade, o OGR oriundo especificamente de redes de esgoto é visto como uma boa alternativa para substituírem óleos e gorduras virgens (CAMPANELLI *et al.*, 2010; TOBA, 2011).

3.4.1 Vantagens na utilização de biocombustíveis

De acordo com a ANP (2012), os biocombustíveis causam menos impacto sobre o meio ambiente, fazendo com que poluam em quantidades menores por emitirem menos compostos do que os combustíveis fósseis no processo de combustão dos motores e também porque seu processo de produção tende a ser mais limpo.

Segundo SANTOS e ALMEIDA (2010), os biocombustíveis proporcionam diversas vantagens, como: na questão Ambiental, Social e Econômica, pelas seguintes razões:

Ambientais:

- São alternativas aos combustíveis fósseis, já que são energias renováveis;
- São resultantes da reciclagem de óleos usados, que lançados na natureza seriam poluentes ou teriam seu uso menos eficiente;
- Alguns produtores estão utilizando a agricultura biológica e difundindo assim o desenvolvimento sustentável.

Sociais:

- Nova forma de renda para agricultores;
- Novas ofertas de emprego na área de produção, transporte e comercialização;
- Melhoria de vida nas áreas rurais.

Econômicos:

- É mais barato que os outros combustíveis;
- Não tendem a mudar de preço devido à falta ou às guerras.

O uso de resíduos gordurosos para a produção de biocombustíveis se mostra bastante vantajoso em três aspectos (BOEY e MANIAN, 2011):

1. Não competem com o mercado de alimentos;
2. Utilizam resíduos classificados como rejeitos que atualmente são dispostos em aterros sanitários;
3. Reduzem os custos de produção.

3.5 ROTAS TECNOLÓGICAS PARA A PRODUÇÃO DE BIOCMBUSTÍVEIS

De acordo com Ma e Hanna (1999), a produção de biocombustíveis pode ser realizada através de vários métodos, sendo a transesterificação um dos principais métodos conhecidos atualmente, que transforma o óleo bruto degomado em biodiesel pela combinação com o álcool, onde a reação é simples e bastante rápida, gerando como produto o biodiesel e como subproduto, a glicerina. No entanto, outras rotas tecnológicas podem ser aplicadas para a obtenção de biocombustíveis, como: Craqueamento Térmico ou Pirólise e o Craqueamento Térmico Catalítico (COSTA, 2011).

3.5.1 Craqueamento

Através da ANP (2013), define craqueamento como sendo um processo de refino de hidrocarbonetos, que consiste em quebrar as moléculas maiores e mais complexas em moléculas mais simples e leves, com o objetivo de aumentar a proporção dos produtos mais leves e voláteis. Há dois tipos de craqueamento: térmico, feito pela aplicação de calor e pressão, e catalítico, que utiliza catalisadores para permitir, à igual temperatura, a transformação mais profunda e bem dirigida de frações que podem ser mais pesadas.

Segundo Botton (*et al.*, 2012), os processos de termoconversão são promissores, pois utilizam tecnologias semelhantes à do refino das frações pesadas do petróleo para produção de gasolina e diesel. A qualidade e a proporção dos produtos do craqueamento dependem de diversos fatores, como a composição química da matéria-prima utilizada, a temperatura do processo, o tempo de residência e, também, a presença de catalisadores.

No processo de craqueamento de óleos e gorduras, os triglicerídeos são inicialmente decompostos em derivados do glicerol e ácidos graxos e por sua vez, estes são transformados em hidrocarbonetos (SANTOS *et al.*, 1998). Esses hidrocarbonetos são usados como matéria prima para a produção de gasolina e diesel em um sistema de craqueamento similar ao processo utilizado na indústria do petróleo. Desde então, muitas pesquisas foram reportadas na literatura, mostrando altos índices de conversão e rendimentos razoáveis (70-92%) em hidrocarbonetos do tipo diesel (DUPAIN *et al.*, 2007; SANTOS *et al.*, 2010; MAHER *et al.*, 2006).

O craqueamento de óleos e gorduras é um processo alternativo que permite reduzir os problemas de desempenho do motor quando tais matérias primas são usadas como combustível (BARROS *et al.*, 2008). Este processo é bastante eficiente para a obtenção de combustíveis líquidos alternativos, apresentando uma vantagem importante: a composição química das misturas de hidrocarbonetos obtidos é próxima dos derivados de petróleo, permitindo utilizar uma tecnologia já disponível nas indústrias de petróleo (BENEDITO *et al.*, 2000).

De acordo com Ferreira (2007), o produto final obtido no processo de craqueamento é um líquido conhecido como bio-óleo ou Produto Líquido Orgânico (PLO). Em função de suas características físicas e químicas similares a combustíveis derivados de petróleo, o biocombustível obtido é promissor na substituição da matriz energética.

Segundo Abreu (2011), o produto craqueado pode ser realizado a partir dos óleos vegetais, através da utilização do processo de craqueamento térmico e/ou catalítico, onde o mesmo consiste na quebra das moléculas do óleo em altas temperaturas, tendo a presença ou não de catalisadores. Tal fato se dá porque a energia cinética das moléculas que compõem o sistema tende a aumentar com o aumento da temperatura. Quando essa energia cinética é maior que a energia potencial que mantém as ligações dos átomos ocorre à ruptura de tais. Esse processo leva à formação de uma mistura de hidrocarbonetos, semelhantes ao diesel convencional, e de compostos oxigenados tais como ésteres, ácidos carboxílicos, aldeídos e outros, conforme demonstrado na Figura 3.4.

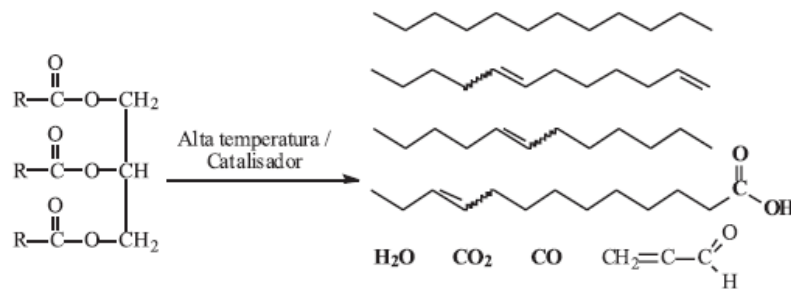


Figura 3.4: Exemplos de compostos obtidos no craqueamento de triacilglicerídeos.

Fonte: Suarez (2009).

3.5.1.1 Craqueamento térmico ou pirólise

O Craqueamento térmico ou pirólise de óleos e gorduras consiste na clivagem das cadeias graxas em temperaturas elevadas, sem a presença de um catalisador (VICENTE e MARTINEZ, 2004). Na pirólise o efeito térmico é o único responsável pela quebra das cadeias carbônicas dos triésteres presentes inicialmente, resultando em uma mistura de compostos constituída principalmente de hidrocarbonetos, e, em menor quantidade, de compostos oxigenados (PIRES, OLIVEIRA e MACHADO, 2010). A quebra dessas cadeias e o subsequente rearranjo dos fragmentos moleculares leva à formação de uma mistura de compostos químicos com propriedades muito similares a dos combustíveis fósseis (BARROS *et al.*, 2008).

A Figura 3.5 demonstra o processo de craqueamento térmico ou pirólise.

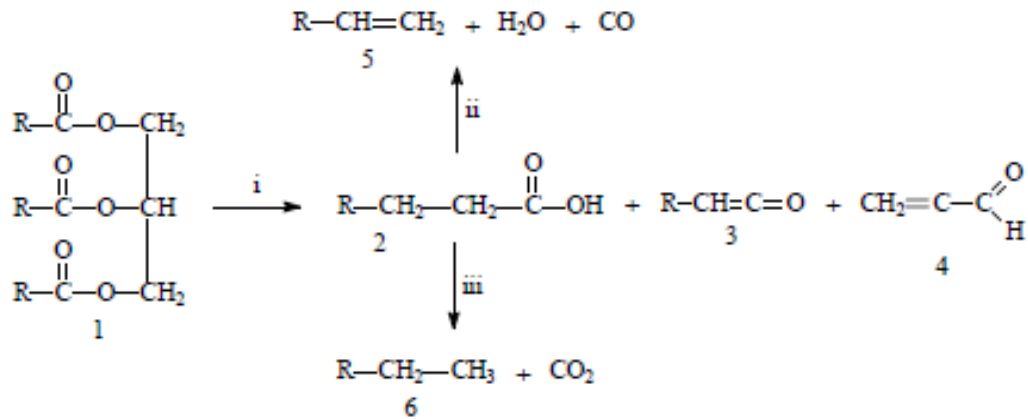


Figura 3.5: Pirólise de triacilglicerídeos (1), levando à formação de ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com e sem insaturações respectivamente (5, 6).

Fonte: Santos (2007).

O craqueamento térmico de biomassa produz gás, líquido e sólido, onde o gás é composto de monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrocarbonetos leves; o líquido de coloração escura é chamado de bio-óleo e o sólido de carvão vegetal (BRIDGWATER, 2003). Com a implementação do craqueamento térmico de óleos vegetais, podem ser obtidas misturas de hidrocarbonetos, similares às do petróleo, com a incorporação de compostos oxigenados (BOTTON *et al.*, 2012).

O craqueamento térmico possui algumas vantagens importantes: a tecnologia é mais simples, possui maior flexibilidade quanto ao uso de matérias primas, os custos de investimento e operacional são menores, a compatibilidade com motores e combustíveis fósseis é maior (BUZETZKI *et al.*, 2011).

A pirólise recebe diferentes denominações dependendo das condições utilizadas como: pirólise lenta ou carbonização, empregadas baixas temperaturas e longos tempos de residência favorecendo a produção de carvão vegetal; pirólise do tipo gaseificação, com altas temperaturas e longos tempos de residência favorecem a formação de gases e pirólise rápida com temperaturas moderadas e baixo tempo de residência dos gases favorecendo a produção de líquidos (bio-óleo) (BRIDGWATER, 2003).

As matérias-primas utilizadas no processo de pirólise podem ser óleos vegetais, gorduras animais e ácidos graxos de ésteres metílicos (SONNTAG, 1979). Como possui propriedades físico-químicas muito próximas às do combustível fóssil, é possível ser usado diretamente em motores do ciclo diesel (LIMA *et al.*, 2004). De acordo com Botton (*et al.*, 2012), alguns autores

apresentam opiniões contraditórias sobre o uso do produto craqueado direto nos motores devido, também, ao elevado índice de acidez, que é visto como umas das desvantagens do óleo derivado do craqueamento térmico, pois o elevado índice de acidez do produto formado é devido à presença de ácidos graxos e carboxílicos de cadeia curta. No entanto, o uso de catalisadores e implementação de condições operacionais adequadas é necessário para garantir a redução do teor de ácidos para os níveis aceitáveis de qualidade destes biocombustíveis.

Diversos trabalhos sobre o processo de craqueamento térmico foram levantados, e estudos apontaram várias matérias-primas diferentes que são utilizadas neste processo como: óleo de fritura (GOLDEMBERG e LUCON, 2007); óleo de tungue (BOTTON *et al.*, 2012); óleo de girassol e soja (SCHWAB *et al.*, 1988); óleo de mamona e palma (LIMA *et al.*, 2004); rejeitos de caixas de gordura (MENEZES, 2014; RATTON, 2012) e sebo bovino (SILVA, 2010).

3.5.1.2 Craqueamento térmico catalítico

De acordo com Mota (2009), no craqueamento térmico catalítico além da influência da elevação da temperatura na quebra das moléculas, há uma influência de um determinado catalisador o qual tem a finalidade de diminuir a energia de ativação conseqüentemente o gasto de energia no processo de produção, podendo ainda ser seletivo para o biocombustível requerido como a gasolina verde, o querosene verde e o diesel verde. Este tipo de tecnologia tem vantagens significativas sobre a transesterificação, incluindo o processamento de baixos custos, a compatibilidade com os motores e os padrões de combustível e flexibilidade de matérias-primas, obtendo composições similares ao diesel do petróleo como produtos finais.

O craqueamento térmico catalítico de óleos vegetais ou gorduras animais é caracterizado pelo uso de catalisadores nas moléculas dos triacilglicerídeos que se decompõem em ácidos graxos, onde o craqueamento destes resulta em uma mistura de hidrocarbonetos com características físico-químicas similares aos derivados do petróleo. O uso de catalisadores neste processo também pode resultar na otimização do tempo da reação química e assim eliminando produtos oxigenados. Em alguns casos, o produto final apresenta quantidades significativas rotas reacionais e conseqüentemente altera a composição final dos produtos (MAHER e BRESSLER, 2007).

A reação de craqueamento possui um mecanismo de alta complexidade, sendo que a literatura preconiza que a reação ocorra em duas etapas (MENEZES, 2014):

Na Figura 3.6 demonstra as etapas do processo de craqueamento, a primeira etapa, mostra a reação, que é chamada craqueamento primário, onde são formadas duas moléculas de ácidos carboxílicos, uma molécula de ceteno e acroleína, em função do rompimento das ligações C-O entre a parte glicerídica e o restante da cadeia do óleo ou gordura. A mistura formada é extremamente instável nas condições reacionais e reage rapidamente, conforme mostrado na reação 2, formando novos ácidos carboxílicos, hidrocarbonetos, aldeídos e cetonas. Numa segunda etapa de craqueamento, chamada de craqueamento secundário, verifica-se a desoxigenação dos produtos formados no craqueamento primário, principalmente os ácidos carboxílicos. De fato, os ácidos carboxílicos formados durante o craqueamento primário e reações de rearranjo são desoxigenados no craqueamento secundário, que pode ocorrer por duas rotas distintas: descarboxilação e descarbonilação, conforme mostrado nas reações 3 e 4 (IDEM *et al.*, 1996; LANDIS *et al.*, 1992; VONGHIA *et al.*, 1995).

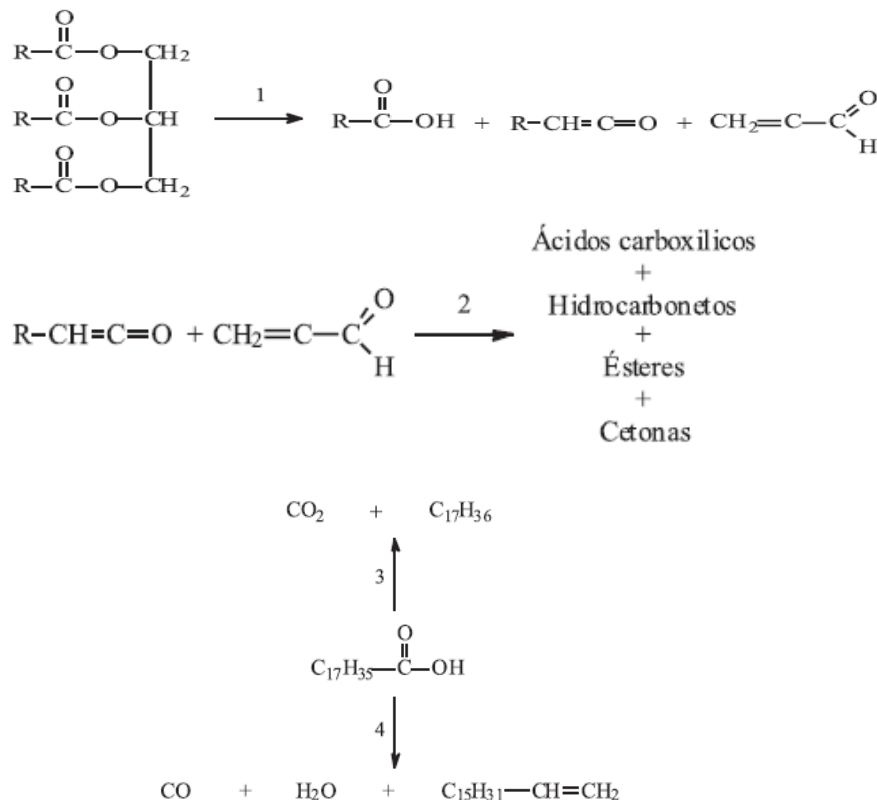


Figura 3.6: Reação de Craqueamento de triacilglicerídeos.

Fonte: Suarez (2009).

Estudos comprovaram a viabilidade de diversos catalisadores para a produção de hidrocarbonetos a partir de óleos e gorduras. Dentre os principais catalisadores ativos para o craqueamento destacam-se as zeólitas, óxidos metálicos, carbonato de cálcio, sílica, alumina, carbonato de sódio, lama vermelha, argila e a mistura destes. (VONGHIA *et al.*, 1995).

Apesar da simplicidade do uso apenas de alta temperatura para realizar o craqueamento, a grande desvantagem é a formação de compostos oxigenados, os quais tornam o produto levemente ácido. Quando a reação é realizada na presença de catalisadores, esses produtos oxigenados podem ser eliminados. (SANTOS, 2007). Com a presença de catalisadores no craqueamento de óleos vegetais podem induzir a formação de maiores alíquotas de produtos desejados (IDEM *et al.*, 1996).

Segundo Silva (2012), vários catalisadores básicos estão sendo bastante usados no craqueamento de óleos vegetais, como: óxido de cálcio, magnésio e carbonato de sódio, com o intuito de investigar como a basicidade dos catalisadores, MgO e CaO, afetava a distribuição dos produtos formados. Os resultados mostraram que a presença de centros básicos inibe a reação de craqueamento secundário e geram grande quantidade de óleo residual.

Craqueamento catalítico é a mais forma promissora para o processamento de óleo vegetal. Este processo também tem uma vantagem sobre outros, pois requer uma menor temperatura de funcionamento (<450 °C) e um gasto baixo de catalisador com proporção a massa de óleo usada neste processo. O biocombustível obtido através de craqueamento catalítico também mostra uma seletividade para fração de gasolina (RAMYA *et al.*, 2012; ONG e BHATIA, 2010).

3.6 CATALISADOR

Catalisadores são substâncias naturais ou sintéticas que afetam a velocidade de uma reação química, acelerando as desejáveis ou retardando as indesejáveis (CRQ – IV REGIÃO, 2014). De acordo com Souza Filho (*et al.*, 2007), os catalisadores são conceitualmente classificados como substâncias de elevada atividade e promotoras da reação química específica. Os catalisadores mais empregados nos processos de produção de biodiesel são compostos de caráter alcalinos misturados ao álcool formando as substâncias metóxidos e etóxidos de sódio e de potássio.

Segundo Fogler (2009), o catalisador é uma substância que afeta a velocidade da reação, sem alterar o processo, porém geralmente muda uma velocidade de reação por meio de uma diferente rota molecular (“mecanismo”) para a reação. O desenvolvimento e o uso de catalisadores constituem em buscar novas maneiras de aumentar o rendimento do produto e a seletividade de reações químicas. Uma vez que um catalisador torna possível obter um produto final por uma rota diferente com uma menor barreira de energia, ele pode afetar tanto o rendimento como a seletividade. Portanto, o catalisador pode tanto acelerar como retardar a formação de um produto particular, não afetando o equilíbrio, mudando somente a velocidade da reação.

Segundo Silva Filho, Alves e Motta (2007), os estudos desenvolvidos, com vários tipos de catalisadores, servem para identificar quais deles são viáveis para serem introduzidos em um processo com a finalidade de aumentar o rendimento do produto final e a seletividade das reações químicas, podendo apresentar as seguintes características:

- Não sofre alteração permanente na sua massa ou na sua composição e por mais que participe do complexo ativado é integralmente recuperado no final da reação;
- A ação catalítica só é possível quando existe afinidade química entre os reagentes;
- A sua adição aumenta igualmente as velocidades das reações direta e inversa, não deslocando o equilíbrio.

De acordo com Mota (2009), o catalisador tem a finalidade de diminuir a energia de ativação conseqüentemente o gasto de energia no processo de produção, podendo ainda ser seletivo para o biocombustível requerido como a gasolina verde, o querosene verde e o diesel verde. Este tipo de tecnologia tem vantagens significativas sobre a transesterificação, incluindo o processamento de baixos custos, a compatibilidade com os motores e os padrões de combustível e flexibilidade de matérias-primas, obtendo composições similares ao diesel do petróleo como produtos finais.

A catálise pode ser estudada de duas maneiras: homogênea, quando reagentes e catalisador estão no mesmo estado físico formando um sistema monofásico; ou heterogênea, quando reagentes e catalisador não estão no mesmo estado físico (SILVA FILHO, ALVES, MOTTA, 2007).

Os dois principais tipos de catalisadores usados incluem catalisadores de metais de transição, que são comuns na indústria de hidroprocessamento, e catalisadores do tipo peneira molecular. O uso de catalisadores de metais de transição, sob alta pressão parcial de hidrogênio, resulta em produtos do tipo diesel; já as peneiras moleculares produzem mais aromáticos e hidrocarbonetos do tipo gasolina. Aluminas ativadas e carbonato de sódio representam dois outros grupos de catalisadores usados para obtenção de biocombustíveis (MAHER *et al.*, 2006).

Segundo Fogler (2009), a reação catalítica ocorre na interface sólido-fluido, uma grande área interfacial que é quase sempre essencial para que se possa atingir significativa velocidade de reação. Em diversos catalisadores essa área é contida por uma estrutura porosa interna, onde um catalisador que tenha uma grande área resultante dos poros é dito ser um catalisador poroso. Algumas vezes, os poros são tão pequenos que admitem pequenas moléculas, evitando a entrada de grandes moléculas. Materiais com esse tipo de poro são chamados de peneiras moleculares, que podem ser substâncias naturais, tais como: argilas e zeólitas, ou totalmente sintéticas, como aluminossilicatos cristalinos.

Existem diversos tipos de catalisadores que podem ser utilizados no craqueamento térmico catalítico como: carbonato de cálcio, lama vermelha, zeólitas, carbonato de sódio, entre outros. Portanto, o presente trabalho utilizou o resíduo Lama Vermelha (LV) como catalisador.

3.6.1 Lama vermelha

Devido à alta alcalinidade apresentada, a Lama Vermelha (LV) pode ser classificada, segundo a norma NBR 10.004/2004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), como resíduo Classe I – perigoso (alta corrosividade e reatividade), de modo que sua manipulação inadequada pode acarretar uma série de problemas ambientais.

Conforme Mercury (*et al.*, 2010), algumas indústrias do setor primário (Siderurgia, Metalurgia e produção de Alumínio Primário) vem acompanhado da geração de uma grande quantidade de resíduos, que na maioria das vezes é depositada em ambientes próximos às fábricas, devido ao elevado custo que representam o transporte, tratamento e a gestão adequada destes resíduos. Estes, por sua vez, são agressivos e tóxicos ao meio ambiente, podendo contaminar os solos e os lençóis freáticos se não forem tratados antes do seu armazenamento.

Tais resíduos podem ser do tipo sólido, líquido e gasoso, e nem sempre se pode reutilizá-los integralmente dentro da própria empresa.

Nas indústrias de alumínio, um dos maiores problemas ambientais é o descarte do resíduo da bauxita, conhecido genericamente como “Lama Vermelha”. A Figura 3.7 mostra a imagem aérea da fábrica da ALUNORTE (Barcarena – PA) e da Lagoa de rejeitos sólidos onde é estocada a lama vermelha proveniente do processo Bayer. Este resíduo gerado durante a etapa de clarificação e filtração do Processo Bayer de produção da alumina é constituído por partículas muito finas, tendo como principal característica uma elevada alcalinidade e alta área superficial (SILVA FILHO *et al.*, 2012; GALDINO, 2008). A Lama Vermelha (LV) é um subproduto deste processo, definindo como um resíduo semi-sólido alcalino com concentração média que varia entre 400 e 600 g/l e pH na faixa de 11,9 –13,6, sendo composto basicamente pelos insolúveis presentes na bauxita, como sílica (quartzo), óxidos e hidróxidos de ferro (hematita e goethita), de titânio (anatásio) e alumínio, além de outras impurezas minoritárias (SANTOS, 1989).



Figura 3.7: Imagem aérea da fábrica da ALUNORTE (Barcarena – PA) e da Lagoa de rejeitos sólidos onde é estocada a lama vermelha proveniente do processo Bayer.

Fonte: Magalhães (2012).

De acordo com Hinda *et al.*, (1999), na fabricação de alumínio metálico é utilizada alumina (Al_2O_3), esta é produzida a partir de bauxitas através do processo Bayer. O processo Bayer usado na consiste na dissolução dos hidróxidos de alumínio (gibbsita) presentes nas

bauxitas mediante o ataque deste mineral com uma solução alcalina de NaOH em temperaturas que variam entre 135-170 °C e em condições hidrotérmicas (1-30 atm). Esse processo produz uma solução saturada de aluminato de sódio, a partir da qual se precipita o hidróxido de alumínio mediante a adição de cristais de gibbsite.

A lama vermelha gerada durante a produção da alumina é disposta em lagoas de rejeitos, representando um passivo ambiental. A quantidade de lama vermelha produzida por tonelada de alumina varia em função da qualidade da bauxita (0,3t para bauxitas de alta qualidade e 2,5t para bauxitas de baixa qualidade). Entretanto, Nunn (1998) afirma que uma típica refinaria gera entre meia a duas toneladas de lama vermelha seca por tonelada de alumina produzida. A disposição não adequada deste resíduo pode gerar problemas relacionados à contaminação de águas superficiais como lençóis freáticos por ferro, alumínio, soda ou outros agentes (WANG *et al.*, 2008). A quantidade de lama vermelha produzida é muito grande, e a sua disposição deve prever uma grande área, contribuindo assim com um custo adicional e permanente ao processo de produção do alumínio (KAHANE *et al.*, 2002).

Na literatura, informações sobre a produção nacional de LV são escassas. Porém, dados da Associação Brasileira do Alumínio (ABAL) para o ano de 2006, indicaram que a produção de alumina no Brasil atingiu a marca de 6,66 milhões de toneladas, sendo que, em São Luis, foram produzidas 1,4 milhões de toneladas (MOTTA *et al.*, 2007; KOMNITSAS *et al.*, 2003). A partir destes dados, e levando em conta que para cada tonelada de alumina produzida são produzidos em média 0,5 toneladas de lama vermelha, é possível inferir que a produção nacional e a maranhense de LV é de aproximadamente 3,33 milhões de toneladas e 700 mil toneladas, respectivamente (ABAL, 2008).

3.7 PROCESSOS DE SEPARAÇÕES DE MISTURAS

Segundo Mayer (2010), um grande número de operações unitárias em engenharia química relaciona-se à mudança de composição de soluções e misturas através de métodos que não envolvem, necessariamente, reações químicas. Usualmente essas operações são direcionadas de maneira a separar uma mistura em seus diferentes constituintes. No caso de misturas, tal

separação pode ser mecânica ou envolver mudanças na composição de soluções, o que se conhece como operações de transferência de massa.

As operações de transferência de massa são caracterizadas pela transferência de um componente da mistura através de outro em escala molecular. Esse fenômeno deve-se à diferença de concentração entre as fases, (gradiente de concentração), de forma que essa transferência de massa será tanto maior quanto maior for a diferença entre o ponto de maior concentração e o de menor concentração, originando a força motriz de separação (MAYER, 2010).

Os processos de transferência de massa são classificados em quatro grupos: 1) contato direto de duas fases imiscíveis; 2) fases separadas por uma membrana; 3) contato direto de fases miscíveis; 4) uso de fenômenos de superfície (TREYBAL, 1968; WELTY *et al.*, 2007).

3.7.1 Destilação

Uma das operações unitárias mais utilizadas é a destilação, a qual é um processo caracterizado por uma dupla mudança de estado físico, em que uma substância, inicialmente no estado líquido, é aquecida até atingir a temperatura de ebulição, transformando-se em vapor, e novamente resfriada até que toda a massa retorne ao estado líquido. A destilação pode ser um método adequado para purificá-las, basta que tenham volatilidades razoavelmente diferentes entre si. Em teoria, não se pode purificar substâncias até 100% de pureza através da destilação. Para conseguir uma pureza bastante alta, é necessário fazer uma separação química do destilado posteriormente (GEANKOPLIS, 1998).

De acordo com Treybal (1968), a destilação é um método para separar componentes de uma solução, depende da distribuição de substâncias entre uma fase de gás e um líquido, e aplica-se a casos em que todos os componentes se encontram presentes em ambas as fases. Em vez da introdução de uma nova substância na mistura, para se obter a segunda fase (como na absorção de gás ou desorção), a fase nova por evaporação ou condensação é criada a partir da solução original. No entanto, geralmente a separação por destilação direta é possível, em produtos puros que não necessitam de tratamento. Por tanto, este processo tornou o mais importante de todas as operações de transferência de massa.

Segundo Geankoplis (2003), além da temperatura, a pressão é outro fator importante no

processo de destilação. O ponto de ebulição de um determinado líquido é função da pressão a que ele está sendo submetido. Quanto maior for a pressão exercida, maior será a temperatura de ebulição do líquido. Assim, a diminuição da pressão acarreta na diminuição da temperatura de ebulição do líquido. A conjugação desses dois parâmetros (temperatura e pressão) permite que um líquido seja separado em diversas frações. Este processo tem como objetivo colocar duas fases em contato. Quando as fases não estão em equilíbrio, ocorre transferência de massa entre as fases sendo que a taxa de transferência de cada espécie depende do afastamento do equilíbrio do sistema. Geralmente, as fases coexistentes neste processo são a fase vapor e a fase líquida,

O contato direto entre duas fases miscíveis é baseado no fato de que em um sistema bifásico de vários componentes em equilíbrio, com poucas exceções, as composições das fases são diferentes. Em operações de transferência de massa, as fases em equilíbrio não consistem de somente um componente. Consequentemente, quando as duas fases estiverem inicialmente em contato, elas não estarão na composição de equilíbrio. Então, o sistema tende a atingir o equilíbrio através de um lento movimento difusivo dos constituintes, que se transferem, em parte, entre as fases no processo. A separação, então, nunca é completa. Porém, ela pode ser direcionada para tão próxima quanto o desejado, fazendo-se uso de operações e dispositivos apropriados (MAYER, 2010).

Tais dispositivos devem promover um contato íntimo entre as duas fases, podendo ser de quatro tipos principais: torres de pulverização (*spray towers*); torres de borbulhamento (*bubble towers*); torres de recheio ou empacotadas (*packed towers*) e torres de pratos (*plate towers*) (WELTY, 2007). Esses dispositivos são utilizados preferencialmente em operações de destilação e de absorção, sendo que na destilação utilizam-se as torres de pratos ou de recheio.

A destilação é aplicada na refinação do produto obtido no processo de craqueamento térmico catalítico, visando obter frações nas faixas da gasolina, querosene, diesel leve e diesel pesado, permitindo a produção de biocombustíveis com propriedades físico-químicas similares aos combustíveis derivados do petróleo (LIMA *et al.*, 2004). Portanto, há uma grande vantagem em relação aos derivados do petróleo, em virtude da utilização de fontes renováveis e do fato de serem praticamente isentos de nitrogênio e enxofre, principais elementos formadores dos óxidos responsáveis pelo efeito estufa e a chuva ácida (MAHER e BRESSLER, 2007; LIMA *et al.*, 2004).

3.7.1.1 Tipos de destilação

Segundo Geankoplis (2003), a destilação pode ser realizada na prática por dois métodos principais. O primeiro método consiste em produzir um vapor aquecendo a mistura líquida a ser separada num passo único. O segundo método envolve o refluxo do vapor não condensado. Este segundo método é chamado destilação fracionada, destilação de refluxo ou retificação. Existem quatro tipos principais de destilação que são verificados em um único estágio e não incluindo a retificação, como:

1. Destilação Instantânea de Equilíbrio;
2. Destilação Simples ou Diferencial;
3. Destilação Simples com Arraste a Vapor;
4. Destilação Fracionada.

3.7.1.1.1 Destilação instantânea de equilíbrio

Segundo Geankoplis (2003), este tipo de destilação consiste na expansão brusca de uma mistura líquida aquecida. Essa expansão produz, através de uma queda de pressão, a divisão do fluxo em duas fases, uma líquida e outra vapor. A fase vapor se enriquece com os compostos mais voláteis, enquanto acontece o oposto na fase líquida.

De acordo com Lindemann e Schmidt (2010), a Destilação instantânea de equilíbrio, é também chamada destilação flash, podendo ser realizada em batelada ou em operação contínua. Normalmente, a corrente de alimentação (líquida) é aquecida num permutador de calor, passando depois por um flash adiabático, onde ocorre uma despressurização rápida, é esta despressurização que dá origem a duas correntes saturadas, uma de líquido e outra de vapor, em equilíbrio. O tanque flash permite facilmente a separação e remoção das duas fases continuamente. Este tipo de destilação só permite um grau de separação razoável se a diferença de volatilidade entre os dois compostos que serão separados for elevada. Pode-se ter uma ideia deste esquema na Figura 3.8 que se encontra abaixo.

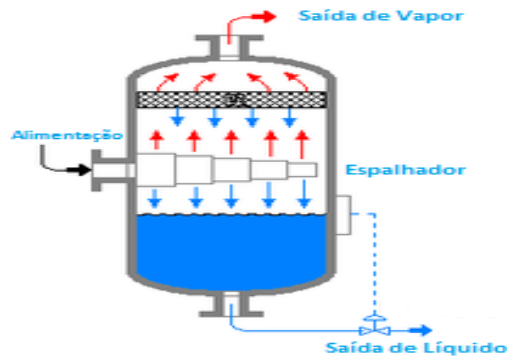


Figura 3.8: Esquema de Destilação Flash.

Fonte: Lindemann e Schmidt (2010).

3.7.1.1.2 Destilação simples ou diferencial

É também conhecida como destilação simples, destilação em batelada ou destilação Rayleigh. Este tipo de destilação consiste em apenas uma etapa de vaporização e condensação. Utiliza-se quatro equipamentos aqui: um refeedor, um condensador, um receptor e um termômetro. A vaporização se dá pelo aumento rápido da temperatura ou pela redução de pressão no refeedor, onde a mistura a ser purificada está inicialmente. O vapor gerado no refeedor é imediatamente resfriado no condensador. O líquido condensado, também chamado de destilado, o qual é armazenado por fim no receptor (GEHLEN, 2013).

Segundo Lindemann e Schmidt (2010), é necessário observar atentamente o termômetro durante todo o processo. A temperatura tem a tendência de estacionar inicialmente no ponto de ebulição da substância mais volátil. Quando a temperatura voltar a aumentar, deve-se pausar aquecimento e recolher o conteúdo do receptor: o líquido obtido é da substância mais volátil, que se separou da mistura original. Repete-se o processo para a obtenção da segunda substância mais volátil, a terceira e assim por diante até conseguir separar cada um dos componentes da mistura.

