



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

ONÉSIMO AMORIM CORRÊA

**PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS EM DIFERENTES ESCALAS
VIA CRAQUEAMENTO TÉRMICO CATALÍTICO DE RESÍDUOS DE
CAIXA DE GORDURA COM CATALISADOR Na_2CO_3**

BELÉM

2015

ONÉSIMO AMORIM CORRÊA

**PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS EM DIFERENTES ESCALAS
VIA CRAQUEAMENTO TÉRMICO CATALÍTICO DE RESÍDUOS DE
CAIXA DE GORDURA COM CATALISADOR Na_2CO_3**

**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. 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

Corrêa, Onésimo Amorim, 1990-

Produção de biocombustíveis em diferentes escalas
via craqueamento térmico catalítico de resíduos de caixa
de gordura com catalisador Na_2CO_3 / Onésimo Amorim
Corrêa. - 2015.

Orientador: Nélcio 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. Destilação. 4. Gordura-
reaproveitamento. 5. Resíduos sólidos-
reaproveitamento. I. Título.

CDD 22. ed. 662.87

ONÉSIMO AMORIM CORRÊA

**PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS EM DIFERENTES ESCALAS
VIA CRAQUEAMENTO TÉRMICO CATALÍTICO DE RESÍDUOS DE
CAIXA DE GORDURA COM CATALISADOR Na_2CO_3**

Dissertação de Mestrado apresentada 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.

DATA DA AVALIAÇÃO:

CONCEITO: _____


BANCA EXAMINADORA



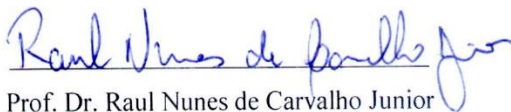
Prof. Dr. Ing. Nélcio Teixeira Machado
(PPGEQ-UFPA - Orientador)



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



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



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

Dedico este trabalho:

À minha mãe, Sr.^a Valdineia Amorim e ao meu pai, Sr Manoel Corrêa por todo amor e apoio incondicional que recebi durante a minha vida. Ao meu querido e maravilhoso filho Luís Otávio, pois todas as minhas conquistas estão diretamente ligadas a ele. A Sr.^a Maria Izaltina (in memoriam) por todo o carinho demonstrado em vida e por representar sempre uma mulher de garra e fibra. E a toda minha família que contribuiu direta ou indiretamente para minha formação como pessoa e profissional.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus, pois ele sempre me abençoou e nunca me abandonou nos momentos mais difíceis da minha vida. Este que protege minha família e que, sobretudo guarda meu filho nos momentos de minha ausência.

Aos meus pais Manoel Corrêa e Valdineia Amorim, os grandes heróis da minha vida. A eles agradeço todas as conquistas alcançadas até hoje, pois sem o amor e o incentivo deles com certeza nunca teria chegado até aqui.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Ing Nélio Teixeira Machado e Prof. Dr. Luiz Eduardo Pizarro Borges pela orientação, apoio e pelos conhecimentos transmitidos durante a realização deste trabalho. Agradeço especialmente ao professor Nélio, por ter sido um grande amigo, por todo conhecimento repassado e pelas oportunidades adquiridas durante todos esses anos que trabalhamos juntos.

Aos meus tios Agnaldo Amorim e Francisco Corrêa por toda ajuda e incentivo dado durante o início da minha vida acadêmica.

Aos meus avós Onésimo Amorim e Benedita Corrêa, pelos conselhos sábios que me ajudaram em momentos difíceis e decisivos.

A minha companheira inseparável Janaina Guedes, por todo o amor, carinho, dedicação e paciência demonstrados durante esses anos.

Aos meus irmãos Marcelo, Valterney e Rogério, pelo amor, apoio e credibilidade.

Ao meu amigo irmão Rafael Martins, por todo o apoio, amizade e conselhos dados em momentos importantes.

Ao meu amigo Marcelo Costa por toda a ajuda e orientações repassadas durante o decorrer deste trabalho.

A minha amiga Marcilene Silva, pelas orientações e análises realizadas no Laboratório de Catálise do Instituto Militar de Engenharia-Rio de Janeiro.

Ao Prof. Dr. Silvio Alex Pereira da Mota, pela orientação e ensinamentos repassados durante o início da minha vida como pesquisador.

A Sr^a Maria Eunice Guedes por toda a ajuda e o carinho demonstrado durante esses anos.

A toda equipe da Usina de Craqueamento e do Laboratório de Biocombustíveis e Processos de Separações Térmicas (THERMTEK): José Nanhum, José Ribamar, Manuele Lima, Jardel Henrique e Elton Silva, pela ajuda no processo do tratamento da gordura residual e pela realização das análises físico-químicas.

MUITO OBRIGADO

“A gravidade explica os movimentos dos planetas, mas não pode explicar quem colocou os planetas em movimento. Deus governa todas as coisas e sabe tudo que é ou que pode ser feito”.

Isaac Newton

“Na natureza nada se cria, nada se perde, tudo se transforma. ”

Antoine Laurent Lavoisier

Pensamento.

“Aquele que habita no esconderijo do Altíssimo, à sombra do Onipotente descansará. Direi do Senhor: Ele é o meu Deus, o meu refúgio, a minha fortaleza, e nele confiarei. Porque ele te livrará do laço do passarineiro, e da peste perniciososa. Ele te cobrirá com as suas penas, e debaixo das suas asas te confiarás; a sua verdade será o teu escudo e broquel. Não terás medo do terror de noite nem da seta que voa de dia. Nem da peste que anda na escuridão, nem da mortandade que assola ao meio-dia. Mil cairão ao teu lado, e dez mil à tua direita, mas não chegará a ti. Somente com os teus olhos contemplarás, e verás a recompensa dos ímpios. Porque tu, ó Senhor, és o meu refúgio. No Altíssimo fizeste a tua habitação. Nenhum mal te sucederá, nem praga alguma chegará à tua tenda. Porque aos seus anjos dará ordem a teu respeito, para te guardarem em todos os teus caminhos. Eles te sustentarão nas suas mãos, para que não tropeces com o teu pé em pedra. Pisarás o leão e a cobra; calcarás aos pés o filho do leão e a serpente. Porquanto tão encarecidamente me amou, também eu o livrarei; pô-lo-ei em retiro alto, porque conheceu o meu nome. Ele me invocará, e eu lhe responderei; estarei com ele na angústia; dela o retirarei, e o glorificarei. Fartá-lo-ei com lonjura de dias, e lhe mostrarei a minha salvação”.

Salmos 91:1-16

RESUMO

O presente trabalho apresenta a gordura residual retirada de caixas retentoras de gordura como uma matéria-prima potencial e alternativa para produção de combustíveis renováveis. A gordura residual foi utilizada como carga em experimentos de craqueamento térmico catalítico em Unidades de Bancada, Semi-Piloto e Piloto. Diferentes teores de carbonato de sódio (5%, 10% e 15%) foram utilizados como catalisador nos experimentos de craqueamento térmico catalítico. Os produtos líquidos orgânicos (PLO's) obtidos nos experimentos de craqueamento foram destilados em unidades de destilação em escala de bancada e piloto. Os processos de destilação resultaram na obtenção de frações de hidrocarbonetos nas faixas do querosene, diesel leve e pesado. Os PLO's juntamente com as frações de diesel verde leve e pesado foram caracterizados de acordo com as especificações estabelecidas pela norma da ANP N° 65 para óleo diesel S10. As frações de querosene verde foram caracterizadas de acordo com as especificações estabelecidas pela norma da ANP N° 37 para querosene derivado do petróleo. Os resultados mostraram que os PLO's apresentaram baixos valores para o índice de acidez, além disso, foi confirmado que a utilização de diferentes percentuais do catalisador carbonato de sódio nas três escalas de produção contribuiu para a obtenção de resultados promissores quanto ao rendimento e as características físico-químicas e composicionais, indicando a eficiência deste catalisador básico. Os resultados também mostraram que as frações de querosene verde, diesel verde leve e pesado apresentaram baixos teores de ácidos graxos livres, rendimentos significativos e características físico-químicas consonantes com as suas respectivas normas. Os experimentos que utilizaram o percentual de 10% de carbonato de sódio como catalisador apresentaram os maiores rendimentos, os menores índices de acidez e os melhores resultados das caracterizações físico-químicas e composicionais entre todos os testes feitos neste estudo. O PLO produzido utilizando o teor de 10% de carbonato de sódio apresentou um total de 78,98% de hidrocarbonetos em sua composição, enquanto o querosene verde obtido após a destilação deste mesmo PLO apresentou um total de 92,64% de hidrocarbonetos em sua composição, estes resultados foram ratificados através de análises como: FT-IR, RMN e GC-MS.

Palavras-chave: Gordura Residual, Craqueamento Térmico Catalítico, Destilação, Biocombustíveis.

ABSTRACT

This paper presents the residual fat taken from retaining grease traps as a potential feedstock for the production of alternative and renewable fuels. The residual oil was used as filler in experiments catalytic thermal cracking countertop units, Semi-pilot and pilot. Different levels of sodium carbonate (5%, 10% and 15%) were used as a catalyst in the catalytic thermal cracking experiments. Organic liquids (PLO's) obtained in the cracking experiments were distilled in distillation units in bench and pilot scale. Distillation processes resulted in the development of hydrocarbon fractions in kerosene bands, light and heavy diesel. The PLO's with the green light and heavy diesel fractions were characterized according to the specifications established by the standard of ANP 65 for diesel S10. The green kerosene fractions were characterized according to the specifications established by the standard of ANP 37 for petroleum-based kerosene. The results showed that the PLO's had low values for the acid value, moreover, it was confirmed that the use of different percentages of catalyst ash in the three scales of production contributed to obtaining promising results in terms of yield and physico-chemical and compositional, indicating the efficiency of this basic catalyst. The results also showed that the fractions of green kerosene, heavy and light green diesel had low levels of free fatty acids, significant income and physical and chemical characteristics in line with their respective standards. The experiments using the percentage of 10% sodium carbonate as catalyst showed the highest incomes, lower levels of acidity and the best results of physicochemical and compositional characterization of all the tests in this study. The PLO produced using the level of 10% of sodium carbonate showed a total of 78.98% of hydrocarbons in the composition, while the green kerosene obtained after distillation of the same PLO showed 92.64% total hydrocarbons in its composition, these results were confirmed by analysis as FT-IR, RMN and GC-MS.

Keywords: Fat Residual, Cracking Thermal Catalytic, Distillation, Biofuels.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Caixa Retentora de Gordura	30
Figura 3.2	Representação de uma Molécula de Triglicerídeo	32
Figura 3.3	Reação Global do Craqueamento Primário	41
Figura 3.4	Mecanismos da desoxigenação dos ácidos carboxílicos: (A) descarboxilação e (B) descarbonilação	41
Figura 3.5	Craqueamento Térmico Catalítico de Triglicerídeos	44
Figura 4.1	Coleta do Material Residual Gorduroso das Caixas de Gordura do RU-UFGPA	64
Figura 4.2	Acondicionamento do Material Residual Gorduroso	64
Figura 4.3	Gordura sendo Dissolvida	65
Figura 4.4	Peneiramento e Retenção de Resíduos dentro do Tanque de PEAD	65
Figura 4.5	Sistema Monofásico Homogêneo (Gordura/Fase Aquosa) dentro do tanque de PEAD	66
Figura 4.6	Unidade Piloto de Desodorização/Desidratação (THERMTEK/FEQ/UFGPA)	66
Figura 4.7	Coleta da Gordura Residual Líquida e Desidratada	67
Figura 4.8	Amostras da gordura residual selecionadas para caracterização físico-química	68
Figura 4.9	Equipamento utilizado para realizar o índice de saponificação	69
Figura 4.10	Picnômetro utilizado na determinação da densidade	70
Figura 4.11	Pré-Tratamento do Carbonato de Sódio	71
Figura 4.12	Secagem do Carbonato de Sódio na MUFLA	72
Figura 4.13	Diagrama Esquemático da Unidade de Craqueamento em Escala de Bancada	75

Figura 4.14	Unidade de Craqueamento em Escala de Bancada (Laboratório de Catálise/IME)	75
Figura 4.15	Desidratação e Liquefação da Gordura antes do processo de Craqueamento	76
Figura 4.16	Gordura e Catalisador sendo pesados e colocados no Reator	76
Figura 4.17	Forno Cilíndrico com Resistência Cerâmica	77
Figura 4.18	Processo de Decantação do PLO produzido na Unidade de Bancada	78
Figura 4.19	Unidade de Craqueamento em Escala Semi-Piloto (Laboratório de Catálise/IME)	79
Figura 4.20	Painel de Controle da Unidade de Craqueamento Semi-piloto	80
Figura 4.21	Gordura Residual e Carbonato de Sódio sendo depositados no Reator	81
Figura 4.22	Resíduo (Coque) sendo retirado do Reator para pesagem	82
Figura 4.23	Sistema de Resfriamento da Unidade Piloto de Craqueamento	83
Figura 4.24	Sistema de Alimentação e Bombeamento da Unidade Piloto	84
Figura 4.25	Pré-Aquecedor da Unidade Piloto de Craqueamento	84
Figura 4.26	Sistema de Queima e os cilindros de armazenamento de GLP	85
Figura 4.27	Reator de Leito Agitado do Sistema Reacional da Unidade Piloto	87
Figura 4.28	Sistema de Agitação da Unidade Piloto	88
Figura 4.29	Condensador da Unidade Piloto de Craqueamento	88
Figura 4.30	Sistema de Coleta da Unidade Piloto	90
Figura 4.31	Sistema de Cogeração de Gases Residuais da Unidade Piloto	90
Figura 4.32	Painel do Sistema de Controle da Unidade Piloto de Craqueamento	91

Figura 4.33	Pesagem do catalisador carbonato de sódio	93
Figura 4.34	Coleta e Armazenamento do PLO	93
Figura 4.35	Queima dos Gases Não Condensáveis	94
Figura 4.36	Coque retirado do Reator após a reação de Craqueamento	94
Figura 4.37	Fluxograma da Unidade Piloto de Craqueamento	95
Figura 4.38	Processo de Decantação do PLO	97
Figura 4.39	Processo de Filtração do PLO	98
Figura 4.40	Armazenamento e Pesagem do PLO após ele ser Decantado e Filtrado	98
Figura 4.41	Unidade de Destilação Fracionada em Escala de Bancada	99
Figura 4.42	Frações Obtidas no Processo de Destilação na Unidade de Bancada	100
Figura 4.43	Unidade Piloto de Destilação	101
Figura 4.44	Equipamento usado na determinação da corrosividade	102
Figura 4.45	Equipamento utilizado na determinação do ponto de fulgor	103
Figura 4.46	Viscosímetro Cannon-Fenske	104
Figura 4.47	Refratômetro de ABBÉ	105
Figura 4.48	Espectro de Infravermelho	106
Figura 5.1	Termograma do carbonato de sódio	108
Figura 5.2	Difratograma do carbonato de sódio	109
Figura 5.3	Espectro de infravermelho do carbonato de sódio	110
Figura 5.4	Espectros de Infravermelho dos PLO's produzidos na Unidade de Craqueamento em Escala de Bancada	115
Figura 5.5	Espectros de Infravermelho dos PLO's produzidos na Unidade	123

Piloto de Craqueamento

Figura 5.6	Espectro de RMN ^{13}C do PLO produzido na Unidade Piloto de Craqueamento utilizando o teor de 10% de Na_2CO_3	124
Figura 5.7	Espectro de RMN ^1H do PLO produzido na Unidade Piloto de Craqueamento utilizando o teor de 10% de Na_2CO_3	124
Figura 5.8	Cromatograma do PLO produzido na Unidade Piloto de Craqueamento utilizando o teor de 10% de Na_2CO_3	126
Figura 5.9	Espectros de Infravermelho dos Querosenes Verdes obtidos através da Destilação Piloto dos PLO's	135
Figura 5.10	Espectros de infravermelho do Querosene Verde, Diesel Verde Leve e Diesel Verde Pesado obtidos após a Destilação em Escala de Bancada do PLO produzido com o teor de 10% de carbonato de sódio	140
Figura 5.11	Espectro de RMN ^{13}C do Querosene Verde produzido na Unidade de Destilação em Escala de Bancada	141
Figura 5.12	Espectro de RMN ^1H do Querosene Verde produzido na Unidade de Destilação em Escala de Bancada	142
Figura 5.13	Cromatograma do querosene verde obtido na unidade de destilação em escala de bancada	144
Figura 5.14	Espectro de RMN ^{13}C do Diesel Verde Leve produzido na Unidade de Destilação em Escala de Bancada	147
Figura 5.15	Espectro de RMN ^1H do Diesel Verde Leve produzido na Unidade de Destilação em Escala de Bancada	147
Figura 5.16	Cromatograma do diesel verde leve obtido na unidade de destilação em escala de bancada	149

- Figura 5.17 Espectro de RMN ^{13}C do Diesel Verde Pesado produzido na 152
Unidade de Destilação em Escala de Bancada
- Figura 5.18 Espectro de RMN ^1H do Diesel Verde Pesado produzido na 152
Unidade de Destilação em Escala de Bancada
- Figura 5.19 Cromatograma do diesel verde pesado obtido na unidade de 154
destilação em escala de bancada

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Principais ácidos carboxílicos presentes nos óleos e gorduras	33
Tabela 3.2	Composição química em ácidos graxos de óleos vegetais	34
Tabela 3.3	Resultados de reações de craqueamento térmico catalítico com Na_2CO_3 e CaO	48
Tabela 3.4	Rendimentos e índice de acidez dos PLO's obtidos no CTC do óleo de palma bruto e do óleo de soja com catalisadores básicos	50
Tabela 3.5	Resultados das reações de CTC utilizando diferentes catalisadores	53
Tabela 3.6	Rendimento da destilação de PLO's obtidos através de três diferentes matérias-primas	53
Tabela 3.7	Frações típicas de combustíveis obtidas na destilação do petróleo	57
Tabela 3.8	Propriedades físico-químicas da gasolina	58
Tabela 3.9	Tipos de hidrocarbonetos no querosene	60
Tabela 3.10	Propriedades físico-químicas do querosene	60
Tabela 3.11	Propriedades físico-químicas do diesel	61
Tabela 4.1	Experimentos Realizados na Unidade de Craqueamento em Escala de Bancada	78
Tabela 4.2	Experimentos realizados na Unidade Piloto de Craqueamento	97
Tabela 5.1	Porcentagens em massa dos elementos através do método de Fluorescência de Raios X (FRX) do carbonato de sódio	111
Tabela 5.2	Parâmetros operacionais dos experimentos de craqueamento térmico catalítico em escala de bancada que utilizaram a gordura residual como carga	112

Tabela 5.3	Características físico-químicas dos Produtos Líquidos Orgânicos obtidos através do Craqueamento Térmico Catalítico da Gordura Residual em Escala de Bancada	113
Tabela 5.4	Parâmetros operacionais do experimento de craqueamento térmico catalítico em escala semi-piloto que utilizou a gordura residual como carga	116
Tabela 5.5	Características físico-químicas do Produto Líquido Orgânico obtidos através do Craqueamento Térmico Catalítico da Gordura Residual em Escala Semi-Piloto	117
Tabela 5.6	Características físico-químicas das gorduras residuais usadas nos processos de craqueamento térmico catalítico em escala piloto	118
Tabela 5.7	Parâmetros operacionais dos experimentos de craqueamento térmico catalítico em escala piloto que utilizaram a gordura residual como carga	119
Tabela 5.8	Características físico-químicas dos Produtos Líquidos Orgânicos obtidos através do Craqueamento Térmico Catalítico da Gordura Residual em Escala Piloto	121
Tabela 5.9	Deslocamentos químicos característicos dos compostos constituintes do PLO produzido na Unidade Piloto de Craqueamento utilizando o teor de 10% de Na_2CO_3	125
Tabela 5.10	Tempos de retenção e identificação dos picos no PLO produzido na Unidade Piloto de Craqueamento utilizando o teor de 10% de Na_2CO_3	127
Tabela 5.11	Composição do PLO produzido na Unidade Piloto utilizando o teor de 10% de Na_2CO_3	128
Tabela 5.12	Resultados apresentados pelos experimentos envolvendo o craqueamento térmico catalítico da gordura residual que utilizaram o teor de 10% de Na_2CO_3 como catalisador nas escalas de bancada, semi-piloto e piloto	130
Tabela 5.13	Biocombustíveis obtidos a partir da destilação dos PLO's produzidos em escala piloto utilizando os teores de 5%, 10%, e 15% de Na_2CO_3 .	132

Tabela 5.14	Parâmetros operacionais do processo de destilação em escala piloto dos PLO's de 5% e 15% de Na ₂ CO ₃	133
Tabela 5.15	Resultados das análises físico-químicas dos querosenes verdes obtidos através da destilação piloto dos PLO's de 5% e 15% de Na ₂ CO ₃	134
Tabela 5.16	Parâmetros operacionais do processo de destilação em escala de bancada do PLO de 10% de Na ₂ CO ₃	137
Tabela 5.17	Resultados das análises físico-químicas do querosene verde, diesel verde leve e diesel verde pesado, obtidos através da destilação em escala de bancada do PLO de 10% de Na ₂ CO ₃	138
Tabela 5.18	Deslocamentos químicos característicos dos compostos constituintes do Querosene Verde produzido na Unidade de Destilação em escala de Bancada	143
Tabela 5.19	Tempos de retenção e identificação dos picos no querosene verde obtido após a destilação em escala de bancada do PLO produzido com o teor de 10% carbonato de sódio	145
Tabela 5.20	Composição dos compostos presentes no querosene verde obtido após a destilação em escala de bancada do PLO produzido com o teor de 10% carbonato de sódio	146
Tabela 5.21	Deslocamentos químicos característicos dos compostos constituintes do Diesel Verde Leve produzido na Unidade de Destilação em Escala de Bancada	148
Tabela 5.22	Tempos de retenção e identificação dos picos no diesel verde leve obtido após a destilação em escala de bancada do PLO produzido com o teor de 10% carbonato de sódio	149
Tabela 5.23	Composição dos compostos presentes no diesel verde leve obtido após a destilação em escala de bancada do PLO produzido com o teor de 10% carbonato de sódio	151
Tabela 5.24	Deslocamentos químicos característicos dos compostos constituintes do Diesel Verde Pesado produzido na Unidade de Destilação em Escala de Bancada	153
Tabela 5.25	Tempos de retenção e identificação dos picos do diesel verde pesado obtido após a destilação em escala de bancada do PLO	154

produzido com o teor de 10%

Tabela 5.26 Composição dos compostos presentes no diesel verde pesado obtido após a destilação em escala de bancada do PLO produzido com o teor de 10%.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CG	Caixas Retentoras de Gordura
CTC	Craqueamento Térmico Catalítico
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
GR	Gordura Residual
IME	Instituto Militar de Engenharia
IV	Infravermelho
MRG	Material Residual Gorduroso
Na ₂ CO ₃	Carbonato de Sódio
O&G	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
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
RMN	Ressonância Nuclear Magnética
UFPA	Universidade Federal do Pará

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	22
2 OBJETIVOS	25
2.1 OBJETIVO GERAL	25
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
3.1 RESÍDUOS SÓLIDOS	27
3.1.1 Resíduos de Caixas Retentoras de Gordura	30
3.2 CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS	32
3.2.1 Consequências do Despejo Inadequado de Óleos e Gorduras Residuais	34
3.3 BIOCOMBUSTÍVEIS	36
3.3.1 Vantagens da Utilização de Biocombustíveis	37
3.3.2 Obtenção de Biocombustíveis a partir de Óleos e Gorduras Residuais	38
3.4 ROTAS TECNOLÓGICAS UTILIZADAS NA OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS	39
3.4.1 Craqueamento Térmico (Pirólise)	39
3.4.2 Craqueamento Térmico Catalítico	43
3.5 CATALISADORES	45
3.5.1 Catalisadores Básicos Usados no Craqueamento Térmico Catalítico	47
3.5.2 Carbonato de Sódio (Na₂CO₃)	48
3.6 PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO	50
3.6.1 Fracionamento do Produto Líquido Orgânico	51
3.7 DESTILAÇÃO	54
3.7.1 Destilação Fracionada	54
3.8 DERIVADOS DO PETRÓLEO	56
3.8.1 Gasolina	57
3.8.2 Querosene	59
3.8.3 Diesel	61
4 MATERIAIS E MÉTODOS	63
4.1 MATERIAIS	63
4.1.1 Matéria-prima (Gordura Residual)	63
4.1.2 Catalisador	63

4.1.3 Reagentes químicos	63
4.2 COLETA, TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA (GORDURA RESIDUAL)	64
4.2.1 Coleta e Acondicionamento do Material Residual Gorduroso	64
4.2.2 Peneiramento e Classificação do Material Residual Gorduroso	65
4.2.3 Decantação	66
4.2.4 Desidratação e Homogeneização da Gordura Residual	67
4.2.5 Caracterização Físico-Química da Matéria-Prima (Gordura Residual)	67
4.2.5.1 Índice de acidez	68
4.2.5.2 Índice de saponificação	69
4.2.5.3 Densidade	70
4.3 PRÉ-TRATAMENTO DO CARBONATO DE SÓDIO	71
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO CARBONATO DE SÓDIO	72
4.4.1 Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica (ATD e TG)	73
4.4.2 Difractometria de Raios-X pelo Método do Pó (DRX)	73
4.4.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	73
4.5 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO NA UNIDADE DE BANCADA	74
4.5.1 Aparato experimental	74
4.5.2 Procedimento experimental	76
4.6 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO NA UNIDADE SEMI-PILOTO	79
4.6.1 Aparato experimental	79
4.6.2 Procedimento experimental	80
4.7 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO NA UNIDADE PILOTO	82
4.7.1 Aparato experimental	82
4.7.2 Procedimento experimental	92
4.8 PRÉ-TRATAMENTO DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO	97
4.8.1 Decantação do PLO	97
4.8.2 Filtração do PLO	98
4.9 DESTILAÇÃO DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO	99
4.9.1 Destilação em Escala de Bancada	99
4.9.2 Destilação em Escala Piloto	100
4.10 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS PRODUTOS	101
4.10.1 Corrosividade à lâmina de cobre	101

4.10.2 Ponto de Fulgor	102
4.10.3 Índice de acidez	103
4.10.4 Índice de saponificação	103
4.10.5 Viscosidade cinemática	103
4.10.6 Densidade	105
4.10.7 Índice de refração	105
4.11 CARACTERIZAÇÃO COMPOSICIONAL DOS PRODUTOS	106
4.11.1 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)	106
4.11.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	106
4.11.3 Cromatografia - Análise de GC-MS	107
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	108
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR CARBONATO DE SÓDIO	108
5.1.1 Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica (ATD e TG)	108
5.1.2 Difractometria de Raios-X (DRX)	109
5.1.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	110
5.1.4 Espectroscopia de Fluorescência de Raios-x	110
5.2 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO CATALÍTICO EM ESCALA DE BANCADA	111
5.3 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO CATALÍTICO EM ESCALA SEMI-PILOTO	116
5.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA GORDURA RESIDUAL UTILIZADA COMO MATÉRIA-PRIMA NO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO CATALÍTICO EM ESCALA PILOTO	118
5.5 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO CATALÍTICO EM ESCALA PILOTO	119
5.6 CARACTERIZAÇÕES DAS FRAÇÕES DE HIDROCARBONETOS OBTIDAS A PARTIR DA DESTILAÇÃO DOS PLO'S PRODUZIDOS VIA CRAQUEAMENTO EM ESCALA PILOTO	131
5.6.1 Destilação em Escala Piloto	132
5.6.2 Destilação em Escala de Bancada	136
6 CONCLUSÃO	158
REFERÊNCIAS	161
ANEXOS	173

1 INTRODUÇÃO

Os problemas relacionados à alta demanda por energia estão aumentando a cada dia, devido ao rápido crescimento populacional, urbanização e industrialização (SANTOS *et al.*, 2010). Desta forma à medida que as principais fontes fósseis de energia como o petróleo, carvão e gás natural estão gradualmente se esgotando, assuntos sobre a conscientização mundial no que condiz a questão relacionada à correta destinação dos resíduos sólidos urbanos também estão sendo debatidos. Fica evidenciada a necessidade de mudanças nos hábitos de consumo das populações altamente dependentes do petróleo e reforça ainda mais a busca por combustíveis derivados de fontes renováveis (MOTA, 2013).

A mobilização da sociedade tem sido fator determinante para que a busca de combustíveis alternativos se aprimore e a questão da destinação correta dos resíduos sólidos seja debatida. 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 no tocante a essas questões, sendo que nos últimos anos foram criadas várias leis como o Plano Nacional de Saneamento Básico (PLANSAB), o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), e a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS).

Neste contexto, os resíduos têm se mostrado uma opção promissora para substituir, pelo menos parcialmente, tais insumos. Resíduos provenientes de caixas de gordura são ultimamente matérias-primas visadas para produção de combustíveis renováveis (OLIVEIRA, 2012). O aproveitamento desse passivo ambiental torna-se uma opção sustentável, com melhor destinação final, além de economicamente viável por reduzir custos de produção, pela utilização de matéria-prima menos dispendiosa e, além disso, se mostra como um potencial promissor no abastecimento da matriz energética brasileira (JUNQUEIRA, 2014).

O uso de resíduos gordurosos provenientes de caixas de gordura que na maioria das vezes, são despejados inadequadamente no meio ambiente, vem ganhando grande destaque em pesquisas voltadas para produção de biocombustíveis (BARROS; WUST; MEIER *et al.*, 2008; CHAKRABARTI *et al.*, 2008; OLIVEIRA, 2012; PEDROSO *et al.*, 2012).

O processo de craqueamento ou pirólise é um dos mais importantes processos na indústria de refinaria de petróleo, o qual também é aplicado na produção de biocombustíveis obtidos a partir de biomassas (WANG *et al.*, 2008). Este processo consiste na decomposição

térmica de triacilglicerídeos na ausência de oxigênio ou de quaisquer outros compostos oxigenados, bem como sobre a presença ou ausência de catalisadores e através da utilização de elevadas temperaturas, resultando numa mistura complexa de hidrocarbonetos, constituídos principalmente por moléculas de cadeias lineares, ricos em frações similares à gasolina, querosene e diesel de origem fóssil (MOTA, 2013).