De acordo com Sartor (2009), os destilados obtidos desta forma não estão 100% puros, apenas mais concentrados do que a mistura original. Para obter graus de pureza cada vez maiores, pode-se fazer sucessivas destilações do destilado. Como este processo é demorado e trabalhoso, utiliza-se em seu lugar a destilação fracionada. Este tipo de destilação é bastante utilizado em bancada de laboratório. Na escala industrial este tipo de destilação é utilizado quando pequena capacidade não permite a separação com operação contínua, este tipo de processo deve ocorrer

apenas ocasionalmente, que se obter um produto novo ou quando os materiais não são apropriados para um sistema de fluxo contínuo.

Nas Figuras 3.9 e 3.10 é possível verificar os esquemas deste tipo de destilação em escala de bancada e industrial respectivamente.

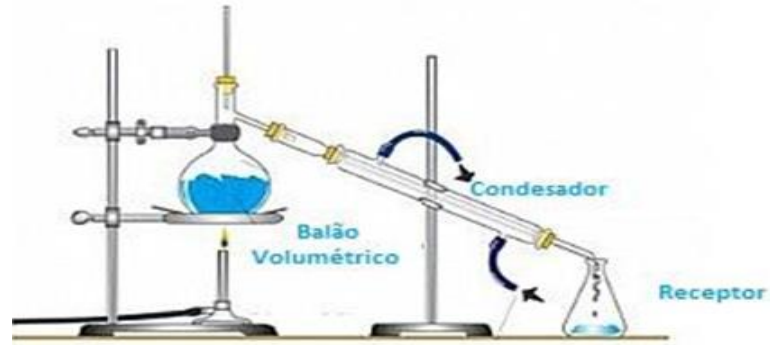


Figura 3.9: Esquema de Destilação Diferencial em Bancada de Laboratório.

Fonte: Lindemann e Schmidt (2010).

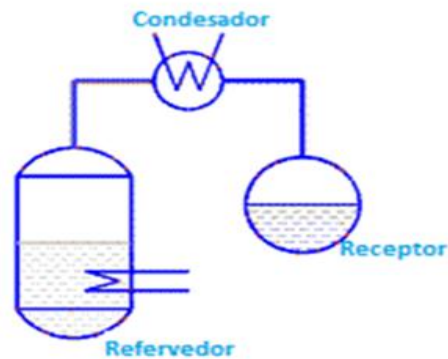


Figura 3.10: Esquema de Destilação Diferencial em Escala Industrial.

Fonte: Lindemann e Schmidt (2010).

3.7.1.1.3 Destilação simples com arraste a vapor

De acordo com Gehlen (2013), um método variante de destilação simples consiste em injetar vapor vivo no refervedor em vez de realizar o aquecimento através de um trocador de calor, este tipo de destilação é também conhecida como destilação por arraste de vapor. Este

processo é utilizado para purificar substâncias que se decompõem a temperaturas elevadas, para separar compostos voláteis de uma mistura de outros não voláteis e para separar misturas imiscíveis de compostos orgânicos e água (vapor). A substância a ser separada por esse processo deve ser insolúvel em água, porque os vapores d'água é que vão conduzir essa substância.

Misturas imiscíveis não se comportam como soluções. Os componentes de uma mistura imiscível "fervem" a temperaturas menores do que os pontos de ebulição dos componentes individuais. Assim, uma mistura de compostos de alto ponto de ebulição e água pode ser destilada à temperatura menor que 100°C , que é o ponto de ebulição da água (LINDEMANN e SCHMIDT, 2010).

Segundo Sartor (2009), o princípio da destilação à vapor baseia-se no fato de que a pressão total de vapor de uma mistura de líquidos imiscíveis é igual a soma da pressão de vapor dos componentes puros individuais. A pressão total de vapor da mistura torna-se igual a pressão atmosférica e a mistura ferve em uma temperatura menor que o ponto de ebulição de qualquer um dos componentes.

Na Figura 3.11 ilustra o esquema da destilação por arraste.

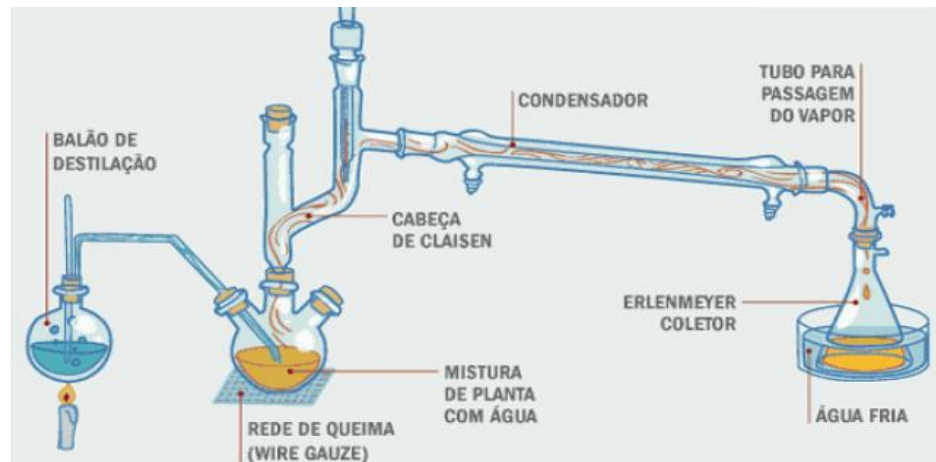


Figura 3.11: Esquema de Destilação por Arraste Tradicional.

Fonte: Lindemann e Schmidt (2010).

3.7.1.1.4 Destilação fracionada

A destilação fracionada é um método de separação de líquidos presentes em misturas homogêneas. Consiste em elevar a temperatura até o ponto de ebulição do líquido que apresente valor mais baixo para essa propriedade. Os componentes com baixo ponto de ebulição, os mais voláteis, conseguem contornar os obstáculos da torre e chegar ao topo da coluna, com isso, podem ser separadas. Espécies químicas com pontos de ebulição mais altos (menos voláteis) não conseguem chegar ao topo, acumulando-se nos diversos níveis da torre da destilação, até que a temperatura do sistema alcance a temperatura de ebulição dessas substâncias, de forma que, assim, elas possam ser separadas, cada uma, na sua respectiva temperatura de ebulição. Quanto mais próximos forem os pontos de ebulição dos líquidos, menor o grau de pureza das frações destiladas (PERRY, 2008).

As operações descritas até agora propiciam pouco enriquecimento do vapor produzido, a não ser que se opere com vários estágios. Porém, neste caso o custo do equipamento viria a ser muito alto. Na destilação fracionada opera-se com vaporizações e condensações sucessivas num equipamento de menor custo, conhecido como coluna de fracionamento. Este tipo de destilação é empregado quando a diferença entre os pontos de ebulição dos líquidos da mistura é menor e quando se deseja um destilado com maior teor de pureza. A coluna de destilação fracionada cria várias regiões de equilíbrio líquido-vapor, enriquecendo a fração do componente mais volátil da mistura na fase de vapor (MAYER, 2010).

Na Figura 3.12 ilustra um esquema de destilação fracionada em escala de bancada e na Figura 3.13 demonstra como essa destilação é aplicada em escala industrial.



Figura 3.12: Esquema de Destilação Fracionada em Escala Laboratorial.

Fonte: Lindemann e Schmidt (2010).

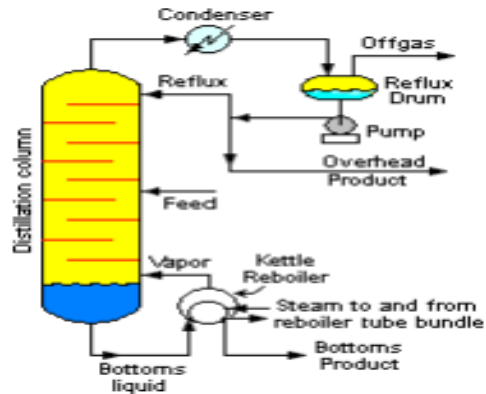


Figura 3.13: Esquema de uma Destilação Fracionada em Escala Industrial.

Fonte: Lindemann e Schmidt (2010).

Em relação as colunas vazias as características favoráveis das mesmas são que elas oferecem uma baixa retenção de líquido (*hold-up*) e uma pequena queda de pressão. Nesse tipo de coluna as trocas acontecem entre o vapor e o filme de líquido descendente pelas paredes. Cita-se como exemplo a coluna tipo *Vigreux*, conforme é demonstrado na Figura 3.14, onde foi desenvolvida pelo hialotécnico francês Henri Vigreux em 1904 (SILVA, 2012), que consiste na presença, em intervalos regulares, de dois grupos de quatro endentações que apontam para o centro e para baixo, o que aumenta em muito a superfície interna de contato, sem aumentar a altura da coluna.



Figura 3.14: Coluna do tipo Vigreux.

Fonte: Ribeiro (2012).

Conforme Carney (1949) cita que, do ponto de vista da fácil operação, fácil construção, eficiência relativa e carga (*load* ou *throughput* ou *boil-put rate* – volume de material ascendente

à cabeça da coluna por unidade de tempo ou soma das vazões de destilado e refluxo), a coluna do tipo Vigreux é mais prática dentre as colunas vazias.

Esse tipo de coluna apresenta algumas características importantes a serem destacadas: O número de pratos teóricos obtidos pela coluna Vigreux mantém-se constante para extensas faixas de carga desenvolvida pelo destilador; um aumento no diâmetro da coluna é acompanhado de uma diminuição da eficiência (aumento da altura equivalente a um prato teórico – AETP), para amplos valores de carga; para uma determinada carga, um aumento na altura da coluna Vigreux diminui sua eficiência (aumento da AETP). Se a carga for aumentada (10 vezes), mantendo-se o mesmo diâmetro, observa-se o mesmo comportamento, porém com eficiências pronunciadamente menores (AETP maior) (PERRY, 2008).

De acordo com Lindemann e Schmidt (2010), há colunas de fracionamento de pratos e de enchimento. No primeiro caso a coluna tem um casco cilíndrico vertical alongado, no interior do qual há certo número de pratos ou bandejas horizontais. A alimentação é feita num ponto intermediário, podendo haver, também, diversas alimentações ao longo da coluna. O líquido percorre a coluna descendo de um prato para o outro através de canais de descida. Nestas colunas o líquido vai de um lado a outro das bandejas e o vapor sobe pela coluna borbulhando vigorosamente através do líquido. O escoamento das fases é dito cruzado, mas também há colunas sem canais de descida e neste caso as fases escoam em contracorrente pela coluna.

Nas colunas de recheio o líquido e o vapor passam através de um enchimento inerte, como anéis de *Raschig*, selas *Berl*, anéis *Pall* ou recheios estruturados, cuja função é promover o contato eficiente das fases. Além do casco, uma coluna de fracionamento deve ter um refeedor na base e um condensador no topo. A função do refeedor é produzir vapor que sobe pela coluna e o condensador, condensa os vapores que chegam ao topo da coluna. O condensado vai para um acumulador, do qual parte retorna para o topo da coluna como refluxo e o restante é o destilado (GEHLEN, 2013).

Segundo Sartor (2009), este tipo de processo é muito comum em refinarias de petróleo, para extrair diversos tipos de compostos, como o asfalto, gasolina, gás de cozinha entre outros. Nestas separações são empregadas colunas de aço de grande diâmetro, compostas de pratos ou de seções recheadas. Os internos, sejam pratos, chicanas ou recheios, tem como função colocar as fases vapor e líquido em contato, de modo a que ocorra a transferência de massa entre elas. Ao longo da coluna, a fase vapor vai se enriquecendo com os compostos mais voláteis, enquanto

a fase líquida se concentra com os compostos mais pesados de maior ponto de ebulição. Uma representação esquemática do processo de refino do petróleo na destilação fracionada é demonstrada na Figura 3.15.

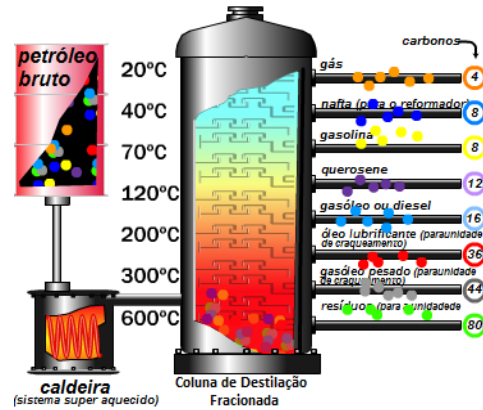


Figura 3.15: Processo de Refino do Petróleo em uma Coluna de Destilação Fracionada.
Fonte: Lindemann e Schmidt (2010).

3.8 DERIVADOS DE PETRÓLEO OBTIDOS A PARTIR DA DESTILAÇÃO

3.8.1 Gasolina

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível – ANP (2014), a Gasolina é um combustível energético para motores de combustão interna com ignição por centelha (ciclo Otto), composta de frações líquidas leves do petróleo, cuja composição de hidrocarbonetos, apresentando faixa de ebulição entre 30°C e 220°C, sendo a maior parte das cadeias de C5 até C10 ou C12. Segundo Szklo (*et al.*, 2012), este combustível é uma mistura complexa de hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos, com massa molar que varia tipicamente ao redor de 100 g/gmol. Esta mistura de hidrocarbonetos (e oxigenados) na gasolina determina suas propriedades físicas e características de desempenho do motor.

Conforme Quelhas (*et al.*, 2012), a gasolina é composta por naftas oriundas de diferentes processos de refino que contém diferentes teores dos diversos tipos de hidrocarbonetos. Essas correntes são misturadas em proporções adequadas, visando a conferir os requisitos de qualidade para a utilização da gasolina automotiva.

Originalmente, a gasolina era um subproduto da indústria de refino do petróleo, que estava interessada principalmente no querosene. Com o advento dos motores de combustão, a gasolina foi vista como a melhor opção para combustível, devido a algumas de suas características: calor de combustão por unidade de massa e volume (responsável pelo movimento do motor), alta volatilidade (mistura-se facilmente com o ar, gerando uma mistura muito inflamável), calor latente de vaporização (quantidade de calor que deve ser fornecida ao líquido para vaporizá-lo), ponto de ignição, estabilidade química, resistência à compressão e segurança (PETRUS e NOORDERMEER, 2006).

A qualidade da gasolina é avaliada também por métodos de teste ASTM, sendo o mesmo método que é aplicado para avaliar o diesel. A qualidade da gasolina é medida por meio de parâmetros semelhantes aos dos combustíveis diesel, e a qualidade da ignição da gasolina é medida, principalmente, pelo seu número de octano, também conhecido como índice antidetonante (ASTM D 4814-04a, 2005). O número de octano é definido como propriedade da gasolina que indica a qual limite máximo a mistura vapor de combustível-ar pode ser comprimida dentro da câmara de combustão, sem que haja detonação espontânea, ou seja, sem que a mistura entre em combustão antes da centelha da vela de ignição (SZKLO *et al.*, 2012).

De acordo com a legislação da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) Resolução Nº 57, de 20.10.2011 - DOU 21.10.2011, toda Gasolina automotiva deve atender aos seguintes requisitos de qualidade:

- Vaporizar-se adequadamente para garantir o bom funcionamento do motor desde a partida até a operação a plena carga;
- Entrar em combustão somente a partir da ignição pela centelha, sem haver combustão espontânea, de forma a aumentar o rendimento do motor e não o danificar;
- Não produzir resíduos por oxidação ou na combustão, evitando a formação de depósitos no interior do motor;
- Produzir queima limpa, com baixa emissão poluentes;
- Ser estável nas condições de armazenamento, não formando goma ou depósitos;
- Não ser corrosiva, para evitar desgastes nos componentes do motor;
- Garantir a segurança no manuseio e transporte.

Esses requisitos de qualidade são atendidos por meio do controle de diversas propriedades do produto, conforme especificado pela ANP.

Embora muitos estudos sobre a produção de hidrocarbonetos através da pirólise de óleo vegetal relatar produtos na faixa da gasolina, pouco trabalho tem sido feito no que se refere à verificação das propriedades da gasolina e comparando-os com os padrões da ASTM. Verificou-se que hidrocarbonetos na faixa da gasolina com número de octano que variam de 90-96 podem ser obtidos por conversão catalítica dos produtos de pirólise de vários óleos vegetais (MAHER e BRESSLER, 2007).

A Tabela 3.2 mostra as especificações das propriedades físico-químicas estabelecidos pela Resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) Resolução N° 57, de 20.10.2011 - DOU 21.10.2011.

Tabela 3.2 - Propriedades físico-químicas da gasolina.

Norma	Parâmetros Físico-Químicos	Unidades	(*) ANP
ASTM D4052	Densidade	g cm ⁻³	-
ASTM D6277	Benzeno	% v/v	1.0, Max
NBR 13992	Etanol	% v/v	25 ± 1
Curva de Destilação			
ASTM D86	10% Evaporado, Max	°C	65.0, máx
ASTM D86	50% Evaporado, Max	°C	80.0, máx
ASTM D86	90% Evaporado, Max	°C	145.0 - 190.0
ASTM D86	Ponto Final de Ebulição, Max	°C	220.0, máx
ASTM D86	Resíduo, máx	% v/v	2.0, máx
Octanagem			
Correlação com ASTM D2699/2700	Motor Octane Number	-	82.0
	Research Octane Number	-	-
	Índice Antidetonante	-	87.0
Composição			
Correlação com Olefinas ASTM D1319	Saturados	% v/v	-
	Olefinas	% v/v	45.0, Max
	Aromáticos	% v/v	38.0, máx

(*) Especificações de acordo com a resolução ANP N° 57, DE 20.10.2011 – DOU 21.10.2011. Fonte: ANP N° 57, de 20.10.2011 - DOU 21.10.2011.

De acordo com Quelhas (2012), a gasolina automotiva é o combustível mais utilizado em motores de veículos. Entre outras aplicações, destaca-se o seu uso como combustível de: motocicletas, pequenas embarcações, grupos geradores de energia elétrica, roçadeiras e motosserras.

3.8.2 Querosene

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível – ANP (2014), Querosene é uma fração seguinte à gasolina e anterior ao diesel na destilação do petróleo, em que predominam compostos hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos com tamanho de cadeia de 9 a 15 átomos de carbono destilados na faixa de ebulição compreendida entre 150°C e 300°C. Suas utilizações incluem: combustível para aviões, sendo derivados de petróleo utilizados como combustíveis em turbinas de aeronaves segundo a Resolução da ANP N° 37, de 1/12/2009; aquecimento doméstico; iluminação, utilizado em geral como combustível de lâmparas; solventes e inseticidas.

No passado, em outros países, a nafta chegou a ser utilizada como fração básica para a produção de combustível para turbinas aeronáuticas, porém foi substituída pelo querosene devido à grande demanda de nafta para a indústria automotiva, a sua maior pressão e a sua relativamente baixa densidade, o que exige maiores volumes para um mesmo fornecimento de energia (FARAH, 2012).

Conforme Quelhas (*et al.*, 2012), as turbinas utilizadas nos aviões são concebidas para gerar potência a partir da expansão dos gases gerados na combustão do querosene de aviação, em elevada temperatura. Existem dois tipos de equipamentos empregados: turbo-hélice e turbojato, sendo o último o mais empregado.

Presentemente o desenvolvimento tecnológico das turbinas de aviação exigem que o combustível adequado apresente facilidade de bombeamento a baixas temperaturas, facilidade de reacendimento em elevadas altitudes, combustão limpa, com baixa emissão de energia radiante e reduzida tendência a formação de depósitos. Essas características levam a escolha do querosene, com faixa de ebulição intermediária a da gasolina e a do óleo diesel, como combustível ideal para jatos (FARAH, 2012).

De acordo com a legislação da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) Resolução N° 37, DE 01.12.2009 - DOU 02.12.2009, as exigências de qualidade do Querosene de Aviação para uso em turbinas aeronáuticas são as seguintes:

- Proporcionar máxima autonomia de voo;

- Vaporizar-se adequadamente no interior da câmara de combustão da turbina, proporcionando “chama limpa”, minimizando assim a formação de fuligem;
- Proporciona partidas fáceis e seguras, e ter facilidades de reacendimento;
- Minimizar a formação de resíduos e cinzas por combustão;
- Escoar facilmente em baixa temperatura;
- Ser estável química e termicamente;
- Não ser corrosivo aos materiais da turbina;
- Minimizar a tendência à solubilização de água;
- Ter aspecto límpido, indicando ausência de sedimentos e de alteração de cor;
- Não apresentar água livre, evitando o desenvolvimento de microrganismos e a obstrução de filtros;
- Oferecer segurança no manuseio e na estocagem.

Tais exigências são atendidas através do controle de diversas propriedades do produto, de acordo com as especificações da ANP.

O querosene é uma mistura de hidrocarbonetos na faixa de C₉ – C₁₅, em geral, cujo limite inferior é controlado pelo seu ponto de fulgor. A faixa superior (hidrocarbonetos mais pesados) é limitada por propriedades, como o ponto de congelamento, o ponto de fuligem, o teor de aromáticos, e a estabilidade (FARAH, 2012).

A faixa de composição e porcentagem volumétrica de hidrocarbonetos presentes no querosene obtido por destilação direta está mostrada na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Composição do querosene em hidrocarbonetos.

	Parafínicos	Naftênicos	Monoaromáticos	Diaromáticos
Média (% Vol)	42	39	18	2,5
Máximo (% Vol)	56	50	24	4,0
Mínimo (% Vol)	34	29	10	1,5

Fonte: Farah (2012).

3.8.3 Diesel

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível – ANP (2014), Diesel é constituído predominantemente por hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos com tamanhos de cadeia de 10 a 25 átomos de carbono e com faixa de destilação comumente situada entre 150°C e 400°C. Este combustível é produzido por processos de refino de petróleo, centrais de matérias-primas petroquímicas ou autorizado nos termos do § 1º do art. 1º da Resolução ANP nº 65, de 9/12/2011, destinado a veículos dotados de motores do ciclo diesel, de uso rodoviário, sem adição de biodiesel. O óleo diesel é utilizado em máquinas agrícolas, ferroviárias e marítimas, e ainda na geração de energia elétrica.

O diesel se destaca como o mais usado no setor rodoviário, em função da matriz de transporte brasileira (ANP nº 65, 9/12/2011). O óleo diesel ocupa o segundo lugar no uso como combustível para motores de combustão interna, atrás apenas da gasolina. A qualidade do combustível diesel é avaliada por medição de diferentes propriedades relacionadas ao manuseio e armazenamento, segurança, ignição e de combustão, e o desempenho do motor (ASTM D 975 -04c, 2005). Estes testes para avaliar a qualidade do diesel são descritos pela norma ASTM D 975 (SCHWAB *et al.*, 1988; STUMBORG *et al.*, 1996).

De acordo com a legislação da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) Resolução Nº 65, DE 09.12.2011 - DOU 12.12.2011, o combustível deve atender aos seguintes requisitos de qualidade:

- Apresentar adequada qualidade de ignição, para que a queima se inicie com o menor retardo em relação à injeção do combustível;
- Vaporizar-se adequadamente no interior da câmara de combustão;
- Queimar de forma limpa e completa, produzindo o mínimo de resíduos e cinzas na combustão e o mínimo de emissões de poluentes;
- Não formar cristais em baixas temperaturas, evitando problemas na partida a frio do motor;
- Ser estável à oxidação, para evitar entupimentos e danos às peças do motor;
- Não ser corrosivo para evitar desgastes do motor;
- Apresentar aspecto límpido, indicando ausência de água ou de materiais em suspensão;
- Oferecer segurança no manuseio e na estocagem.

As principais características de qualidade controladas para atender a esses requisitos, de acordo com as especificações da ANP.

Segundo Quelhas (*et al.*, 2012), a propriedade que traduz a facilidade de ignição do óleo diesel é o número de cetano (NC), que depende da sua composição e da massa molar. No entanto, os hidrocarbonetos parafínicos são os constituintes no que concerne a combustão do óleo diesel, apresentando o maior número de cetano, enquanto os aromáticos são os hidrocarbonetos menos desejáveis, por possuírem menor NC. Os hidrocarbonetos naftênicos e olefínicos apresentam características intermediárias, e não há limitação no seu teor. De acordo com Schwab (*et al.*, 1988), o número de cetano está relacionado com a quantidade de atraso de ignição ou a quantidade de tempo que leva para que a combustão comece depois de injetar o combustível. Curto atraso de ignição corresponde ao índice de cetano elevado, que indica uma boa combustão e qualidade de combustível.

A Tabela 3.4 apresenta algumas das principais exigências para o diesel a partir das normas ASTM e ANP.

Tabela 3.4 - Propriedades físico-químicas do diesel.

Propriedades	Métodos (ASTM)	Unidade	(*) ANP
Destilação T95 %	D 86	°C	282 – 338
Viscosidade a 40°C	D 445	mm ² /s	2 - 4,5
Resíduo de Carbono, dos 10% finais, Máx.	D 524	% massa	0,35
Nº de Cetano, Mín.	D 976-80	% massa	40
Ponto de Fulgor, Mín.	D 92	°C	38
Cinzas, Máx.	D 482	% massa	0,01
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, Máx.	D 130	-	1
Água e Sedimentos	D 2709	% volume	0,05
Enxofre total, Máx.	D 129	mg/Kg (ppm)	10
Ponto de entupimento de filtro a frio, Máx.	D 6371	°C	0 a 12
Estabilidade à oxidação, Máx.	D 2274	mg/100mL	2,5
Condutividade elétrica, Mín.	D 2624	pS/m	25

(*) Especificações de acordo com a resolução ANP N° 65, DE 9.12.2011 – DOU 12.12.2011. Fonte: ANP N° 65, DE 9.12.2011 – DOU 12/12/2011.

A Tabela 3.5 mostra a caracterização dos hidrocarbonetos e sua relação na qualidade da gasolina e do diesel derivado do petróleo.

Tabela 3.5 - Características dos hidrocarbonetos.

	Parafínicos	Isoparafina	Naftênico	Aromáticos
Densidade	Baixa	Baixa	Média	Alta
Gasolina	Ruim	Bom	Média	Muito Boa
Diesel	Bom	Médio	Médio	Ruim
Lubrificantes	Ótimo	Bom	Médio	Ruim
Resistentes à oxidação	Boa	Bom	Bom	Má

Fonte: Farah (2012) e Thomas (2004).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Matéria-prima

No desenvolvimento deste trabalho, a matéria-prima estudada e utilizada para a obtenção de biocombustíveis, foi o Material Residual Gorduroso (MRG) coletado das Caixas Retentoras de Gordura do Restaurante Universitário da Universidade Federal do Pará. O MRG foi acondicionado e posteriormente submetido a várias etapas de pré-processamento e operações de separações.

4.1.2 Catalisador

O catalisador utilizado foi a Lama Vermelha (LV), a qual é um material residual que foi cedida pela empresa Hydro Alunorte localizada no estado do Pará.

4.1.3 Reagentes químicos

- Etanol absoluto (Vetec, RJ, Brasil, mínimo 99,8 %);
- Etanol hidratado (Vetec, RJ, Brasil, mínimo 95 %);
- Hidróxido de Sódio PA (Vetec, RJ, Brasil, mínimo 99 %);
- Hidróxido de Potássio PA (Vetec, RJ, Brasil, mínimo 98 %);
- Álcool etílico (Vetec, RJ, Brasil, mínimo 95%);
- Ácido Clorídrico PA (Vetec, RJ, Brasil);
- Solução indicadora de fenolftaleína – 1,0% em álcool etílico;
- N-hexano (Vetec, RJ, Brasil, PA).

4.2 COLETA, PRÉ-TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

4.2.1 Coleta e acondicionamento do material residual gorduroso

O Material Residual Gorduroso (MRG) foi devidamente coletado manualmente das Caixas Retentoras de Gordura do Restaurante Universitário (RU) da UFPA utilizando-se Baldes Plásticos de 20 litros, conforme mostrado na Figura 4.1.



Figura 4.1: Coleta do MRG das Caixas de Gordura do Restaurante Universitário.

Fonte: O autor.

Logo após a etapa da coleta do Material Residual Gorduroso (MRG) contendo a Gordura Residual, a Fase Aquosa, e os Sólidos em Suspensão, conforme a Figura 4.2, este material foi transferido e acondicionado em Tambores Plásticos de 70 litros e transportado para o Laboratório de Biocombustíveis e Processos de Separações Térmicas (THERMTEK), pertencente ao Laboratório de Engenharia Química (LEQ) da UFPA.



Figura 4.2: Acondicionamento do Material Residual Gorduroso.
Fonte: O autor.

4.2.2 Peneiramento e classificação do material residual gorduroso

De acordo com Figura 4.3, o MRG que estava acondicionado em tambores plásticos de 70 litros foi transferido para recipientes plásticos de 20 litros, com o intuito de transformar a gordura residual que estava no estado sólido para o estado líquido. No entanto, a mesma foi liquefeita, utilizando-se um Ebulidor de Alumínio (Marca: IMC, Modelo: 1000 Watts/127 Volts), por um período de 20 minutos, atingindo aproximadamente uma temperatura de 80 °C, conforme mostrado na Figura 4.4.



Figura 4.3: Material Residual Gorduroso sendo transferido para recipientes de 20 litros.
Fonte: O autor.



Figura 4.4: Liquefação da Gordura Residual.

Fonte: O autor.

Em seguida, o MRG liquefeito foi pesado em uma Balança Industrial Mecânica (Marca: MICHELETTI, Modelo: MIC 2/B, 2-300 Kg, e = 0.1 kg) conforme demonstrado na Figura 4.5.



Figura 4.5: Pesagem da Gordura Residual Liquefeita.

Fonte: O autor.

Após a pesagem do MRG liquefeito, o mesmo foi transferido para um Tanque de PEAD (Polietileno de Alta Densidade), de geometria cilíndrica de 520 Litros, no qual foi acoplado na parte superior um Sistema de Peneiramento de geometria cilíndrica com 560 mm de diâmetro e 480 mm de altura, constituído de peneiras metálicas de 3 ½ MESH na área lateral e peneiras metálicas de 6 MESH na área da base, conforme demonstrado na Figura 4.6.



Figura 4.6: Sistema de Peneiramento.

Fonte: O autor.

Conforme ilustrado na Figura 4.7, o Sistema de Peneiras e Classificação permitiu a retenção de Resíduos Sólidos Grosseiros (legumes, verduras, grãos de arroz e feijão, palitos, papel, plásticos, etc.). Após a retenção desses resíduos sólidos grosseiros formou-se um sistema monofásico homogêneo da Gordura Residual Solúvel (Gordura/Fase Aquosa) dentro do Tanque de PEAD, conforme demonstrado na Figura 4.8.



Figura 4.7: Sistema de Peneiramento com a retenção de Resíduos sólidos grosseiros.

Fonte: O autor.



Figura 4.8: Sistema Monofásico Homogêneo (Gordura/Fase Aquosa) dentro do tanque de PEAD.

Fonte: O autor.

4.2.3 Processo de decantação do sistema monofásico homogêneo

De acordo com a Figura 4.9, no processo de Decantação, o sistema monofásico homogêneo da Gordura Residual foi transferido por vácuo (~ 300 mbar), do Tanque de PEAD para a Unidade Piloto de Desodorização/Desidratação com capacidade máxima de 150 litros, pertencente ao Laboratório de Biocombustíveis e Separações Térmicas (THERMTEK).



Figura 4.9: Unidade Piloto de Desodorização/Desidratação – Laboratório THERMTEK.
Fonte: O autor.

Após a transferência completa do sistema monofásico homogêneo, o mesmo foi deixado em repouso por um período de 30 minutos, com o intuito de formar um sistema bifásico Gordura Residual/Fase Aquosa, possibilitando por diferença de densidade, a remoção da Fase Aquosa, sendo a mesma retirada através da abertura da válvula que fica no fundo do Reator de Desodorização/Desidratação.

4.2.4 Processo de desidratação e homogeneização da gordura residual

Depois da remoção da Fase Aquosa do sistema bifásico Gordura Residual/Fase Aquosa, a Gordura Residual que se encontrava no estado Semi-Sólido, devido à diminuição de temperatura, foi novamente aquecida a uma temperatura aproximadamente de 85 °C sob vácuo

(~ 300 mbar), e agitação a 80 rpm, por um período de duas horas, visando a desidratação total, assim como a homogeneização da Gordura Residual. Para este processo de Desidratação foi utilizado vapor proveniente da Caldeira (Marca: ATEC, Modelo: VMV 1P 150) com uma potência nominal de 96000 Kcal e abastecida pelo combustível óleo diesel.

De acordo com a Figura 4.10, a Gordura Residual Líquida e Desidratada foi removida, através da abertura da válvula que fica no fundo do Reator de Desodorização/Desidratação. Após a retirada da gordura residual, a mesma foi pesada em uma Balança Industrial Mecânica (Marca: MICHELETTI, Modelo: MIC 2/B, 2-300 Kg, e = 0.1 kg).



Figura 4.10: Coleta da Gordura Residual Líquida e Desidratada.

Fonte: O autor.

4.2.5 Caracterização físico-química da gordura residual

A matéria-prima foi caracterizada através de análises físico-químicas sendo realizadas no Laboratório de Biocombustíveis e Processos de Separações Térmicas, pertencente à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará. Foram retiradas amostras da gordura residual tratada para que fossem feitas as análises, conforme mostrado na Figura 4.11. Portanto, as análises físico-químicas realizadas foram:



Figura 4.11: Amostras da Gordura Residual para a Caracterização Físico-Química.

Fonte: O autor.

4.2.5.1 Índice de acidez

A acidez foi determinada pelo método titulométrico, utilizando-se uma solução alcoólica de KOH (0,2 N) e uma solução indicadora de fenolftaleína (1% em álcool etílico 95%). Este método é uma adaptação do método oficial AOCS Ca 5-40 (AOCS, 2001).

Neste procedimento experimental foram pesados 5g de amostra em um erlenmeyer de 50 mL com o auxílio de uma balança de precisão (Marca: QUIMIS, Modelo: Q – 500 L210C). Em seguida foi adicionado neste erlenmeyer, 10 ml de N-hexano para diluir. Após a diluição da amostra, adicionou-se nele aproximadamente 1 mL da solução alcoólica de fenolftaleína, em seguida foi realizada a titulação da amostra com a solução alcoólica de KOH (0,2 N) com o auxílio de uma bureta volumétrica até a viragem de cor (mudança para a cor rosa). Por fim, anotou-se o volume de KOH gasto na titulação. O cálculo para a determinação do índice de acidez foi realizado de acordo com a Equação 1.

$$IA = \frac{f_{KOH} \cdot V_{KOH} \cdot 56,11}{m_a} \quad (1)$$

Onde:

f_{KOH} - Fator de correção da solução de KOH 0,2 N;

V_{KOH} - Volume de KOH gasto na titulação (mL);

m_a - Massa da amostra (g).