O Craqueamento Térmico Catalítico (CTC) é caracterizado pelo uso de catalisadores na reação, a fim de proporcionar o favorecimento de determinadas rotas reacionais e conseqüentemente alterar a composição final dos produtos. A escolha do catalisador tem um papel importante na quebra de triglicerídeos e este tipo de tecnologia apresenta vantagens significativas, incluindo o processamento a baixos custos, a compatibilidade com os motores e a flexibilidade de matérias primas (LHAMAS *et. al.*, 2013).

Segundo Fogler (2009), o catalisador é uma substância que aumenta a velocidade de uma reação, diminui a energia de ativação necessária para os reagentes atingirem o complexo ativado e, além disso, 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.

O Produto Líquido Orgânico (PLO), principal produto da reação de craqueamento térmico catalítico de biomassas, pode ser transformado em frações similares à gasolina, ao querosene e ao diesel de origem fóssil, através da aplicação sistemática de processos de separação como a destilação (MOTA, 2013).

Segundo Geankoplis (2002), o processo de separação mais amplamente usado na indústria química é a destilação e a mesma consiste em uma operação térmica controlada pelo equilíbrio termodinâmico líquido-vapor, utilizada na separação dos constituintes das espécies químicas de misturas líquidas homogêneas, com base nas diferenças de volatilidade dos componentes (temperatura de ebulição), através da adição de energia térmica (calor).

Neste contexto, o presente trabalho investigou a produção de biocombustíveis como o PLO e frações de hidrocarbonetos nas faixas da gasolina, querosene e diesel derivados do petróleo, através do processo de Craqueamento Térmico Catalítico de Materiais Lipídicos de Caixa de Gordura, utilizando o catalisador carbonato de sódio (Na_2CO_3) nos percentuais de 5, 10 e 15 % (m/m) no processo de CTC. Os biocombustíveis produzidos foram analisados em termos de densidade, viscosidade cinemática, ponto de fulgor, corrosividade, índice de refração, índice saponificação, índice de acidez, além de análises de composição como

infravermelho (IV), ressonância nuclear magnética (RMN) e cromatografia gasosa acoplada ao espectro de massa (GC-MS). Todos os resultados obtidos foram comparados com os valores das normas N°67 e N°37 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), que estabelecem as especificações do Diesel S10 e do querosene, respectivamente.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a viabilidade da produção de biocombustíveis através do craqueamento térmico catalítico de resíduos de caixas de gordura e verificar a influência do catalisador carbonato de sódio no rendimento e na qualidade dos produtos obtidos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar a gordura residual presente nas caixas retentoras de gordura do restaurante universitário da UFPA;
- Propor métodos de separações físicas e térmicas para o processamento da gordura residual e verificar se os mesmos foram eficientes;
- Estudar o processo de craqueamento térmico catalítico em escala de bancada, semi-piloto e piloto dos resíduos de caixa de gordura;
- Estudar a eficiência do catalisador carbonato de sódio (Na_2CO_3) no processo de craqueamento térmico catalítico em escala de bancada, semi-piloto e piloto dos resíduos de caixa de caixa de gordura;
- Verificar a influência da variação de concentração 5, 10 e 15 % (m/m), do catalisador carbonato de sódio (Na_2CO_3) no processo de craqueamento térmico catalítico dos resíduos de caixa de gordura;
- Verificar qual experimento de craqueamento térmico catalítico de resíduos de caixas de gordura apresentou os melhores resultados do trabalho;
- Estudar o comportamento reacional durante o processo de craqueamento;
- Caracterizar o Produto Líquido Orgânico (PLO) obtido após o processo de craqueamento térmico catalítico de resíduos de caixas de gordura;
- Avaliar o rendimento, as características físico-químicas e a qualidade do PLO obtido;

- Estudar a destilação fracionada em escala de bancada e piloto do PLO obtido após o processo de craqueamento térmico catalítico de materiais lipídicos de caixas de gordura;
- Avaliar o rendimento, as características físico-químicas e a qualidade das frações de biocombustíveis obtidas após a destilação fracionada do PLO;
- Comparar o PLO e as frações de biocombustíveis obtidas após a destilação fracionada com os padrões especificados pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 RESÍDUOS SÓLIDOS

A temática sobre a destinação final de resíduos sólidos é uma preocupação mundial, originada principalmente devido às consequências graves geradas por acidentes de grandes proporções. Empresas responsáveis por acidentes envolvendo resíduos sólidos foram geralmente autuadas com multas exorbitantes e, devido ao prejuízo econômico, passaram a se preocupar com todo o ciclo de vida dos produtos incluindo, sobretudo os resíduos gerados.

No Brasil, o advento de demandas sociais e econômicas acerca da disposição de resíduos culminou com a promulgação de uma norma geral para o setor, a Lei Federal 12305, de 12 de agosto de 2010 que versa sobre a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS). Entretanto, outras leis já haviam sido publicadas antes da PNRS, tratando de resíduos mais específicos, como por exemplo:

- i. Lei 10.308 de 2001 dispõe sobre gestão de rejeitos radioativos;
- ii. Lei 9.966 de 2000 dispõe sobre a prevenção, o controle e a fiscalização da poluição causada por lançamento de óleo mineral e outras substâncias nocivas ou perigosas em águas sob jurisdição nacional;
- iii. Lei 9.974 de 2000 aborda a destinação final dos resíduos e embalagens de agrotóxicos.

A PNRS, no art. 47, enfatiza que as seguintes formas de destinação ou disposição final de resíduos sólidos ou rejeitos são proibidas:

- I. Lançamento em praias, no mar ou em quaisquer corpos hídricos;
- II. Lançamento in natura a céu aberto, exceto os resíduos de mineração;
- III. Queima a céu aberto ou em recipientes, instalações e equipamentos não licenciados para essa finalidade.

Conforme definição legal Brasileira, constante na Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), são considerados resíduos sólidos, não somente materiais no estado físico

"sólido" mas todos os resíduos, exceto os emitidos para a atmosfera e os líquidos dentro dos padrões para serem lançados no sistema de esgotos ou em corpos d'água. Os resíduos sólidos são aqueles que se encontram no estado sólido ou semi-sólido e que tiveram origem em uma atividade industrial, comercial e/ou doméstica incluindo-se aqui os produtos pós-consumo, como papel e vidro, os quais podem ser considerados como resíduos industrializados de geração domiciliar.

Os resíduos sólidos são classificados pela sua caracterização através da identificação das substâncias com potencial perigoso nele presente, analisando sua origem, quantidade e apontando os danos que este poderá causar ao homem e ao meio ambiente. A classificação visa fornecer base de informação para as tomadas das decisões técnicas e econômicas relativas ao destino, considerando o manuseio, acondicionamento, armazenamento, coleta, transporte e disposição final.

A ABNT é o órgão responsável, no Brasil, para determinar os parâmetros que devem ser observados quando da classificação de um resíduo sólido. E isto é feito através da utilização das listagens de resíduos e substâncias por ela fornecidas.

Para avaliação de resíduos sólidos tem-se como base seu grau de periculosidade que é caracterizado quando:

- Apresentar risco à saúde pública.
- Apresentar riscos ao meio ambiente

Segundo a ABNT, O grau de periculosidade do resíduo é avaliado pela comprovação da presença de pelo menos uma das características abaixo:

➤ *Inflamabilidade*: Um resíduo será considerado inflamável se, uma amostra representativa do mesmo, apresentar algumas das seguintes propriedades:

- For líquida e tiver ponto de fulgor inferior a 60°C, excetuando-se as soluções aquosas com menos de 24% de álcool em volume;
- Não for líquida e for capaz de, sob condições de temperatura e pressão de 25°C e 1 atm, produzir fogo por fricção, absorção de umidade ou alterações químicas espontâneas e, quando inflamado, queimar vigorosamente e persistentemente, dificultando a extinção do fogo;
- For um oxidante definido como substância que pode liberar oxigênio e, como resultado, estimule a combustão e aumente a intensidade de um fogo em outro material.

➤ *Corrosividade*: Um resíduo será considerado corrosivo se apresentar algumas das seguintes propriedades:

- For aquosa e apresentar pH menor ou igual a 2 ou maior ou igual 12,5;
- For líquida e corroer o aço a uma razão maior que 6,35 mm ao ano em temperatura a 55°C.

➤ *Reatividade*: Para se considerar o resíduo reativo o mesmo deve apresentar as seguintes características:

- Ser normalmente instável e reagir de forma violenta e imediata sem detonar;
- Reagir violentamente com a água;
- Formar misturas potencialmente explosivas com água;
- Gerar gases, vapores e fumos tóxicos em quantidade suficiente para provocar danos à saúde ou ao meio ambiente, quando misturados com água;
- Possuir em sua constituição ânions cianeto ou sulfeto por reação, liberar gases, vapores ou fumos tóxicos em quantidades suficientes para pôr em risco a saúde humana ou ao meio ambiente;
- For capaz de produzir, prontamente, reação ou decomposição detonante ou explosiva a 25°C e 1 atm.

➤ *Patogenicidade*: Um resíduo será considerado patogênico se contiver microrganismos ou suas toxinas capazes de produzir doenças. Não se incluem neste item os resíduos sólidos domiciliares e aqueles gerados nas estações de tratamento de esgotos domésticos.

A partir destas características os resíduos são agrupados em três classes, a saber: Classe I, Classe II e Classe III.

Resíduo Classe I: Perigoso

Resíduo sólido ou mistura de resíduos sólidos que, em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade e patogenicidade, podem apresentar risco à saúde pública, provocando ou contribuindo para um aumento de mortalidade ou de incidência de doenças, ou apresentarem efeitos adversos ao meio ambiente, quando manuseados ou dispostos de forma inadequada.

Resíduo Classe II: Não Inerte

Resíduo ou mistura de resíduos sólidos que não se enquadram na Classe I ou na Classe III, e podem ter propriedades tais como: Combustibilidade, Biodegradabilidade ou Solubilidade em água.

Resíduo Classe III: Inertes

São designados como resíduos inertes, quaisquer resíduos, que quando amostrados de forma representativa e submetidos a um contato estático ou dinâmico com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente conforme teste de solubilização (normas NBR10006 - Solubilização de Resíduos e NBR10005 - Lixiviação de Resíduos), não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se os padrões de aspecto, cor, turbidez e sabor como exemplo desses materiais, podem-se citar rochas, tijolos, vidros e certos plásticos e borrachas que não são decompostos prontamente.

3.1.1 Resíduos de Caixas Retentoras de Gordura

A Norma 8160, ABNT (1999), traz a seguinte definição para caixas retentoras de gordura (CG), “caixa destinada a reter, na sua parte superior as gorduras, graxas e óleos contidos no esgoto, formando camadas que devem ser retiradas periodicamente, evitando que estes componentes escoem livremente pela rede, obstruindo a mesma”. A Figura 3.1 demonstra uma caixa retentora de gordura.



Figura 3.1 – Caixa Retentora de Gordura

Fonte: O autor

A caixa de gordura é um sistema criado para realizar o pré-tratamento de resíduos provenientes de pias de cozinha, fazendo parte da instalação predial do esgoto. São responsáveis

pela remoção da parte do material graxo presente nos referidos despejos e também são classificadas como dispositivos simples que acumulam resíduos com altíssimos teores de óleos e graxas (GASPERI, 2012).

O princípio do funcionamento da CG é baseado na diferença de massa específica entre as gorduras e a água, ou seja, por serem mais leves que a água a gordura tende a se acumular na superfície. O efluente ao entrar na caixa não deve ter velocidade elevada em direção à saída, para que haja tempo necessário para que a gordura flutue sobre a água (WIMMER *et al.*, 2010).

Segundo Delatorre e Morita (2010), a capacidade insuficiente ou falhas nas limpezas, comprometem a eficiência das CG, resultando na passagem direta de óleos e graxas para rede coletora. A manutenção das caixas de gordura consiste principalmente na limpeza, removendo o seu conteúdo evitando que os materiais graxos atinjam as redes coletoras.

Segundo Gasperi (2012), os resíduos de CG apresentam concentrações elevadas de óleos e graxas, encontram-se emulsificados devido ao uso de detergentes, que agem como tensoativos, formando uma película protetora na superfície das gotículas de óleo, e geralmente estão presentes em sua composição, restos de alimentos, plásticos, utensílios domésticos, entre outros.

De acordo com Jordão *et al.*, (2013), gordura é um termo genérico que normalmente é usado para se referir à matéria graxa, aos óleos e às substâncias semelhantes encontradas no esgoto doméstico e/ou industrial. Óleos e graxas estão sempre presentes no esgoto doméstico, provenientes da preparação e do uso de alimentos (óleos vegetais, manteigas, carne, etc).

Óleos e graxas podem ser definidos, segundo Piveli *et al.*, (2006), como o conjunto de substância que um determinado solvente consegue extrair da amostra e que não se volatiliza durante a evaporação do solvente a 100°C. São chamadas de substâncias solúveis em n-hexano, os ácidos graxos, gorduras animais, sabões, graxas, óleos vegetais, ceras, óleos minerais, etc.

A “escuma” presente em significativa quantidade em caixas de gordura é considerada uma matéria graxa e sólidos em mistura com gases e apresenta uma camada grossa composta de materiais flutuantes, principalmente de gordura e a mesma é constituída de materiais flotáveis de baixa solubilidade, baixo coeficiente de biodegradabilidade e elevada carga orgânica (CHERNICHARO *et al.*, 2010).

Gorduras, óleos, ceras, sabões, restos de comida, cascas de frutas, vegetais, cabelos, papel, pontas de cigarro, materias plásticos e materias similares que apresentam massa específica menor

que $1,0 \text{ g cm}^{-3}$ e usualmente perto de $0,95 \text{ g cm}^{-3}$ também podem fazer parte da espuma (VALENTE *et al.*, 2010).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS

Óleos e gorduras (O&G) são substâncias de origem vegetal ou animal, insolúveis em água em temperaturas baixas ou moderadas, e solúveis em solventes orgânicos os quais os óleos são definidos como substâncias líquidas a temperatura ambiente enquanto que as gorduras consistem em substâncias sólidas (MORETTO, 1998).

Basicamente os O&G apresentam duas grandes classes de componentes: os glicerídeos e os não-glicerídeos. Os glicerídeos, também conhecidos como triglicerídeos, ou triacilgliceróis, são definidos quimicamente como ésteres de ácidos graxos e glicerol, conforme representado na Figura 3.2. Os componentes majoritários de óleos vegetais e gorduras animais são os triacilglicerídeos, podendo chegar a valores superiores a 95% em massa. Os não-glicerídeos, encontrados em pequenas quantidades nos óleos vegetais, são representados pelos fosfatídeos, esteróis, ceras, tocoferóis, entre outros (LHAMAS, 2013).