4.2.5.2 Índice de saponificação

Este parâmetro expressa o número de miligramas de KOH necessário para saponificar 1,0 g de amostra de gordura. Este índice foi determinado conforme a metodologia oficial AOCS Cd 3-25 (AOCS, 2001). O equipamento que auxilia na realização da análise de saponificação é mostrado na Figura 4.12.

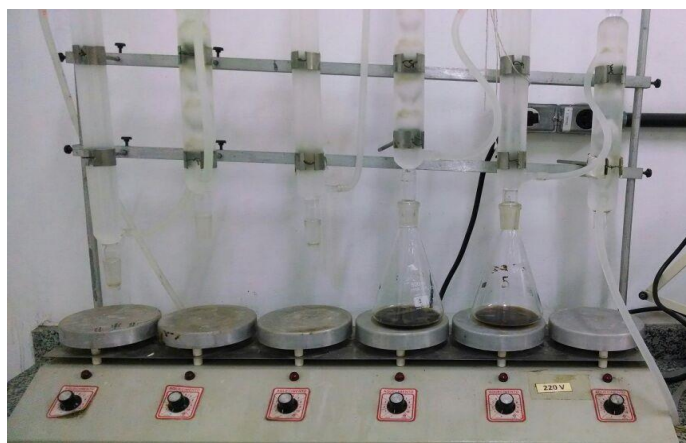


Figura 4.12: Equipamento utilizado na análise de índice de saponificação.

Fonte: O autor.

No procedimento experimental desta análise foram pesados 2 g de amostra em um becker de 50 mL com o auxílio de uma balança de precisão (Marca: QUIMIS, Modelo: Q – 500L210C). Os dois gramas contidos no becker foram transferidos para um erlenmeyer de 250 mL, no qual foi adicionado neste recipiente 25 mL de uma solução alcoólica de KOH com o auxílio de uma pipeta volumétrica. Em seguida, conectou-se o erlenmeyer de 250 mL ao condensador do equipamento. Após terem sido conectados, o conteúdo existente no interior do erlenmeyer foi aquecido suavemente até a ebulição, sob refluxo, por uma placa aquecedora (Marca: QUIMIS, Modelo: Q-308. 26) com controle de temperatura. Depois de transcorrido o tempo de uma hora do início do processo, a placa de aquecimento foi desligada, a fim de reduzir a temperatura do erlenmeyer para que fosse desacoplado do condensador. Após o erlenmeyer ser desacoplado, adicionou-se nele aproximadamente 1 mL da solução alcoólica de fenolftaleína (1% em álcool etílico 95%), em seguida foi realizada a titulação da amostra com HCL 0,5N até que a coloração rosa desaparecesse. Por fim, anotou-se o volume de HCL gasto na titulação. A determinação do branco foi realizada, de forma simultânea, utilizando o mesmo procedimento.

O Índice de Saponificação foi obtido pela Equação 2, e sua unidade é dada em mg KOH/g de amostra.

$$IS = \frac{(V_b - V_a) \cdot N \cdot 56,1}{m_a} \quad (2)$$

Onde:

V_b – volume de ácido clorídrico gasto na titulação do branco (mL);

V_a – volume de ácido clorídrico gasto na titulação da amostra (mL);

N – normalidade da solução do ácido clorídrico;

m_a – massa da amostra (g).

4.3 PRÉ-TRATAMENTO E PREPARO DA LAMA VERMELHA

Nos procedimentos experimentais dos processos de Craqueamento Térmico Catalítico em escala Piloto e de Bancada, foi utilizada a Lama Vermelha (LV) como catalisador, a qual foi cedida pela empresa Hydro Alunorte ao Laboratório de Biocombustíveis e Processos de Separações Térmicas (THERMTEK), sendo a mesma definida como um resíduo sólido que é formado no processo Bayer durante a etapa de clarificação e filtração.

A Lama Vermelha posteriormente foi colocada em uma bandeja retangular de alumínio para ser submetida a um pré-tratamento térmico, sendo a mesma introduzida em uma estufa (MARCA: FABBE), com intuito de proceder com a realização de uma secagem durante 24 horas na temperatura de 150°C, que consistiu com o objetivo de eliminar o excesso de água que possa constar em sua estrutura.

As Figuras 4.13 e 4.14 demonstram respectivamente o aspecto da lama vermelha antes do processo de pré-tratamento térmico na estufa e o resultado obtido após esta etapa.



Figura 4.13: Lama vermelha antes do processo de pré-tratamento térmico na estufa.

Fonte: Lourenço (2013).



Figura 4.14: Lama vermelha após o processo de pré-tratamento térmico na estufa.

Fonte: Lourenço (2015).

Depois da etapa do pré-tratamento térmico, a LV foi submetida ao processo de desagregação, sendo realizada em um moinho (MARCA: CIMAQS e Série nº 005) de bolas de vários tamanhos e diâmetros, a quantidade de bolas que foram utilizadas no moinho, totalizaram em 80 bolas, sendo 29 grandes, 19 médias e 32 pequenas. Posteriormente foram realizadas as leituras dos diâmetros de três bolas de cada tamanho, que variou de 15,83 a 36,5 mm. No entanto, as bolas que foram utilizadas no moinho tinham como principal objetivo reduzir a granulometria da lama vermelha e com isso alcançar um aumento na sua superfície de contato.

De acordo com as Figura 4.15 e 4.16 foi possível observar o quanto a LV sofreu alterações, com relação a antes e após o processo de desagregação, passando a mesma a ter uma redução na granulometria e com isso um aumento significativo na sua superfície de contato.



Figura 4.15: Lama vermelha antes do processo de desagregação.

Fonte: Lourenço (2015).



Figura 4.16: Lama vermelha após o processo de desagregação.

Fonte: Lourenço (2013).

Após a desagregação, a LV foi submetida a uma etapa de peneiramento utilizando peneiras de 60, 100, 150 e 200 mesh, além de um fundo recolhedor. Essas peneiras foram organizadas em cima de um Ro Tap.

Posterior ao processo de peneiramento, a lama vermelha obtida foi armazenada em recipientes plásticos com capacidade para acondicionar uma massa em torno de 500 gramas.

Para a realização do processo de Craqueamento Térmico Catalítico, a Lama vermelha passou por um processo de preparo antes de ser utilizada no experimento. Após a LV ser

devidamente acondicionada em recipientes plásticos a mesma foi submetida a um processo de calcinação, onde a LV foi colocada em uma telha de cerâmica, conforme ilustrado na Figura 4.17.



Figura 4.17: Lama vermelha antes do processo de calcinação.

Fonte: O autor.

Posteriormente a LV foi colocada em uma Mufla (Marca: QUIMIS, Modelo: Q-318M24, 3720 W), onde este equipamento foi ajustado a uma temperatura de 1000°C durante um período de 4 horas, ao término do tempo estabelecido, o equipamento foi desligado, e a lama vermelha foi retirada somente após 24 horas do término do processo de calcinação, conforme ilustrado na Figura 4.18.



Figura 4.18: Lama vermelha após o processo de calcinação.

Fonte: O autor.

Após o processo de calcinação a LV foi armazenada em embalagens plásticas com fecho hermético (MARCA: ZIPKIKO) com o intuito de que a mesma não absorvesse umidade, tentando desta forma alcançar um melhor desempenho no processo de Craqueamento, de acordo com a Figura 4.19.



Figura 4.19: Armazenamento da Lama vermelha calcinada.

Fonte: O autor.

As embalagens plásticas onde foi acondicionada a LV foram pesadas e as suas respectivas massas foram anotadas para controlar a quantidade de LV que foi calcinada e a massa do catalisador que vai ser utilizada no processo de craqueamento térmico catalítico, conforme mostrado na Figura 4.20.



Figura 4.20: Pesagem da LV calcinada para o Processo de Craqueamento Térmico Catalítico.

Fonte: O autor.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DA LAMA VERMELHA

Ensaio catalítico com amostras da Lama vermelha foram realizados com o intuito caracterizar a mesma e melhorar as propriedades dos biocombustíveis. Estes ensaios foram baseados em materiais já descritos na literatura. Portanto, foi observado se o catalisador utilizado no processo de craqueamento térmico catalítico poderia melhorar algumas das propriedades indesejáveis, principalmente em relação a acidez, do produto líquido orgânico produzido.

A estrutura cristalina e grupos funcionais presentes na Lama vermelha foram caracterizados utilizando a técnica de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier;

A composição da morfologia elementar foi determinada pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura e Energia Dispersiva de Raios-X;

A composição química elementar das amostras foi determinada pela Espectroscopia de Fluorescência de Raios X.

4.4.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi aplicada para determinar quais os grupos funcionais estão presentes na superfície da lama vermelha. Os espectros foram obtidos com espectrômetro FTIR (Marca: SHIMADZU, Modelo: Prestige 21). As amostras sólidas da lama vermelha foram adicionadas entre as placas de KBr, sendo montadas com uma leve pressão sobre o sólido visando garantir a uniformidade da película formada. A resolução espectral utilizada foi de 16 cm^{-1} e a faixa de varredura foi de 500 a 4000 cm^{-1} .

4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) baseia-se na varredura de uma região da superfície da amostra por um feixe de elétrons e na detecção dos elétrons reemitidos (elétrons

secundários, de energia muito menor que a do feixe incidente) e dos elétrons retro espalhados pela amostra, com energia igual à do feixe. O sinal obtido pelos detectores é lido em varredura sincronizada com a do feixe, gerando-se uma imagem. O MEV permite grandes profundidades de campo e excelentes definições, devido ao pequeno ângulo de incidência e ao pequeno comprimento de onda utilizado (KAHN, 2004).

Na micrografia eletrônica o sinal emitido de maior interesse corresponde aos raios-X, resultantes do bombardeamento do feixe de elétrons sobre a amostra, possibilitando a definição qualitativa ou quantitativa dos elementos químicos presentes na área analisada.

Nesta análise um microscópio eletrônico de varredura (Marca: HITACHI, Modelo: TM 3000) acoplado a um espectrofotômetro de energia dispersiva de Raios X (EDX) utilizando a energia do feixe de 20 kV com corrente de 25 mA com leitura de 150 segundos, e a pressão de 10^{-1} mbar foi utilizado para determinar a composição morfológica física e química do catalisador lama vermelha. As amostras foram montadas sobre suportes de alumínio com 10 mm de diâmetros através de fita adesiva de carbono antes da colocação na câmara de análise para a digitalização. As imagens foram geradas a partir de elétrons secundários (SE), e registradas em alta resolução.

4.4.3 Energia dispersiva de raios-x (EDX)

A análise por energia dispersiva de Raios-X realizada no microscópio eletrônico de varredura baseia-se na emissão de linhas características de raios X a partir de excitação efetuada pelo feixe de elétrons que incide sobre a amostra, com energias típicas da ordem de 15 keV a 25 keV. A análise elementar pode ser feita sobre toda a região da imagem, ou sobre um ponto determinado da amostra. Neste caso, a região analisada tem diâmetros da ordem de 1 μ m a 2 μ m. É possível ainda traçar perfis do teor de um dado elemento ao longo de uma linha, obter mapas de composição, etc (NEYVA, 2004).

Esta análise procedeu-se conjuntamente com a caracterização por MEV, já que o microscópio eletrônico de varredura se encontrava equipado com um analisador de energia dispersiva (EDX), o qual permite obter a composição elementar da liga. A análise pode ser feita por varredura sobre toda a região da amostra, ou sobre um ponto determinado da amostra, sendo esta análise executada neste trabalho.

4.4.4 Espectroscopia de fluorescência de raios-x (FRX)

Segundo Ratti (2008), a análise de Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X é uma técnica que normalmente é aplicada quando se tem o intuito de obter com rapidez a composição química elementar de uma substância, desta forma, com o uso de padrões adequados é possível realizar análises quantitativas. Esse método é considerado rápido, não-destrutivo, com alta precisão e exatidão, onde a preparação das amostras é simples.

A composição química do catalisador Lama vermelha (LV) obtida pela técnica FRX no programa *IQ+ semiquant* utilizando o espectrômetro seqüencial *Axios Minerals*, tubo de raios – x cerâmico ânodo de Rh de 2,4 KW, PANalytical. Desta forma, na análise da LV foram feitas duas pastilhas prensadas com cerca de 3 cm de diâmetro, contendo uma mistura de 3 g de cada amostra e 0,6 g de parafina, utilizada como aglomerante. A obtenção dos dados foi feita a partir do *software IQ+*, sendo também da PANalytical, onde o resultado foi normalizado para 100%.

4.5 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO NA UNIDADE DE BANCADA

Os procedimentos experimentais do processo de Craqueamento em escala de Bancada foram realizados no Laboratório de Processos e Catálise da Seção de Engenharia Química do Instituto Militar de Engenharia (IME), sendo esses experimentos de Craqueamento Térmico Catalítico submetidos em modo Semi-Batelada.

4.5.1 Aparato experimental

A Unidade de Craqueamento em Escala de Bancada é constituída por um Reator de vidro borossilicato apresentando formato cilíndrico com capacidade volumétrica de 100 ml, com dimensões de 15 cm de altura e 4,0 cm de diâmetro interno. O reator foi inserido em um forno cilíndrico com uma resistência cerâmica, cilíndrica, de potência de 800 W conectada ao controlador digital de temperatura e taxa de aquecimento (Marca: THERMA, Modelo: TH90DP202-000) por meio de termopar tipo K (Marca: ECIL, Modelo: QK. 2).

O sistema foi montado sob uma placa de agitação magnética (Marca: IKA C-MAG, Modelo: HS 7) com controle de frequência. O reator foi acoplado a um condensador de vidro borosilicato que foi conectado em um erlenmeyer de vidro borosilicato com capacidade volumétrica de 250 ml. Acima do reator encontrava-se uma conexão em forma de “Y”. Numa das extremidades (orifício) desta conexão foi utilizada para a alimentação no reator do gás de arraste (N_2), contido num cilindro com válvula reguladora de pressão em dois estágios, a uma vazão de $0,04 \text{ Nl.min}^{-1}$.

Os produtos condensados foram recolhidos em um erlenmeyer de vidro borosilicato de 250 ml. Os produtos gasosos não condensáveis e o gás de arraste foram conduzidos por uma abertura (válvula) na curva longa, acoplada entre o condensador e o balão de coleta, até o sistema de exaustão. Os produtos gasosos não condensáveis e o gás inerte (N_2) foram conduzidos por uma válvula de escape localizada entre o condensador e o vaso de coleta para saída até o exaustor. A Figura 4.21 apresenta o Desenho Esquemático da Unidade de Craqueamento em Escala de Bancada e a Figura 4.22 ilustra a Unidade de Craqueamento em Escala de bancada, pertencente ao Laboratório de Processos e Catálise da Seção de Engenharia Química do Instituto Militar de Engenharia (IME - RJ).

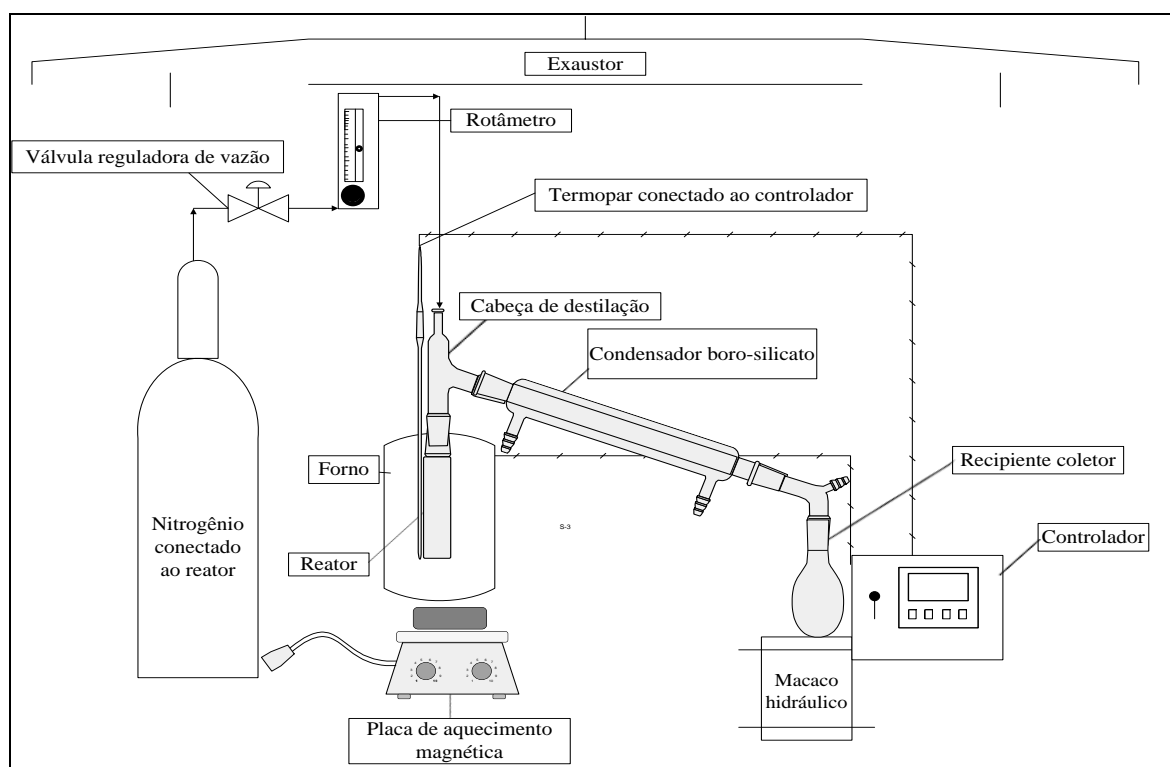


Figura 4.21: Desenho Esquemático da Unidade de Craqueamento em Escala de Bancada – IME (RJ).

Fonte: Silva (2010).



Figura 4.22: Unidade de Craqueamento em Escala de Bancada – IME (RJ).
Fonte: O autor.

4.5.2 Procedimento experimental

A gordura residual no seu estado semi-sólido foi colocada em um béquer de vidro borossilicato e em seguida o mesmo foi direcionado para uma placa térmica de agitação magnética (Marca: IKA C-MAG, Modelo: HS 7) com controle de frequência, a gordura acondicionada no béquer foi aquecida até uma temperatura de 150°C para garantir a liquefação e a desidratação total da mesma, visando atingir posteriormente os melhores resultados no processo de craqueamento. A Figura 4.23 mostra a liquefação e a desidratação da gordura residual antes dela ser usada como carga no processo de craqueamento térmico catalítico.



Figura 4.23: Desidratação e Liquefação da Gordura antes do Craqueamento.
Fonte: O autor.

A carga desidratada (matéria-prima) e o catalisador (lama vermelha) utilizado para cada experimento foram inicialmente pesados em uma balança (Marca: QUIMIS, Modelo: Q – 500L210C), em seguida foram depositados no reator de vidro borosilicato de 100 mL, conforme mostrado na Figura 4.24.

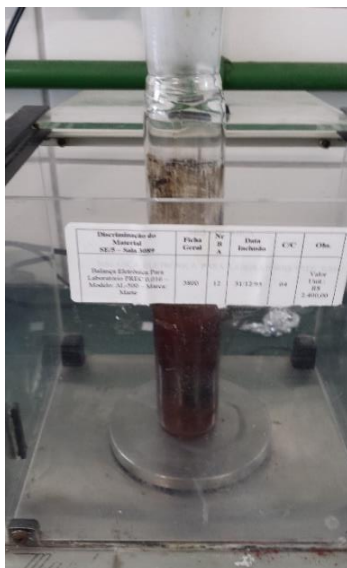


Figura 4.24: Matéria-Prima e Catalisador sendo pesados e colocados no Reator.

Fonte: O autor.

O sistema de agitação interna do reator foi realizado por uma barra magnética pesada sem o seu revestimento plástico. O reator contendo a carga, catalisador e barra magnética foi inserido no forno cilíndrico com resistência cerâmica, onde o controle da temperatura foi realizado com o auxílio do termopar “preso” na parede do reator, conforme mostrado na Figura 4.25.

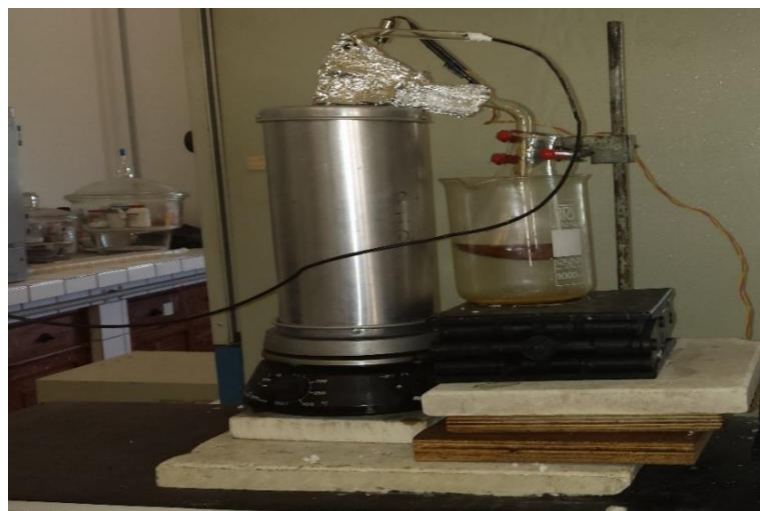


Figura 4.25: Forno Cilíndrico com Resistência Cerâmica.

Fonte: O autor.

O aparato experimental foi montado com o acoplamento do reator no condensador. Deste modo, os produtos gasosos foram condensados a partir de um sistema localizados na saída do reator, constituído pelo condensador e por um banho termostático mantido a uma temperatura de 10°C. O funcionamento e controle do Aparato experimental foram realizados por um Controlador/Programador, onde foram estabelecidos os seguintes parâmetros: A temperatura de operação (*set-point*), a taxa de aquecimento e o tempo reacional. O tempo reacional consistia no momento em que o sistema alcançava a temperatura de operação, a partir da taxa de aquecimento definida em 10 °C/min, iniciando na temperatura ambiente (25 °C). A carga utilizada para cada reação foi de aproximadamente 60 g. A corrente líquida condensada recolhida no erlenmayer de vidro borosilicato (250 ml) foi pesada para a obtenção do rendimento do processo.

Na Unidade de Craqueamento em Escala de Bancada, pertencente ao Laboratório de Processos e Catálise da Seção de Engenharia Química do Instituto Militar de Engenharia (IME), foram realizados 3 (três) experimentos, em todos os testes foi utilizado a gordura residual como matéria-prima e a temperatura de craqueamento em 450°C, variando apenas o teor de catalisador em 5%, 10% e 15% de Lama vermelha calcinada a 1000°C. Portanto, nos experimentos foi observado e avaliado o comportamento da influência do Teor de catalisador na reação de Craqueamento Térmico Catalítico da Gordura residual desidratada. Deste modo, vale citar que as massas do Produto Líquido Orgânico e do Resíduo Produzido (Coque) foram devidamente anotadas para realização dos cálculos de balanço de massa e rendimento. A Tabela 4.1 demonstra detalhadamente todos os experimentos realizados na Unidade de Craqueamento em Escala de Bancada.

Tabela 4.1- Experimentos na Unidade em Escala de Bancada.

Matéria-prima	Tipo de Craqueamento	Catalisador	Temperatura de Craqueamento (°C)
Gordura Residual	Térmico catalítico	5% de Lama Vermelha	450
Gordura Residual	Térmico catalítico	10% de Lama Vermelha	450
Gordura Residual	Térmico catalítico	15% de Lama Vermelha	450

4.6 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO NA UNIDADE PILOTO

Os procedimentos experimentos foram realizados na Unidade Piloto de Craqueamento, pertencente ao Laboratório de Biocombustíveis e Processos de Separações Térmicas (THERMTEK/FEQ/UFGA), sendo realizados nesta unidade os processos de Craqueamento Térmico Catalítico em modo Semi-Batelada. A unidade foi construída pela Implantação - Engenharia Indústria e Comercio Ltda., Rio de Janeiro.

4.6.1 Aparato experimental

O processo de Craqueamento Térmico Catalítico na Unidade Piloto foi realizado utilizando como matéria-prima a gordura residual tratada coletada das caixas retentoras de gordura do Restaurante Universitário da UFGA. A descrição da unidade (especificações dos componentes) foi baseada na descrição apresentada por Mota (2013). Esta unidade foi dividida em oito (08) seções operacionais conforme apresentadas a seguir:

1ª Seção Operacional - Sistema de Alimentação e Bombeamento: constituído por um vaso de acondicionado (V-01) de polietileno com formato cilíndrico e seção inferior cônica, com capacidade de armazenamento para 200 Litros. A matéria-prima contida no vaso (V-01) foi bombeada por uma bomba dosadora B01 de deslocamento positivo (Modelo do tipo NM015By01L06B), a qual é controlada por um inversor de frequência CFW 08, o qual é operado (acionamento e desligamento) no painel de controle geral da planta piloto. A Figura 4.26 mostra o Sistema de Alimentação e Bombeamento da Unidade Piloto.



Figura 4.26: Sistema de Alimentação e Bombeamento da Unidade Piloto.

Fonte: Mota (2013).

2ª Seção Operacional - Sistema de Pré-Aquecimento da Matéria-Prima: constituído por um trocador de calor de aço inoxidável (TC) com formato cilíndrico, modelo TMO-E, medindo 90 cm de comprimento e 22 cm de diâmetro externo. A Figura 4.27 mostra o pré-aquecedor da Unidade Piloto.



Figura 4.27: Pré-Aquecedor da Unidade Piloto de Craqueamento.

Fonte: O autor.

O pré-aquecedor apresenta uma resistência elétrica interna com potência de 15 KW, pressão de 1 atm e temperatura de operação de 200 °C, além de um termopar do modelo tipo K (0-1200°C) na saída da corrente de alimentação do sistema pré-aquecedor/reator que consiste transmite um sinal a um controlador do tipo PID no painel de controle de processo da planta piloto, a fim de visualizar/comparar a temperatura de operação com o “set-point” pré-determinado pelo operador.

3ª Seção Operacional – Sistema Reacional e Agitação Mecânica: Constituído por um Reator de leito agitado, denominado R-01 possui uma estrutura de aço inox com capacidade total de 143 L e capacidade de operação de 125L; é revestido por um sistema de isolamento térmico com formato cilíndrico, constituído internamente por um material de alta resistência térmica (refratário), e externamente o revestimento isolante é envolvido por uma chapa metálica também no formato cilíndrico. O reator (R-01) foi projetado para operar sob pressão atmosférica (1 atm), temperatura de projeto de 550°C, temperatura de operação de 500°C e eficiência de 0,7. A fonte de energia térmica fornecida ao Reator (R-01) foi com o uso de gás GLP (P 45 kg) com pressão de serviço de 1,70 Mpa, o qual entra em um queimador que promove a mistura GLP-Ar para queimar no espaço anular do reator. O sistema de agitação vertical (AG -01) é constituído por um agitador vertical impelidor do tipo turbina com seis (06) pás posicionadas com uma inclinação angular de 45°, sendo quatro (04) pás na exterminada inferior e duas (02) pás no meio, apresentando um diâmetro de 35 cm do agitador impelidor, com potência do motor de 0,75 KW 4 polos e uma rotação de entrada projetada para operar com agitação máxima de 175 rpm. A Figura 4.28 ilustra o Reator de Leito Agitado do Sistema Reacional da Unidade Piloto e a Figura 4.29 mostra o Sistema de Agitação utilizado nessa Unidade.



Figura 4.28: Reator de Leito Agitado do Sistema Reacional da Unidade Piloto.

Fonte: O autor.



Figura 4.29: Sistema de Agitação da Unidade Piloto.

Fonte: Mota (2013).

4ª Seção Operacional - Sistema de Queima ou Combustão: O projeto da Unidade Piloto de Craqueamento possui um sistema de queima ou combustão, constituído por um soprador de ar, o qual é acoplado a um sistema de injeção de combustível (GLP) controlado por um conjunto de solenoides responsáveis pelo acionamento de estágios de queima. O sistema de combustão foi

projetado para trabalhar com dois estágios de queima, sendo o primeiro responsável pela injeção e homogeneização do ar com o combustível GLP, para alimentar o sistema de queima, e o segundo possui a finalidade de aumentar a entrada de gás combustível, gerando desta forma a energia necessária para completar o processo de craqueamento. O gás GLP utilizado no processo de craqueamento fica armazenado em cilindros, os quais ficam acoplados ao sistema de queima ou combustão. A Figura 4.30 mostra o Sistema de Queima da Unidade Piloto e os cilindros onde o gás GLP fica armazenado.



Figura 4.30: Sistema de Queima e os Cilindros de armazenamento de GLP.

Fonte: Mota (2013).

Neste sistema foram instaladas ou acopladas linhas de correntes (tubos constituídos de ferro fundido), com diâmetro de 25 mm na parte superior do vaso VC01 do sistema de coleta, além de válvulas do tipo gaveta, com o objetivo de manter um controle de vazão dentro do processo de cogeração. Em uma projeção futura será instalado um compressor à linha de cogeração com o objetivo de comprimir os gases não condensáveis e posteriormente injeta-los em um cilindro de armazenamento, em seguida este cilindro será acoplado ao sistema de queima ou combustão, possibilitando gerar energia suficiente para a realização do processo de craqueamento, tornando-o auto-sustentável, uma vez que irá diminuir consideravelmente a utilização do gás GLP, fechando desta forma um balanço energético positivo.

5ª Seção Operacional - Sistema de Resfriamento: constituído por quatro (04) tanques de polietileno, montados sob uma estrutura com formato retangular, no entanto optou-se pela

utilização de três (03) tanques, sendo dois tanques com capacidade de 500L direcionados para a troca térmica dentro do condensador e o um tanque com capacidade de 350L, instalado na parte superior da estrutura, o qual foi direcionado para constituir o ciclo de troca térmica no interior do selo de resfriamento do sistema de agitação do Reator de Craqueamento. Os tanques continham água como líquido de resfriamento a temperatura ambiente, correspondendo a aproximadamente 80% do volume total da sua capacidade, com bombeamento contínuo do fluxo de água por meio de 02 (duas) bombas centrífugas (Marca: DANCOR, Modelo: CHS-17) com potência de 1cv. Para um maior controle e segurança do sistema de bombeamento, foi instalado uma válvula gaveta, com intuito de evitar um aumento de pressão na entrada do rotor da bomba utilizada para deslocar o fluido de resfriamento. A Figura 4.31 mostra o sistema de resfriamento da Unidade Piloto e a válvula que ajuda no controle do fluxo de água deste sistema.



Figura 4.31: Sistema de Resfriamento da Unidade Piloto de Craqueamento.

Fonte: Mota (2013).

6ª Seção Operacional – Sistema de Condensação: constituída por um Condensador de aço inoxidável Multitubular (C 01), casco e tubo com área de troca térmica de $1,30 \text{ m}^2$ (lado do casco) e vazão de produtos a 25 kg/h (lado do tubo), pressão de projeto 2 Kgf/cm^2 , vazão de água à temperatura ambiente de $4,5 \text{ m}^3/\text{h}$, pressão de teste 3 bar , temperatura de projeto $100 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura de operação $50 \text{ }^\circ\text{C}$, lado do tubo a pressão de projeto é 1 atm , pressão de teste 1 atm , com temperatura de projeto $500 \text{ }^\circ\text{C}$ e temperatura de operação de $200 \text{ }^\circ\text{C}$. A Figura 4.32 mostra o Condensador da Unidade Piloto de Craqueamento.



Figura 4.32: Condensador da Unidade Piloto de Craqueamento.

Fonte: Mota (2013).

7ª Seção Operacional – Sistema de Separação ou de Coleta do Produto Líquido Orgânico e Cogeração de Gases Não-Condensáveis: constituída primeiramente por um vaso de coleta (VC-01) de aço inoxidável com capacidade de 30L, pressão de operação 1 atm, temperatura de projeto 550 °C, temperatura de operação 500 °C e eficiência longitudinal 0,7. Esta seção também apresenta o vaso de coleta (VC-02) de ferro fundido com capacidade de 200L, acoplado ao VC-01 por tubos de ferro fundido com diâmetro de 25 mm e interligados por uma válvula do tipo gaveta, a qual é aberta, possibilitando a passagem do PLO do vaso VC-01 para o VC-02 a medida que o nível do PLO está elevado, fato este, que é verificado no medidor de nível de PLO, equipamento auxiliar, o qual foi acoplado ao vaso VC-01. A Figura 4.33 demonstra o Sistema de Coleta dos Produtos Líquidos Orgânicos (PLO's). A partir das realizações de alguns experimentos na Unidade Piloto de Craqueamento, foi observado a formação intensa de gases residuais. A emissão desses gases não condensáveis foi feita por linhas de tubulação de ferro fundido com diâmetro de 25 mm e válvulas do tipo gaveta, com uma abertura na parte superior do vaso VC-01 do sistema de coleta. No final da tubulação os gases não condensáveis foram queimados liberando apenas CO₂ na atmosfera, no entanto a Figura 4.34 ilustra o Sistema de Cogeração de Gases Não-Condensáveis da Unidade Piloto de Craqueamento.



Figura 4.33: Sistema de Coleta do PLO da Unidade Piloto.
Fonte: O autor.



Figura 4.34: Sistema de Cogeração de Gases Residuais da Unidade Piloto.
Fonte: O autor.

8ª Seção Operacional – Sistema de Controle: um painel de controle constituído por um Controlador Lógico Programável (CLP) N1100, onde esse aparelho eletrônico digital utiliza uma memória programável para armazenar internamente instruções, além de implementar funções específicas, tais como lógica, sequenciamento, temporização, contagem e aritmética, controlando por meio de módulos de entradas e saídas a maioria dos equipamentos utilizados na planta piloto

de craqueamento. A Figura 4.35 mostra o painel do Sistema de Controle da Unidade Piloto de Craqueamento.



Figura 4.35: Painel do Sistema de Controle da Unidade Piloto de Craqueamento.

Fonte: O autor.

Objetivando-se realizar o monitoramento ou controle do sistema operacional da planta piloto de craqueamento, em relação ao parâmetro temperatura, foram instalados sensores de temperatura (termopar) do tipo PT-100 denominados CT, os quais estão presentes nas entradas e ou saídas de correntes dos sistemas de pré-aquecimento, sistema de transformação termoquímica, sistema de condensação e no sistema de queima ou combustão. Esses sensores enviam informações para os controladores de temperatura, os quais possuem um duplo display, permitindo uma fácil e rápida ação sobre o processo, os quais estão localizados no painel de controle da unidade piloto. Os comandos de agitação do reator craqueador (R01), assim como o acionamento da bomba dosadora B01, pertencente ao sistema de alimentação, foram feitos através de inversores de frequência CFW08 (inversor agitador AG01/reator-R01; inversor Bb/dosadora-B01), com módulos de comunicação feita utilizando-se uma interface serial RS232 (KCS - CFW08) ou RS485 (KRS485 - CFW08) ligado a um gateway MFW01 para Profibus DP, os quais estão situados também no painel de controle da planta piloto.

4.6.2 Procedimento experimental

Os procedimentos experimentais dos processos de Craqueamento na Unidade Piloto foram realizados baseados na descrição dos experimentos de Lhamas (2013) e Mota (2013). Nesta Unidade a matéria-prima (Gordura Residual), previamente desidratada e liquefeita, conforme descrito no item 4.2.4, foi inicialmente pesada em uma balança de capacidade máxima de 150 kg (Marca: BALMAK, Modelo: BK50), assim como o catalisador (Lama vermelha), o qual foi colocado em uma bandeja retangular forrada com papel de alumínio, onde o mesmo passou por um processo de secagem em estufa na temperatura de 150 °C por 3 horas, conforme mostrado na Figura 4.36. O principal objetivo da etapa de secagem foi de eliminar o excesso de água que possa constar em sua estrutura. Vale citar que a massa da LV pesada é em relação à massa inicial da matéria prima, (Teor de catalisador). Os experimentos foram realizados em regime de batelada no Reator de tanque agitado (R-01) sob agitação mecânica de 150 rpm até a temperatura de operação (450°C) programada no painel de controle de processo.



Figura 4.36: Lama Vermelha preparada para o Processo de Secagem em Estufa.

Fonte: O autor.

O processo iniciou-se com o acionamento da bomba dosadora (BD) no painel de controle, deste modo, a matéria-prima acondicionada no vaso (V-01) foi bombeada para o trocador de calor (TC) de aço inoxidável aquecido por uma resistência elétrica com potência de 15 KW, que tem a finalidade de elevar a temperatura (máxima de 200 °C) e promover a vaporização do material antes da entrada no reator (R-01). Conforme mencionado, o catalisador utilizado nos experimentos foi a Lama Vermelha (LV) com percentual calculado em relação à massa inicial

da gordura residual. Este catalisador foi pesado e colocado em sacos plásticos de polietileno conforme ilustrado na Figura 4.37.



Figura 4.37: Lama Vermelha embalada em sacos plásticos de polietileno.

Fonte: O autor.

O catalisador após ser pesado e embalado em sacos plásticos de polietileno foi introduzido no reator por uma abertura circular no fundo do mesmo, esta abertura também tem como função a retirada de resíduo (coque) juntamente com o catalisador. Após o bombeamento completo da matéria-prima do Trocador de calor (TC) ao reator (R-01), foi acionado o queimador juntamente com a abertura manual da válvula do fluxo de gás GLP (fonte de energia térmica). A medida, que houve a formação dos produtos na forma de vapores durante a reação de craqueamento, estes foram submetidos ao processo de condensação realizado pelo condensador de aço inoxidável acoplado na saída superior do reator (R01). O PLO condensado foi coletado no vaso de coleta (VC-02) de 50L e armazenado em tambores de polietileno de 30 L, conforme mostrado na Figura 4.38.



Figura 4.38: Coleta e Armazenamento do PLO.

Fonte: O autor.

No final de cada experimento, o PLO foi pesado, a fim de calcular o rendimento do processo, enquanto os produtos gasosos não condensáveis (como metano, dióxido de carbono, etc.) foram queimados na saída da linha da tubulação dos gases, conforme mostrado na Figura 4.39.



Figura 4.39: Queima dos Gases Não Condensáveis.

Fonte: O autor.

Após a coleta, seguida da pesagem do produto líquido orgânico, contendo duas fases (uma aquosa e outra orgânica) o resíduo produzido durante a reação de craqueamento (coque), também foi pesado e sua massa foi anotada para posteriormente serem feitos os respectivos cálculos de balanço de massa, conforme mostrado na Figura 4.40.



Figura 4.40: Coque retirado do Reator após o Processo de Craqueamento.

Fonte: O autor.

Foi realizado um pré-tratamento deste produto, no qual consistiu de uma decantação e filtração, conforme será descrito no item 4.7. O produto líquido orgânico (PLO) foi armazenado em recipientes de polietileno; posteriormente amostras do PLO foram coletadas para serem

submetidas às análises físico-químicas e de composição das misturas de acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) N° 65. A Figura 4.41 mostra o Fluxograma da Unidade Piloto de Craqueamento.

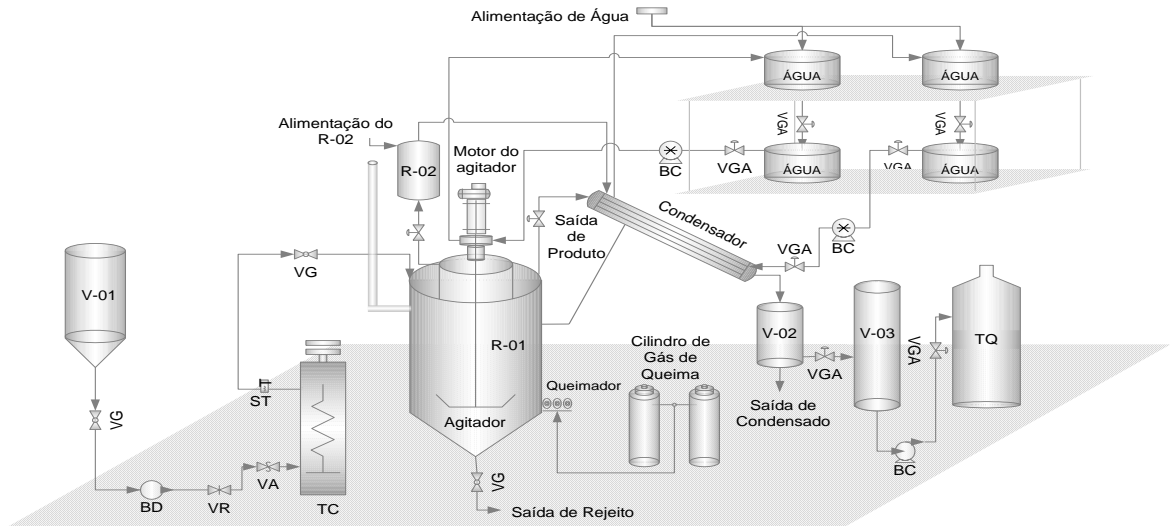


Figura 4.41: Fluxograma da Usina Piloto de Craqueamento.

Fonte: Mota (2013).

O rendimento do PLO, a partir dos experimentos de Craqueamento realizados em Escala de Bancada e Escala Piloto foi calculado em termos da sua massa em relação à massa inicial da gordura residual colocada no reator. O resíduo no reator foi pesado para se obter o rendimento de coque, e a massa do catalisador foi subtraída da massa do coque. O rendimento do biogás foi determinado por diferença considerando o rendimento total de 100%. Os rendimentos do processo foram determinados como:

- *Rendimento em Base Úmida:* Trata-se do rendimento do PLO, antes dos processos de Pré-Tratamento (decantação e filtração). No entanto, a massa do PLO obtida antes desses pré-tratamentos era anotada e servia de referência para os cálculos.
- *Rendimento em Base Seca ou Rendimento Real do Processo:* Trata-se do rendimento do PLO, depois de passar pelas etapas de Pré-Tratamento (decantação e filtração). No entanto, a massa do PLO obtida após esses pré-tratamentos era anotada e servia de referência para os cálculos.

Os rendimentos do processo experimental foram determinados pelas Equações 3, 4, 5 e

6.

$$\text{Rendimento do PLO em Base Úmida (\%)} = \frac{M_{PLO\ bu}}{M_{mp}} \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{Rendimento do PLO em Base Seca (\%)} = \frac{M_{PLO\ bs}}{M_{mp}} \times 100\% \quad (4)$$

$$\text{Rendimento do Coque (\%)} = \frac{M_{coque}}{M_{mp}} \times 100\% \quad (5)$$

$$\text{Rendimento do Gás (\%)} = \left(1 - \frac{M_{PLO\ bs}}{M_{mp}} - \frac{M_{coque}}{M_{mp}} \right) \times 100\% \quad (6)$$

Onde:

$M_{PLO\ bu}$ – Massa do Produto Líquido Orgânico em Base Úmida;

$M_{PLO\ bs}$ – Massa do Produto Líquido Orgânico em Base Seca ou Massa Real de PLO;

M_{mp} – Massa inicial da matéria-prima (gordura residual);

M_{coque} – Massa de coque sem o catalisador.

Na Unidade Piloto de Craqueamento, pertencente ao Laboratório de Biocombustíveis e Processos de Separações Térmicas (THERMTEK), foram realizados 3 (três). Em todos os testes foi utilizado a gordura residual como matéria-prima e a temperatura de craqueamento em 450°C, variando apenas o teor de catalisador em 5%, 10% e 15% de Lama vermelha calcinada a 1000°C. Os procedimentos experimentais realizados na Unidade Piloto tiveram como principal objetivo avaliar a influência do Teor de catalisador na reação de Craqueamento Térmico Catalítico da Gordura residual desidratada. Deste modo, vale citar que as massas do Produto Líquido Orgânico e do Resíduo Produzido (Coque) foram devidamente anotadas para realização dos cálculos de balanço de massa e rendimento. A Tabela 4.2 apresenta todos os experimentos realizados na Unidade de Craqueamento em Escala Piloto.

Tabela 4.2 - Experimentos na Unidade em Escala Piloto.

Matéria-prima	Tipo de Craqueamento	Catalisador	Temperatura de Craqueamento (°C)
Gordura Residual	Térmico catalítico	5% de Lama Vermelha	450
Gordura Residual	Térmico catalítico	10% de Lama Vermelha	450
Gordura Residual	Térmico catalítico	15% de Lama Vermelha	450

4.7 PRÉ-TRATAMENTO DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO

Os produtos obtidos nos processos de Craqueamento Térmico Catalítico em escalas de Bancada e Piloto, foram submetidos inicialmente a um Pré-tratamento, por meio das etapas de decantação e filtração, com o intuito de remover a água resultante da reação de craqueamento, eliminar a presença de material particulado (catalisador) no produto líquido orgânico, resultante do processo de arraste do catalisador juntamente com vapor formado através do sistema de condensação.

4.7.1 Processo de decantação

Na etapa decantação, inicialmente foi feito um processo de Lavagem do PLO com água destilada a 70 °C, com o intuito de facilitar a separação da água de processo e o arraste do material particulado (resíduo do catalisador). Este pré-tratamento é um método de separação baseada na diferença das densidades e solubilidade da mistura. No entanto, neste procedimento utilizou-se um funil de decantação para remoção da fase aquosa, conforme mostrado na Figura 4.42.



Figura 4.42: Processo de Decantação do PLO.

Fonte: O autor.

4.7.2 Processo de filtração

Neste procedimento, foi realizado o processo de filtração à vácuo, com intuito de eliminar material sólido do produto. Esta etapa foi utilizada especificamente nos produtos obtidos dos Processos de Craqueamento Térmico Catalítico em Escala Piloto, visto que a quantidade de matéria-prima utilizada nestes experimentos foi significativa, assim como a quantidade de catalisador (com concentrações de 5%, 10% e 15 % em relação à matéria-prima). No entanto, neste procedimento experimental, foram utilizados funis de Buchner providos de uns discos de porcelana para suportar o papel de filtro, conectados a um frasco Kitasato com entrada lateral para conexão com a bomba de vácuo. A Figura 4.43 ilustra o processo de filtração do PLO.



Figura 4.43: Processo de Filtração do PLO.

Fonte: O autor.

Após as etapas de decantação e filtração, o PLO foi armazenado em recipientes de polietileno de 5 litros, sendo os mesmos devidamente identificados e pesados para determinar a massa de PLO em Base Seca, ou seja, a massa obtida do PLO após todas as etapas de pré-tratamento. A Figura 4.44 mostra o armazenamento do PLO nos recipientes de polietileno e a pesagem dos mesmos.



Figura 4.44: Armazenamento e Pesagem do PLO respectivamente.

Fonte: O autor.

4.8 DESTILAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO

Neste processo de Destilação do produto líquido orgânico (PLO), assim como o petróleo, o PLO é definido como uma mistura multicomponente. No entanto, o mesmo foi separado em cortes de acordo com as faixas de fracionamento dos derivados de petróleo. De acordo com Szklo e Uller (2012) estas faixas de destilação são estabelecidas como:

- Gasolina (40 - 175°C);
- Querosene (175 - 235°C);
- Diesel leve (235 - 305°C);
- Diesel pesado (305 - 400°C).

O procedimento experimental do processo de destilação dos PLO's em escala de bancada consistiu na pesagem e inserção da amostra em um balão de vidro borossilicato com duas juntas esmerilhadas (1 L), posteriormente o balão contendo a amostra foi colocado em uma manta térmica de 1 litro (Marca: QUIMIS, Modelo: Q321A25) com potência de 315W. A temperatura do destilado foi monitorada com o auxílio de um termômetro digital (Marca: POLI, Modelo: PM-1010 (0 - 1000 °C) inserido numa junta de entrada do balão. O balão foi acoplado em uma coluna de fracionamento do tipo “Vigreux”, constituída de seis estágios de fracionamento. A coluna também foi acoplada a um condensador bitubular constituído de vidro borossilicato, que por sua

vez era resfriado por um banho termostático programado para operar em uma temperatura de 10 °C. A Figura 4.45 mostra o Processo de Destilação em escala de Bancada.



Figura 4.45: Unidade de Destilação Fracionada em Escala de Bancada – Laboratório THERMTEK.

Fonte: O autor.

Na saída do condensador foi acoplado um funil de decantação (250 ml) para a coleta das frações obtidas, conforme mostrado na Figura 4.46.



Figura 4.46: Frações obtidas no Processo de Destilação em Escala de Bancada.

Fonte: O autor.

4.9 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS PLO'S E DAS FRAÇÕES DE HIDROCARBONETOS

As análises físico-química dos PLO's e das frações de destilado foi caracterizada conforme os métodos padrões estabelecidos pelas Normas Brasileiras (NBR) da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT ou de Normas da American Society for Testing and Materials – ASTM de acordo com as especificações estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) nas resoluções de N° 37/2009, 57/2011 e 65/2011, que estabelecem valores para as propriedades e características da gasolina, querosene de aviação e óleo diesel comercial de uso rodoviário S10. Estas propriedades avaliadas foram: Densidade absoluta a 20 °C, Viscosidade Cinemática a 40 °C (viscosímetro SCHOTT - GERATE), Índice de Acidez, Índice de Saponificação, Índice de Refração e Corrosividade à lâmina de cobre.

4.9.1 Corrosividade à lâmina de cobre

A corrosividade ao cobre foi determinada a partir do ensaio em que uma lâmina de cobre previamente polida é submersa em 30 mL de combustível contido num tubo, que em seguida é submetido a 50 °C (Banho de aquecimento), durante 3 h. Em seguida, a placa é lavada e comparada com laminas padrões que representam diferentes graus de corrosão, aos quais são atribuídos valores de 1 a 5. Na norma ASTM o método recomendado é o D130. Na Resolução da ANP n° 65/11, também é estabelecido o método ABNT NBR 14359 (2005). Os valores máximos aceitáveis são grau 1 de corrosão. A Figura 4.47 mostra o equipamento usado para determinar a corrosividade.



Figura 4.47: Equipamento para determinar Corrosividade à lâmina de cobre.

Fonte: O autor

4.9.2 Índice de acidez

Ao ocorrer um aumento na acidez do biocombustível pode gerar um aumento ou acelerar a corrosão do motor. O procedimento deste método foi mencionado anteriormente no item 4.2.5.1. Este método é uma adaptação do método oficial AOCS Ca 5a-40 (AOCS, 2001).

4.9.3 Índice de saponificação

O Índice de saponificação é a quantidade de álcali necessária para saponificar uma quantidade definida da amostra. No entanto, este parâmetro expressa o número de miligramas de KOH necessário para saponificar 1,0 g de amostra. O procedimento deste método foi descrito anteriormente no item 4.2.5.2. Este índice foi determinado conforme a metodologia oficial AOCS Cd 3-25 (AOCS, 2001).

4.9.4 Viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática foi determinada segundo a norma ASTM D 445 (2012). Este método utilizou um viscosímetro Cannon-Fenske (Marca: SCHOTT GERATE, Modelo: N° 520

23). O procedimento experimental desta análise foi conduzido no equipamento utilizando um banho termostático na temperatura de 40°C. A Figura 4.48 mostra o viscosímetro Cannon-Fenske utilizado para determinar a viscosidade dos produtos.

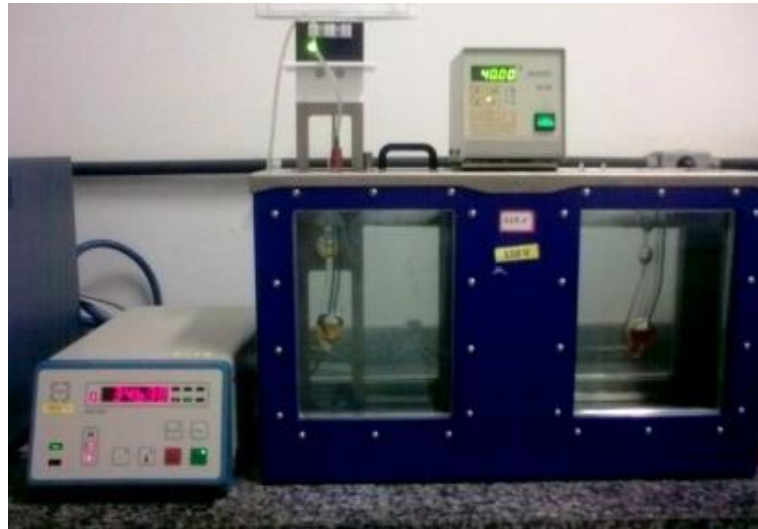


Figura 4.48: Viscosímetro Cannon-Fenske para determinar a Viscosidade Cinemática.

Fonte: O autor.

A viscosidade é avaliada em viscosímetro capilar. Neste a viscosidade é medida pela velocidade de escoamento do líquido através de um capilar de vidro N° 300 ($\varnothing = 1,26 \text{ mm}$). Neste aparato experimental mede-se o tempo de escoamento do líquido entre duas marcas feitas no próprio dispositivo. O procedimento foi realizado de acordo com as seguintes etapas:

- Inserir as amostras no tubo capilar;
- Ambientar as amostras e o viscosímetro na temperatura de 40°C;
- Medir o tempo de escoamento da amostra líquida no viscosímetro.

Foram feitas as contagens do tempo de escoamento em triplicata e a partir dos resultados se obteve a média aritmética dos mesmos. No entanto, a viscosidade foi obtida a partir da média dos tempos do escoamento e, determinada pela Equação 7 abaixo:

$$v = K (T - e) \quad (7)$$

Onde:

v – viscosidade cinemática (mm^2/s);

K – constante característica do viscosímetro;
 t – tempo médio de escoamento da amostra (s);
 e – correção da energia cinética para o valor do tempo.

4.9.5 Densidade absoluta

A análise da densidade absoluta da gordura residual foi determinada segundo a metodologia oficial da ABNT NBR 7148 (2001), a qual estabelece a massa por unidade de volume de óleos e gorduras contida em um picnômetro calibrado numa determinada temperatura, sendo aplicável para gorduras animais e vegetais e óleos que não depositam cristais na temperatura de determinação, a qual pode ser feita diretamente sobre as amostras de teste (líquidos à temperatura ambiente). A Figura 4.49 mostra o picnômetro usado na determinação da densidade absoluta.



Figura 4.49: Picnômetro utilizado na determinação da densidade.

Fonte: O autor.

Neste procedimento experimental foi utilizado uma balança analítica (Marca: QUIMIS, Modelo: Q – 500L210C) e um picnômetro de 10 mL (estabelecido pelo fabricante). Os dados obtidos do picnômetro foram: volume vazio e a pesagem do mesmo vazio e cheio de amostra. A análise foi realizada em duplicata, obtendo-se a média dos valores como resultado. A Equação 8 foi utilizada para determina a densidade (g/cm^3).

$$\rho = \frac{(m_2 - m_1)}{V} \quad (8)$$

Onde:

ρ - densidade absoluta

m_2 - Massa do picnômetro cheio

m_1 - Massa do picnômetro vazio

v - volume do picnômetro

4.9.6 Índice de refração

Este procedimento foi determinado de acordo com o método oficial AOCS Cc 7-25 (2001). A análise foi realizada a partir de um prévio ajuste do Refratômetro de ABBÉ (Modelo: AR 4D) com água destilada (IR a 20°C = 1,333). O procedimento experimental consistiu em colocar três gotas da amostra sobre o prisma opaco do equipamento, logo após fechou-se o sistema rapidamente para evitar a evaporação da amostra, especificamente às frações leves da destilação. Posteriormente, observou-se o escurecimento parcial da luz na ocular, na qual a área clara deverá estar na parte superior do campo e a linha escuro-claro exatamente sobre o cruzamento das linhas no visor, em seguida leu-se o valor do índice de refração na escala de leitura. No entanto, as leituras foram realizadas em triplicata para cada amostra, com intuito de obter uma melhor precisão dos resultados. A Figura 4.50 mostra o Refratômetro de ABBÉ utilizado para determinar o índice de refração.



Figura 4.50: Refratômetro de ABBÉ para determinar o Índice de Refração.

Fonte: O autor.

4.10 CARACTERIZAÇÃO COMPOSICIONAL DOS PLO'S E DAS FRAÇÕES DE HIDROCARBONETOS

4.10.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier (FTIR)

Os grupos funcionais presentes no Produto Líquido Orgânico e nas Frações destiladas foram caracterizados utilizando a técnica de espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier.

Conforme mencionado anteriormente, os espectros foram obtidos em espectrômetro FTIR (Marca: SHIMADZU, Modelo: Prestige 21) pertencente ao Laboratório de Infravermelho do Instituto Militar de Engenharia (IME-RJ). Deste modo, as amostras na fase líquida, foram adicionadas entre as placas de KBr, sendo montadas com uma leve pressão sobre o sólido visando garantir a uniformidade da película formada. Nesta análise também utilizou a resolução espectral de 16 cm^{-1} e com a faixa de varredura entre 500 a 4000 cm^{-1} . A Figura 4.51 mostra o equipamento utilizado nas análises de infravermelho.



Figura 4.51: Espectrômetro FTIR.

Fonte: Silva (2011).

4.10.2 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio e de carbono (RMN ^1H e RMN ^{13}C)

A técnica utilizada foi a de espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C , com o intuito de contribuir em uma melhor caracterização da composição qualitativa dos produtos obtidos dos experimentos nas diferentes escalas.

Os espectros de RMN (^1H e ^{13}C) foram obtidos em um espectrômetro (Marca: VARIAN, Modelo: UNITY 300) com frequência de ressonância de 300 MHz. O solvente utilizado foi o clorofórmio deuterado e como referência interna foi utilizado o Tetrametil silano (TMS). As condições de aquisição foram as seguintes: Para o ^1H foram obtidos com pulso de 30° e 32 transientes. Para o ^{13}C foram obtidos com pulso de 30° e 3940 transientes.

4.10.3 Cromatografia gasosa acoplado a um espectrômetro de massa (GC-MS)

A identificação dos componentes presentes nas amostras dos PLO's (produtos líquidos orgânicos) dos experimentos realizados em escala piloto e das frações destiladas destes PLO's foi realizada por Cromatografia Gasosa acoplado a um Espectrômetro de Massa (GC-MS) (do inglês: gas chromatography with Mass Spectrometer detector). Este método de análise consiste na volatilização da amostra e no seu transporte por um gás de arraste (fase móvel) através de uma coluna cromatográfica onde ocorre a separação. Para cada pico obtido foi registrado a sua intensidade, tempo de retenção e a identificação do composto de acordo com a similaridade do pico obtido com os picos padrões do banco de dados encontrado na biblioteca do software.

De acordo ainda com esta análise, os teores de todos os compostos oxigenados e hidrocarbonetos identificados presentes em cada amostra foram separados, sendo estimado a composição química de cada composto identificado.

A análise de GC-MS dos produtos foi realizada no Laboratório do grupo Biocatalysis and Organic Synthesis pertencente ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ-RJ-Brasil). Desta forma, a composição química destes produtos foi determinada através de um Cromatógrafo Gasoso acoplado a um Espectrômetro de Massa (Marca: SHIMADZU, Modelo: GCMS-2010) com interface QP2010 e impacto de elétrons. A coluna utilizada para a análise foi RTx-5Ms com diâmetro interno de $d = 0,25$ mm e comprimento de $L=30$ m. O gás de arraste (fase móvel) utilizado foi o gás Hélio com um fluxo de $37,2$ ml/min, taxa de separação (razão do split) igual a 20 e. Os compostos químicos foram identificados através de comparação com os espectros de massas da biblioteca NIST05s.LIB.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALIZADOR (LAMA VERMELHA)

5.1.1 Análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier

O método de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) consiste em investigar os grupos funcionais presentes na superfície do catalisador. Desta forma, a Figura 5.1 demonstra como a análise por infravermelho do catalisador lama vermelha se comporta.

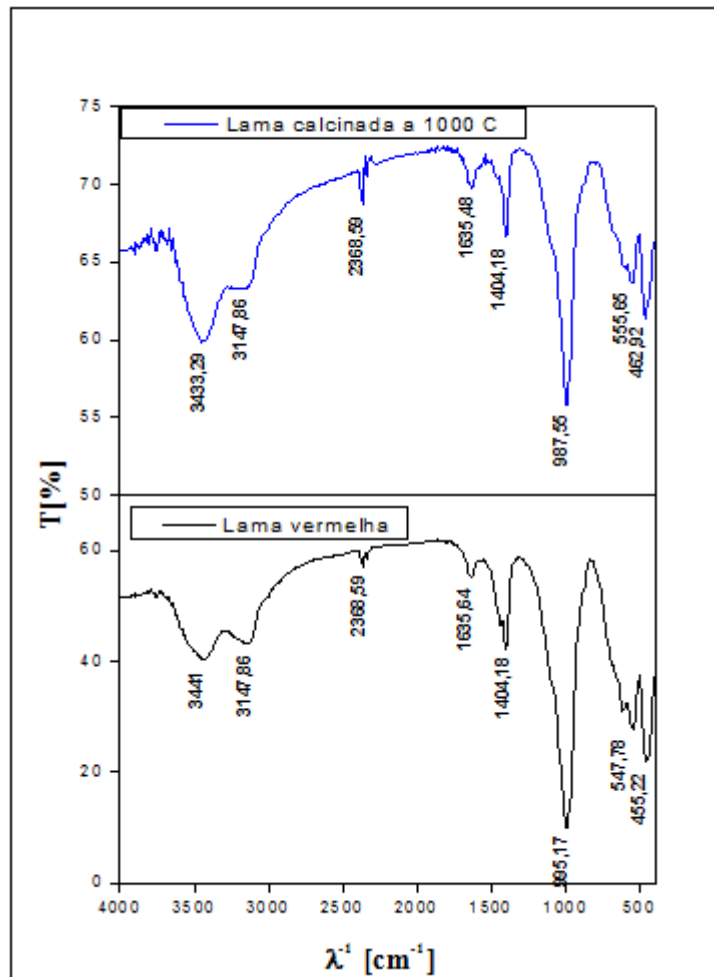


Figura 5.1: Espectro de Infravermelho da Lama Vermelha calcinada a 1000°C e *in natura*.

Nas análises de infravermelho as bandas que ocorrem entre 3400 e 3300 cm^{-1} ou próximo desses comprimentos de onda indicarão a presença de hidroxilas que foram adsorvidas de moléculas de água (ALP e GORAL, 2003).

De acordo com as informações mencionadas anteriormente e na Figura 5.1, foi possível constatar a presença de picos que caracterizam hidroxilas adsorvidas de moléculas de água, sendo 3441,01 e 3147,83 cm^{-1} para lama vermelha *in natura* e 3433,29 e 3147,83 para lama vermelha calcinada a 1000°C. Além disso, ocorreu a identificação de um pico com valor de 1404,18 cm^{-1} que caracteriza a presença de CaCO_3 nos dois tipos de lama vermelha.

Segundo Alp e Goral (2003), também associam às moléculas de água, com ênfase nas suas vibrações, aos valores de pico que ocorrem próximos de 1630 cm^{-1} , podendo ser observado nos picos de 1635,64 cm^{-1} na lama vermelha *in natura* e 1635,48 cm^{-1} na lama vermelha calcinada a 1000°C.

De acordo com Castaldi *et al.*, (2008), existem picos que caracterizam ligações do tipo Si-O e Al-O. Desta forma, a análise de infravermelho da Figura 5.1 mostrou picos que caracterizam as ligações do tipo Si-O em 995,27 cm^{-1} para LV *in natura* e 987,55 cm^{-1} para LV calcinada a 1000°C. Enquanto que, nos picos característicos das ligações do tipo Al-O apresentou comprimentos de onda de 617,22 cm^{-1} para LV *in natura* e 601,79 cm^{-1} para LV calcinada a 1000°C.

Na região compreendida entre 550 e 440 cm^{-1} , existem vibrações estiradas do tipo Fe-O, sendo que na análise de infravermelho da lama vermelha foi obtido os seguintes picos para esse tipo de vibração: 547,78 e 455,22 cm^{-1} para a LV *in natura*; 555,50 e 462,92 cm^{-1} para a LV calcinada a 1000°C (CASTALDI, *et al.*, 2008).

5.1.2 Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens obtidas pelo método MEV da Lama vermelha *in natura* e da Lama vermelha calcinada a 1000°C são mostradas nas Figuras 5.2 e 5.3 respectivamente. Desta forma, foi observado material constituído por partículas finas com formas arredondadas e aglomerados de partículas com tamanhos inferiores a 10 μm . Além disso, aglomerados porosos na forma de flocos maiores que 2,5 μm também foram identificados. No entanto, é possível afirmar que as partículas

sólidas pertencem ao grupo dos minerais de ferro e/ou a minerais presentes na bauxita que não sofreram alteração durante o processo de extração (hematita, quartzo), enquanto que as partículas muito finas de menor tamanho ($\leq 2,5 \mu\text{m}$) em forma de flocos ou aglomerados porosos pertencem a aluminossilicatos. Portanto, essa variedade de tamanhos e formas pode refletir na composição diversificada do material, formado pela junção de diferentes minerais.

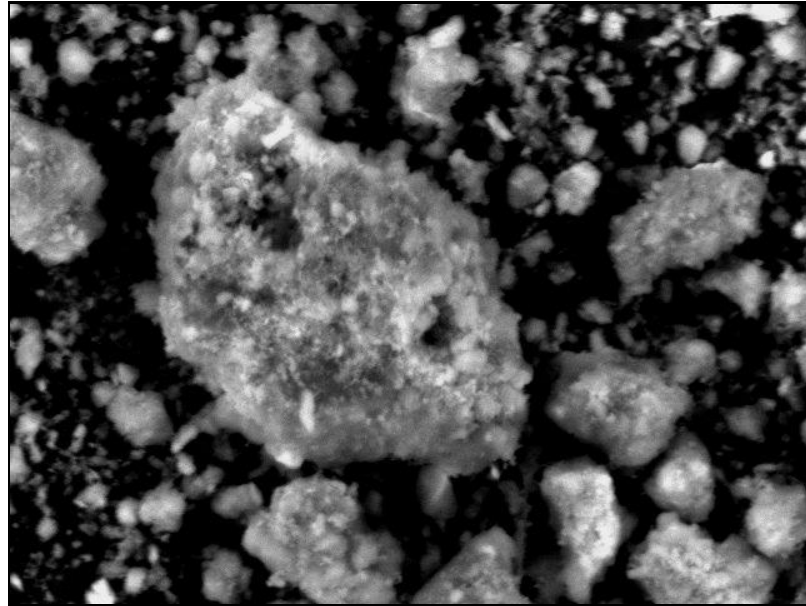


Figura 5.2: MEV da Lama Vermelha *in natura*.

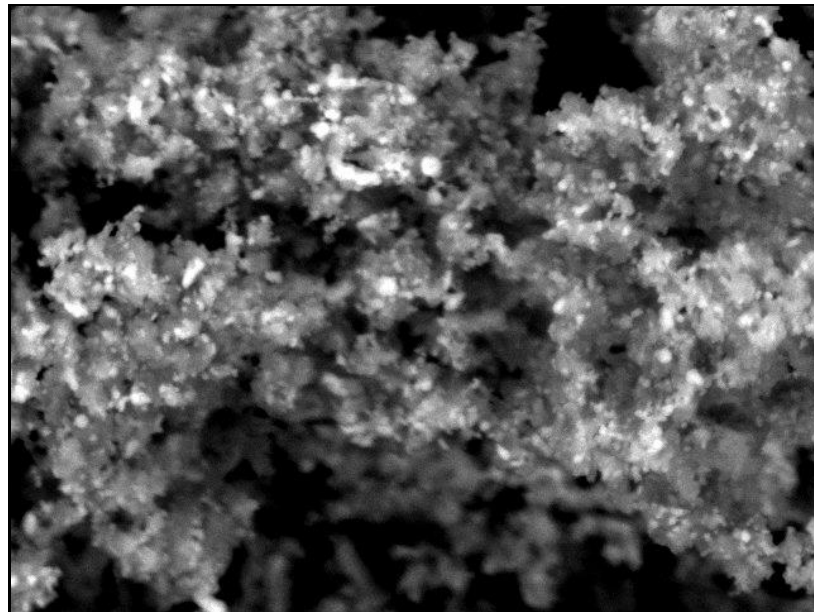


Figura 5.3: MEV da Lama Vermelha calcinada a 1000°C.