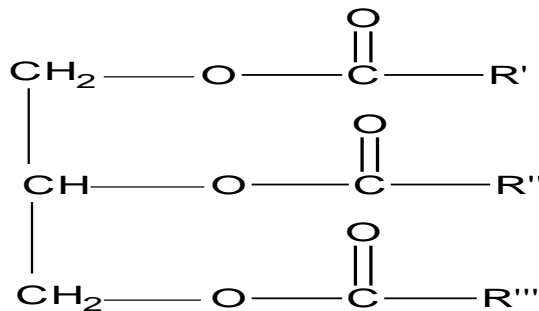


Figura 3.2-Representação de uma Molécula de Triglicerídeo.

Fonte: LHAMAS, 2013.

Os ácidos graxos que compõem os O&G possuem, em geral, uma longa cadeia constituída de átomos de carbono e hidrogênio e um grupo terminal, característico dos ácidos orgânicos, o grupo carboxila (MORETTO, 1998). As propriedades das moléculas de triglicerídeos dependem dos ácidos graxos que as formam e os mesmos são formados por um número diferente de átomos de carbono e hidrogênio e pela presença e posição de insaturações (DEMIRBAS *et al.*, 2006).

Os ácidos carboxílicos presentes nos óleos e gorduras contêm de 4 a 24 átomos de carbono na sua cadeia molecular, as quais podem ser saturadas ou insaturadas. O número de insaturações pode variar de 1 a 4, sendo que a ocorrência de 01 (uma) ou 02 (duas) insaturações

são comuns em óleos vegetais, existindo um predomínio de isômeros *cis*. Existem diversos ácidos graxos conhecidos e alguns estão exemplificados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Principais ácidos carboxílicos presentes nos óleos e gorduras.

Símbolo Numérico	Fórmula	Nome Usual	Ponto de Fusão (°C)
Saturados			
C4: 0	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -COOH	Butírico	-5.3
C6: 0	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -COOH	Capróico	-3.2
C8: 0	CH ₃ -(CH ₂) ₆ -COOH	Caprílico	16.5
C10: 0	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -COOH	Cáprico	31.6
C12: 0	CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -COOH	Láurico	44.8
C14: 0	CH ₃ -(CH ₂) ₁₂ -COOH	Misrístico*	54.4
C16: 0	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -COOH	Palmítico*	62.9
C18: 0	CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -COOH	Esteárico*	70.1
C20: 0	CH ₃ -(CH ₂) ₁₈ -COOH	Araquídico	76.1
C22: 0	CH ₃ -(CH ₂) ₂₀ -COOH	Behênico	80.0
C24: 0	CH ₃ -(CH ₂) ₂₂ -COOH	Lignocérico	84.2
Insaturados			
C16: 1 (9)	-	Palmitoleico	
C18: 1 (9)	-	Oléico*	
C18: 1 (11)	-	Vacênico	
C18: 2 (9,12)	-	Linoleico*	
C18: 3 (9,12,15)	-	Linolênico	
C20: 4 (5,8,11,14)	-	Araquidônico	

Fonte: MORETTO & FETT (1998).

Os ácidos carboxílicos saturados possuem estrutura molecular que facilita a formação de cristais e ponto de fusão relativamente elevados devido às atrações de Van der Waals serem fortes (SOLOMONS, 2002). Cada tipo de óleo possui distribuição de ácidos graxos e propriedades físico-químicas específicas. As composições químicas típicas de diferentes óleos vegetais e gorduras animais estão apresentadas Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Composição química em ácidos graxos de óleos vegetais.

Óleo Vegetal	Palmítico 16:0	Estearico 18:0	Palmitoléico 16:1	Oléico 18:1	Linoléico 18:2	Outros Ácidos
Coco	5,0	3,0	-	6,0	-	65,0
Oliva	14,6	-	-	75,4	10,0	-
Amendoim	8,5	6,0	-	51,6	26,0	-
Algodão	28,6	0,9	0,1	13,0	57,2	0,2
Milho	6,0	2,0	-	44,0	48,0	-
Soja	11,0	2,0	-	20,0	64,0	3,0
Amêndoa	4,9	2,6	0,2	81,4	10,5	0,3
Semente de Papoula	12,6	4,0	0,1	22,3	60,2	0,8
Colza	3,5	0,9	0,1	54,1	22,3	9,1
Cártamo	7,3	1,9	0,1	13,5	77,0	0,2
Girassol	6,4	2,9	0,1	17,7	72,8	0,1

Fonte: BALAT E BALAT, (2008).

Os ácidos graxos mais comuns na composição química dos óleos vegetais são os ácidos: palmítico, oléico e linoléico, acompanhados algumas vezes do ácido esteárico e linolênico (GUNSTONE *et al.*, 2005). Nos óleos vegetais, a maior parcela dos ácidos graxos se encontra esterificada (triacilgliceróis). A presença de grandes quantidades de ácidos graxos não-esterificados (ácidos graxos livres) é um indicativo de que algum dano permanente ocorreu ao lipídeo (CHRISTIE *et al.*, 2011).

Segundo Williams *et al.*, 2012, a maioria dos óleos e gorduras residuais possuía ácidos graxos com cadeias entre 14 e 18 carbonos (C14 e C18), sendo palmítico (C16) o mais abundante, seguido do oléico (C18:1).

3.2.1 Consequências do Despejo Inadequado de Óleos e Gorduras Residuais

Além dos restaurantes em geral, os O&G possuem as mais diversas origens: indústrias de sorvetes, óleos comestíveis e enlatados, indústrias de bebidas (refrigerantes e cervejas), abatedouros de aves, de bovinos e/ou suínos, laticínios, curtumes, processamento de cosméticos e tantos outros (VEIGA, 2003). Porém, as indústrias alimentícias são as que mais contribuem com significativa carga de óleos e gorduras (MENDES *et al.*, 2005).

Notadamente, em cozinhas e restaurantes, a geração de resíduos gordurosos ocorre em fases distintas: na preparação de alimentos, pela lavagem e desinfecção de equipamentos e

utensílios de cozinha, pisos, quebras de embalagens e lubrificação de equipamentos somam-se aos restos de alimentos segregados; na limpeza, se inclui a remoção de resíduos orgânicos e minerais aderidos às superfícies (RIGO *et al.*, 2008; VEIGA, 2003).

Os compostos gordurosos, se despejados de forma inadequada, impermeabilizam e contaminam os solos, podendo causar grandes danos à fauna e a flora. Em corpos hídricos podem se acumular nas superfícies, formando um filme sobrenadante que impede a difusão de oxigênio do ar para esse meio e ao mesmo tempo prejudica a iluminação natural (RIGO *et al.*, 2008). Assim, a base da cadeia alimentar fica comprometida e causa mortandade da vida aquática. Em processos de decomposição, reduzem o oxigênio dissolvido, pelo elevado valor da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e pela Demanda Química de Oxigênio (DQO), produzindo odores e aspectos desagradáveis (Mendes *et al.*, 2005; ROSA *et al.*, 2009).

O descarte de O&G em águas residuárias na forma livre, dispersa ou emulsificada, juntamente com os sólidos em suspensão, só é permitido depois que removidos (SCHULZ, 2005). São altamente fermentáveis e representam uma fonte principal da poluição, já que 1Kg dos mesmos representa aproximadamente 2,4 a 2,8 Kg da DQO (DAMASCENO *et al.*, 2012).

Na legislação brasileira, as condições para o despejo e lançamento direto de efluentes em corpo receptor, de qualquer fonte poluidora, são limitados em até 20 e 50 mg L⁻¹ para óleos minerais e vegetais e gorduras animais, respectivamente, e para o lançamento direto quando provenientes de Sistemas de Tratamento de Esgotos Sanitários em até 100 mg L⁻¹ (SCHULZ, 2005). Em ambos os casos, os materiais flutuantes deverão estar ausentes

Os O&G presentes em águas residuais de cozinhas e restaurantes, quando descartadas em elevadas temperaturas, devido aos processos de lavagem e desinfecção, ao percorrerem as tubulações perdem calor e se solidificam se aglomerando nesses tubos. Como consequência diminuem suas seções úteis causando entupimento e vários problemas de manutenção (DAMASCENO *et al.*, 2012).

A presença de O&G no esgoto pode causar vários problemas operacionais nos sistemas de coleta e tratamento de esgoto. Segundo a WATER ENVIRONMENT FEDERATION, os principais problemas incluem:

- Bloqueio das redes de esgoto, causando extravasamentos;
- Flotação de sólidos nos poços de sucção de estações elevatórias de esgoto;

- Ocorrência de altas temperaturas de escumas no decantador primário que causam o arraste para outras etapas do processo de tratamento;
- Aderência em superfícies, equipamentos e instrumentos;
- Dificuldades no manuseio e desaguamento do lodo;

Segundo Dasmaceno *et al.*, (2012), as gorduras provenientes de restaurantes, residências e indústrias são as causas mais comuns de obstruções no sistema de coletas, sendo responsáveis por 47% dos extravasamentos do esgoto. Estes compostos se solidificam reduzindo a capacidade de transporte e conseqüentemente bloqueiam o fluxo.

Misturar os resíduos gordurosos com o lixo comum não é uma boa alternativa visto que ele é potencial gerador de renda e também de energia. Segundo a lei nº. 12305, somente podem ser tratados como rejeito, resíduos sólidos sem qualquer possibilidade de reaproveitamento ou tratamento. Deste modo, a destinação final do material residual gorduroso 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 ou craqueamento.

3.3 BIOCOMBUSTÍVEIS

A literatura tem dado bastante ênfase ao uso de biocombustíveis oriundos de óleos e gorduras. Tanto o uso de ésteres de ácidos graxos quanto o produto da reação de craqueamento, são apontados como possíveis substitutos aos derivados de petróleo (FURIMSKY *et al.*, 2013). O inciso XXIV do artigo 4º da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro 2005, traz a seguinte definição para biocombustível:

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.

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 nº 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 nº 4/20125.

No regulamento técnico supracitado constam 25 parâmetros, entre os quais ensaios físico-químicos (viscosidade, densidade, ponto de fulgor, curva de destilação, entre outros) e análises químicas (teor de ésteres de ácidos graxos, quantidade de sódio, etc.) que possibilitam o uso do biodiesel em motores a combustão sem a necessidade de ajustes. Contudo, tanto a reação de pirólise quanto as reações de esterificação de ácidos graxos ou transesterificação de triacilglicerídeos produzem biocombustíveis com propriedades físico-químicas análogas ao diesel do petróleo (LAM *et al.*, 2010).

Os dois principais biocombustíveis líquidos usados no Brasil são o etanol extraído de cana-de-açúcar e, em escala crescente, o biodiesel, que é produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais e adicionado ao diesel de petróleo em proporções variáveis. Energia alternativa e renovável inclui uma ampla gama de tecnologias, incluindo energia eólica, energia solar, produção de hidrogênio, células de combustível e biomassa (MENEZES, 2014).

Uma porção significativa de pesquisas relacionadas à energia renovável é dedicada ao aproveitamento da energia a partir de biomassa. A biomassa é a única fonte de energia renovável que produz combustíveis sólidos, líquidos e gasosos e tem sido descrito como a fonte de energia renovável com maior potencial para contribuir para as necessidades de energia da sociedade moderna (RATTON, 2012).

3.3.1 Vantagens da Utilização de Biocombustíveis

Dentre as inúmeras vantagens da inserção de biocombustíveis na matriz energética brasileira, destaca-se a imensa variedade de matérias-primas oleaginosas com potencial para a produção de biocombustíveis. Além dessa, existem outras vantagens mais específicas para a utilização de biocombustíveis e dentre elas podemos destacar, as vantagens ecológicas, pois, a emissão de gases da combustão dos motores que operam com biocombustíveis não contém óxidos de enxofre, principal causador da chuva ácida e de irritações das vias respiratórias (PIANOVSKI, 2012).

Segundo Wiggers (2010), a utilização dos biocombustíveis apresenta as seguintes vantagens:

- Possibilita o fechamento do ciclo do carbono (CO₂), contribuindo para a estabilização da concentração desse gás na atmosfera;
- No caso específico do Brasil, há grande área para cultivo de plantas que podem ser usadas para sua produção;
- Geração de emprego e renda no campo;
- Manuseio e armazenamento mais seguros que os combustíveis fósseis;
- Tem facilidade no transporte devido ao seu menor risco de explosão;
- O produto apresenta baixa toxidez.

3.3.2 Obtenção de Biocombustíveis a partir de Óleos e Gorduras Residuais

O tipo e a qualidade da matéria-prima usada na produção de biocombustíveis têm grande impacto em sua rentabilidade. Dados recentes mostram que, caso seja utilizado óleo refinado na fabricação do biodiesel, a matéria-prima corresponde a 80 % dos custos de produção (LEE *et al.*, 2009). Diante desse cenário, é necessária a busca por alternativas verdes e economicamente baratas que diminuam os custos de produção. Segundo Boey *et al.*, 2011, o uso de resíduos gordurosos para a produção de biocombustíveis se mostra bastante vantajoso em três aspectos:

- i. Não competem com o mercado de alimentos;
- ii. Utilizam resíduos classificados como rejeitos que atualmente são dispostos em aterros sanitários e,
- iii. Reduzem os custos de produção

Vários resíduos já são utilizados na produção de biocombustíveis, seja pela rota de transesterificação, seja pela rota de craqueamento, utilizando óleos e gorduras residuais (OGR) (CAMPANELLI *et al.*, 2010). Em função de sua ampla disponibilidade, OGR oriundos especificamente de redes de esgotos são vistos como uma boa alternativa para substituírem O&G virgens (TOBA *et al.*, 2011)

Contudo, há um desafio técnico significativo na conversão de OGR em combustíveis renováveis, pois os mesmos encontram-se altamente hidrolisados nos esgotos, uma vez que estão em meio aquoso e, em geral, foram submetidos a processos de fritura (MARTÍNEZ *et al.*, 2012). Existe também a possibilidade de produzir hidrocarbonetos pela rota do craqueamento térmico catalítico, mesmo partindo de O&G com baixo grau de pureza (SANTOS *et al.*, 2010).

Portanto, com base na lei, presume-se a ausência de uma restrição quanto à rota tecnológica utilizada para a obtenção dos biocombustíveis sendo possível desta forma obtê-los pelos mais diversos processos de produção como: transesterificação, esterificação e craqueamento (MARTÍNEZ *et al.*, 2012).

3.4 ROTAS TECNOLÓGICAS UTILIZADAS NA OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

Atualmente o craqueamento está ganhando destaque como uma das principais rotas tecnológicas utilizadas na obtenção de biocombustíveis (MENEZES, 2014). No estudo do craqueamento de óleos e gorduras, distinguem-se dois processos baseados no mesmo princípio, mas com características diferentes: o craqueamento térmico, que ocorre na ausência de catalisadores, sendo, portanto o aquecimento o único efeito responsável pela quebra das ligações químicas e o craqueamento catalítico, o qual é caracterizado pela presença de catalisadores, podendo proporcionar um melhor controle dos produtos obtidos, favorecendo determinadas rotas reacionais e conseqüentemente alterando a composição final dos produtos (LHAMAS, 2013).

3.4.1 Craqueamento Térmico (Pirólise)

O craqueamento térmico de triglicerídeos caracteriza-se pela pirólise dos óleos, ou gorduras, realizadas na ausência de catalisador e oxigênio (MOTA, 2013). Nesse processo, 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 (PRADO, 2009).

O mecanismo de pirólise de óleos e gorduras tem sido discutido por diversos autores (NAG, 2008). Segundo Speight (2008), o craqueamento ou pirólise refere-se à decomposição de matéria orgânica pelo aquecimento na ausência de ar. Várias pesquisas têm sido relatadas sobre a

produção de biocombustíveis via craqueamento e este processo é caracterizado por uma temperatura de aproximadamente 500°C no reator, baixo tempo de residência, alta taxa de aquecimento (XU et al. 2013).

Óleos e gorduras, quando sujeito a temperaturas elevadas, na ausência de oxigênio converte-se em gás, carvão sólido e, produtos líquidos. O produto líquido, denominado de bio-óleo, óleo de pirólise ou produto líquido orgânico geralmente é castanho, vermelho escuro, ou de cor preta com uma densidade aproximada de 1,2 kg/L (DEMIRBAS, 2011).

Normalmente os estudos de craqueamento térmico têm sido realizados em reatores de batelada com temperatura na faixa de 300°C a 500°C a pressão atmosférica, e os produtos líquidos e gasosos resultantes do processo são coletados e analisados (PRADO *et al.*, 2009).

Uma das desvantagens do processo de craqueamento térmico é a obtenção de compostos oxigenados no produto final, deixando o PLO com características ácidas (SUAREZ, 2007). A maior diferença entre os biocombustíveis e matérias-primas de petróleo é o teor de oxigênio (DERMIBAS, 2011).

O teor elevado de água (15-30% m./m.) do PLO pode ser facilmente removido através de métodos convencionais, tais como a destilação. Além disso, o elevado teor de água é responsável pela baixa densidade de energia, a baixa temperatura de ignição (chama), e as dificuldades de ignição. A adição de mais água ao PLO pode levar a separação de fases. Em contraste com a gasolina e diesel, os quais não são polares e não absorvem água, o PLO é altamente polar e pode facilmente absorver água até 35 % em peso (DERMIBAS, 2007).

A literatura relata que alguns estudos mostram detalhadamente que a reação de craqueamento dos triacilglicerídeos ocorre em duas etapas distintas e consecutivas (CHANG e WANG, 1947). Na primeira etapa, ocorre a formação de ácidos carboxílicos a partir do rompimento de ligações C–O entre a parte glicerídica e o restante da cadeia do óleo ou gordura, sendo chamada de craqueamento primário. Enquanto a segunda etapa, chamada de craqueamento secundário, ocorre à desoxigenação dos ácidos carboxílicos produzidos no craqueamento primário (QUIRINO, 2006). A Figura 3.3 mostra a reação global do craqueamento primário.

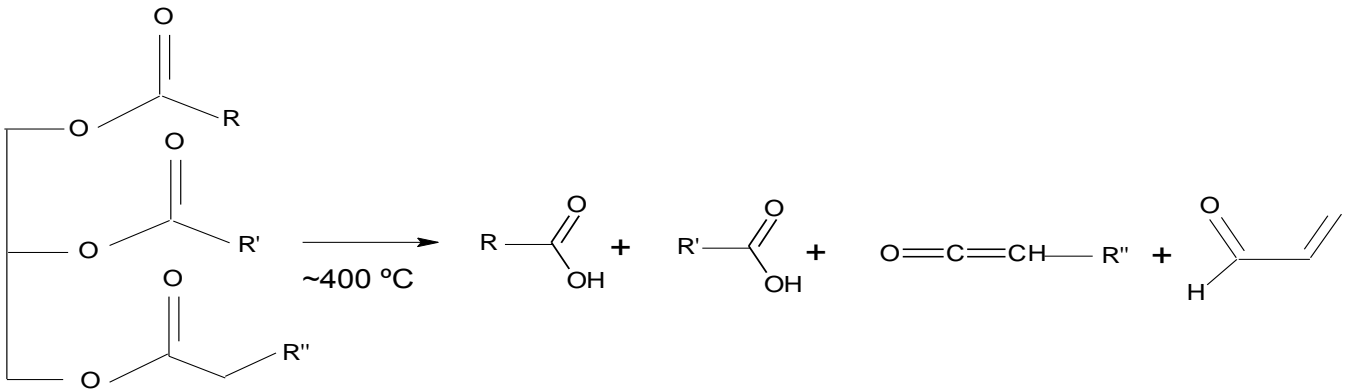


Figura 3.3-Reação Global do Craqueamento Primário.

Fonte: Quirino, 2006

Os ácidos carboxílicos formados durante o craqueamento primário são desoxigenados no craqueamento secundário, que pode ocorrer por duas rotas distintas: descarboxilação e descarbonilação. A Figura 3.4 mostra as duas rotas de desoxigenação.

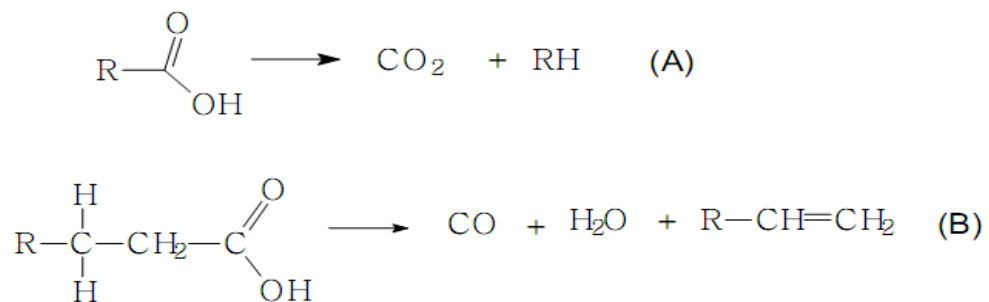


Figura 3.4 - Mecanismos da desoxigenação dos ácidos carboxílicos: (A) descarboxilação e (B) descarbonilação.

Fonte: Quirino, 2006.

Esses dois mecanismos resultam em produtos diferentes: a descarboxilação fornece alcanos e dióxidos de carbono, enquanto a descarbonilação fornece água, alcenos e monóxido de carbono (SUAREZ *et al.*, 2007). Além disso, há também evidências de ciclização das cadeias de hidrocarbonetos formados e formação de compostos aromáticos devido à ciclizações seguidas de desidrogenações (ALENCAR *et al.*, 1983).

O PLO obtido a partir da pirólise rápida de biomassa tem elevado teor de oxigênio e cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos, ésteres, álcoois alifáticos e aromáticos e, éteres têm sido detectados em quantidades significativas. Devido à reatividade dos grupos oxigenados, os principais problemas do óleo são a instabilidade. Portanto torna-se necessário o estudo sobre a desoxigenação do PLO (DERMIBAS, 2011).

Vários trabalhos de craqueamento térmico foram realizados usando diferentes tipos de matérias-primas. Adebajo *et al.*, (2005), confirmou a possibilidade de obtenção de combustíveis a partir de gorduras animais. Maher e Bressler (2007) publicaram uma revisão da literatura sobre a conversão de óleos vegetais e gorduras animais compostos predominantemente de triglicerídeos aplicando o craqueamento térmico ou pirólise. Neste estudo concluiu-se que os produtos da reação são fortemente dependentes do tipo e das condições de reação e podem variar desde frações na faixa da gasolina quanto na faixa do óleo diesel.

Wiggers (2007), realizou ensaios de craqueamento térmico de óleo de soja degomado e óleo de fritura residual, avaliando tecnicamente a produção de biocombustíveis. Os experimentos realizados a 525°C resultaram na obtenção de produtos semelhantes à gasolina e frações de óleo diesel de petróleo. As amostras do produto líquido orgânico foram analisadas por métodos como cromatografia gasosa, infravermelho e por gráficos que demonstram os diferentes pontos de ebulição para uma determinada faixa de temperatura para cada combustível.

Santos *et al.* (2010), estudou a pirólise de resíduos industriais (borra de soja, sebo bovino e os resíduos da indústria de aves), os experimentos foram realizados na ausência de catalisadores. Em todos os casos, foram obtidas misturas de hidrocarbonetos e compostos oxigenados. Estas misturas foram destiladas obtendo-se como produto compostos orgânicos na faixa do diesel, os quais foram caracterizados por infravermelho e cromatografia gasosa associada ao espectro de massa, mostrando a formação de olefinas, parafinas, e alguns compostos oxigenados tais como ácidos carboxílicos e ésteres. As principais características físico-químicas destes produtos combustíveis (densidade, viscosidade, curva de destilação, resíduo de carbono, teste de corrosão de cobre, índice de cetano, ponto de congelamento e índice de acidez) foram determinadas usando métodos ASTM combinados com as especificações brasileiras para o óleo diesel.

Menezes (2014) realizou o craqueamento térmico e o térmico catalítico de resíduos graxos (oriundos da caixa de gordura de uma estação de tratamento de esgoto, de óleos residuais de fritura e de gorduras residuais de porco), este trabalho mostrou que os resíduos gordurosos (analisados por Espectroscopia de Emissão Ótica por Plasma Indutivamente Acoplado ICP-OES) não possuíam metais potencialmente tóxicos e, a análise por Fluorescência de Raios X mostrou que possuíam baixo Teor de Enxofre Total. O Índice de Acidez da caixa de gordura foi elevado e a Espectroscopia de Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear e cromatografia líquida de alta eficiência indicaram a presença de ácidos graxos livres. As amostras de óleo de fritura e de

gordura residual de porco apresentaram maior percentual de triacilglicerídeos. A reação de craqueamento térmico que gerou maior rendimento foi à que utilizou óleos e gorduras residuais de caixas de gordura como carga, enquanto a maior conversão ocorreu com a amostra da gordura residual de porco. Os Produtos Líquidos Orgânicos (PLO's) produzidos a partir da pirólise apresentaram parâmetros físico-químicos compatíveis com os atribuídos ao diesel do petróleo. O craqueamento catalítico utilizando acetato de cobre e cobalto gerou produtos com menor índice de acidez, Resíduo de Carbono e Viscosidade.

3.4.2 Craqueamento Térmico Catalítico

O craqueamento térmico catalítico (CTC) é caracterizado pelo uso de catalisadores na reação, a fim de favorecer determinadas rotas reacionais e consequentemente alterar a composição final dos produtos, resultando na seletividade do produto obtido na reação de craqueamento (MOTA, 2013).

Vários pesquisas relatam a possibilidade de serem obtidas altas conversões e rendimentos de PLO's a partir do craqueamento térmico direto de triglicerídeos de óleos e gorduras. Porém compostos indesejáveis são formados nos produtos (compostos oxigenados). Nesse sentido vários estudos com foco no CTC foram investigados com o intuito de aumentar a conversão e o rendimento do produto líquido e, ainda melhorar as propriedades deste produto (GÓMEZ *et al.*, 2013).

Na produção de biocombustíveis via CTC de óleos vegetais e gorduras, os catalisadores podem atuar na desoxigenação dos produtos finais. Os sistemas reduzem a energia necessária para quebrar as ligações que envolvem grupos C-OH e C=O nas moléculas, propiciando a formação de mais hidrocarbonetos (LHAMAS, 2013). A redução da presença de ácidos orgânicos e outros oxigenados levam à diminuição da acidez e viscosidade do produto final obtido. Por isso, muitos catalisadores têm sido desenvolvidos e estudados para este fim. A Figura 3.5 apresenta um esquema geral da reação do CTC de triacilglicerídeos.

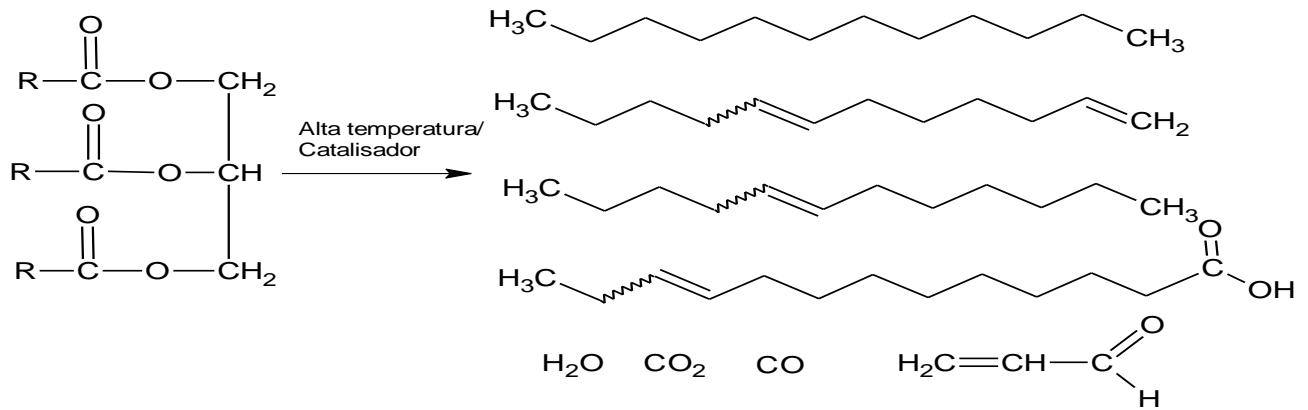


Figura 3.5- Craqueamento Térmico Catalítico de Triglicerídeos

Fonte: Lhamas, 2013

Diversos catalisadores vêm sendo utilizados no processo de CTC, tais como: óxidos metálicos (QUIRINO, 2006; RIBEIRO, 2006), zeólitas (DANDIK *et al.*, 1998; SILVA, 2011; LIMA *et al.*, 2004), carbonatos de cálcio e sódio (SILVA, 2011), ácido fosfórico suportado sobre sílica (SILVA, 2010), entre outros.

O CTC remove o oxigênio por reações simultâneas de desidratação e descarboxilação, usando catalisadores de craqueamento a pressão atmosférica. O oxigênio pode ser eliminado como água, monóxido de carbono, dióxido de carbono e ácidos de cadeia-curta (INES *et al.* 2012).

O uso do catalisador durante a pirólise pode melhorar significativamente a composição do PLO. A acidez do catalisador e o tamanho do seu poro afeta na formação de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos. As reações de transferência de hidrogênio, essenciais para a formação de hidrocarbonetos, são conhecidas por aumentar a acidez do catalisador (DERMIBAS, 2011).

Portanto, observa-se através dos estudos do CTC dos óleos e gorduras, que o rendimento e a distribuição final dos produtos são fortemente dependentes das variáveis operacionais, tais como temperatura de reação, pressão, tipo de reator, tempo de residência e composição da matéria-prima, e também das características dos catalisadores utilizados, tais como tipos de centros ácidos, força e distribuição dos sítios ácidos, tamanho e estrutura de poros, forma seletiva e área superficial, sendo possível ter seletividade na obtenção dos produtos do craqueamento pelo controle e otimização dessas variáveis do processo (PRADO, 2009).

Junming *et al.* (2009) avaliou o CTC de óleos de soja refinados obtidos a partir de fontes comerciais, utilizados sem purificação adicional. Foram utilizados nos experimentos

catalisadores ácidos já consagrados nas reações de craqueamento (Al_2O_3 e MCM-41) e os carbonatos de potássio e de sódio. Os experimentos foram realizados em temperaturas variando entre 350-400°C usando um reator de vidro 250 ml. Os autores verificaram que a quantidade de ácidos carboxílicos e aldeídos diminuíram significativamente com o uso de catalisadores básicos. Os índices de acidez variaram entre 120 mg KOH/g para o produto da alumina e 21 mg KOH/g para o produto obtido com o carbonato de sódio.