5.1.3 Análise de energia dispersiva de raios-x (EDX)

A partir da imagem da lama vermelha *in natura* da análise MEV, foi possível utilizar espectro EDS para análise química da área demarcada na figura obtida por MEV. Portanto, a Figura 5.4 ilustra a análise EDX do ponto selecionado na lama vermelha *in natura* e a Tabela 5.1 apresenta a análise química dos elementos encontrados na mesma.

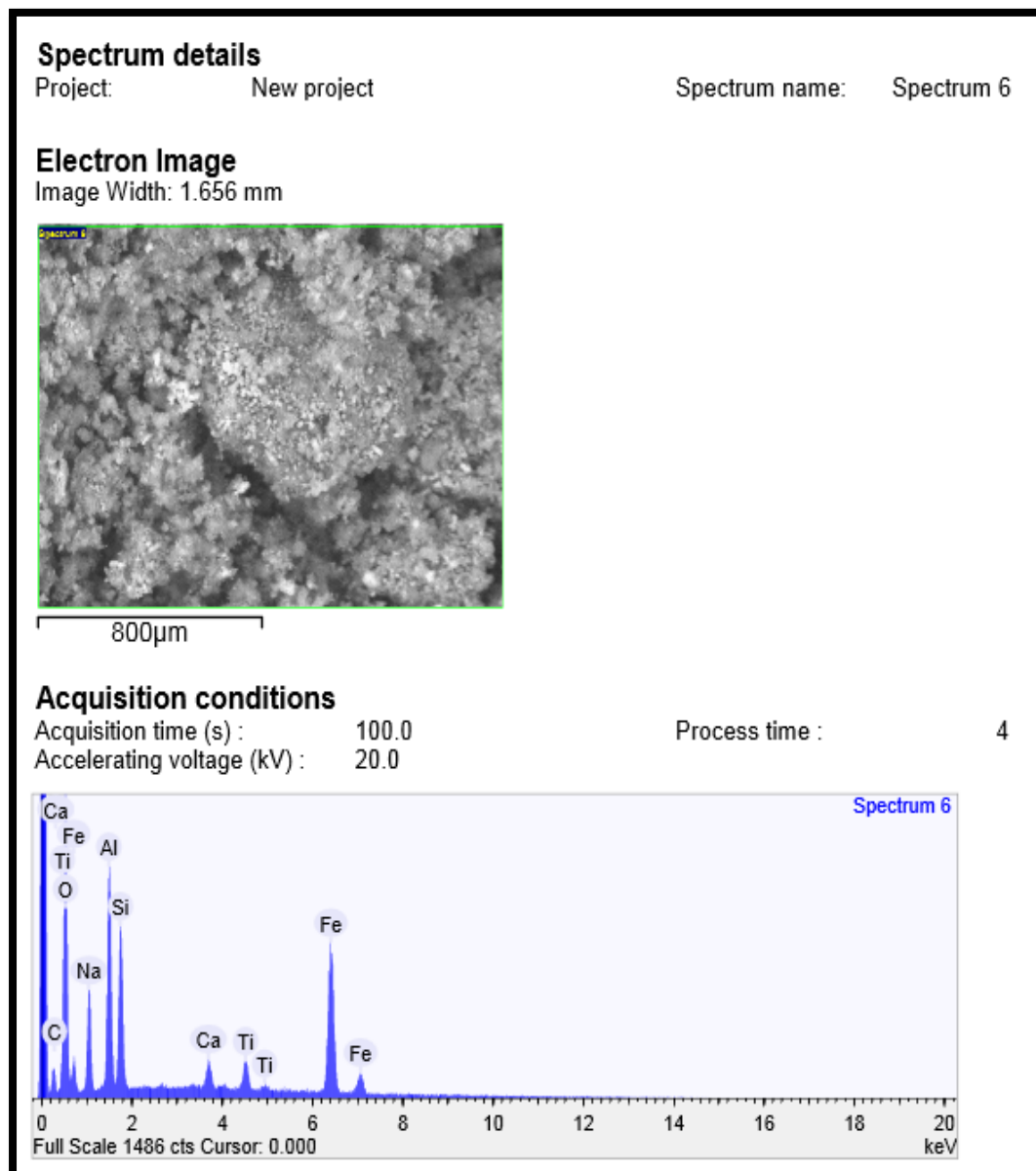


Figura 5.4: EDX de um ponto demarcado do MEV da Lama Vermelha *in natura*.

Tabela 5.1- Porcentagem dos elementos químicos presentes na LV *in natura* pelo método EDX.

Elemento	Porcentagem em Massa (%)	Porcentagem massa atômica (%)	Desvio padrão
Carbono	15,42	24,49	0,762
Oxigênio	44,79	53,30	0,634
Sódio	7,24	5,99	0,204
Alumínio	7,97	5,63	0,167
Silício	5,97	4,05	0,143
Cálcio	1,09	0,52	0,067
Titânio	1,67	0,66	0,089
Ferro	15,87	5,40	0,289

A tabela acima mostra os resultados da técnica EDS que resulta em uma análise elementar semi-quantitativa da superfície do mineral. De acordo com esta análise, dentre os elementos químicos presentes na estrutura da lama vermelha *in natura*, os que mais predominaram foram: Oxigênio, Ferro, Carbono, Alumínio, Sódio e Silício.

A partir da imagem da lama vermelha calcinada a 1000°C da análise MEV, foi possível utilizar espectro EDS para análise química da área demarcada na figura obtida por MEV. Portanto, a Figura 5.5 ilustra a análise EDX do ponto selecionado e a Tabela 5.2 apresenta a análise química dos elementos encontrados na lama vermelha calcinada a 1000°C.

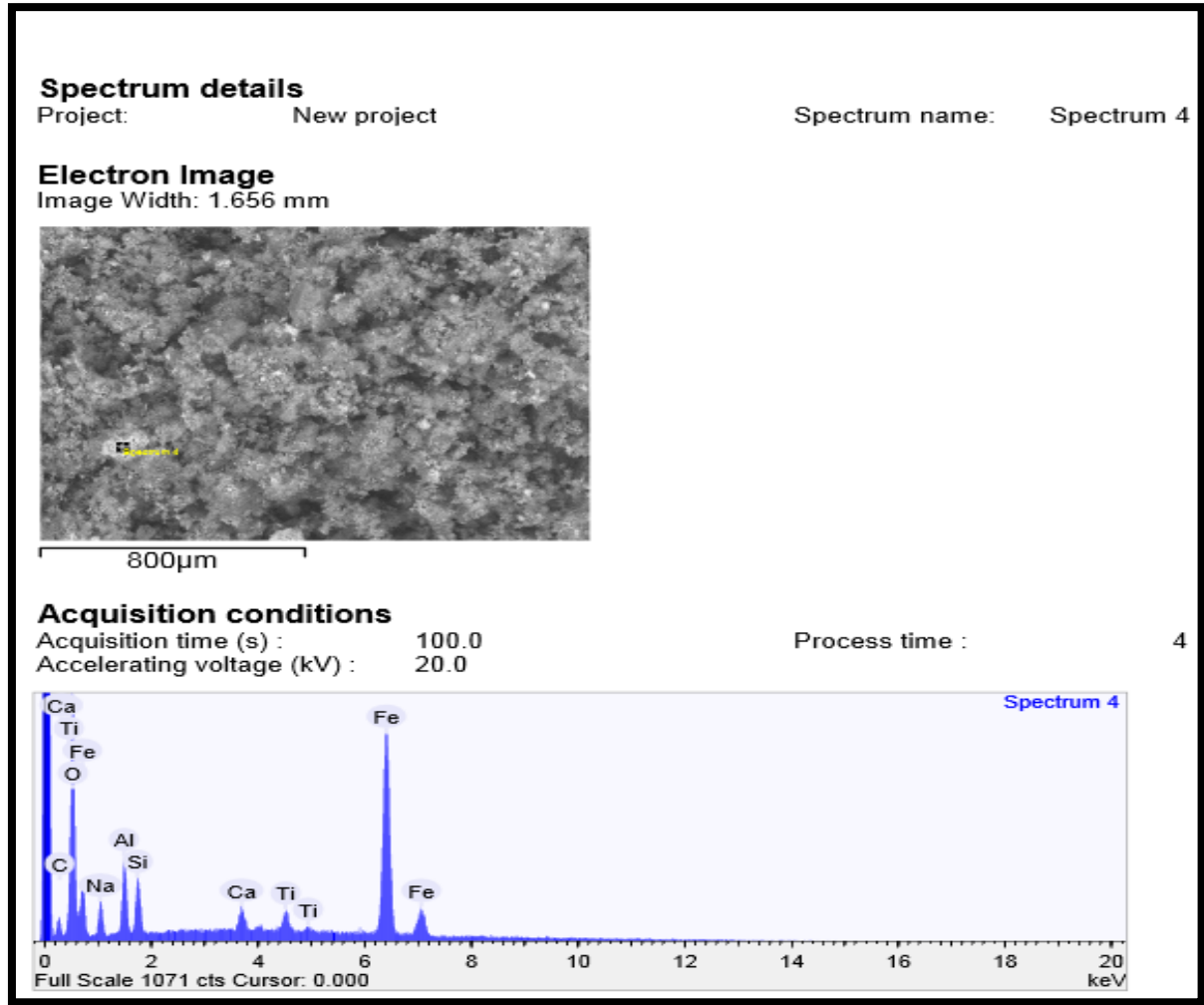


Figura 5.5: EDX de um ponto demarcado do MEV da Lama Vermelha calcinada a 1000°C.

Tabela 5.2 - Porcentagem dos elementos químicos presentes na LV calcinada a 1000°C pelo método EDX.

Elemento	Porcentagem em Massa (%)	Porcentagem massa atômica (%)	Desvio padrão
Carbono	13,87	23,62	0,792
Oxigênio	43,77	55,97	0,724
Sódio	4,029	3,59	0,221
Alumínio	3,95	2,99	0,147
Silício	2,75	2,00	0,122
Cálcio	1,15	0,59	0,089
Titânio	1,39	0,59	0,114
Ferro	29,07	10,65	0,497

A tabela acima mostra os resultados da técnica EDS que resulta em uma análise elementar semi-quantitativa da superfície do mineral. De acordo com esta análise, dentre os elementos químicos presentes na estrutura da lama vermelha calcinada a 1000°C, os que mais predominaram foram: Oxigênio, Ferro, Carbono, Sódio e Alumínio.

Comparando os resultados da lama *in natura* com a calcinada a 1000°C, constatou-se que o aumento da temperatura contribui na redução dos elementos químicos sódio, alumínio e silício, no entanto o percentual de ferro aumentou com a modificação térmica da lama vermelha.

5.1.4 Análise por espectroscopia de fluorescência de raios-x (FRX)

A Tabela 5.3 apresenta os resultados da análise química de espectroscopia de fluorescência de raios-x referente a lama vermelha *in natura* e calcinada a 1000 °C, podendo ser observado as concentrações dos elementos constituintes.

Tabela 5.3 - Porcentagem dos elementos químicos presentes na LV *in natura* e calcinada a 1000°C pelo método de Fluorescência de Raios-X.

Elementos Químicos	Concentração (% massa) LV <i>in natura</i>	Concentração (% massa) LV 1000° C
Al ₂ O ₃	3.186	3.054
SiO ₂	22.365	20.541
P	-	0.029
S	0,08	0.069
K ₂ O	0.097	0,209
CaO	2.135	2.381
TiO ₂	6.364	7.189
V	0.088	0.098
Cr	0.058	0.059
MnO	0.133	0.209
Fe ₂ O ₃	50.774	52.121
Na	13.453	12.342
Cl	0,253	0,122
Co	0.126	0.13
Ga	-	0.017
Sr	-	0.021
Y	-	0.02
Zr	0.623	1.117
Nb	0.026	0.028
Ag	0.238	0.226
Sn	-	0.017

De acordo com os resultados da análise química por espectrometria de fluorescência de raios-x das lamelas *in natura* e calcinada a 1000 °C, verificou a presença de óxidos predominantes na forma de sílica, hematita, anatásio e alumina. No entanto, observou que o aumento da temperatura de calcinação não influenciou de forma significativa na variação da composição dos óxidos metálicos predominantes.

5.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA GORDURA RESIDUAL UTILIZADA COMO MATÉRIA-PRIMA NO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO CATALÍTICO EM ESCALA DE BANCADA

A Tabela 5.4 mostra os resultados das análises físico-químicas da amostra da gordura residual desidratada utilizada como matéria-prima nos três (3) experimentos do processo de craqueamento térmico catalítico em escala de bancada, sendo o Experimento 1 (5% de Lama vermelha calcinada a 1000°C), Experimento 2 (10% de Lama vermelha calcinada a 1000°C) e Experimento 3 (15% de Lama vermelha calcinada a 1000°C).

Tabela 5.4 - Análise dos parâmetros físico-químicos da gordura residual desidratada utilizada no processo de craqueamento térmico catalítico em escala de bancada.

Parâmetros Físico-Químicos	Gordura Residual Desidratada
Índice de Acidez (mg KOH/g)	174,36
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	189,23

O resultado obtido na tabela acima para o índice de saponificação da gordura residual foi de 189,23 mg KOH/g e esse valor indica que a amostra apresenta uma grande quantidade de material graxo e um grande potencial para a formação de sabão. Em relação ao índice de acidez o resultado foi de 174,36 mg KOH/g, onde este valor complementa a análise de índice de saponificação, ratificando a presença de uma grande quantidade de ácidos graxos livres na amostra da gordura residual usada como carga nos experimentos realizados na Unidade de Craqueamento em Escala de Bancada do Laboratório de Processos e Catálise da Seção de Engenharia Química do Instituto Militar de Engenharia (IME-RJ).

5.3 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO CATALÍTICO EM ESCALA DE BANCADA

Neste processo foram realizados 3 (três) experimentos, com intuito de investigar a influência da variação do teor do catalisador Lama vermelha (LV) calcinada a 1000°C no

rendimento e qualidade dos produtos obtidos no Craqueamento Térmico Catalítico na Unidade de Bancada que utilizou a gordura residual (GR) como matéria-prima. Ressaltando que as variáveis operacionais utilizadas foram temperatura de operação de 450°C e taxa de aquecimento de 10°C/min, onde os mesmos foram mantidos constantes em todos os experimentos. Desta forma, a Tabela 5.5 apresenta todos os parâmetros operacionais que foram realizados nessa Unidade de Bancada. Vale ressaltar que os cálculos do balanço de massa que determinaram os percentuais dos rendimentos na tabela abaixo estão demonstrados nos Anexos A.

Tabela 5.5 - Parâmetros operacionais dos experimentos de craqueamento térmico catalítico em escala de bancada utilizando a gordura residual como matéria-prima.

Parâmetros de Processo	EXP 1 GR (5% LV calc. 1000°C)	EXP 2 GR (10% LV calc. 1000°C)	EXP 3 GR (15% LV calc. 1000°C)
Temperatura de Craqueamento (°C)	450	450	450
Temperatura inicial de Craqueamento (°C)	381	400	409
Tempo inicial de Craqueamento (min)	48	54	60
Tempo total do processo (min)	73	73	73
Rendimento PLO base úmida (%)	81,32	82,99	85,2
Rendimento PLO base seca (%)	-	-	-
Resíduo Coque (%)	2,15	2,13	2,46
Gás (%)	16,53	14,88	12,34
Índice de Acidez (mg KOH/g)	146,17	144,84	137,40

Os resultados apresentados na Tabela 5.5 mostram que o aumento do teor do catalisador contribuiu para que os processos térmicos catalíticos apresentassem uma elevação na temperatura e no tempo inicial de craqueamento, ratificando que a utilização do catalisador e as variações dos percentuais da Lama Vermelha calcinada a 1000°C não contribuíram significativamente para que ocorresse uma quebra mais rápida e eficaz das moléculas da gordura residual.

Após a análise dos resultados da tabela acima foi verificado que os rendimentos em base úmida dos PLO's aumentaram com o aumento do percentual do catalisador, porém não foi possível calcular os rendimentos em base seca dos produtos, pois os PLO's produzidos na

unidade de bancada não passaram pelas etapas de decantação e filtração, isso aconteceu porque os PLO's que inicialmente estavam no estado líquido acabaram passando para o estado semi-sólido após 20 minutos das suas produções.

Os resultados obtidos na análise do índice de acidez mostraram que a elevação do percentual do catalisador (Lama vermelha calcinada a 1000°C) nos testes de craqueamento não contribuiu de forma significativa para a redução da acidez dos PLO's, pois foi constatado a obtenção de valores elevados para o mesmo, variando de 137,40 a 146,17 mg KOH/g, porém vale citar que estes resultados foram inferiores aos encontrados por Ratton (2012), no processo de craqueamento térmico da gordura residual tratada, em escala de bancada, a 480 °C.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO OBTIDO NO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO CATALÍTICO EM ESCALA DE BANCADA

5.4.1 Análises físico-químicas

A Tabela 5.6 apresenta os resultados das caracterizações físico-químicas dos Produtos Líquidos Orgânicos obtidos nos 3 (três) experimentos realizados na unidade bancada de craqueamento térmico catalítico. Estes parâmetros foram associados com as especificações do óleo diesel de petróleo conforme a resolução estabelecida pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP N° 65 para o Diesel S 10). As especificações da ANP para o óleo diesel não estabelecem limites para o índice de acidez, índice de refração e índice de saponificação, onde a mesma apenas determina que se anotem tais valores. Desta forma, as caracterizações dos PLO's foram realizadas mediante o emprego de Normas Brasileiras (NBR) da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT ou de Normas da American Society for Testing and Materials – ASTM.

Tabela 5.6 - Características físico-químicas dos Produtos Líquidos Orgânicos obtidos em Escala de Bancada.

Parâmetros Físico-Químicos	EXP 1 PLO (5% LV calc. 1000°C)	EXP 2 PLO (10% LV calc. 1000°C)	EXP 3 PLO (15% LV calc. 1000°C)	Diesel S 10 (ANP N°65)
Índice de Acidez (mg KOH/g)	146,17	144,84	137,40	Anotar
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	148,83	152,21	156,37	Anotar
Corrosividade à lâmina de cobre	1	1	1	1

Na análise do índice de acidez pode-se observar que a elevação do percentual do catalisador (Lama vermelha calcinada a 1000°C) nos testes de craqueamento não contribuiu de forma significativa para a redução deste índice, pois foi constatado a obtenção de valores elevados para o mesmo, variando de 137,40 a 146,17 mg KOH/g, porém vale citar que estes resultados foram inferiores aos encontrados por Ratton (2012), no processo de craqueamento térmico da gordura residual tratada, em escala de bancada, a 480 °C.

Com relação ao índice de saponificação foi observado o aumento deste parâmetro em função do aumento no percentual do catalisador empregado no processo de craqueamento, variando os resultados de 148,83 a 156,37 mg KOH/g. No entanto a obtenção de valores elevados para este parâmetro indica que os produtos líquidos orgânicos ainda apresentam certa quantidade de materiais graxos.

Vale ressaltar que as análises de densidade, índice de refração e viscosidade cinemática não foram realizadas, pois as amostras dos PLO's produzidos na Unidade de Craqueamento em Escala de Bancada encontravam-se no estado sólido.

5.4.2 Análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier

O método de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) consiste em investigar os grupos funcionais presentes na superfície dos Produtos Líquidos Orgânicos (PLO's). Desta forma, a Figura 5.6 apresenta como esta análise se comporta nos PLO's obtidos no processo de craqueamento térmico catalítico em escala de bancada.

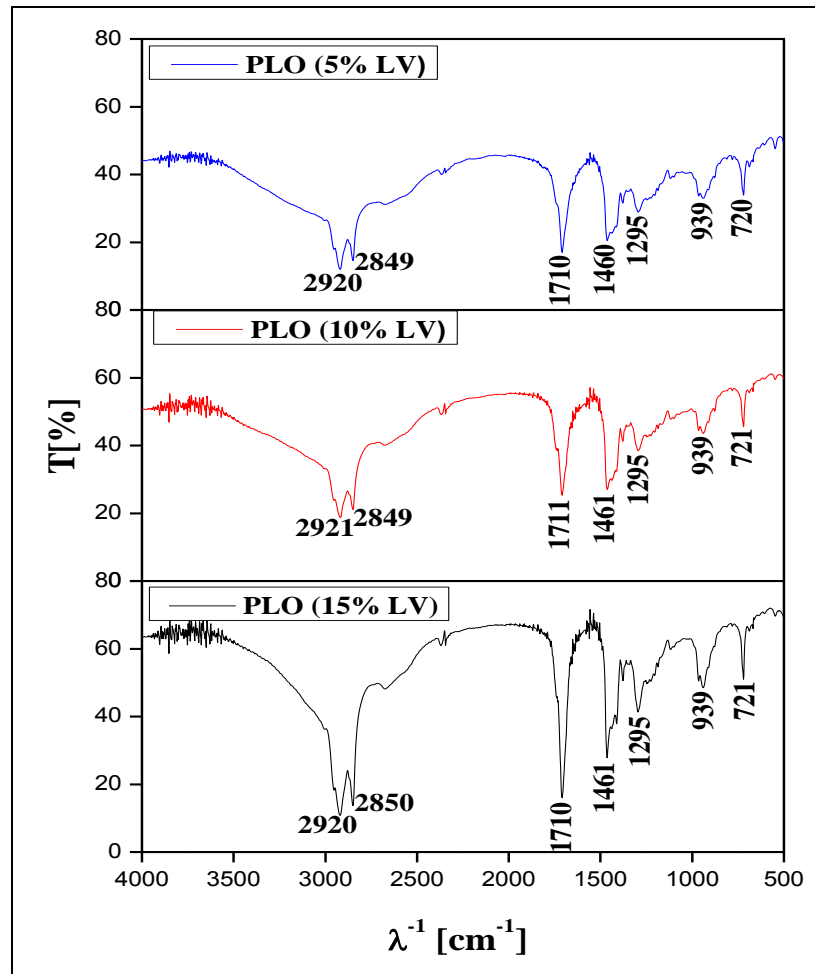


Figura 5.6: Espectro de Infravermelho dos PLO's obtidos no Craqueamento em escala de bancada.

De acordo com os resultados dos espectros obtidos na região do infravermelho, visualizados na Figura 5.6, pode-se observar nos três espectros a presença de uma banda de deformação axial intensa de carbonila (C=O) compreendida entre 1630 - 1820 cm^{-1} , nos PLO's esta banda de vibração foi visualizada próximo de 1711 cm^{-1} , assim como a presença de uma banda de deformação axial larga e intensa nestes três espectros, compreendida entre 3200-2500 cm^{-1} , possivelmente indicando a presença dos ácidos carboxílicos (compostos oxigenados). As bandas próximas de 2921 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} , são características de deformações axiais alifáticas da ligação C-H do grupo metileno (CH_2) e metila (CH_3), respectivamente, o que indicam a presença de hidrocarbonetos. Nos três espectros também foi observada uma banda característica da deformação assimétrica da ligação C-H do grupo metila (CH_3) próximo de 1461 cm^{-1} . Os

modos vibracionais visualizados pelas bandas de deformação angular fora do plano de C-H em torno de 721 cm^{-1} são devidos a presença de olefina na amostra.

5.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA GORDURA RESIDUAL UTILIZADA COMO MATÉRIA-PRIMA NO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO CATALÍTICO EM ESCALA PILOTO

A Tabela 5.7 apresenta os resultados das análises físico-químicas da amostra da gordura residual desidratada utilizada como matéria-prima nos três (3) experimentos do processo de craqueamento térmico catalítico em escala piloto, sendo o Experimento 1 (5% de Lama vermelha calcinada a 1000°C), Experimento 2 (10% de Lama vermelha calcinada a 1000°C) e Experimento 3 (15% de Lama vermelha calcinada a 1000°C).

Tabela 5.7 - Análise dos parâmetros físico-química da gordura residual desidratada utilizada no processo de craqueamento térmico catalítico em escala piloto.

Parâmetros Físico-Químicos	Gordura Residual Desidratada
Índice de Acidez (mg KOH/g)	145,25
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	176,45

Após passar por todas as etapas de pré-tratamento, a gordura residual foi submetida a caracterizações físico-químicas, com a realização de análises de índice de saponificação e índice de acidez. O resultado obtido para o índice de saponificação da gordura residual foi de 176,45 mg KOH/g e esse valor indica que a amostra apresenta uma grande quantidade de material graxo e um grande potencial para a formação de sabão. Em relação ao índice de acidez o resultado foi de 145,25 mg KOH/g, onde este valor complementa a análise de índice de saponificação, ratificando a presença de uma grande quantidade de ácidos graxos livres na amostra da gordura residual usada como matéria-prima nos experimentos realizados na Unidade de Craqueamento em Escala Piloto do Laboratório de Biocombustíveis e Processos de Separações Térmicas (TERMTEK).

5.6 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO CATALÍTICO EM ESCALA PILOTO

Neste processo foram realizados 3 (três) experimentos, com intuito de investigar a influência da variação do teor do catalisador Lama vermelha (LV) calcinada a 1000°C no rendimento e qualidade dos produtos obtidos no Craqueamento Térmico Catalítico na Unidade Piloto que utilizou a gordura residual (GR) como matéria-prima. Ressaltando que as variáveis operacionais utilizadas foram temperatura de operação de 450°C, velocidade de agitação de 150 rpm e taxa de aquecimento de 10°C/min, onde os mesmos foram mantidos constantes em todos os experimentos. Desta forma, a Tabela 5.8 apresenta todos os parâmetros operacionais que foram realizados nessa Unidade Piloto, pertencente ao Laboratório de Biocombustíveis e Processos de Separações Térmicas da Faculdade de Engenharia Química (TERMTEK/FEQ). Vale ressaltar que os cálculos do balanço de massa que determinaram os percentuais dos rendimentos na tabela abaixo estão demonstrados nos Anexos B.

Tabela 5.8 - Parâmetros operacionais dos experimentos de craqueamento térmico catalítico em escala piloto utilizando a gordura residual como matéria-prima.

Parâmetros de Processo	EXP 1 GR (5% LV calc. 1000°C)	EXP 2 GR (10% LV calc. 1000°C)	EXP 3 GR (15% LV calc. 1000°C)
Temperatura de Craqueamento (°C)	450	450	450
Temperatura inicial de Craqueamento (°C)	375	350	339
Tempo inicial de Craqueamento (min)	62	55	49
Tempo total do processo (min)	130	145	125
Rendimento PLO base úmida (%)	73,65	62,34	75,92
Rendimento PLO base seca (%)	62,69	53,89	59,63
Resíduo Coque (%)	5,00	3,23	4,11
Gás (%)	21,35	34,41	19,96

Os resultados da Tabela 5.8 mostraram que o aumento do teor do catalisador LV calcinada a 1000°C contribuiu para que os processos de craqueamento térmico catalítico da gordura residual apresentassem uma redução no tempo e na temperatura inicial de craqueamento, estes

resultados confirmaram previamente a utilização e o potencial da LV como catalisador no processo de craqueamento.

Na análise dos resultados da tabela acima foi verificado que o aumento do teor do catalisador não contribui para o aumento do rendimento do PLO em base seca, pois os experimentos que utilizaram 5%, 10% e 15% de LV como catalisador apresentaram os rendimentos de 62,69%, 53,89% e 59,63% de PLO em base seca, respectivamente. A afirmativa citada anteriormente pode ser confirmada quando os rendimentos em base seca dos PLO's dos experimentos 1 e 3 são comparados, pois o EXP 1 que utilizou o teor de 5% de LV apresentou um rendimento de 62,69%, enquanto o EXP 3 que utilizou o teor de 15% de LV apresentou um rendimento de 59,63%, ou seja, o aumento significativo do percentual da massa do catalisador não contribuiu de fato para que ocorresse o aumento do rendimento do PLO no EXP 3.

O rendimento em base seca do PLO produzido no experimento 1, que utilizou 5% de LV calcinada a 1000°C como catalisador pode ser considerado elevado quando comparado com os valores da literatura, pois o mesmo apresentou um rendimento superior a 60%, porém a qualidade do PLO só poderá ser confirmada após a realização das análises físico-químicas e de composição.

5.7 CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO OBTIDO NO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO CATALÍTICO EM ESCALA PILOTO

5.7.1 Análises físico-químicas

A Tabela 5.9 mostra os resultados das caracterizações físico-químicas dos Produtos Líquidos Orgânicos obtidos nos 3 (três) experimentos realizados na unidade piloto de craqueamento térmico catalítico. Estes parâmetros foram associados com as especificações do óleo diesel de petróleo conforme a resolução estabelecida pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP N° 65 para o Diesel S 10). As especificações da ANP para o óleo diesel não estabelecem limites para o índice de acidez, índice de refração e índice de saponificação, onde a mesma apenas determina que se anotem tais valores. Desta forma, as caracterizações dos PLO's foram realizadas mediante o emprego de Normas Brasileiras (NBR)

da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT ou de Normas da American Society for Testing and Materials – ASTM.

Tabela 5.9 - Características físico-químicas dos Produtos Líquidos Orgânicos obtidos em Escala Piloto.

Parâmetros Físico-Químicos	EXP 1 PLO (5% LV calc. 1000°C)	EXP 2 PLO (10% LV calc. 1000°C)	EXP 3 PLO (15% LV calc. 1000°C)	Diesel S 10 (ANP N°65)
Densidade (g/ml)	0,862	0,871	0,875	0, 820 a 0,85
Índice de Acidez (mg KOH/g)	84,65	84,89	109,55	Anotar
Índice de Refração	1,45	1,46	1,4563	Anotar
Viscosidade Cinemática (cSt)	10,96	14,08	13,4375	2,0 a 4,5
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	104,93	122,63	132,52	Anotar
Corrosividade à lâmina de cobre	1	1	1	1

Na análise do índice de acidez pode-se observar que a elevação do percentual do catalisador (Lama vermelha calcinada a 1000°C) nos testes de craqueamento não contribuiu para a redução deste índice, pois foi constatado a obtenção de valores elevados para o mesmo, variando de 84,65 a 109,55 mg KOH/g, porém vale citar que estes resultados foram inferiores aos encontrados por Ratton (2012), no processo de craqueamento térmico da gordura residual tratada, em escala de bancada, a 480 °C.

Ao analisar os valores dos parâmetros de densidade e viscosidade cinemática apresentados pelos Produtos Líquidos Orgânicos, foi verificado que os resultados dos mesmos não estão dentro da faixa de valores especificados pela norma (ANP N° 65 para o óleo diesel S10), tal fato possivelmente está associado a presença de compostos de cadeias longas (mais pesados) no PLO.

Com relação ao índice de saponificação foi observado o aumento deste parâmetro em função do aumento no percentual do catalisador empregado no processo de craqueamento. No entanto a obtenção de valores elevados para este parâmetro indica que os produtos líquidos orgânicos ainda apresentam certa quantidade de materiais graxos.

O índice de refração dos PLO's não apresentaram variação significativa nos valores, no entanto cabe mencionar que estes resultados foram próximos aos resultados encontrados por

derivados do petróleo como o do diesel (1,460) obtido por Suzuki (*et al.*, 2008). Os valores de Corrosividade à lâmina de cobre dos experimentos foram consonantes com as especificações da norma supracitada, caracterizando que os PLO's apresentam baixa capacidade em causar corrosão em peças metálicas.

5.7.2 Análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier

O método de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) consiste em investigar os grupos funcionais presentes na superfície dos Produtos Líquidos Orgânicos (PLO's). Desta forma, a Figura 5.7 apresenta como esta análise se comporta nos PLO's obtidos no processo de craqueamento térmico catalítico em escala piloto.

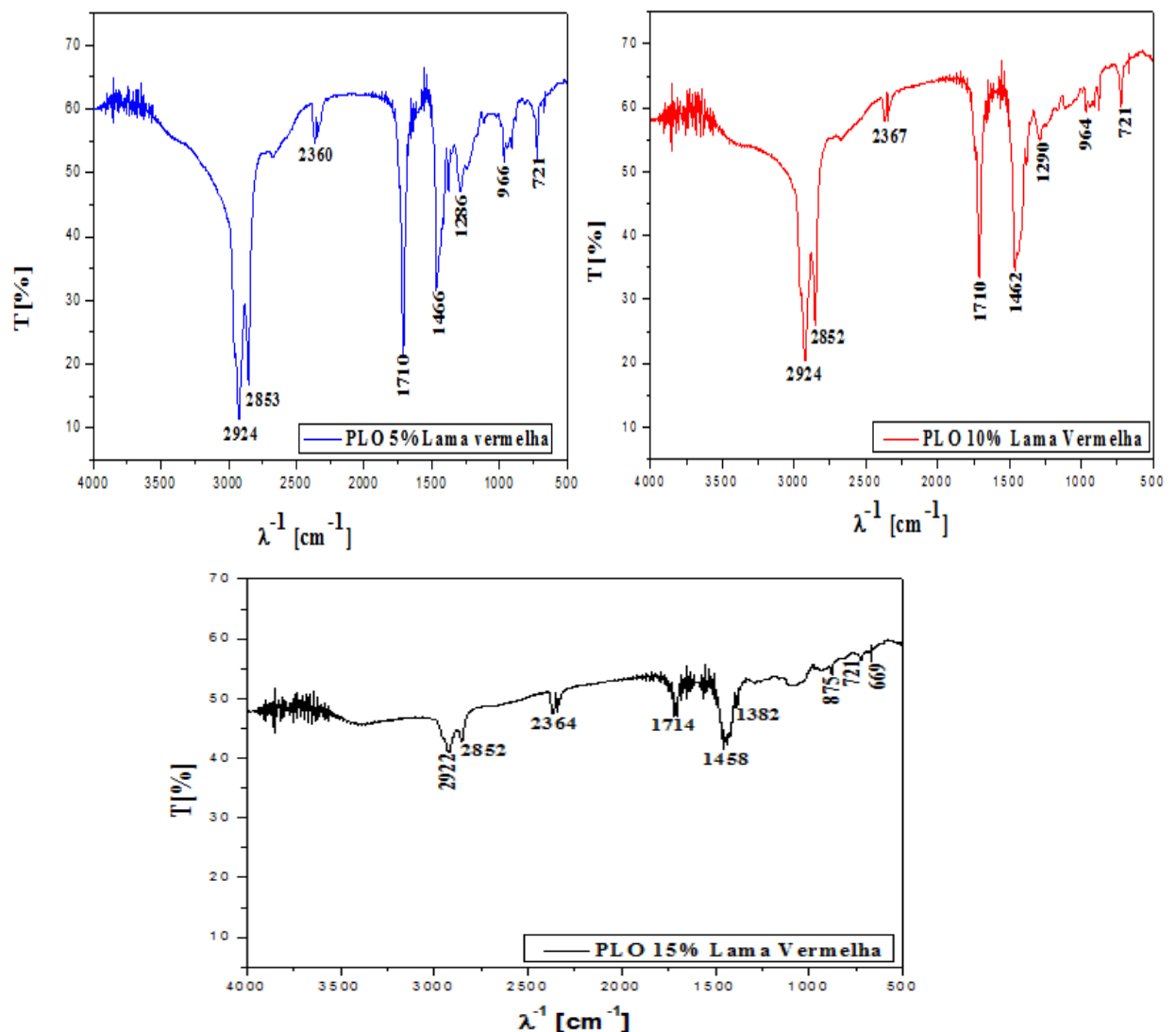


Figura 5.7: Espectro de Infravermelho dos PLO's obtidos no Craqueamento em escala

Comparando os espectros obtidos na região do infravermelho, visualizados na Figura 5.7, dos produtos líquidos orgânicos dos experimentos notou-se que todos apresentam bandas de vibração semelhantes na mesma região de cada espectro, porém algumas variando apenas na intensidade. Nestes três espectros foi observado a presença de uma banda de deformação axial intensa de carbonila (C=O) compreendida entre 1630 - 1820 cm^{-1} . Para o PLO com 15% de lama vermelha notou-se essa banda de vibração em torno de 1714 cm^{-1} , e nos produtos líquidos orgânicos obtidos com 5 e 10% de lama vermelha foi visualizada próximo de 1710 cm^{-1} , assim como a presença de uma banda de deformação axial larga e intensa nestes dois espectros, compreendida entre 3200-2500 cm^{-1} , possivelmente indicando a presença de uma hidroxila (O-H) dos ácidos carboxílicos (compostos oxigenados).