Ratton (2012) afirmou que o CTC de óleos e gorduras residuais provenientes de caixas de gordura é um processo alternativo à transesterificação quando se trabalha com matérias-primas de baixa qualidade. Nesta pesquisa, dois esquemas de reação foram estudados. O primeiro consistia no CTC realizado em um reator agitado que utilizou como carga sabões produzidos a partir de resíduos de caixa de gordura na presença de catalisadores básicos e ácidos. O segundo esquema envolvia um reator de leito fixo montado em série, onde catalisadores como zeólitas ácidas e aluminas eram usados na descarboxilação dos efluentes gerados no primeiro reator. As reações ocorriam a altas temperaturas (450°C) em pressão atmosférica por 1h 45min. Os resultados mostraram que hidrocarbonetos de cadeia longa na faixa do diesel foram produzidos. No esquema com um reator, os melhores resultados foram obtidos no craqueamento do sabão de sódio e no craqueamento do resíduo em presença de óxido de cálcio e os rendimentos dos PLO's e os seus índices de acidez foram de 62% e 0,4 mg KOH / g e 84% e 25 mg KOH / g, respectivamente. No esquema com dois reatores, o melhor resultado foi obtido no craqueamento empregando HZSM-5 no reator de descarboxilação. O PLO foi obtido com rendimento de 80% e um índice de acidez de 23 mg KOH / g.

3.5 CATALISADORES

Catalisador é uma substância que afeta a velocidade de uma reação, porém sai inalterado do processo. O catalisador geralmente muda a velocidade de uma reação por meio de uma diferente rota molecular (mecanismo) para a reação. O desenvolvimento e o uso de catalisadores constituem a maior parte da busca por 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 (FOGLER, 2009).

Segundo Ciola (1981), um catalisador heterogêneo deve ser ativo, seletivo, estável em relação às condições térmicas do processo e à natureza do substrato, suficientemente resistente ao atrito, pouco friável, possuir uma boa atividade catalítica, econômico, de fácil recuperação e apresentar um processo reacional simples de regeneração. O catalisador pode tanto acelerar como retardar a formação de um produto particular, o mesmo não afeta o equilíbrio, muda somente a velocidade de uma reação.

A catálise pode ser de dois tipos: 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; DA 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 (FOLGLER, 2009)

Segundo Silva Filho, Alves e Da Motta (2007), catalisador é toda substância que aumenta a velocidade de uma reação, diminui a energia de ativação necessária para os reagentes atingirem o complexo ativado e, além disso, pode apresentar as seguintes características:

- a) 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;
- b) A ação catalítica só é possível quando existe afinidade química entre os reagentes;
- c) A sua adição aumenta igualmente as velocidades das reações direta e inversa, sendo que ele não desloca o equilíbrio.

Uma vez que a reação catalítica ocorra na interface sólido-fluido, uma grande área interfacial é quase sempre essencial para atingir significativa velocidade de reação. Em muitos catalisadores essa área é provida pela estrutura porosa interna. Um catalisador que tem uma grande área resultante dos poros é dito ser um catalisador poroso. Algumas vezes, os poros são tão pequenos que admitem pequenas moléculas, mas evitarão a entrada das grandes. Materiais com esse tipo de poro são chamados de peneiras moleculares, que podem ser substâncias naturais, tais como determinadas argilas e zeólitas, ou totalmente sintéticas, tais como alumino silicatos cristalinos (FOGLER, 2009).

Dos catalisadores industriais somente uma minoria é constituída de uma substância pura (alumina para desidratação etc.), enquanto a grande maioria tem na sua composição outros

constituintes, em pequenas concentrações, que conferem ao catalisador maior estabilidade térmica, seletividade ou atividade (CIOLA, 1981).

3.5.1 Catalisadores Básicos Usados no Craqueamento Térmico Catalítico

A catálise básica é largamente utilizada na obtenção de biocombustíveis, tais como as bases fortes como hidróxido de sódio e hidróxido de potássio, os carbonatos e metóxidos, etóxidos e, em menor grau, propóxidos e butóxidos de sódio e potássio devido aos altos níveis de conversão atingidos nesse processo permitindo obter taxas de reação superiores às obtidas pela mesma quantidade de catalisadores no processo ácido. O seu baixo custo é outro fator relevante, pois é inferior ao das enzimas utilizadas como biocatalisadores (ABREU, 2011).

Diversos catalisadores básicos têm sido estudados na obtenção de biocombustíveis via craqueamento de óleos e gorduras, tais como óxidos e carbonatos de metais alcalinos e alcalino-terrosos. Os sistemas básicos fornecem bons níveis de conversão e, principalmente, boa capacidade de transformação dos compostos oxigenados (LHAMAS, 2013)

O produto obtido a partir do catalisador básico tem relativamente um baixo valor do índice de acidez, com a maioria das moléculas ficando na faixa de ebulição do combustível diesel. É provável que o catalisador básico reaja primeiramente com os ácidos graxos para a produção de sais de metal, sendo então mais decompostos em hidrocarbonetos (XU *et al.* 2013).

Outras vantagens que podem ser consideradas é a disponibilidade dos catalisadores básicos que, apesar das dificuldades de recuperação, permitem a reutilização como catalisadores sem perda de atividade; e a utilização de temperaturas e pressões menores, diminuindo os custos energéticos e de instalação dos reatores (ABREU, 2011).

Silva (2011) realizou experimentos de CTC com o óleo de buriti em escala de laboratório utilizando os catalisadores *carbonato de sódio* (Na_2CO_3) e *óxido de cálcio* (CaO) na temperatura de 480 °C. Segundo os resultados obtidos na Tabela 3.3, os catalisadores básicos foram bastante efetivos na redução do índice de acidez dos PLO's. O Na_2CO_3 , teve o melhor desempenho, gerando produtos com acidez muito baixas, próximas de 1 mg KOH/g. O aumento do percentual de catalisador de 10% para 20% levou a uma forte redução do índice de acidez dos produtos líquidos. No entanto, no caso do carbonato de sódio, o aumento da quantidade de catalisador levou também a uma redução do rendimento. A redução da taxa de aquecimento de 10 para 5°C/mim levou à produção de produtos líquidos de menor acidez. Apesar de índices de acidez

um pouco mais elevados, os resultados obtidos com o CaO foram mais interessantes por permitir a obtenção simultânea de um bom rendimento e de uma baixa acidez. Além disso, o óxido de cálcio apresenta a vantagem de ser mais barato que o carbonato de sódio.

Tabela 3.3 - Resultados de reações de craqueamento térmico catalítico com Na₂CO₃ e CaO.

Óleo	Catalisador (%)	Taxa (°C/mim)	Rendimento (%)	Resíduo (%)	Gases (%)	Índice de Acidez (mg KOH/g)
Buriti Neutro	10 % Na ₂ CO ₃	10	80,23	1,13	18,62	32,52
Buriti Neutro	10 % Na ₂ CO ₃	5	78,78	1,22	19,99	16,04
Buriti Neutro	20 % Na ₂ CO ₃	10	57,32	0,97	41,69	1,17
Buriti por solvente	20 % CaO	10	82,82	5,85	11,32	6,94
Buriti por solvente	20 % CaO	5	82,44	6,69	10,85	4,32
Buriti por solvente	10 % CaO	10	80,56	6,74	12,68	30,96
Buriti Bruto	10 % CaO	10	91,69	0,84	7,46	10,14

Fonte: Silva, 2011.

3.5.2 Carbonato de Sódio (Na₂CO₃)

O Na₂CO₃ é um sal branco, inodoro e solúvel em água. Não é inflamável nem explosivo. É produzido sinteticamente em larga escala a partir de sal de cozinha pelo Processo Solvay ou extraído de minérios de trona (SANTOS, 2011).

Uma possível preocupação com a utilização do carbonato de sódio como catalisador na reação de CTC é referente à questão que traços de sódio podem estar presentes no produto, o que dificulta a sua utilização. Na literatura, não há relatos de sódio presentes no produto desejado, neste caso o produto líquido orgânico. No entanto, é possível que o carbonato de sódio reaja primeiro com os ácidos graxos para a produção de sais de sódio, que são, em seguida, decompostos em hidrocarbonetos (LHAMAS, 2013).

O carbonato de sódio também conhecido como barrilha, tem uma enorme aplicação em diversas vertentes tecnológicas, tais como na produção de vidro, sabões, detergentes e corantes. Em alguns processos químicos é utilizada para reduzir a acidez de uma determinada solução (SANTOS, 2011).

Konwer *et al* (1989), avaliou a utilização do carbonato de sódio como catalisador na reação de CTC, utilizando o óleo da semente da Penaga, sendo o óleo composto principalmente pelos ácidos linoléico, oléico, palmítico e esteárico. Para fins de comparação, além do óleo, estes ácidos graxos foram avaliados separadamente. Os testes foram conduzidos em reatores de vidro e o aquecimento era feito por forno elétrico cilíndrico com um sistema medidor de temperatura. Antes do início dos experimentos o sistema era purgado com nitrogênio e então aquecido gradualmente, sendo os produtos líquidos e gasosos coletados em frascos. Os autores obtiveram hidrocarbonetos a partir dos experimentos utilizando os ácidos linoléico e oléico, com o percentual de carbonato de sódio variando entre 1% e 20% e temperaturas superiores a 500°C. Os testes com os ácidos esteárico e palmítico foram realizados utilizando temperatura de 650°C. Os produtos na faixa de destilação de 60 a 320°C foram analisados por CG-MS. Os hidrocarbonetos aromáticos apareceram em maior proporção nas amostras dos PLO's resultantes do craqueamento dos ácidos graxos insaturados e, análises de CG e CG-MS demonstraram que em geral a faixa da cadeia hidrocarbônica obtida variava entre 6 e 17 átomos, os produtos obtidos pelo craqueamento do óleo da semente de Penaga usando 1% de carbonato de sódio e sob temperatura de 500 °C foram aromáticos (21.3%), olefinas (46.9%) e saturados (31.8%).

Dandik e Aksoy (1998), estudaram o CTC do óleo de girassol na presença do carbonato de sódio em um reator equipado com termopares, conexão de gás inerte e coluna de fracionamento (em três diferentes comprimentos de 180, 360 e 540 mm) empacotada com anéis cerâmicos. A temperatura de operação variou entre 400 e 420 °C e diferentes concentrações de catalisador foram testadas (1, 5, 10 e 20 % com base no peso do óleo). Os resultados mostram que as composições dos produtos foram afetadas pelo teor de catalisador, temperatura e comprimento da coluna. Os rendimentos de hidrocarbonetos líquidos foram favorecidos pela elevação da temperatura e da quantidade de Na₂CO₃ e baixo comprimento de coluna. Por outro lado, o aumento do comprimento da coluna aumentou a quantidade de gás e coque residual, diminuindo a quantidade de hidrocarbonetos líquidos. Os produtos do CTC consistiram de gás, hidrocarbonetos líquidos, ácidos carboxílicos, CO, CO₂, água, olefinas, parafinas e aromáticos.

Silva (2010), estudou os catalisadores básicos (carbonato de cálcio, carbonato de sódio e carbonato de lítio) nas reações de craqueamento catalítico do óleo de palma bruto e do óleo de soja. Os testes de craqueamento foram realizados com 10% de catalisador e com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, até uma temperatura final de 460°C, sob fluxo de nitrogênio. Os produtos líquidos resultantes do processo de CTC foram analisados procurando-se estabelecer uma relação entre o tipo de catalisador, o índice acidez e os rendimentos nos produtos. De acordo com os resultados indicados na Tabela 3.4 os melhores resultados em rendimento de PLO e índice de acidez foram obtidos com carbonato de sódio, tanto para o óleo de palma bruto como para o óleo de soja.

Tabela 3.4- Rendimentos e índice de acidez dos PLO's obtidos no CTC do óleo de palma bruto e do óleo de soja com catalisadores básicos.

Matéria-Prima	Catalisador	Produto Líquido (%)	Resíduo (%)	Gasoso (%)	Índice de Acidez (mgKOH/g)
Óleo de Palma Bruto	CaCO ₃	54,37	29,74	15,89	3,09
Óleo de Palma Bruto	Li ₂ CO ₃	60,56	27,35	12,09	4,74
Óleo de Palma Bruto	Na ₂ CO ₃	71,08	25,47	3,45	6,99
Óleo de Soja	CaCO ₃	72,28	10,56	17,16	18,18
Óleo de Soja	Na ₂ CO ₃	62,65	29,46	7,89	11,11

Fonte: Silva, 2010.

3.6 PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO

O produto obtido da pirólise e do craqueamento térmico catalítico de óleos, gorduras ou de qualquer biomassa vem sendo denominado de bio-óleo e/ou produto líquido orgânico (PLO). Quando o craqueamento é apenas térmico, o PLO apresenta um elevado índice de acidez em decorrência da grande quantidade de ácidos graxos livres que não sofreram desoxigenação no craqueamento secundário (QUIRINO, 2006; RIBEIRO, 2006; PRADO, 2009).

O PLO é uma mistura de vários compostos com propriedades semelhantes à dos combustíveis fósseis e por isso torna-se interessante realizar o fracionamento dos mesmos, obtendo frações líquidas, semelhantes às frações dos derivados do petróleo. (WIGGERS, 2003;

MOTA, 2013; LHAMAS, 2013; MENEZES, 2014). No entanto, a composição e distribuição das frações são muito dependentes das condições do processo.

O PLO apresenta a vantagem de ser um combustível armazenável e transportável, bem como uma fonte potencial de uma série de produtos químicos valiosos de maior valor agregado do que os combustíveis fósseis. O PLO tem sido utilizado com sucesso como combustível de caldeira e também se mostrou promissor em motores diesel e aplicações de turbinas a gás (CZERNIK e BRIDGWATER, 2004).

Uma das principais desvantagens do PLO é a sua acidez, devido principalmente à presença de compostos oxigenados no produto final. Objetivando-se resolver a problemática referente à elevada concentração de ácidos graxos livres no PLO, pesquisadores vêm estudando alternativas para reduzir a acidez, tais como: a neutralização, esterificação, extração líquido-líquido e a separação de misturas por destilação, as quais podem reduzir de forma significativa a presença de ácidos graxos livres no biocombustível produzido (SUAREZ *et al.*, 2007).

3.6.1 Fracionamento do Produto Líquido Orgânico

O PLO produzido no craqueamento de triglicerídeos contém hidrocarbonetos distribuídos nas faixas de temperatura de destilação da gasolina, querosene e do diesel derivado do petróleo (LIMA *et al.*, 2007; ADEBANJO *et al.*, 2005; PRADO, 2009). As referidas frações obtidas a partir do PLO também apresentam propriedades químicas e físicas bem próximas dos combustíveis de origem fóssil (LIMA *e al.*, 2007; QUIRINO, 2006; RIBEIRO, 2006).