As bandas próximas de 2922 cm^{-1} e 2852 cm^{-1} , são características de deformações axiais alifáticas C-H do grupo metileno (CH_2) e metila (CH_3), respectivamente, o que indicam a presença de hidrocarbonetos. Nos três espectros também foi observada uma banda característica da deformação assimétrica C-H do grupo metila (CH_3) compreendida entre 1458-1466 cm^{-1} . Assim como bandas compreendidas entre de 1350-1150 cm^{-1} , relacionadas à presença de deformação angular simétrica fora do plano das ligações C-H do grupo metileno (CH_2). Os modos vibracionais visualizados pelas bandas de deformação angular fora do plano de C-H em torno de 960 cm^{-1} e 721 cm^{-1} são devidos a presença de olefina na amostra. As bandas próximas de 2360 cm^{-1} , visualizadas nos três espectros, são características da deformação axial assimétrica do CO_2 , devido ao ambiente.

5.7.3 Análise de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e de carbono (RMN ^1H e RMN ^{13}C)

O método de RMN consiste em contribuir para uma melhor caracterização da composição qualitativa do PLO obtido no processo de craqueamento térmico catalítico em escala piloto utilizando a gordura residual e 5% do catalisador Lama vermelha calcinada a 1000°C. Desta forma os espectros de RMN de ^{13}C e ^1H da amostra do PLO estão representados nas Figuras 5.8 e 5.9 respectivamente.

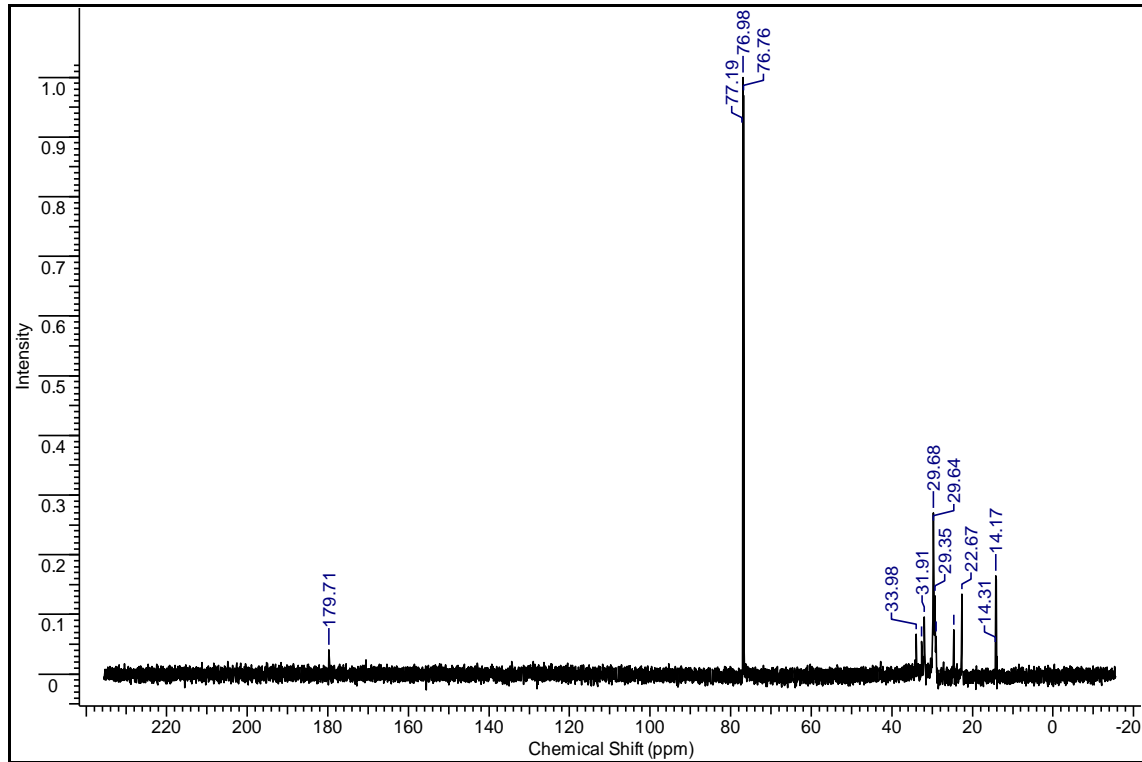


Figura 5.8: Espectro de RMN de ^{13}C do PLO obtido com 5% de Lama vermelha calcinada a 1000°C .

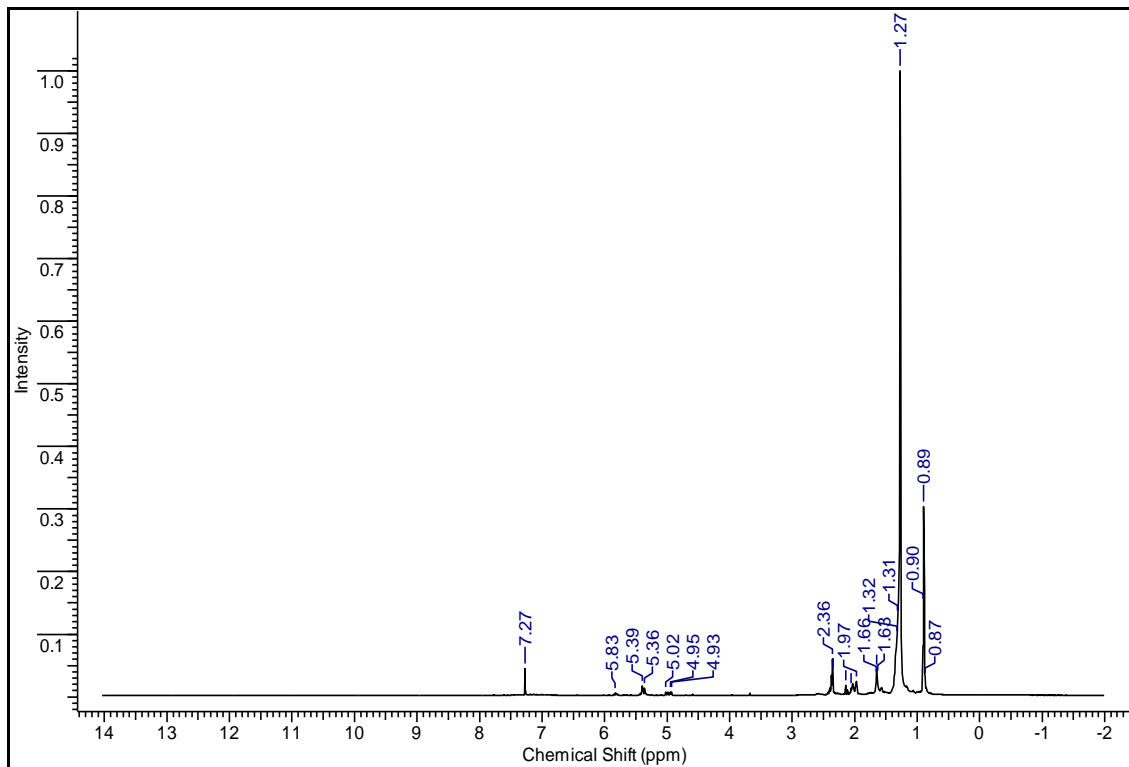


Figura 5.9: Espectro de RMN de ^1H do PLO obtido com 5% de Lama vermelha calcinada a 1000°C .

A partir das figuras acima, os deslocamentos químicos constituídos na amostra do PLO apresentados pelos espectros de RMN de ^{13}C e RMN de ^1H estão relacionados respectivamente pelas Tabelas 5.10 e 5.11.

Tabela 5.10 - Deslocamentos químicos do PLO obtido com 5% de Lama vermelha calcinada a 1000°C a partir do espectro RMN de ^{13}C .

Deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C (ppm)	Tipos de Carbono
14,17 ppm	$\text{R}_1\text{-CH}_3$
22,67-33,98 ppm	$\text{R}_1\text{-CH}_2\text{-COOH}$
76,76-77,19 ppm	Clorofórmio deuterado
179,71 ppm	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{--- C --- OH} \end{array}$

Tabela 5.11 - Deslocamentos químicos do PLO obtido com 5% de Lama vermelha calcinada a 1000°C a partir do espectro RMN de ^1H .

Deslocamentos químicos de RMN de ^1H (ppm)	Tipos de Carbono
0,89 ppm para H(F)	$\text{R}_1\text{-CH}_3\text{(F)}$
1,27- 1,66 ppm para H(E)	$\text{R}_1\text{-CH}_2\text{(E)-R}_2$
1,97-2,36 ppm para H(D)	$\begin{array}{c} \text{(D)} \\ \text{--- H}_2\text{C} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$
4,93-5,02 ppm para H(B)	$\begin{array}{c} \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \quad \text{H(B)} \\ \quad \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad \text{H(A)} \end{array}$
5,36-5,39 para H(A)	
5,83 ppm para H (C)	$\begin{array}{c} \text{--- H}_2\text{C} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{H(C)} \end{array}$
7,27 ppm	Clorofórmio deuterado

Ao analisar os espectros de RMN de ^{13}C da amostra, notou-se deslocamentos químicos característicos de carbonos CH_2 e CH_3 de cadeia lineares e longas entre 14,17 a 33,98 ppm, indicando a presença de hidrocarbonetos alifáticos. Enquanto o deslocamento químico em 179,72 ppm indica a presença de carbonila de ácido ou éster na amostra.

No espectro de RMN de ^1H pode ser observado deslocamentos químicos de hidrogênio ligado em carbonos com picos entre 0,89 a 1,32 ppm confirmando a presença de hidrocarbonetos alifáticos e os deslocamentos químicos de hidrogênio com carbonos metino ($-\text{CH}$) com picos entre 1,97-2,36 também foram observados. Os deslocamentos químicos entre 4,93 a 5,39 ppm indicam a presença de hidrogênio ligado a carbono insaturado de compostos olefínicos neste PLO. Apesar de ser visualizado um pico de 179,72 ppm no espectro de ^{13}C referente ao carbono da carbonila, no entanto os picos entre 11 a 12 ppm no espectro de ^1H , os quais evidenciam a presença do hidrogênio da carboxila de composto ácido carboxílico não foi visualizado.

5.7.4 Análise de cromatografia gasosa (GC-MS)

O método de Cromatografia Gasosa acoplado a um Espectrômetro de Massa (GC-MS), pertencente ao Laboratório do grupo Biocatalysis and Organic Synthesis (UFRJ – RJ), consiste em investigar os teores de todos os compostos oxigenados e hidrocarbonetos presentes no PLO obtido no processo de craqueamento térmico catalítico em escala piloto utilizando a gordura residual e 5% do catalisador Lama vermelha calcinada a 1000°C , sendo estimado a composição química de cada composto identificado na amostra.

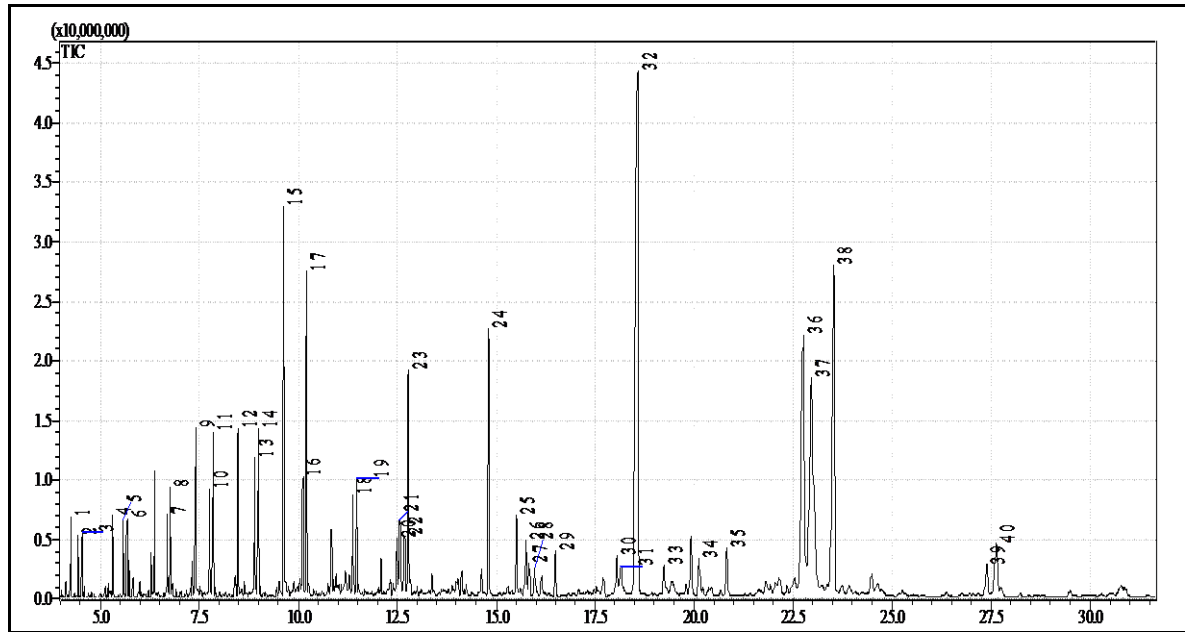


Figura 5.10: Cromatograma do PLO obtido no Craqueamento em escala piloto com 5% de Lama vermelha calcinada a 1000°C.

De acordo com a Figura 5.10, foi possível observar e identificar 40 compostos presentes no PLO, indicados pelos respectivos picos do tempo de retenção de cada composto.

A Tabela 5.12 apresenta os tempos de retenção e identificação dos picos no PLO e a composição quantitativa dos compostos apresentados de acordo com a análise do cromatograma.

Tabela 5.12 - Tempos de retenção e identificação dos picos no PLO com 5% de LV calcinada a 1000°C.

Picos	Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula molecular	Composição
1	4.250	Pentanoato de trimetilsilano	C ₈ H ₁₈ O ₂ Si	0.61
2	4.441	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	0.52
3	4.536	Decano	C ₁₀ H ₂₀	0.62
4	5.316	Hexanoato de trimetilsilano	C ₉ H ₂₀ O ₂ Si	0.64
5	5.580	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	0.73
6	5.673	n-Undecano	C ₁₁ H ₂₄	0.72
7	6.683	1-Nonil-ciclopropano	C ₁₂ H ₂₄	0.77
8	6.768	1-Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	1.02
9	7.406	Octanoato de trimetilsilano	C ₁₁ H ₂₄ O ₂ Si	1.68

10	7.761	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	1.21
11	7.849	n-Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	1.54
12	8.480	Nonanoato de trimetilsilano	C ₁₂ H ₂₆ O ₂ Si	1.88
13	8.901	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1.45
14	8.991	Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	1.80
15	9.633	Decanoato de trimetilsilano	C ₁₃ H ₂₈ O ₂ Si	4.89
16	10.114	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	1.37
17	10.210	n-Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	3.86
18	11.384	1-Heptadeceno	C ₁₇ H ₃₄	1.17
19	11.475	n-Heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	1.42
20	12.497	(9E)-9-Octadeceno	C ₁₈ H ₃₆	0.86
21	12.569	3-Heptadeceno	C ₁₇ H ₃₄	1.18
22	12.686	(9E)-9-Octadeceno	C ₁₈ H ₃₆	0.78
23	12.780	n-Octadecano	C ₁₈ H ₃₈	3.18
24	14.815	Tetradecanoato trimetilsilano	C ₁₇ H ₃₆ O ₂ Si	4.68
25	15.518	Ester ditrimetilsilano	C ₁₆ H ₃₄ O ₄ Si ₂	1.33
26	15.752	2-Heptadecanona	C ₁₇ H ₃₄ O	1.14
27	15.834	Pentadecanoato de trimetilsilano	C ₁₈ H ₃₈ O ₂ Si	0.53
28	15.977	Pentadecanoato de trimetilsilano	C ₁₈ H ₃₈ O ₂ Si	0.48
29	16.495	Pentadecanoato de trimetilsilano	C ₁₈ H ₃₈ O ₂ Si	0.85
30	18.046	(9E)-9-hexadecenoato de trimetilsilano	C ₁₉ H ₃₈ O ₂ Si	0.67
31	18.155	(9E)-9-hexadecenoato de trimetilsilano	C ₁₉ H ₃₈ O ₂ Si	0.46
32	18.567	Palmitato de trimetilsilano	C ₁₉ H ₄₀ O ₂ Si	19.70
33	19.241	n-decanoato de prop -2-enila	C ₁₃ H ₂₄ O ₂	0.55
34	20.125	Heptadecanoato de trimetilsilano	C ₁₃ H ₂₄ O ₂	0.83
35	20.827	Heptadecanoato de trimetilsilano	C ₂₀ H ₄₂ O ₂ Si	1.16
36	22.756	(9Z)-9-octadecenoato de trimetilsilano	C ₂₁ H ₄₂ O ₂ Si	8.91
37	22.963	(6E)-6-octadecenoato de trimetilsilano	C ₂₁ H ₄₂ O ₂ Si	10.72
38	23.529	Ciclopropano	C ₁₂ H ₂₄	11.73
39	27.391	Octadecanoato de trimetilsilano	C ₂₁ H ₄₄ O ₂ Si	0.80
40	27.627	cis-9-Tricoseno	C ₂₃ H ₄₆	1.56

O resultado da análise cromatográfica do PLO obtido no processo de Craqueamento Termocatalítico na escala piloto com o percentual de 5% de Lama Vermelha calcinada a 1000°C, conforme mostrado na Tabela 5.12, evidencia uma composição de hidrocarbonetos contendo carbonos na faixa de C₁₀-C₂₃, na forma de parafinas (C₁₀-C₁₈), olefinas (C₁₀-C₂₃), naftênicos e aromáticos. Estes resultados obtidos também demonstraram a transformação da matéria-prima (gordura residual) em compostos oxigenados contendo carbonos na faixa de C₈-C₂₁.

A partir da tabela acima foi possível demonstrar na Tabela 5.13 a composição percentual em hidrocarbonetos e compostos oxigenados do PLO obtido com 5% de LV calcinada a 1000°C.

Tabela 5.13 - Composição percentual dos compostos presentes no PLO com 5% de Lama vermelha calcinada a 1000°C.

Compostos	Composição (%) do PLO com 5% de LV calcinada a 1000°C
Parafinas	14,16
Olefinas	10,83
Aromáticos	0
Naftênicos	12,5
Total de hidrocarbonetos	37,49
Cetonas	1,14
Éster	61,37
Total de compostos oxigenados	62,51

Analisando os resultados apresentados na Tabela 5.13, foi observado que a desoxigenação do produto líquido orgânico obtido no processo de craqueamento térmico catalítico com 5% de Lama vermelha calcinada a 1000°C não foi efetiva, em virtude do percentual inferior de hidrocarbonetos produzidos (37,49%) em comparação ao elevado percentual de compostos oxigenados formados neste PLO com o percentual de 62,51%. Vale citar que estes resultados são corroborados pelo elevado valor do índice de acidez (ver Tabela 5.9).

Os resultados dos hidrocarbonetos mostraram os maiores percentuais para os compostos de parafinas (14,16%), naftênicos (12,5%) e olefinas (10,83%). Dentre os compostos oxigenados obtidos, pode-se observar a presença de baixos percentuais para cetonas (1,14%), no entanto constata-se um elevado percentual de amostras contendo uma derivatização.

Vale citar que a Derivatização é um processo para modificar quimicamente uma molécula alterando sua estrutura e suas propriedades químicas, sendo muito utilizado para melhorar as análises cromatográficas modificando as seguintes propriedades: a polaridade da molécula, a sensibilidade da análise, o tempo de retenção, estabilidade do composto, entre outros benefícios. Podemos destacar como pontos negativos a produção de derivados não desejados (Kataoka, 2005). No entanto os reagentes de silício que são reagentes de derivatização não são empregados para modificar quimicamente a molécula, mas sim para melhorar as condições de análise para cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas.

5.8 PROCESSO DE DESTILAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA DOS PRODUTOS LÍQUIDOS ORGÂNICOS PRODUZIDOS VIA CRAQUEAMENTO EM ESCALA PILOTO

Os PLO's obtidos no processo de Craqueamento Térmico Catalítico na Unidade Piloto foram destilados em uma Unidade de Destilação em Escala de Bancada com o intuito de obter frações de hidrocarbonetos, na faixa da gasolina (40°C-175°C), querosene (175°C-235°C), diesel leve (235°C-305°C) e diesel pesado (305°C-400°C), de acordo com as faixas de temperaturas dos derivados do petróleo (SZKLO e ULLER, 2012).

No entanto, vale ressaltar que a destilação dos PLO's (5%, 10% e 15% com LV calcinada a 1000°C), resultou somente na obtenção de frações de hidrocarbonetos nas faixas do diesel leve (235°C-305°C) e diesel pesado (305°C-400°C). Desta forma não foram obtidas frações nas faixas da gasolina e do querosene.

A Tabela 5.14 mostra as massas dos PLO's destilados e os rendimentos dos processos de destilação em escala de bancada dos PLO's com 5%, 10% e 15% de LV calcinada a 1000°C, obtidos a partir do craqueamento térmico catalítico em escala piloto da gordura residual. Vale ressaltar que os cálculos do balanço de massa que determinaram os percentuais dos rendimentos na tabela abaixo estão demonstrados nos Anexos C.

Tabela 5.14 - Rendimentos do processo de destilação em escala de bancada dos PLO's obtidos no craqueamento térmico catalítico em escala piloto.

Rendimentos	EXP 1 Destilação Bancada (5% LV calc. 1000°C)	EXP 2 Destilação Bancada (10% LV calc. 1000°C)	EXP 3 Destilação Bancada (15% LV calc. 1000°C)
Massa de PLO destilada (g)	1270,93	1916,23	1278,26
Rendimento do Diesel Verde Leve (%)	6,39	1,94	4,81
Rendimento do Diesel Verde Pesado (%)	41,34	36,29	40,19
Rendimento do Refinado (%)	48,95	45,97	51,40
Rendimento do Gás (%)	3,32	15,80	3,6
Rendimento Geral do Processo de Destilação (%)	47,73	38,23	45

Os valores apresentados na Tabela 5.14 mostraram que os processos de destilação em escala de bancada dos PLO's com 5%, 10% e 15% de LV calcinada a 1000°C foram satisfatórios, pois os mesmos apresentaram rendimentos significativos em frações de hidrocarbonetos. Vale ressaltar que os experimentos de destilação apresentaram os maiores rendimentos para as frações de diesel verde pesado.

O PLO produzido através do craqueamento térmico catalítico da gordura utilizando 5% de LV calcinada a 1000°C, apresentou um rendimento de 41,34% de frações de hidrocarbonetos na faixa do diesel verde pesado após ser destilado. O experimento 1, realizado na Unidade de Destilação em Escala de Bancada apresentou o maior rendimento geral em frações de hidrocarbonetos (47,73%).

5.9 CARACTERIZAÇÃO DAS FRAÇÕES DE HIDROCARBONETOS OBTIDAS A PARTIR DA DESTILAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA DOS PRODUTOS LÍQUIDOS ORGÂNICOS PRODUZIDOS VIA CRAQUEAMENTO EM ESCALA PILOTO

5.9.1 Análises físico-químicas

A Tabela 5.15 e a Tabela 5.16 mostram respectivamente os resultados das análises físico-

químicas do diesel verde leve e do diesel verde pesado, produzidos a partir da destilação em escala de bancada dos PLO's de 5%, 10% e 15% de LV calcinada a 1000°C, sendo os mesmos obtidos a partir do processo de Craqueamento Térmico Catalítico em Escala Piloto utilizando a gordura residual como matéria-prima.

Os resultados da caracterização físico-química do diesel verde leve e do diesel verde pesado foram comparados com as especificações do óleo diesel de petróleo conforme a resolução estabelecida pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP N° 65 para o Diesel S 10). A determinação das análises das frações foi realizada mediante o emprego de Normas Brasileiras (NBR) da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT ou de Normas da American Society for Testing and Materials – ASTM.

Tabela 5.15 - Resultados das análises físico-químicas do diesel verde leve, obtidos através da destilação em escala de bancada dos PLO's de 5%, 10% e 15% de LV calcinada a 1000°C.

Parâmetros Físico-Químicos	EXP 1	EXP 2	EXP 3	Diesel S 10 (ANP N°65)
	Diesel Verde Leve (PLO 5% LV calc. 1000°C)	Diesel Verde Leve (PLO 10% LV calc. 1000°C)	Diesel Verde Leve (PLO 15% LV calc. 1000°C)	
Densidade (g/ml)	0,773	-	0,776	0, 820 a 0,85
Índice de Acidez (mg KOH/g)	126,24	70,20	76,95	Anotar
Índice de Refração	1,41	1,42	1,41	Anotar
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	-	-	101,18	Anotar

Tabela 5.16 - Resultados das análises físico-químicas do diesel verde pesado, obtidos através da destilação em escala de bancada dos PLO's de 5%, 10% e 15% de LV calcinada a 1000°C.

Parâmetros Físico-Químicos	EXP 1	EXP 2	EXP 3	Diesel S 10 (ANP N°65)
	Diesel Verde Pesado (PLO 5% LV calc. 1000°C)	Diesel Verde Pesado (PLO 10% LV calc. 1000°C)	Diesel Verde Pesado (PLO 15% LV calc. 1000°C)	
Densidade (g/ml)	0,834	0,837	0,851	0, 820 a 0,85
Índice de Acidez (mg KOH/g)	94,18	101,54	136,08	Anotar
Índice de Refração	1,44	1,44	1,44	Anotar
Viscosidade Cinemática (cSt)	4,12	4,95	5,87	2,0 a 4,5
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	108,22	121,46	141,16	Anotar

Os resultados da Tabela 5.15 mostraram que a fração de diesel verde leve dos experimentos 1, 2, e 3 não apresentaram resultados compatíveis com a ANP N° 65 para o diesel S10. Os resultados apresentados na Tabela 5.16 ratificam que as frações de diesel verde pesado dos três experimentos apresentaram valores consonantes com as especificações da norma supracitada.

Após observar os resultados da viscosidade, das amostras analisadas, verificou-se que apenas a fração de diesel pesado do experimento 1, com 5% de LV, esteve dentro do limite especificado pela ANP e a mesma também apresentou o menor valor para o índice de acidez (94,18 mg KOH).

No que tange ao índice de acidez, foi constatado após análise da Tabela 5.16 que os valores da acidez das frações de diesel verde pesado aumentaram com a elevação do percentual do catalisador Lama Vermelha calcinada a 1000°C.

5.9.2 Análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier

O método de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) consiste em investigar os grupos funcionais presentes na superfície das frações de hidrocarbonetos obtidas a partir da destilação em escala de bancada dos PLO's produzidos via craqueamento em escala piloto. Vale citar que este processo resultou somente na obtenção de frações de hidrocarbonetos nas faixas do diesel verde leve e diesel verde pesado. Desta forma, a Figura 5.11 apresenta como esta análise se comporta na fração diesel verde leve obtida no processo de destilação em escala de bancada.

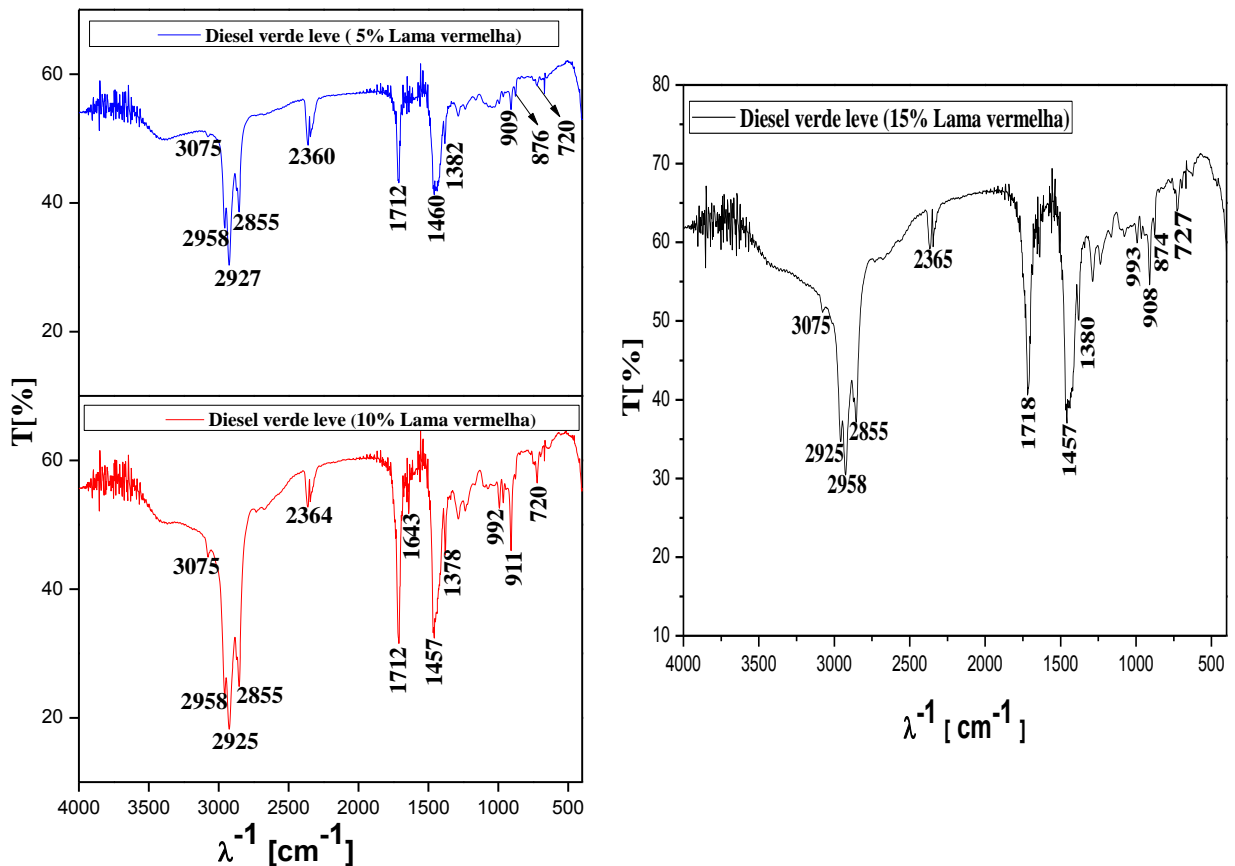


Figura 5.11: Espectro de Infravermelho da fração de hidrocarboneto do diesel verde leve.

De acordo com os espectros visualizados da fração de diesel leve da destilação em escala de bancada com diferentes teores do catalisador Lama Vermelha nos experimentos, pode-se constatar a presença de uma banda de deformação axial de carbonila (C=O) na região entre 1630 - 1820 cm^{-1} , no qual o pico foi observado em 1712 cm^{-1} para o diesel leve nos percentuais de 5 e 10% e em 1718 cm^{-1} nesta fração para o percentual de 15%. Estes picos estão associados à presença de cetona.

Nas frações de diesel leve de todas amostras foram visualizados a banda em torno de 2958 cm^{-1} , característica da deformação axial assimétrica da ligação C-H do grupo CH_3 ; além das bandas entre 2925-2927 cm^{-1} , características de deformações axiais assimétricas da ligação C-H do grupo CH_2 . A banda de 2855 cm^{-1} constatada nos três espectros é característica de deformação axial simétrica da ligação C-H do grupo metileno (CH_2).

Nas três amostras (5%, 10% e 15%) foram constatadas bandas da deformação angular

simétrica da ligação C-H do grupo metila (CH_3) entre $1378\text{-}1382\text{ cm}^{-1}$. Além disso, as bandas da deformação angular simétrica da ligação C-H do grupo metileno (CH_2) entre $1457\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$.

As bandas entre $992\text{-}993\text{ cm}^{-1}$, no intervalo de $908\text{-}911\text{ cm}^{-1}$ e compreendida entre $874\text{-}876\text{ cm}^{-1}$ indicam uma deformação angular fora do plano da ligação C-H, característica da presença de alcenos monosubstituídos nas amostras.

As bandas entre $720\text{-}727\text{ cm}^{-1}$ observadas em todas as frações indicam uma deformação angular fora do plano da ligação C-H do grupo metileno (CH_2). A presença de alcenos também foi constatada em todas as frações através da banda 3075 cm^{-1} . As bandas compreendidas entre $2360\text{-}2365\text{ cm}^{-1}$ são características da deformação axial assimétrica do CO_2 .

A Figura 5.12 demonstra como a análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier se comporta na fração diesel verde pesado obtida no processo de destilação em escala de bancada.

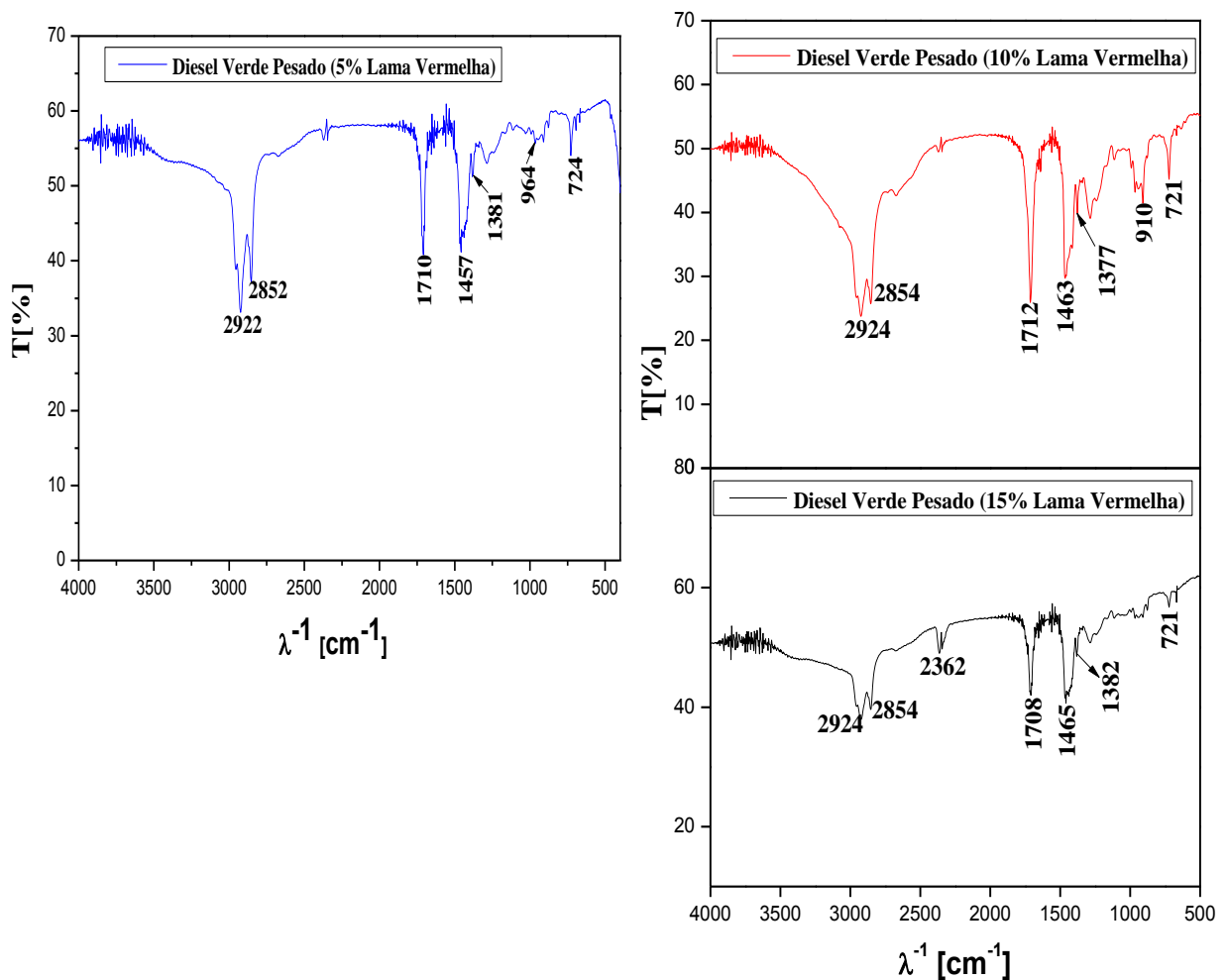


Figura 5.12: Espectro de Infravermelho da fração de hidrocarboneto do diesel verde pesado.

De acordo com os espectros obtidos da fração de diesel pesado da destilação em escala de bancada com diferentes teores do catalisador Lama Vermelha nos experimentos, pode-se observar picos referentes a presença de carbonila (C=O) caracterizado por uma deformação axial entre 1708-1712 cm^{-1} . Estes picos associados com a presença da banda de deformação axial larga entre 3200-2500 cm^{-1} indica a presença de ácido carboxílico nestas amostras. Nos espectros de todas as amostras foram visualizados a banda entre 2922-2924 cm^{-1} , características de deformações axiais assimétricas da ligação C-H do grupo metileno (CH_2). Além disso, as bandas visualizadas compreendidas entre 2852-2854 cm^{-1} é característica de deformação axial simétrica da ligação C-H do grupo metileno (CH_2).

Nas três amostras de diesel pesado foram observadas bandas de deformação angular simétrica da ligação C-H do grupo metila (CH_3) entre 1377-1382 cm^{-1} , assim como, bandas da deformação angular simétrica da ligação C-H do grupo metileno (CH_2) entre 1457-1465 cm^{-1} . A banda de 964 cm^{-1} visualizada na fração de diesel pesado com o teor de 5% de lama vermelha indica uma deformação angular fora do plano da ligação C-H, característica da presença de alcenos trans-dissubstituídos na amostra.

As bandas entre 721-724 cm^{-1} observadas nas três frações de diesel pesado indicam uma deformação angular fora do plano da ligação C-H do grupo metileno (CH_2). A banda próxima de 2362 cm^{-1} no espectro de diesel pesado (15% de lama vermelha) é características da deformação axial assimétrica do CO_2 .

5.9.3 Análise de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e de carbono (RMN ^1H e RMN ^{13}C)

O método de RMN consiste em contribuir para uma melhor caracterização da composição qualitativa das frações de hidrocarbonetos obtidas a partir da destilação em escala de bancada do PLO obtido no processo de craqueamento térmico catalítico em escala piloto utilizando a gordura residual e 5% do catalisador Lama vermelha calcinada a 1000°C. Desta forma, os espectros de RMN de ^{13}C e ^1H da amostra das frações de hidrocarbonetos na faixa do diesel verde leve estão representados nas Figuras 5.13 e 5.14 respectivamente.

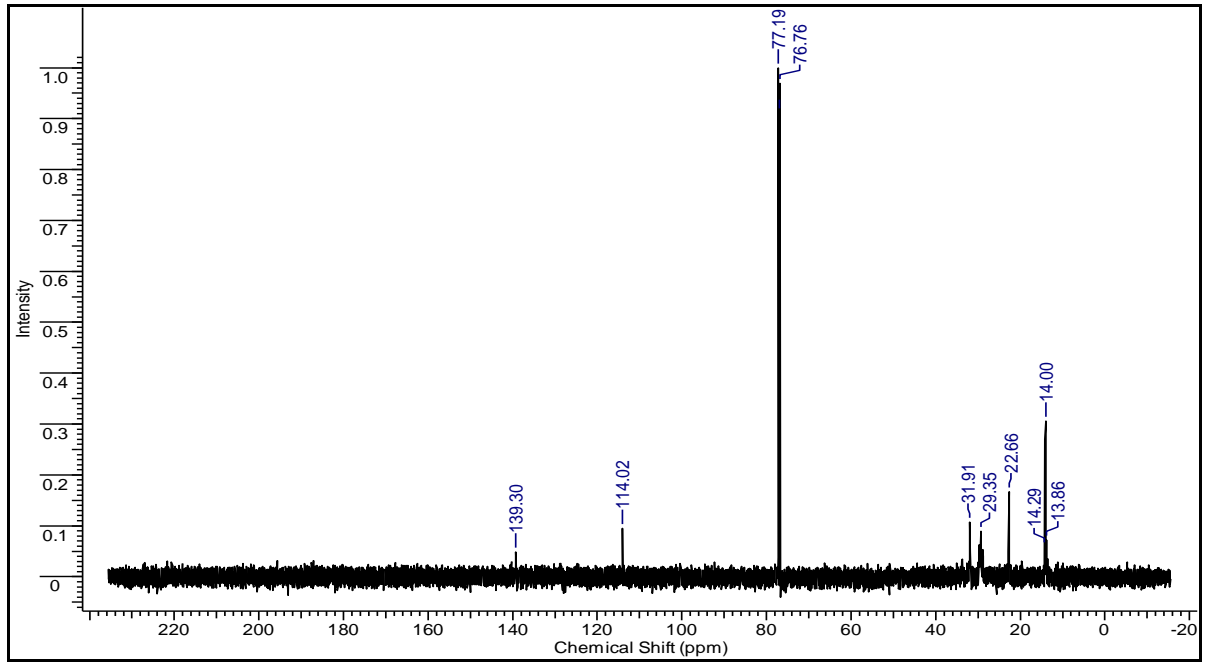


Figura 5.13: Espectro de RMN de ^{13}C da fração de hidrocarboneto do diesel verde leve.

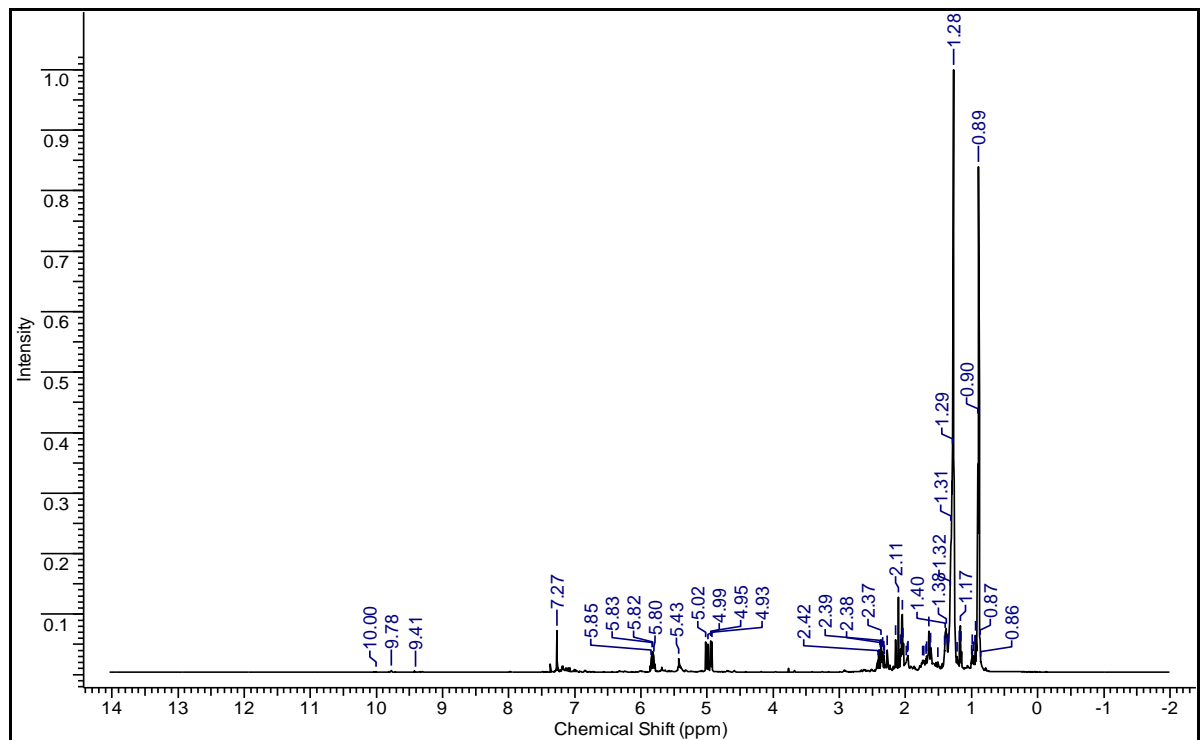


Figura 5.14: Espectro de RMN de ^1H da fração de hidrocarboneto do diesel verde leve.

A partir das figuras acima, os deslocamentos químicos constituídos na fração do diesel verde leve, obtido a partir da destilação em escala de bancada do PLO produzido via

craqueamento térmico catalítico em escala piloto com 5% de Lama vermelha calcinada a 1000°C, apresentados pelos espectros de RMN de ^{13}C e RMN de ^1H estão relacionados respectivamente pelas Tabelas 5.17 e 5.18.

Tabela 5.17 - Deslocamentos químicos da fração do diesel verde leve obtido a partir da destilação em escala de bancada do PLO com 5% de LV calcinada a 1000°C a partir do espectro RMN de ^{13}C .

Deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C (ppm)	Tipos de Carbono
14,00 ppm	$\text{R}_1\text{-CH}_3$
22,66-31,91 ppm	$\text{R}_1\text{-CH}_2\text{-R}_2$
76,76-77,19 ppm	Clorofórmio deuterado
114,02 e 139,30 ppm	Olefinas ($\text{C}=\text{C}$)

Tabela 5.18 - Deslocamentos químicos da fração do diesel verde leve obtido a partir da destilação em escala de bancada do PLO com 5% de LV calcinada a 1000°C a partir do espectro RMN de ^1H .

Deslocamentos químicos de RMN de ^1H (ppm)	Tipos de Carbono
0,89 ppm para H(F)	$\text{R}_1\text{-CH}_3\text{(F)}$
1,28- 1,40 ppm para H(E)	$\text{R}_1\text{-CH}_2\text{(E)-R}_2$
2,11-2,42 ppm para H(D)	
4,93-5,02 ppm para H(B)	
5,43 para H(A)	
5,80-5,85 ppm para H (C)	
7,27 ppm	Clorofórmio deuterado
9,41 e 9,78 ppm	
10,00 ppm	

O espectro de RMN de ^{13}C da fração de diesel leve apresentou deslocamentos químicos de carbono com dupla ligação (olefina), observado nos picos de 114,02 e 139,30 ppm no espectro de RMN de ^{13}C e deslocamentos químicos de carbonos CH_2 (metileno) e CH_3 (grupo metil) de cadeia longas e lineares observados entre 14,00 a 31,91 ppm no espectro de RMN de ^{13}C , indicando a presença de hidrocarbonetos alifáticos.

No espectro de RMN de ^1H pode ser observado deslocamentos químicos de hidrogênio a ligado em carbonos com picos entre 0,86 a 1,40 ppm confirmando a presença de hidrocarbonetos alifáticos. Os deslocamentos químicos de hidrogênio com carbonos metino ($-\text{CH}$) com picos entre 2,11-2,42 ppm também foram observados, estes picos podem estar relacionados a presença de olefinas e oxigenados. Os picos entre 4,93 a 5,85 ppm indicam a presença de hidrogênio ligado a carbono insaturado de compostos olefínicos nesta amostra. Neste espectro de RMN de ^1H foi visualizado a presença do hidrogênio da carbonila de aldeído entre 9,41 a 10,00 ppm

As Figuras 5.15 e 5.16 respectivamente apresentam os espectros de RMN de ^{13}C e ^1H da amostra da fração de hidrocarboneto na faixa do diesel verde pesado obtido a partir da destilação em escala de bancada do PLO produzido via craqueamento térmico catalítico em escala piloto com 5% de Lama vermelha calcinada a 1000°C .

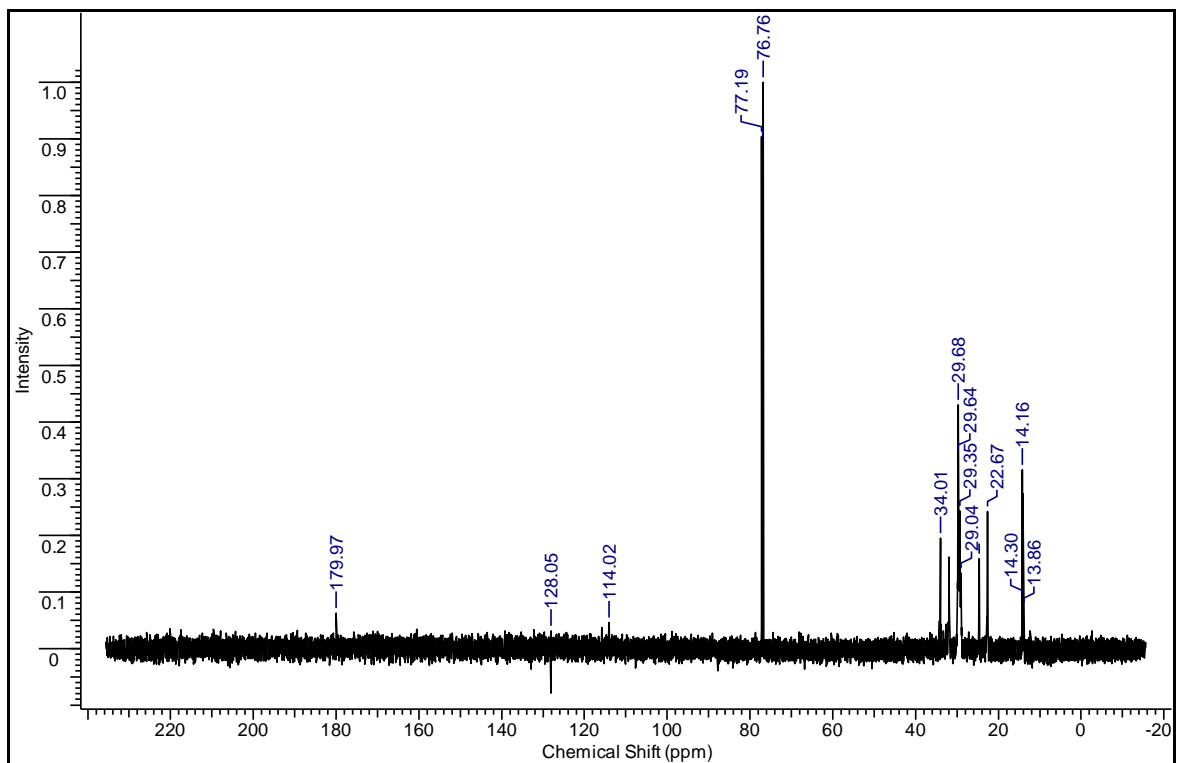


Figura 5.15: Espectro de RMN de ^{13}C da fração de hidrocarboneto do diesel verde pesado.

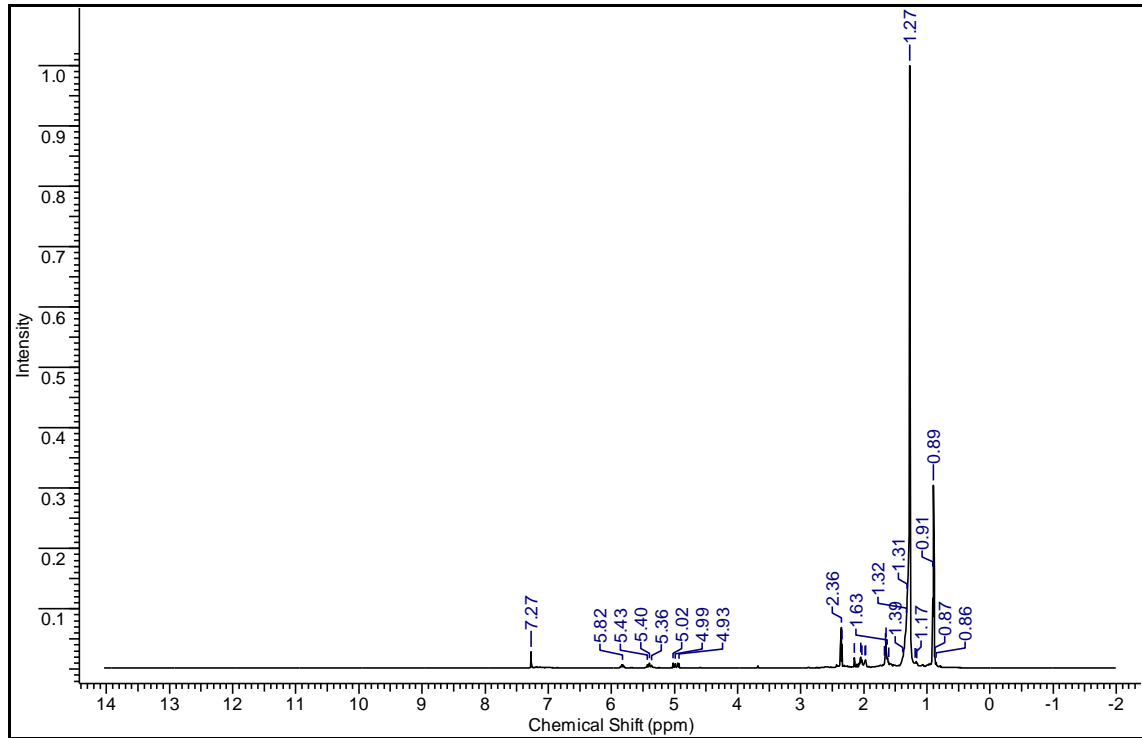


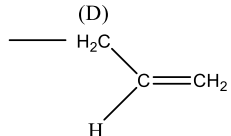
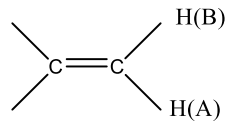
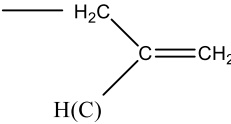
Figura 5.16: Espectro de RMN de ^1H da fração de hidrocarboneto do diesel verde pesado.

A partir das figuras acima, os deslocamentos químicos constituídos na fração do diesel verde pesado, obtido a partir da destilação em escala de bancada do PLO produzido via craqueamento térmico catalítico em escala piloto com 5% de Lama vermelha calcinada a 1000°C , apresentados pelos espectros de RMN de ^{13}C e RMN de ^1H estão relacionados respectivamente pelas Tabelas 5.19 e 5.20.

Tabela 5.19 - Deslocamentos químicos da fração do diesel verde pesado obtido a partir da destilação em escala de bancada do PLO com 5% de LV calcinada a 1000°C a partir do espectro RMN de ^{13}C .

Deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C (ppm)	Tipos de Carbono
14,16 ppm	$\text{R}_1\text{-CH}_3$
22,67-34,01 ppm	$\text{R}_1\text{-CH}_2\text{-COOH}$
76,76-77,19 ppm	Clorofórmio deuterado
114,02 e 128,05 ppm	Olefinas ($\text{C}=\text{C}$)
179,97 ppm	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{--- C --- OH} \end{array}$

Tabela 5.20 - Deslocamentos químicos da fração do diesel verde pesado obtido a partir da destilação em escala de bancada do PLO com 5% de LV calcinada a 1000°C a partir do espectro RMN de ^1H .

Deslocamentos químicos de RMN de ^1H (ppm)	Tipos de Carbono
0,89 ppm para H(F)	$\text{R}_1\text{-CH}_3(\text{F})$
1,27- 1,63 ppm para H(E)	$\text{R}_1\text{-CH}_2(\text{E})\text{-R}_2$
2,36 ppm para H(D)	
4,93-5,02 ppm para H(B)	
5,38-5,43 para H(A)	
5,82 ppm para H (C)	
7,27 ppm	Clorofórmio deuterado

O espectro de RMN de ^{13}C da fração de diesel pesado apresentou deslocamentos químicos de carbono com dupla ligação (olefina), observado nos picos de 114,02 e 128,05 ppm no espectro de RMN de ^{13}C e deslocamentos químicos de carbonos CH_2 (metileno) e CH_3 (grupo metil) de cadeia longas e lineares observados entre 13,86 a 34,01 ppm no espectro de RMN de ^{13}C , indicando a presença de hidrocarbonetos alifáticos. Também foi observado um deslocamento químico em 179,97 ppm indicando a presença de carbonila de ácido ou éster na amostra.

No espectro de RMN de ^1H pode ser observado deslocamentos químicos de hidrogênio a ligado em carbonos com picos entre 0,86 a 1,65 ppm confirmando a presença de hidrocarbonetos alifáticos. Os deslocamentos químicos de hidrogênio com carbonos metino ($-\text{CH}$) com picos entre 1,74-2,61 ppm também foram observados, estes picos podem estar relacionados a presença de olefinas e oxigenados. Os picos entre 4,95 a 5,82 ppm indicam a presença de hidrogênio ligado a carbono insaturado de compostos olefínicos nesta amostra. Apesar de ser visualizado um pico de 179,97 ppm no espectro de ^{13}C referente ao carbono da carbonila, no entanto os picos entre 11 a 12 ppm no espectro de ^1H , os quais evidenciam a presença do hidrogênio da carboxíla de composto ácido carboxílico não foi visualizado.

6 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho, foi possível constatar as seguintes conclusões:

Os métodos de separações físicas e térmicas utilizados para o tratamento da matéria-prima: Peneiramento e Classificação, Decantação e Desidratação foram eficientes e contribuíram para a continuidade do trabalho.

A gordura residual utilizada como matéria-prima nos experimentos de craqueamento térmico catalítico em escala de bancada e piloto apresentaram elevados valores para os índices de acidez e saponificação e os PLO's produzidos nesses processos apresentaram um decréscimo na acidez e na saponificação quando comparados com os resultados da gordura residual. No entanto, a utilização da lama vermelha como catalisador não teve uma influência tão significativa para a redução desses parâmetros.

Os PLO's produzidos a partir do processo de craqueamento térmico catalítico que utilizaram a lama vermelha como catalisador nas escalas de bancada e piloto, apresentaram rendimentos significativos, maiores que 80% para escala de bancada e em torno de 60% para escala piloto.

Os PLO's produzidos nas Unidades de Bancada e Piloto de Craqueamento apresentaram uma acidez elevada e os resultados das suas análises físico-químicas geralmente não apresentaram consonância com as normas da ANP, porém as análises composicionais de FT-IR, RMN e GC-MS comprovaram a presença de hidrocarbonetos em sua composição.

A utilização de diferentes teores (5%, 10% e 15%) do catalisador lama vermelha calcinada a 1000°C nos processos de craqueamento térmico catalítico da gordura não contribuiu efetivamente para redução de parâmetros físico-químicos importantes como: acidez, viscosidade e densidade.

Os experimentos de craqueamento térmico catalítico da gordura residual que utilizaram o teor de 5% de Lama Vermelha calcinada a 1000°C como catalisador apresentaram os melhores resultados físico-químicos e composicionais entre todos os experimentos realizados nas Unidades de Bancada e Piloto.

A Destilação em Escala de Bancada dos PLO's produzidos a partir do craqueamento térmico catalítico da gordura residual utilizando diferentes teores de lama vermelha resultou na obtenção de frações de hidrocarbonetos nas faixas do diesel verde leve e diesel verde pesado, no entanto vale citar que a fração na faixa do diesel verde pesado obteve uma produção significativa, apresentando rendimentos em torno de 40%.

As frações de diesel verde leve e diesel verde pesado obtidas no processo de destilação em escala de bancada, apresentaram resultados físico-químicos significativos, porém alguns parâmetros não demonstraram consonância com as especificações estabelecidas pela ANP n°65. Vale citar que estas frações apresentaram hidrocarbonetos em sua composição, essa afirmativa é baseada nos resultados das análises de FT-IR e RMN.

As frações de hidrocarbonetos obtidas após a Destilação em Escala de Bancada do PLO que utilizou o teor de 5% de Lama Vermelha calcinada a 1000°C como catalisador apresentaram os melhores resultados físico-químicos e composicionais entre todas as frações produzidas no processo de destilação.

A utilização da gordura residual proveniente de caixas de gorduras domésticas e industriais apresentou potencial para produção de biocombustíveis. É importante destacar que a utilização deste material residual para fins energéticos contribui imensamente para preservação do meio ambiente e da saúde humana.

Vale frisar que a partir de um material sem valor comercial agregado (gordura residual), e com processos e operações relativamente simples foi possível a obtenção de biocombustíveis que futuramente poderão ser misturados aos derivados de petróleo.

REFERÊNCIAS

ABAL, Associação Brasileira do Alumínio. Disponível em: <http://www.abal.org.br/industria>. Acessado em: fevereiro de 2015.

ABNT, Associação Brasileira de Norma Técnica – **NBR 14359**. Produtos de Petróleo e Biodiesel - **Determinação da Corrosividade - Método da lâmina de cobre**. Rio de Janeiro 2005.

ABNT, Associação Brasileira de Norma Técnica – **NBR 10007**. Segunda edição. 31.05.2004. Válida a partir de. 30.11.2004. **Amostragem de resíduos sólidos**, 21 p., 2004.

ABNT, Associação Brasileira de Norma Técnica – **NBR 10004**. Segunda edição. 31.05.2004. Válida a partir de. 30.11.2004. **Resíduos sólidos – Classificação**, 77 p., 2004.

ABNT, Associação Brasileira de Norma Técnica – **NBR 7148: Petróleo e produtos de petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa e °API - Método do densímetro – Projeto e execução**. Rio de Janeiro. 2001.

ABNT, Associação Brasileira de Norma Técnica – **NBR 8160: Sistemas prediais de esgoto sanitário – Projeto e execução**. Rio de Janeiro. 1999.

ABREU, D. H. S. *Análise de dados experimentais obtidos do craqueamento termocatalítico do óleo de buriti (mauritia flexuosa l.) em escala semi-piloto*. 2011. 61 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Instituto de Tecnologia, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém. 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 445**. Standard test method for kinematics viscosity of transparent and opaque liquids (and calculation of dynamic viscosity). 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 4814-04a**. Gasoline Standard: Spark-Ignition Engine Fuel. 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 975**, Standard Specification for Diesel Fuel Oils. 2005.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Atualizado em: 30/07/2014. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acessado em: 15 de fevereiro de 2015.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Atualizado em: 03/01/2013. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acessado em: 13 de dezembro de 2014.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Atualizado em: 28/05/2012. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acessado em: 5 de setembro de 2014.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, **Resolução N° 65**, DE 9.12.2011 – DOU 12.12.2011.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução N° 57**, DE 20.10.2011 – DOU 21.10.2011.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, **Resolução N° 37**, DE 1.12.2009 – DOU 2.12.2009.

AOCS, AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY, 5ed. Champaign, 2001. Section A: Vegetable Oil Source Materials, Ad 4 -52; Section B: Oilseed By-Products, Ba 3 -38; Section C: Commercial Fats and Oils, D 93; Ca 2e -84; Ca 5a-40; Ca 14 -56; Cc 7-25; Cd 1 -25; Cd 3 -25; Cd 3d -63; Ce 2 -66. 2011.

ALP, A.; GORAL, M. S. “*The influence of soda additive on the thermal properties of red mud*”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 73, pp. 201-207, 2003.

BANGA, S.; VARSHNEY, P. Effect of impurities on performance of biodiesel: A review. **Journal of Scientific & Industrial Research**, v. 69, p. 575 – 579, 2010.

BARROS, A. A. C., WUST, E.; MEIER, H. F. **Evaluate the waste fatty acid by scientific and technical study to obtain biodiesel**. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 13, n. 3, p. 255-262. Rio de Janeiro, 2008.

BENEDITO, S. E; VALVERDE, L. F. M.; SOUSA, R. B.; REGUERA, F. M.; MARTINS, E. P.; FERREIRA, M. S.; POSTURA, N. M. R.; NUNES, P. P.; GONZALEZ, W. A. Aproveitamento de óleos vegetais como combustível. C & T: revista militar de ciência e tecnologia, v. 17, n. 3, p.15-25, 2000.

BIODIESEL: **O novo combustível do Brasil**. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br>. Acessado em 12 de novembro de 2010.

BOEY, P.; MANIAM, G. P. J. Crab and Cockle Shells as Catalysts for the Preparation of Methyl Esters from Low Free Fatty Acid Chicken Fat. *American Oil Chemist Society*, v. 88, n. 2, p. 283-288, 2011.

BOTTON, V.; RIVA, D.; SIMIONATTO, E. L.; WIGGERS, V. R.; ENDER, L.; MEIER, H. F.; BARROS, A. A. C. **Craqueamento termocatalítico da mistura óleo de fritura usado lodo de estampanaria têxtil para a produção de óleo com baixo índice de acidez**. Revista Química Nova, v. 35, n. 4, 677-682, 2012.

BRASIL, Lei n° 12.305, de 2 de agosto de 2010. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm>. Acesso em: 2 de agosto de 2013.

BRASIL, Lei n° 11.445, de 5 de janeiro de 2007. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2007/lei/11445.htm>. Acesso em 31 de agosto de 2013.

BRASIL, Lei n° 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm>. Acesso em: 20 de agosto de 2013.

BRASIL, Ministério da Saúde. *Exposição Humana a Resíduos Organoclorados na Cidade dos Meninos, Município de Duque de Caxias, Rio de Janeiro Relatório de Trabalho da Comissão Técnica Assessora ao Ministério da Saúde, instituída pela Portaria MS/GM n° 896, de 9 de maio de 2002*, 2° ed. Brasília: Projetos, Programas e Relatórios, 2003.

BRASIL, Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. Resolução n° 7 de 19 de março de 2008. Define o biodiesel como um combustível para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável. **Diário oficial da união**. 20 de março de 2008.

BRASIL, Presidência da República, Lei n° 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis n° 9.478, de 6 de agosto de 1997, n° 9.847, de 26 de outubro de 1999 e n° 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e das outras providências. Publicada no D.O.U de 14.1.2005. Disponível em: <<http://www4.planalto.gov.br/legislação-1/leis-ordinarias/legislação-1/leis-ordinarias/2005#content>>. Acesso em: 29 de janeiro. 2013.

BRASIL, Resolução ANP n° 14, de 11 de maio de 2012. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml?fn=document-frameset.htm\\$f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml?fn=document-frameset.htm$f=templates$3.0)>. Acesso em: 15 de novembro de 2013.

BRIDGWATER, A. V. "**Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass**". Chemical Engineering Journal, v. 91, n. 2-3, p. 87-102. 2003.

BUZETZKI, E.; SIDOROVÁ, K.; CVENGROSOVÁ, Z.; KASZONYI, A.; CVENGROS, J. **The Influence of Zeolite Catalyst on the Products of Rapeseed Oil Cracking**, Fuel Processing Technology, v. 92, p. 1623-1631. 2011.

CAESB, COMPANHIA SANEAMENTO AMBIENTAL DO DISTRITO FEDERAL. Relatório Anual de Administração. Brasília, 2011.

CAESB, COMPANHIA SANEAMENTO AMBIENTAL DO DISTRITO FEDERAL. Relatório Anual de Administração. Brasília, 2012.

CAMPANELLI, P.; BANCHERO, M.; MANNA, L. Synthesis of biodiesel from edible, non-edible and waste cooking oils via supercritical methyl acetate transesterification. *Fuel*, v. 89, p. 3675–3682, 2010.

CARNEY, T. P. **Laboratory Fractional Distillation**, 1949. The Macmillan Company: 212 p. 1949.

CASTALDI, P.; SILVETTI, M.; SANTONE, L.; ENZO, S.; MELIS, P. "*XRD, FTIR, and thermal analysis of bauxite ore-processing waste*", Clays and Clay Mineral, v. 56, n 4, pp. 461-469, 2008.