A separação de misturas líquidas nos seus constituintes é uma das principais operações das indústrias químicas e do petróleo, e a destilação é o método mais utilizado para conseguir este objetivo. Quando se aquece um líquido que contenha dois ou mais constituintes até a ebulição, a composição do vapor será normalmente diferente do líquido.

A destilação é aplicada na refinação do produto proveniente do craqueamento de óleos e gorduras residuais visando obter frações nas faixas da gasolina, querosene, diesel leve e diesel pesado, permitindo a produção de combustíveis com propriedades físico-químicas comparáveis aos combustíveis derivados do petróleo (LIMA *et al.*, 2007).

Algumas propriedades, como a octanagem, no caso das frações semelhantes à gasolina, e o número de cetano, no caso das frações semelhantes ao diesel, podem apresentar maiores valores que aqueles observados para os respectivos combustíveis de origem fóssil (QUIRINO, 2006; RIBEIRO, 2006). Além disso, há uma grande vantagem em relação aos derivados do petróleo, em virtude da utilização de fonte renovável 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.*, 2007).

Outro fator que influencia, principalmente, na composição da fração líquida orgânica é a composição da matéria prima a ser craqueada. Óleos e gorduras com elevada quantidade de ácidos graxos insaturados e com cadeias carbônicas relativamente pequenas favorecem a obtenção da fração de gasolina com elevado teor de aromáticos (LHAMAS, 2013). As insaturações facilitam o craqueamento da cadeia carbônica e as reações de ciclização e posterior aromatização. Já aqueles com elevado teor de ácidos graxos saturados e com cadeias carbônicas grandes favorecem a obtenção da fração do diesel com menor quantidade de aromáticos (LIMA *et al.*, 2007)

Junming *et al.*,(2010) estudou o efeito de diferentes tipos de catalisadores sobre o valor do rendimento e acidez das frações de diesel e gasolina, obtidas a partir do craqueamento do óleo de soja em temperaturas variando de 480 a 520 °C usando um reator de vidro de 250ml. As faixas de temperatura de destilação (DT) adotadas foram: a) $DT < 160$ °C (fração de gasolina); b) 160 °C $< DT < 340$ °C (fração de diesel). A temperatura foi medida em duas posições (temperatura da coluna e temperatura do fundo), utilizando termopares calibrados. De acordo com os resultados mostrados na Tabela 3.5, os catalisadores básicos forneceram frações destiladas com índices de acidez relativamente baixos. Os autores também aplicaram o processo de esterificação utilizando um catalisador sólido ácido (NaHSO_4) nas frações de diesel e gasolina objetivando reduzir a acidez. Os resultados mostraram que para a fração diesel a acidez reduziu de 36,9 para 3,2 mg KOH/g e para a fração da gasolina de 30,1 para 3,3 mg KOH/g.

Tabela 3.5 - Resultados das reações de CTC utilizando diferentes catalisadores.

Catalisador	Rendimento (%)		Índice de acidez	
	Fração	Fração	Fração	Fração
	Diesel	Gasolina	Diesel	Gasolina
	160°C < DT < 340°C	DT < 160 °C	160°C < DT < 340°C	DT < 160 °C
Térmico	70,7	7,7	111	83
Al ₂ O ₃	73,3	6,3	104,5	62,8
MCM-41	71,3	8,6	106,3	76,8
Na ₂ CO ₃	71,3	9,3	36,9	30,1
K ₂ CO ₃	70,7	8,7	64	44
NaOH	69,3	10,6	60	52,9
CaCO ₃	72,7	9,7	3,2	3,3
CaO	68,7	8,7	104,4	67,5

Fonte: (JUNMING *et al.*, 2010).

Santos (2007) destilou os produtos líquidos orgânicos obtidos no craqueamento térmico catalítico do sebo de boi, borra de soja e gordura de frango em quatro diferentes frações com as seguintes faixas de temperatura de destilação: DT < 80 °C; 80 °C ≤ DT < 140°C; 140°C ≤ DT < 200°C e acima de 200°C (fração pesada, diesel). O rendimento na fração semelhante ao diesel para o produto obtido do craqueamento da borra de soja foi de 56%. As outras frações apesar de não serem explicitadas neste trabalho (frações com DT abaixo de 200 °C) assemelham-se a misturas de hidrocarbonetos mais leves, como querosene e gasolina, confirmando dados da literatura (CHANG e WANG, 1947). Os resultados obtidos para os rendimentos estão na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 - Rendimento da destilação de PLO's obtidos através de três diferentes matérias-primas.

Amostra	Faixade temperatura de Pirólise (°C)	Rendimentos (% massa)			
		Faixa de Destilação da Fração Orgânica (°C)			
		< 80	80-140	140-200	>200
Sebo de boi	350-400	4	31	14	51
Gordura de Frango	350-400	5	40	35	20
Borra de Soja	350-400	2	13	29	56

3.7 DESTILAÇÃO

Uma das mais importantes operações da refinaria é a destilação inicial do petróleo, com a subsequente separação das frações de corte (SZKLO, 2008). A destilação é uma operação térmica, controlada pelo equilíbrio termodinâmico líquido - vapor, utilizada na separação dos constituintes das espécies químicas de misturas líquidas homogêneas, com base nas diferenças de volatilidade dos componentes (temperatura de ebulição), através da adição de energia térmica (calor) (GEANKOPLIS, 2002).

Treybal (1968) define a destilação como um método para separar componentes de uma solução, depende da distribuição das substâncias entre uma fase de gás e um líquido, e a mesma é aplicada em casos onde todos os componentes encontram-se presentes em ambas as fases. Em uma coluna de destilação, os componentes mais voláteis são removidos do topo da coluna e os componentes menos voláteis são removidos da parte inferior da coluna (GEANKOPLIS, 2002).

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 (TREYBAL, 1968). 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 dos parâmetros temperatura e pressão permite que um líquido seja separado em diversas frações. 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 (GEANKOPLIS, 2002).

Segundo Geankoplis (2002), 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.

3.7.1 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 (GEANKOPLIS, 2002).

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). A eficiência de uma coluna de fracionamento depende do seu comprimento e do seu empacotamento. Para colunas com o mesmo comprimento, a eficiência aumenta com a área superficial e a capacidade térmica do material de empacotamento (GEANKOPLIS, 2002).

Quanto menor a diferença entre os pontos de ebulição dos componentes da mistura, maior deve ser a eficiência da coluna. Para um bom fracionamento é necessário um bom controle do aquecimento e da razão de refluxo (razão entre a quantidade de vapor condensado que retorna à coluna e a porção que destila por unidade de tempo). Para evitar perda de eficiência da coluna costuma-se isolá-la do ambiente com lã de vidro, barbante, algodão, etc. (MOTA, 2013).

Segundo Ferreira (2011), os vários obstáculos instalados na coluna forçam o contato entre o vapor quente ascendente e o líquido condensado descendente. A intenção desses obstáculos é promover várias etapas de vaporização e condensação da matéria. Isto nada mais é do que uma simulação de sucessivas destilações. Quanto maior a quantidade de estágios de vaporização e condensação e quanto maior a área de contato entre o líquido e o vapor no interior da coluna, mais completa é a separação e mais puro é o produto final.

A aplicação da destilação fracionada tem a mais ampla diversidade. O petróleo, por exemplo, é separado inicialmente em diversas frações (como os gases leves, a nafta, a gasolina, o querosene, os óleos combustíveis, os óleos lubrificantes e o asfalto) em grandes colunas de destilação. Estas frações são processadas posteriormente em produtos acabados e a destilação é frequentemente utilizada nas etapas intermediárias da obtenção destes produtos finais (SANTOS, 2011).

3.8 DERIVADOS DO PETRÓLEO

Todos os petróleos contêm substancialmente os mesmos hidrocarbonetos, em diferentes quantidades, contudo a quantidade relativa de cada hidrocarboneto varia muito de petróleo a petróleo, afetando as suas propriedades físico-químicas (SZKLO e ULLER, 2008). O petróleo pode ainda ser caracterizado como uma emulsão constituída por componentes no estado líquido, no qual estão dispersos os componentes gasosos e sólidos.

O petróleo é um combustível fóssil não renovável que corresponde a 37% do total do consumo energético brasileiro, utilizado como fonte de energia e como matéria-prima para a indústria petroquímica. O petróleo é constituído principalmente por hidrocarbonetos (83% a 87% em carbono e 11% a 15% em hidrogênio), tendo também produtos como o nitrogênio (0 a 0,5%), enxofre (0 a 6%) e oxigênio (0 a 3,5%) (FARAH, 2012).

Hidrocarbonetos são compostos orgânicos formados por carbono e hidrogênio. De acordo com sua estrutura são classificados em saturados, insaturados e aromáticos. Os hidrocarbonetos saturados são também denominados de alcanos ou parafinas. Os hidrocarbonetos parafínicos que apresentam ramificações são denominados de isoparafinas ou isoalcanos e os insaturados são também denominados de olefinas (THOMAS *et al.*, 2004).

Para o abastecimento do mercado de derivados de petróleo utilizam-se, comercialmente, a importação e exportação desses produtos. No Brasil, os derivados normalmente importados em maiores quantidades são o óleo diesel, GLP, a nafta e o coque, e os derivados normalmente exportados em maiores quantidades são a gasolina e o óleo combustível industrial e marítimo (FARAH, 2012).

Numerosos são os processos de refino utilizados para a produção de derivados do petróleo (GLP, gasolina, querosene, diesel, lubrificantes, coque e outros) os quais constituem a separação destes insumos, via processos físico-químicos, os quais são processados em unidades de separação e conversão até os produtos finais (MOTA, 2013).

Segundo Szklo (2008), as operações de uma refinaria de petróleo incluem cinco categorias:

(1) As operações topping (ou separação de hidrocarbonetos), a qual se trata da separação em diferentes grupos ou frações de hidrocarbonetos (fração de corte), sendo a unidade topping mais comum à destilação.

(2) O craqueamento térmico ou catalítico, o qual envolve a quebra de moléculas grandes (pesadas) de hidrocarbonetos em moléculas menores.

(3) A combinação de hidrocarbonetos, a qual envolve a combinação de duas ou mais moléculas de hidrocarbonetos para formar uma molécula maior, convertendo um combustível gasoso em um combustível líquido.

(4) Rearranjo de hidrocarbonetos, onde há alteração da estrutura original da molécula, produzindo uma nova molécula com diferentes propriedades físico-químicas, mas o mesmo número de átomos de carbono.

(5) Tratamento e blending, os quais envolve o processamento de derivados para remoção de impurezas (componentes indesejáveis nos combustíveis) através de tratamentos termoquímicos e a formação de blending para a obtenção de um produto final.

Outra forma de caracterizar o petróleo é quantificar os compostos de acordo com a faixa de temperatura em que esses entram em ebulição. Utilizando-se um processo físico (destilação), podem-se separar os componentes do petróleo (SZKLO e ULLER, 2008). A Tabela 3.7 apresenta as frações típicas de combustíveis obtidas na destilação do petróleo.

Tabela 3.7 - Frações típicas de combustíveis obtidas na destilação do petróleo.

Fração	Temperatura de ebulição (°C)	Composição Aproximada	Usos
Gás liquefeito de Petróleo – GLP	Até 40	C ₃ -C ₄	Gás combustível engarrafado de uso doméstico e industrial.
Gasolina	40-175	C ₅ -C ₁₀	Combustível de automóveis, solvente
Querosene	175-235	C ₁₁ -C ₁₂	Iluminação, combustível de aviões a jato.
Diesel leve	235-305	C ₁₃ -C ₁₇	Diesel, fornos.
Diesel pesado	305-400	C ₁₈ -C ₂₅	Combustível, matéria prima p/ lubrificantes.
Lubrificantes	400-510	C ₂₆ -C ₃₈	Óleos lubrificantes.
Resíduo	Acima de 510	C ₃₈₊	Asfalto, piche, impermeabilizante.

Fonte: SZKLO e ULLER, 2008.

3.8.1 Gasolina

Gasolina é uma mistura complexa de hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos na faixa de C₅ – C₁₀ com massa molar que varia tipicamente ao redor de 100 g/mol.

Esta mistura de hidrocarbonetos (e oxigenados) na gasolina determina suas propriedades físicas e características de desempenho do motor (SZKLO, 2012).

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 (FARAH, 2012).

A gasolina é o combustível para motores de veículos mais utilizados (SZKLO, 2008). Tal como acontece com o diesel, a qualidade da gasolina também é avaliada por métodos de teste ASTM. A Tabela 3.8 mostra algumas das especificações das propriedades físico-químicas estabelecidos pela Resolução da ANP N° 57, de 20.10.2011 - DOU 21.10.2011 para gasolina derivada de petróleo.

Tabela 3.8 - Propriedades físico-químicas da gasolina.

Norma	Parâmetros Físico-Químicos	Unidade	Especificação
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, Max
ASTM D86	50% Evaporado, Max	°C	80.0, Max
ASTM D86	90% Evaporado, Max	°C	145.0 - 190.0
ASTM D86	Ponto Final de Ebulição, Max	°C	220.0, Max
ASTM D86	Resíduo, Max	% v/v	2.0, Max
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, Max

Fonte: ANP N° 57, de 20.10.2011 - DOU 21.10.2011.

Segundo Zhu (*et al.*, 1999), a composição básica de um dos principais derivados do petróleo, a gasolina, está descrita a seguir:

a) alcanos: são os hidrocarbonetos saturados, também conhecidos como parafinas (cadeia linear) e isoparafinas (cadeia ramificada);

b) ciclanos: são os hidrocarbonetos saturados de cadeia cíclica, também conhecidos como naftênicos;

c) aromáticos: hidrocarbonetos ligados em anel aromático ou benzênico;

d) alcenos: são os hidrocarbonetos insaturados (de dupla ligação), também denominados olefinas;

e) oxigenados: compostos contendo o heteroátomo oxigênio.

De acordo com (FARAH, 2012), a qualidade da ignição da gasolina é medida, principalmente, pelo seu número de octano, também conhecido como índice antidetonante, o mesmo define número de octano como uma propriedade da gasolina que indica qual o limite máximo que a mistura vapor de combustível-ar pode ser comprimida dentro da câmara de combustão, sem que haja detonação espontânea.

3.8.2 Querosene

O querosene é definido como um derivado de petróleo de faixa de ebulição compreendida entre 175 a 235°C, com predominância de hidrocarbonetos parafínicos de 9 a 15 átomos de carbono, utilizado em turbinas aeronáuticas (FARAH, 2012). O querosene de aviação é um combustível constituído de hidrocarbonetos, sendo os principais as parafinas, os naftênicos, os aromáticos, e as olefinas, e em concentrações muito baixas os compostos de enxofre, nitrogênio e oxigênio. As faixas típicas de participação dos hidrocarbonetos no querosene estão apresentadas na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 - Tipos de hidrocarbonetos no querosene.

Tipos de hidrocarbonetos	Volume (%)
Parafinas (alcanos)	33-61
Naftênicos	33-45
Aromáticos	12-25
Olefinas (alcenos)	0,5-5

Fonte: Costa, 2014.