CHAKRABARTI, A. A. R. 4Waste grease biodiesel production at a wastewater treatment plant. **Proceedings of the Water Environment Federation**, n. 14, p. 2770-2789, 2008.

CONAMA, Resolução n° 357, de 17 de março de 2005 (Publicação – Diário Oficial da União – 18/03/2005), Artigo 34 – Revogado. Resolução n° 430, de 13 de Maio de 2011 (Publicação – Diário Oficial da União – 16/05/2011), Artigo 15. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente. Brasília.

COSTA, E. C., **Produção de Biodiesel a partir de Palma (*Elaeis guineensis*) e Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) via Catálise Homogênea e Heterogênea**. 2011. Dissertação de mestrado.

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Pará, Belém. 2011.

CRQ – IV REGIÃO, Conselho Regional de Química da IV Região, 2014. Disponível em: http://www.crq4.org.br/quimica_viva_catalisadores. Acessado em: 10 de setembro de 2014.

DECRETO n° 8468 de 8 de setembro de 1976, Regulamento da Lei n° 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente.

DELATORRE, I.; MORITA, D. M., **Avaliação da eficiência dos critérios de recebimento de efluentes não domésticos em sistemas de coleta e transporte de esgotos sanitários em São Paulo.** Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 12, n. 1, p.62-70, 2007.

DUPAIN, X.; COSTA, D. J.; SCHAUVERIEN, C. J.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J. A. **Cracking of a rapeseed vegetable oil under realistic FCC conditions**, Applied Catalysis B: Environmental; 72: 44–61. 2007.

ESEN, A. G.; STRASSBURG, R. C., **Coleta e reciclagem do óleo de cozinha residual proveniente de frituras para a produção de Biodiesel. 2011.** I Congresso Latino Americano de Suinocultura e Sustentabilidade Ambiental. Foz do Iguaçu, PR. 2011.

FARAH, M. A. **Petróleo e seus derivados.** Petrobrás, Editora LTC, 1ª ed. 282 p., Rio de Janeiro 2012.

FARIA, E. A.; LELES, M. I. G.; IONASHIRO, M.; ZUPPA, T. O.; ANTONIOSI FILHO, N. R., **ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DE ÓLEOS E GORDURAS VEGETAIS POR TG/DTG E DTA.** Eclética Química. vol. 27, ISSN 0100-4670. 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702002000100010>>. São Paulo, SP. 2010.

FERREIRA, A. L. *Produção de bio-óleo a partir do craqueamento térmico de gorduras residuais derivadas de biomassa vegetal e animal.* Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das reações Químicas.** Editora LTC, 4 ed. 2009.

GALDINO, L. G. *Aproveitamento da lama vermelha, um resíduo da indústria de alumínio, na obtenção de materiais cerâmicos estruturais por extrusão.* 2008. 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Centro Federal de Educação Tecnológica do Maranhão. São Luiz, Maranhão. 2008.

GASPERI, R. L. P.; *Caracterização de Resíduos de Caixas de Gordura e Avaliação da Flotação como alternativa para o pré-tratamento.* 2012. 97.f. Dissertação (Mestrado - Programa de Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Paulo/SP. 2012.

GEANKOPLIS, C. J. **Processos de Transporte y Operaciones Unitárias.** 3ª ed. Mexico. Compañía Editorial Continental, S.A. C.V. University of Minnesota, 2008.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Separation Process Principles (Includes Unit Operations).** Fourth Edition. 2003.

GEHLEN, C. O. *Implementação de uma estrutura de controle indireto da concentração de etanol em uma coluna de destilação híbrida*. 2013. 109 f. Dissertação (Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos), Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul. 2013.

GIESE, J. Fats, oils, and fat replacers. *Food Technol*, v. 50, p. 78-79, 1996.

GNIPPER, S. F., Avaliação da eficiência das caixas retentoras de gordura prescritas pela NBR 8160:1999 como tanques de flotação natural. **Revista Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 8, n. 2, p. 119-132, 2008.

GOLDEMBERG, J.; LUCON, O. Energia e Meio Ambiente no Brasil. *Estudos Avançados*. vol. 21, n° 59. 2007, Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/ea/v21n59/a02v2159.pdf>. Acessado em: 7 de fevereiro de 2013.

GOMES, A. P., CHAVES, T. F., BARBOSA, J. N., BARBOSA, E. A., **A questão do descarte de óleos e gorduras vegetais hidrogenadas residuais em indústrias alimentícias**. 2013. XXXIII ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO. Salvador, BA. 2013.

HE, X. Evidence for Fat, Oil, and Grease (FOG) Deposit Formation Mechanisms in Sewer Lines. *Environmental Science and Technology*. v. 45, n. 10, p. 4385-4391, 2011.

HINDA, A. R., BHARGAVA, S. K., GROCOTT, S. C. “The surface chemistry of Bayer process solids: a review”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 146, n. 1-3, p. 359-374, 1999.

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 and Fuels*, v. 10, n. 6, p. 1150-1162. 1996.

JORDÃO, E. P.; PESSOA, C. A. **Tratamento de esgotos domésticos**. 3. ed. Rio de Janeiro: ABES, 2005.

JUNQUEIRA, W. B. C. *Desempenho de Caixa de Gordura empregada no tratamento preliminar dos Efluentes de Restaurante Universitário*. 2014. 219.f. Tese (Doutorado – Programa de Pós-graduação em Recursos Hídricos em Sistemas Agrícolas) – Universidade Federal de Lavras. Lavras/MG, 2014.

JUSBRASIL, Desastre mata 5 toneladas de peixe no Rio dos Sinos. 2008. Disponível em: <<http://expresso-noticia.jusbrasil.com.br/noticias/5693/desastre-mata-50-toneladas-de-peixes-no-rio-dos-sinos>>. Acesso em: 13 de novembro de 2013.

KAHANE, R.; NGUYEN, T.; SCHWARZ, N. P. “CFD modeling of thickeners at worsley alumina Pty Ltd”. **Applied mathematical modelling**, n. 26, p. 281-296, 2002.

KAHN, H. **Microscopia eletrônica de varredura e microanálise química**. São Paulo: LTC, 2004.

KATAOKA, H. **Journal of Chromatography library**, v. 70, pp 365-404, 2005.

KOMNITSAS, K.; BARTZA, G.; PASPALIARIS, I. “Efficiency of limestone and red mud barriers: laboratory column studies”, *Minerals Engineering*, v. 17, n. 2, p. 183-194, 2003.

LANDIS, P. S.; CRAVER, R. H.; BARTON, D. E.; AGRIC, J. *Food Chem*, 40, 456. 1992.

LHAMAS, D. E. L.; *Estudo do Processo de Craqueamento Termocatalítico do Óleo de Palma (Elaeis guineensis) e do Óleo de Buriti (Mauritia flexuosa L.) para a Produção de Biocombustível*. 2013. 219.f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Belém/PA, 2013.

LIMA, D. G.; SOARES, V. C. D.; RIBEIRO, E. B.; CARVALHO, D. A.; CARDOSO, E. C. V.; RASSI, F. C.; MUNDIM, K. C.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Z. **Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils**. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 71, p. 987-996. 2004.

LINDEMANN, C.; SCHMIDT, V. W. *Destilação*. 2010. 41 f. Disciplina de Operações Unitárias, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande do Sul. 2010.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

LOURENÇO, R. M. *Estudo da utilização da lama vermelha como catalisador no processo de craqueamento termocatalítico do óleo de palma (elaeis guineensis)*. 2013. 60 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Instituto de Tecnologia, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém. 2013.

LOURENÇO, R. M. *Estudo do processo de craqueamento termocatalítico do óleo de palma (elaeis guineensis) com lama vermelha calcinada e alumina ativada em reatores de bancada e batelada*. 2015. 123 f. Dissertação (Mestrado – Pós-graduação em Engenharia Química), Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém. 2015.

MA, F.; HANNA, M. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, Washington DC.: Elsevier, v.70, p.1 -15. 1999.

MAGALHÃES, E. M.; *Estudo da extração de compostos de ferro da lama vermelha visando a extração e/ou recuperação de compostos de titânio*. 2012. 142 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Belém, 2012.

MAHER, K. D.; BRESSLER, D. C. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. **Bioresource Technology**, n. 98, p. 2351-2368, 2007.

MAHER, K. D.; KIRKWOOD, K. M.; GRAY, M. R.; BRESSLER, D. C. **Pyrolytic Decarboxylation and Cracking of Stearic Acid**, *Industrial Engineering. Chemistry Research*, v. 47, p. 5328–5336. 2006.

MAYER, F. D. *Desenvolvimento da tecnologia de destilação apropriada à produção de álcool combustível em pequena escala*. 2010. 109 f. Dissertação (Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos) – Faculdade de Engenharia de Processos, Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul. 2010.

MENEZES, L. N. B. *Obtenção de Biocombustíveis a partir de rejeitos graxos oriundos de caixas de gordura do sistema de esgotamento sanitário do distrito federal e de fontes domésticas*. 2014. 58 f. Dissertação (Programa de Pós-graduação do Instituto de Química), Universidade de Brasília. Brasília – Distrito Federal. 2014.

MERCURY, J. M. R.; GALDINO, L. G.; VASCONCELOS, N. S. L. S.; PAIVA, A. E. M.; CABRAL, A. A.; ANGELICA, R. S. **Estudo do comportamento térmico e propriedades físico-mecânicas da lama vermelha**. Revista Matéria, vol. 15, n. 3, p. 445-460, 2010. Disponível em: <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo11081>. 2010.

Ministério do Desenvolvimento Agrário, **Cartilha de apresentação do Programa Nacional de Produção e uso de Biocombustíveis**. Brasília, 2010. Disponível em: <http://portal.mda.gov.br/portal/saf/arquivos/view/nsmail.pdf>. Acessado em: 19/02/2014.

MORETTO, E.; FETT, R. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais. São Paulo: Varela, 150 p. 1998.

MOTA, S. A. P.; *Craqueamento Termo-catalítico de Óleos Vegetais em Diferentes Escalas de Produção*. 2013. 332.f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) – Universidade Federal do Pará. Belém/PA, 2013.

MOTA, S. A. P. *Estudo do processo de separação e purificação da transesterificação do óleo de palma (Elaeis guineensis Jacq)*. 2009. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará. Belém. 2009.

MOTTA, M. A., ALVES, M. C. M., SILVA, E. B. “Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas”, Revista Matéria, v. 12, n. 2, p. 322-338, 2007.

NEYVA, A. C. **Caracterização de Materiais por Espectroscopia, Difração**. São Paulo: PQI / EPUSP, 2004. Apostila da disciplina de pós-graduação do Departamento de Engenharia Química PQI - 5841. 2004.

NUNN, R. F. “Advances in red mud dewatering and disposal technologies”. **The Minerals, Metals & Materials Society**, 1998.

OLIVEIRA, J. A. B.; AQUINO, K. A. S. **Óleo Residual de Frituras: Impactos Ambientais, Educação e Sustentabilidade no Biodiesel e Sabão**. Universidade Federal de Pernambuco. Recife-PE, 2011.

OLIVEIRA, J. P. **Estudo da geração de biodiesel a partir de resíduos oleosos do saneamento ambiental**. 2012. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, 2012.

ONG, Y. K; BHATIA, S. The current status and perspectives of biofuel production via catalytic cracking of edible and non-edible oils. Energy; 35:111–9. 2010.

PEDROSO, L. R. M. Aproveitamento energético de passivos ambientais de estação de tratamento de esgoto-ETE - Produção de biodiesel à partir de gordura de esgoto da ETE-Alegria. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 5°

CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL. 2012, Salvador, BA, 2012.

PERRY, R. H. PERRY'S Chemical Engineer's Handbook, 6th edition. 2008.

PETRUS, L.; NOORDERMEER, M. A. "Biomass to Biofuels, A Chemical Perspective". *Green Chem*, 8, p. 861-867. 2006.

PINHO, D. M. M. *Blendas de Biodiesel e Diesel: Dificuldades do Mercado de Combustíveis e Possíveis Soluções*. 2013. Dissertação (Mestrado em Tecnologias químicas e biológicas) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

PIRES, A. A.; OLIVEIRA, A. M. C.; MACHADO, C. Q. **Biodiesel: obtenção de biodiesel a partir de resíduos de gorduras animais e óleos vegetais com auxílio de catalisadores**. Bolsista de Valor: Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense v. 1, p. 75-79. 2010.

QUELHAS, A. D.; PASSOS, C. N.; LAGE, D. F. S.; ABADIE, E.; SOUSA, E. C. M.; CORDEIRO, F. G.; KRAHL, I. M.; FARAH, M. A.; ARAUJO, M. A. S.; BRASIL, N. I.; CAMARGO, P. R. C.; PINTO, R. R. C. **Processamento de Petróleo e Gás: Petróleo e seus Derivados, Processamento Primário, Processos de Refino, Petroquímica, Meio Ambiente - Petrobrás**, Editora LTC, 266 p., Rio de Janeiro, 2012.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z., **A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino**. *Revista Virtual de Química*. 5(1), 2-15, ISSN 1984-6835. 2013. Disponível em: <<http://www.uff.br/rvq>>. Data de publicação na Web: 9 de novembro de 2013.

RAMYA, G.; SUDHAKAR, R.; JOICE, A. I. J.; RAMAKRISHNAN, R.; SIVAKUMAR, T. **Liquid hydrocarbon fuels from jatropha oil through catalytic cracking technology using AIMCM-41/ZSM-5 composite catalysts**. *Applied Catalysis A: General* 433–434 (2012), p. 170–178. journal homepage: www.elsevier.com/locate/apcata, 2012.

RATTI, G. Curso de Fluorescência de Raios-X, 13. São Paulo: EPUSP/LCT, 2008.

RATTON, A. R. *Produção de Hidrocarbonetos a partir do Craqueamento de Resíduos provenientes de Caixa de Gordura*, 2012. 107 f. Dissertação (Mestrado em Química do Instituto Militar de Engenharia – IME). Rio de Janeiro/RJ. 2012.

RIBEIRO, D. T. A. Coluna de destilação de Vigreux. Categoria de Química, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. 2012.

RODRIGUEZ, J. P. A database and model to support proactive management of sediment-related sewer blockages. *Water Research*. v. 46, n. 15, p. 4571-4586, 2012.

SANTOS, A. L. F.; MARTINS, D. U.; IHA, O. K.; RIBEIRO, R. A. M.; QUIRINO, R. L.; SUAREZ, P. A. Z. **Agro-industrial residues as low-price feedstock for diesel-like fuel production by thermal cracking**. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 15, p. 6157-6162, 2010.

SANTOS, A. L. F. **Produção de Bio-óleo a partir do craqueamento térmico de gorduras residuais derivadas de Biomassa animal e vegetal. 2007**. Dissertação (Mestrado em Química) -Universidade de Brasília - Instituto de Química. 2007.

SANTOS, F. R.; FERREIRA, J. C. N.; COSTA S. R. R. **Decomposição Catalítica de Óleo de Soja em Presença de Diferentes Zeólitas**. Química Nova; 21:560-563. 1998.

SANTOS, J. B., ALMEIDA, J. V. **Os biocombustíveis e seus impactos ambientais e suas medidas mitigadoras**. Bolsista de Valor: Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense v. 1, p. 227-231, 2010.

SANTOS, P. S. “Ciência e tecnologia das argilas”, 2ª Ed., São Paulo (SP), Edgard Blücher, 1989.

SARTOR, R. B. *Modelagem, Simulação e Otimização de uma Unidade Industrial de Extração de Óleos essenciais por arraste a vapor*. 2009. 99 f. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS. 2009.

SCARAMUZZO, M. Basf e Shell são obrigados a depositar R\$ 1 bi por acidente ambiental. 2012. Disponível em: < <http://www.valor.com.br/agro/2735598/basf-e-shell-sao-obrigadas-depositar-r-1-bi-por-acidente-ambiental>>. Acesso em: 14 de novembro de 2013.

SCHWAB, A. W.; DYKSTRA, G. J.; SELKE, E.; SORENSON, S. C.; PRYDE, E. H. **Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil**. Journal of American Oil Chemical Society, v. 65, n. 11, p. 1781-1786. 1988.

SEMIONATO, S., **Avaliação da atividade lipolítica de bactérias isoladas dos dispositivos de remoção de gordura da ETE-UFES**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória/ES, 2006.

SEMIONATO, S. **Isolamento e caracterização de bactérias lipolíticas em sistemas de pré-tratamento de esgoto doméstico**. 2005. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/abes23/II-238.pdf>>. Acesso em: 19 de junho de 2012.

SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C.; MOTTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Revista Matéria**, vol. 12, n. 2, p. 322-338, 2007. Disponível em: < <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo1088>>. Acesso em: 5 de junho de 2012.

SILVA, R. M.; *Craqueamento Termocatalítico de óleos vegetais e gorduras*. 2010. 189.f. Tese (Doutorado em Química do Instituto Militar de Engenharia – IME). Rio de Janeiro/RJ, 2010.

SILVA, W. A. *Investigação do processo de destilação do diesel vegetal de palma (Elaeis guineensis Jacq.) em escala de bancada obtido na cinética reacional do processo de craqueamento*. 2012. 75 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Instituto de Tecnologia, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém. 2012.

SOLOMONS, T. W.; **Química orgânica 2**, 7 ed. LTC, Rio de Janeiro, 2002.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. *Química Orgânica*. Editora LTC, 8ª ed, v 1. Trad. R.M. Matos e D.S. Raslan. Rio de Janeiro, 2005.

SONNTAG, N. O. V. Reaction of fats and fatty acids. **Baile's industrial oil and fat products**. Editora Swern, D. John Willey & Sons, 4th. ed., vol. 1, p. 99. New York, 1979.

SOUZA FILHO, J. V. C.; MACHADO, N. T.; FRANÇA, L. F.; CORRÊA, N. C. F. Aproveitamento da torta residual de andiroba da indústria na produção de biodiesel. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 2007. Brasília. *Anais*. Brasília. 2007.

SOUZA, M. A., **Desemulsificação e Purificação de Resíduos Gordurosos Provenientes de Esgoto Doméstico**. 122 p., Dissertação (Mestrado), Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade Regional de Blumenau, FURB, Blumenau. 2003.

STUMBORG, M.; WONG, A.; HOGAN, E. Hydroprocessed vegetable oils for diesel fuel improvement. *Bioresource Technology*. V. 56, p. 13-18, 1996.

SUAREZ, P. A. Z.; MELLO, V. M. Gestão Sustentável de óleos e gorduras residuais na Universidade de Brasília: rumo a responsabilidade ambiental e social. In: CATALÃO, V. M. L. (Org.). Universidade para o século XXI Educação e gestão ambiental na Universidade de Brasília. Brasília, v. 1, p. 59-72, 2011.

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. **Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los**. Química Nova, vol. 32, n. 3, p. 768-775. 2009.

SUZUKI, C. K.; GUSKEN, E.; MERCADO, A. C.; FUJIWARA, E.; ONO, E. Optical sensing system for liquid fuels. *Protocolo OMPI, PTC/BR2008/000231*, 2008.

SZKLO, A. S.; ULLER, V. C.; BONFÁ, M. H. P. **Fundamentos do refino do petróleo: tecnologia e economia**. 3ª ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência Ltda. 2012.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Editora Interciência, 2ª ed. 272 p., Rio de Janeiro. 2004.

TOBA, M. Hydrodeoxygenation of waste vegetable oil over sulfide catalysts. *Catalysis Today*. v.164, n. 1, p. 533-537, 2011.

TREYBAL, R. E., **Mass Transfer Operations**. Tokyo: Ed. McGraw-Hill 2º edição, 717p. 1968.

VEIGA, A. A., **Biodegradação de gordura em efluente através da adição controlada de enzimas e microorganismos em reatores aeróbios em série**. 2003. 118p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

VICENTE, G.; MARTINEZ, M. A. J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems *Bioresource Technology*, v. 92, n. 3, p. 297-305. 2004.

VONGHIA, E.; BOOCOCK, D. G. B.; KONAR, S. K.; **A review of the synthesis and characterisation of pillared clays and related porous materials for cracking of vegetable oils to produce biofuels**. Energy and Fuels. n. 9, p. 1090-1096, 1995.

WANG, S.; ANG, H. M.; TADE, M. O. Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes. *Chemosphere*, v.72, p.1621-1635, 2008.

WELTY, J. R.; WICKS, C. E.; WILSON, R. E. **Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer**. New Jersey: Hoboken, 5ª edição, 711 p. 2007.

WILLIAMS, J. B. **Fat oil and grease deposits in sewers: Characterisation of deposits and formation mechanisms**. Water Research. v. 46, n. 19, p. 6319-6328, 2012.

WILTSEE, G. **Urban waste grease resource assessment**. Valencia: National Renewable Energy Laboratory, 1998.

WUST, E. **Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos**. 2004. 98 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2004.

ANEXOS A

O Anexo A apresenta os Cálculos dos Balanços de Massa e dos Rendimentos dos Experimentos de Craqueamento Térmico Catalítico da Gordura Residual em Escala de Bancada, utilizando o Catalisador Lama Vermelha calcinada a 1000°C nos percentuais 5%, 10% e 15%.

Anexo A 1: Cálculo do Balanço de Massa e Rendimento do experimento com 5% de Lama vermelha calcinada a 1000°C.

- Balanço de Massa:

Massa do reator vazio: 147,858 g

Massa da gordura: 68,472 g

Massa do catalisador: 3,427g

Massa do peixinho: 1,673 g

Massa do reator com resíduo: 154,433 g

$M_{\text{resíduo}} = M_{\text{reator com resíduo}} - M_{\text{reator vazio}} - M_{\text{peixinho}} - M_{\text{catalisador colocado no reator}}$

Massa do resíduo: 1,475 g

Massa do erlenmeyer vazio: 78,664 g

Massa do erlenmeyer com produto (PLO): 134,348 g

$M_{\text{PLO sem tratamento}} = M_{\text{erlenmeyer com PLO}} - M_{\text{erlenmeyer vazio}}$

Massa do PLO: 55,684 g (sem tratamento)

- Cálculos dos Rendimentos:

Rendimento do PLO sem tratamento:

$$R = 55,684 / 68,472 = 81,32 \%$$

Rendimento do resíduo:

$$R = 1,475 / 68,472 = 2,15 \%$$

Rendimento do gás gerado:

$$R = 100\% - 81,32\% - 2,15\% = 16,53 \%$$

Anexo A 2: Cálculo do Balanço de Massa e Rendimento do experimento com 10% de Lama vermelha calcinada a 1000°C.

- Balanço de Massa:

Massa do reator vazio: 127,716 g

Massa da gordura: 60,508 g

Massa do catalisador: 6,054 g

Massa do peixinho: 1,639 g

Massa do reator com resíduo: 136,698 g

$$M_{\text{resíduo}} = M_{\text{reator com resíduo}} - M_{\text{reator vazio}} - M_{\text{peixinho}} - M_{\text{catalisador colocado no reator}}$$

Massa do resíduo: 1,289 g

Massa do erlenmeyer vazio: 121,674 g

Massa do erlenmeyer com produto: 171,893 g

$$M_{\text{PLO sem tratamento}} = M_{\text{erlenmeyer com PLO}} - M_{\text{erlenmeyer vazio}}$$

Massa do PLO: 50,219 g (sem tratamento)

- Cálculos dos Rendimentos:

Rendimento do PLO sem tratamento:

$$R = 50,219 / 60,508 = 82,99 \%$$

Rendimento do resíduo:

$$R = 1,289 / 60,508 = 2,13 \%$$

Rendimento do gás gerado:

$$R = 100\% - 82,99\% - 2,13\% = 14,88 \%$$

Anexo A 3: Cálculo do Balanço de Massa e Rendimento do experimento com 15% de Lama vermelha calcinada a 1000°C.

- Balanço de Massa:

Massa do reator vazio: 127,664 g

Massa da gordura: 62,416 g

Massa do catalisador: 9,364 g

Massa do peixinho: 2,604 g

Massa do reator com resíduo: 141,171 g

$M_{\text{resíduo}} = M_{\text{reator com resíduo}} - M_{\text{reator vazio}} - M_{\text{peixinho}} - M_{\text{catalisador colocado no reator}}$

Massa do resíduo: 1,539 g

Massa do erlenmeyer vazio: 121,386 g

Massa do erlenmeyer com produto: 174,559 g

$M_{\text{PLO sem tratamento}} = M_{\text{erlenmeyer com PLO}} - M_{\text{erlenmeyer vazio}}$

Massa do PLO: 53,173 g (sem tratamento)

- Cálculos dos Rendimentos:

Rendimento do PLO sem tratamento:

$$R = 53,173 / 62,416 = 85,2 \%$$

Rendimento do resíduo:

$$R = 1,539 / 62,416 = 2,46 \%$$

Rendimento do gás gerado:

$$R = 100\% - 85,2 \% - 2,46 \% = 12,34 \%$$

ANEXOS B

O Anexo B apresenta os Cálculos dos Balanços de Massa e dos Rendimentos dos Experimentos de Craqueamento Térmico Catalítico da Gordura Residual em Escala Piloto, utilizando o Catalisador Lama Vermelha calcinada a 1000°C nos percentuais 5%, 10% e 15%.

Anexo B 1: Cálculo do Balanço de Massa e Rendimento do experimento com 5% de Lama vermelha calcinada a 1000°C.

-Balanço de Massa:

Massa da gordura residual tratada: 26,0 Kg (Massa da matéria-prima colocada no reator)

Massa do catalisador: 1,3 Kg (Massa do catalisador colocado no reator)

$$M_{\text{entrada}} = M_{\text{gordura residual tratada}} + M_{\text{catalisador}}$$

Massa de entrada: 27,300 Kg

Massa do PLO (Sem tratamento): 19,150 Kg

Massa do coque: 2,600 Kg (Resíduo do processo de craqueamento)

$$M_{\text{gás gerado}} = (M_{\text{gordura residual tratada}} + M_{\text{catalisador}}) - M_{\text{PLO sem tratamento}} - M_{\text{coque}}$$

Massa do gás gerado: 5,55 Kg

$$M_{\text{saída}} = M_{\text{PLO sem tratamento}} + M_{\text{coque}} + M_{\text{gás gerado}}$$

Massa de saída: 27,300 Kg

Massa do resíduo: 2,850 Kg (Massa retirada após tratamento da filtração e decantação do PLO)

$$M_{\text{PLO com tratamento}} = M_{\text{PLO sem tratamento}} - M_{\text{resíduo}}$$

Massa do PLO (Com tratamento): 16,3 Kg

- Cálculos dos Rendimentos:

Rendimento do PLO sem tratamento: $19,150 / 26,00 = 73,65 \%$

Massa do coque = $2,600 - (1,3 \text{ Kg de catalisador}) = 1,3 \text{ Kg}$

Rendimento do Coque: $1,3 / 26,00 = 5 \%$

Rendimento do Gás gerado: $5,550 / 26,00 = 21,35 \%$

Rendimento do PLO com tratamento: $16,3 / 26,00 = 62,69 \%$

Anexo B 2: Cálculo do Balanço de Massa e Rendimento do experimento com 10% de Lama vermelha calcinada a 1000°C.

-Balanço de Massa:

Massa da gordura residual tratada: 22,840 Kg (Massa da matéria-prima colocada no reator)

Massa do catalisador: 2,284 Kg (Massa do catalisador colocado no reator)

$$M_{\text{entrada}} = M_{\text{gordura residual tratada}} + M_{\text{catalisador}}$$

Massa de entrada: 25,124 Kg

Massa do PLO (Sem tratamento): 14,240 Kg

Massa do coque: 3,023 Kg (Resíduo do processo de craqueamento)

$$M_{\text{gás gerado}} = (M_{\text{gordura residual tratada}} + M_{\text{catalisador}}) - M_{\text{PLO sem tratamento}} - M_{\text{coque}}$$

Massa do gás gerado: 7,861 Kg

$$M_{\text{saída}} = M_{\text{PLO sem tratamento}} + M_{\text{coque}} + M_{\text{gás gerado}}$$

Massa de saída: 25,124 Kg

Massa do resíduo: 1,930 Kg (Massa retirada após tratamento da filtração e decantação do PLO)

$$M_{\text{PLO com tratamento}} = M_{\text{PLO sem tratamento}} - M_{\text{resíduo}}$$

Massa do PLO (Com tratamento): 12,310 Kg

- Cálculos dos Rendimentos:

Rendimento do PLO sem tratamento: $14,240 / 22,840 = 62,34 \%$

Massa do coque = $3,023 - (2,284 \text{ Kg de catalisador}) = 0,739 \text{ Kg}$

Rendimento do Coque: $0,739 / 22,840 = 3,23 \%$

Rendimento do Gás gerado: $7,861 / 22,84 = 34,41 \%$

Rendimento do PLO com tratamento: $12,310 / 22,840 = 53,89 \%$

Anexo B 3: Cálculo do Balanço de Massa e Rendimento do experimento com 15% de Lama vermelha calcinada a 1000°C.

-Balanço de Massa:

Massa da gordura residual tratada: 27,0 Kg (Massa da matéria-prima colocada no reator)

Massa do catalisador: 4,050 Kg (Massa do catalisador colocado no reator)

$$M_{\text{entrada}} = M_{\text{gordura residual tratada}} + M_{\text{catalisador}}$$

Massa de entrada: 31,050 Kg

Massa do PLO (Sem tratamento): 20,500 Kg

Massa do coque: 5,160 Kg (Resíduo do processo de craqueamento)

$$M_{\text{gás gerado}} = (M_{\text{gordura residual tratada}} + M_{\text{catalisador}}) - M_{\text{PLO sem tratamento}} - M_{\text{coque}}$$

Massa do gás gerado: 5,390 Kg

$$M_{\text{saída}} = M_{\text{PLO sem tratamento}} + M_{\text{coque}} + M_{\text{gás gerado}}$$

Massa de saída: 30,050 Kg

Massa do resíduo: 4,400 Kg (Massa retirada após tratamento da filtração e decantação do PLO)

$$M_{\text{PLO com tratamento}} = M_{\text{PLO sem tratamento}} - M_{\text{resíduo}}$$

Massa do PLO (Com tratamento): 16,100 Kg

- Cálculos dos Rendimentos:

Rendimento do PLO sem tratamento: $20,500 \text{ Kg} / 27,00 \text{ kg} = 75,92 \%$

Massa do coque = $5,160 - (4,050 \text{ Kg de catalisador}) = 1,110 \text{ Kg}$

Rendimento do Coque: $1,110 / 27,00 = 4,11 \%$

Rendimento do Gás gerado: $5,39 / 27,00 = 19,96 \%$

Rendimento do PLO com tratamento: $16,100 / 27,00 = 59,63 \%$

ANEXOS C

O Anexo C apresenta os Cálculos dos Balanços de Massa e dos Rendimentos das Frações de Hidrocarbonetos nas faixas do Diesel Verde Leve e do Diesel Verde Pesado obtidas a partir da Destilação em Escala de Bancada dos PLO's produzidos via Craqueamento Térmico Catalítico da Gordura Residual em Escala Piloto, utilizando o Catalisador Lama Vermelha calcinada a 1000°C nos percentuais 5%, 10% e 15%.

Anexo C 1: Cálculo do Balanço de Massa e Rendimento das frações diesel verde leve e diesel verde pesado a partir do PLO com 5% de lama vermelha calcinada a 1000°C.

- Balanço de Massa:

Massa do PLO = $M_1 + M_2$ (Massa colocada no balão para ser destilado)

Massa do PLO = 635,88 g + 635,05 g = 1270,93 g

Massa do diesel verde leve verde: 81,25 g

Massa do diesel verde pesado: 525,34 g

Massa do refinado: 622,08 g

Massa do gás gerado: 42,26 g

- Cálculos dos Rendimentos:

Rendimento do diesel verde leve:

$R = 81,25 / 1270,93 = 6,39 \%$

Rendimento do diesel verde pesado:

$R = 525,34 / 1270,93 = 41,34 \%$

Rendimento do refinado:

$R = 622,08 / 1270,93 = 48,95 \%$

Rendimento do gás gerado:

$R = 42,26 / 1270,93 = 3,32 \%$

Rendimento geral do processo = **Rendimento** diesel verde leve + **Rendimento** diesel verde pesado

Rendimento geral do processo: 47,73 %

Anexo C 2: Cálculo do Balanço de Massa e Rendimento das frações diesel verde leve e diesel verde pesado a partir do PLO com 10% de lama vermelha calcinada a 1000°C.

- Balanço de Massa:

Massa do PLO = $M_1 + M_2 + M_3$ (Massa colocada no balão para ser destilado)

Massa do PLO = 647,18 g + 630,88 g + 638,17 g = 1916,23 g

Massa do diesel verde leve verde: 37,08 g

Massa do diesel verde pesado: 695,44 g

Massa do refinado: 880,87 g

Massa do gás gerado: 302,84 g

- Cálculos dos Rendimentos:

Rendimento do diesel verde leve:

$$R = 37,08 / 1916,23 = 1,94 \%$$

Rendimento do diesel verde pesado:

$$R = 695,44 / 1916,23 = 36,29 \%$$

Rendimento do refinado:

$$R = 880,87 / 1916,23 = 45,97 \%$$

Rendimento do gás gerado:

$$R = 302,84 / 1916,23 = 15,80 \%$$

Rendimento geral do processo = **Rendimento** diesel verde leve + **Rendimento** diesel verde pesado

Rendimento geral do processo: 38,23 %

Anexo C 3: Cálculo do Balanço de Massa e Rendimento das frações diesel verde leve e diesel verde pesado a partir do PLO com 15% de lama vermelha calcinada a 1000°C.

- Balanço de Massa:

Massa do PLO = $M_1 + M_2$ (Massa colocada no balão para ser destilado)

Massa do PLO = 636,07 g + 642,19 g = 1278,26 g

Massa do diesel verde leve verde: 61,42 g

Massa do diesel verde pesado: 513,78 g

Massa do refinado: 657,05 g

Massa do gás gerado: 46,01 g

- Cálculos dos Rendimentos:

Rendimento do diesel verde leve:

$$R = 61,42 / 1278,26 = 4,81 \%$$

Rendimento do diesel verde pesado:

$$R = 513,78 / 1278,26 = 40,19\%$$

Rendimento do refinado:

$$R = 657,05 / 1278,26 = 51,40 \%$$

Rendimento do gás gerado:

$$R = 46,01 / 1278,26 = 3,6 \%$$

Rendimento geral do processo = **Rendimento** diesel verde leve + **Rendimento** diesel verde pesado

Rendimento geral do processo: 45 %