A concentração de compostos de enxofre e de nitrogênio depende do tipo de petróleo dos processos de tratamento utilizados. O querosene de aviação é obtido através do fracionamento do petróleo em uma unidade de destilação atmosférica. De forma simplificada, o equipamento principal desta unidade é uma torre de destilação. Também neste processo de destilação são feitas retificações e ajustes para adequar o produto às características do ponto de fulgor e ponto de congelamento (DIVYA e MISHRA, 2007). A Tabela 3.10 mostra as especificações das propriedades físico-químicas estabelecidos pela Resolução da ANP N° 37, de 01.12.2009 - DOU 02.12.2009 para querosene derivado do petróleo.

Tabela 3.10 - Propriedades físico-químicas do querosene.

Norma	Parâmetros Físico-Químicos	Unidade	Especificação
ASTM D3242	Acidez total, máx.	mg KOH/g	0,015 máx
ASTM D1319	Aromáticos, máx.	% volume	25,0 máx
ASTM 1266	Enxofre total, máx.	% massa	0,30 máx
Curva de Destilação			
ASTM D86	10% Evaporado, Max	°C	205 máx
ASTM D86	50% Evaporado, Max	°C	Anotar
ASTM D86	90% Evaporado, Max	°C	Anotar
ASTM D86	Ponto Final de Ebulição, Max	°C	300 máx
ASTM D86	Resíduo, Max	% v/v	1,5 máx
Aditivos			
Correlação com ASTM D5001	Antioxidante	mg/L	17,0 - 24,0
	Desativador de metal	mg/L	5,7
	Dissipador de cargas estáticas,	mg/L	5,0
CONTAMINANTES			
ASTM D381	Goma atual, máx.	mg/100 mL	7
ASTM 3948	com dissipador de cargas estáticas, mín.	mg/100 mL	
ASTM 3948	sem dissipador de cargas estáticas, mín.	mg/100 mL	70

Fonte: ANP N° 37.

3.8.3 Diesel

O óleo diesel é um combustível derivado do petróleo amplamente utilizado em veículos de elevada potência (BRAUN *et al.*, 2003). Ele é constituído principalmente por hidrocarbonetos saturados (parafínicos e naftênicos) e aromáticos, que destilam na faixa de temperatura de 130°C a 380 °C (MENEZES *et al.*, 2006). A Tabela 3.11 apresenta as propriedades físico-químicas estabelecidas pelas especificações da resolução da ANP N ° 65, DE 9.12.2011 – DOU 12/12/2011 para o diesel derivado do petróleo.

Tabela 3.11 - Propriedades físico-químicas do diesel.

Propriedades	Métodos (ASTM)	Unidade	Especificação n° 65 S10
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, Max.	D 524	% massa	0,35
N° de Cetano, mín.	D 976-80	% massa	40
Ponto de Fulgor, mín.	D 92	°C	38
Cinzas, max.	D 482	% massa	0,01
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, Max.	D 130	-	1
Água e Sedimentos	D 2709	% volume	0,05
Enxofre total, Max.	D 129	mg/Kg (ppm)	10
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	D 6371	°C	0 a 12
Estabilidade à oxidação, max.	D 2274	Mg/100m L	2,5
Condutividade elétrica, mim.	D 2624	pS/m	25

Fonte: Resolução ANP N ° 65, DE 9.12.2011 – DOU 12/12/2011.

A distribuição relativa dos hidrocarbonetos no diesel depende do processo de estocagem e do esquema de processamento do combustível, visto que nas refinarias, para suprir a demanda no mercado, há uma variação na composição de hidrocarbonetos em função da estação do ano. Assim, quando o clima está mais frio, as refinarias incluem um teor maior de componentes com baixa faixa de temperatura de ebulição e um teor maior de componentes com elevada faixa de temperatura de ebulição para estações mais quentes (SPEIGHT, 2006).

O óleo diesel ocupa o segundo lugar no uso de combustível para motores de combustão interna, atrás apenas da gasolina (MOTA, 2013). 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 (BRUNORI, 2005).

O número de cetano está ligado diretamente ao óleo diesel, o mesmo é 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 (óleo diesel). Quando ocorre um curto atraso de ignição significa que o índice de cetano é elevado, indicando uma boa combustão e a qualidade do combustível (MOTA, 2013).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Matéria prima (Gordura Residual)

Neste estudo, a matéria-prima utilizada para produção de biocombustíveis, foi o Material Residual Gorduroso (MRG) retirado dos Resíduos das Caixas Retentoras de Gordura do Restaurante Universitário da Universidade Federal do Pará. Esse material foi acondicionado e depois submetido a uma sequência de etapas de pré-processamento e operações de separações.

4.1.2 Catalisador

O catalisador básico heterogêneo utilizado nos experimentos de Craqueamento Térmico Catalítico em Escala Piloto, Semi-Piloto e Bancada foi:

- I. Carbonato de sódio de grau comercial com pureza de 99,95% (Solvay Chemicals International, RJ, Brasil).

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, TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA (GORDURA RESIDUAL)

4.2.1 Coleta e Acondicionamento do Material Residual Gorduroso

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



Figura 4.1 - Coleta do Material Residual Gorduroso das Caixas de Gordura do RU-UFPA.
Fonte: O autor.

Após a Coleta, o MRG contendo a Gordura Residual, a Fase Aquosa, e os Sólidos em Suspensão, foi acondicionado em Tambores Plásticos de 70 litros e transportado para área externa do Laboratório de Engenharia Química-LEQ da UFPA, conforme mostrado na Figura 4.2.



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

4.2.2 Peneiramento e Classificação do Material Residual Gorduroso

O MRG que estava acondicionado em tambores plásticos de 70 litros foi transferido para Recipientes Plásticos de 20 litros, objetivando transformar a gordura residual do estado sólido para o estado líquido, desta forma a mesma foi liquefeita utilizando-se 01 (um) EBULIDOR DE ALUMÍNIO (Marca: IMC, Modelo: 1000 Watts/127 Volts), por um período de 20 (vinte) minutos, atingindo aproximadamente 80°C, conforme mostrado na Figura 4.3.



Figura 4.3 - Gordura sendo liquefeita
Fonte: O autor.

Em seguida, o MRG liquefeito foi pesado em Balança Industrial Mecânica (Marca: MICHELETTI, Modelo: MIC 2/B, 2-300 Kg, e = 0.1 kg) e transferido para 01 (um) Tanque de PEAD (Polietileno de Alta Densidade), de geometria cilíndrica de 520 Litros, no qual foi acoplado na sua 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 ilustrado na Figura 4.4.



Figura 4.4- Peneiramento e retenção de resíduos dentro do tanque de PEAD.
Fonte: O autor.

O Sistema de Peneiras & Classificação permitiu a remoção de resíduos sólidos grosseiros (Legumes, Verduras, Grãos de Arroz e Feijão, Palitos, Papel, Plásticos, etc.), e a formação do sistema monofásico homogêneo Gordura Residual Solúvel (Gordura + Fase Aquosa) no Tanque de PEAD. A Figura 4.5, apresenta o sistema monofásico dentro do tanque de PEAD.



Figura 4.5 – Sistema Monofásico Homogêneo (Gordura/Fase Aquosa) dentro do tanque de PEAD.
Fonte: O autor.

4.2.3 Decantação

No processo de Decantação, o sistema monofásico homogêneo Gordura Residual Solúvel foi transferido por vácuo (~ 300 mbar), do Tanque de PEAD para a Unidade Piloto de Desodorização/Desidratação (capacidade máxima de 150 litros), conforme mostrado na Figura 4.6.



Figura 4.6 – Unidade Piloto de Desodorização/Desidratação (THERMTEK/FEQ/UFPA).
Fonte: O autor.

Após a transferência do sistema monofásico homogêneo o mesmo foi deixado em repouso, por um período de 30 (trinta) minutos, objetivando-se a formação do sistema bifásico

Gordura Residual – Fase Aquosa, possibilitando por diferença de densidade, a remoção da Fase Aquosa, através da abertura da válvula de fundo do Reator de Desodorização/Desidratação.

4.2.4 Desidratação e Homogeneização da Gordura Residual

Após a remoção da Fase Aquosa do sistema bifásico (Gordura Residual – Fase Aquosa), através da abertura da válvula de fundo do Reator de Desodorização/Desidratação, a Gordura Residual que se encontra no Estado Semi-Sólido, devido à diminuição de temperatura, foi novamente aquecida até aproximadamente 85°C sob vácuo (~ 300 mbar), e agitação mecânica de 80 rpm, por um período de 02 (duas) horas, visando a desidratação parcial, assim como a homogeneização da Gordura Residual. Para esta finalidade foi utilizado vapor proveniente de uma Caldeira (Marca: ATEC, Modelo: VMV 1P 150) com potência nominal de 96000 Kcal, combustível óleo diesel. Em seguida, a Gordura Residual Líquida e Desidratada foi removida, através da abertura da válvula de fundo do Reator de Desodorização/Desidratação, sendo pesada na Balança Industrial Mecânica descrita em 4.2.2, conforme mostrado na Figura 4.7.



Figura 4.7- Coleta da Gordura Residual Líquida e Desidratada.

Fonte: O autor.

4.2.5 Caracterização Físico-Química da Matéria-Prima (Gordura Residual)

A caracterização físico-química da matéria prima foi realizada 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 as mesmas fossem caracterizadas, conforme mostrado na Figura 4.8. As análises físico-químicas realizadas foram:



Figura 4.8- Amostras da gordura residual selecionadas para 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, 1988).

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 L 210C). Em seguida foi adicionado neste erlenmeyer, 10 ml de N-hexano para diluir. Após a diluição da amostra, adicionou-se nele aproximadamente 1 mL 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 0,1 M

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, 1997). O equipamento que realiza a análise de saponificação é mostrado na Figura 4.9.



Figura 4.9- Equipamento utilizado para realizar o índice de saponificação.
Fonte: O autor.

Neste procedimento 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 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.

4.2.5.3 Densidade

A análise da densidade absoluta da gordura residual foi determinada segundo a metodologia oficial da ABNT NBR 7148, 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 4.10 mostra o picnômetro usado na determinação da densidade absoluta.



Figura 4.10- Picnômetro utilizado na determinação da densidade.

Fonte: O autor.

Neste procedimento experimental foi utilizado uma balança analítica (QUIMIS, 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 3 foi utilizada para determinar a densidade (g/cm^3).

$$\rho = \frac{(m_2 - m_1)}{v} \quad (3)$$

Onde:

ρ - densidade absoluta

m_2 - Massa do picnômetro cheio

m_1 - Massa do picnômetro vazio

v- volume do picnômetro

4.3 PRÉ-TRATAMENTO DO CARBONATO DE SÓDIO

Para a realização do processo de Craqueamento Térmico Catalítico da Gordura Residual em Escala Piloto o Na_2CO_3 foi submetido a um processo de secagem, em estufa (Marca: QUIMIS, Modelo: Q-314M122) a 150°C por três horas, a fim de retirar a umidade. Posteriormente o catalisador foi pesado e acondicionado em sacos plásticos (polietileno) para facilitar a introdução do mesmo no reator. A Figura 4.11 mostra algumas das etapas do pré-tratamento do carbonato de sódio.



Figura 4.11- Pré-Tratamento do Carbonato de Sódio.

Fonte: O autor.

No entanto devido à necessidade de melhorar a remoção da água adsorvida na superfície e na estrutura interna do poro do catalisador e ao mesmo tempo a necessidade de utilizar uma quantidade pequena de catalisador nas Unidades de Craqueamento em Escala de Bancada e Semipiloto, optou-se por uma secagem mais completa, onde o catalisador foi submetido à secagem em uma Mufla (Marca: EDG equipamentos, Modelo: 3P-S 3000), na temperatura de 300 °C por 2 horas, conforme mostrado na Figura 4.12.



Figura 4.12- Secagem do Carbonato de Sódio na MUFLA.
Fonte: O autor.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO CARBONATO DE SÓDIO

Ensaio catalítico com amostras de carbonato de sódio foram realizados com o propósito de melhorar as propriedades dos biocombustíveis. Estes ensaios foram baseados em materiais já descritos na literatura. Deste modo, procurou-se observar se o catalisador relatado no processo de craqueamento térmico catalítico poderia melhorar algumas das propriedades indesejáveis, principalmente relacionada à acidez, do produto líquido orgânico produzido.

A composição da morfologia elementar do mesmo foi realizada por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura e Energia Dispersiva de raios-X; a estrutura cristalina e grupos funcionais presentes no carbonato de sódio foram caracterizados utilizando Difração de raios-X e técnicas de espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier e a propriedade térmica do catalisador foi monitorada pela análise térmica diferencial e gravimétrica.

4.4.1 Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica (ATD e TG)

A análise Térmica Diferencial e Gravimétrica do carbonato de sódio foram conduzidas em um equipamento modelo PL *Thermal Scienses*, constituído por um analisador térmico simultâneo STA 1000/1500 da *Stanton Redcroft Ltda*, com forno de formato cilindro vertical, conversor digital acoplado a um microcomputador, termopar constituído de uma liga de Pt-Rh e um cadinho de alumina para aproximadamente 10 mg de amostra. O catalisador foi submetido a uma taxa de aquecimento de 20°C/min, na faixa da temperatura ambiente até 900 °C, sob atmosfera estática.

4.4.2 Difractometria de Raios-X pelo Método do Pó (DRX)

O carbonato de sódio foi caracterizado utilizando técnicas de difratometria de raios-X. A técnica de DRX dos catalisadores foi realizada no Difrátômetro de raios X modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) da PANalytical (radiação $\text{CuK}\alpha$, filtro de Ni, operando a 40 kV, 30 mA e comprimento de onda ($\lambda=0,154$ nm), Equipado com o software X'Pert Data Collector, (versão 2.1a). O intervalo de varredura foi para valores de 2θ variando entre 4° e 75°. A velocidade de varredura foi de 1° min^{-1} e o passo de leitura foi de 0,01°.

4.4.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

A análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi aplicada para determinar quais os grupos funcionais presentes na superfície do catalisador. Os espectros foram obtidos com espectrômetro FTIR (Shimadzu, modelo Prestige 21). As amostras sólidas 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 faixa de varredura foi de 500 a 4000 cm^{-1} .

4.5 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO NA UNIDADE DE BANCADA

Os experimentos de Craqueamento na Unidade de Bancada foram realizados no Laboratório de Processos e Catálise da Seção de Engenharia Química do Instituto Militar de Engenharia (IME).

4.5.1 Aparato experimental

A unidade de craqueamento em escala de bancada é constituída por um Reator de vidro borosilicato apresentando formato cilíndrico com capacidade volumétrica de 100 ml, com dimensões de 15 cm de altura e 4 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: HS7) com controle de frequência. O reator foi acoplado a um condensador de vidro borosilicato conectado com o sistema de resfriamento constituído por um banho termostático com controle digital de temperatura. 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 $0,04 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$. Os produtos condensados foram recolhidos em um balão de vidro borosilicato de 50 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. As Figuras 4.13 e 4.14 mostram o diagrama esquemático da unidade de Craqueamento em Escala de Bancada e a fotografia da Unidade de Craqueamento em Escala de Bancada localizada no Laboratório de Processos e Catálise da Seção de Engenharia Química do Instituto Militar de Engenharia (IME), respectivamente.

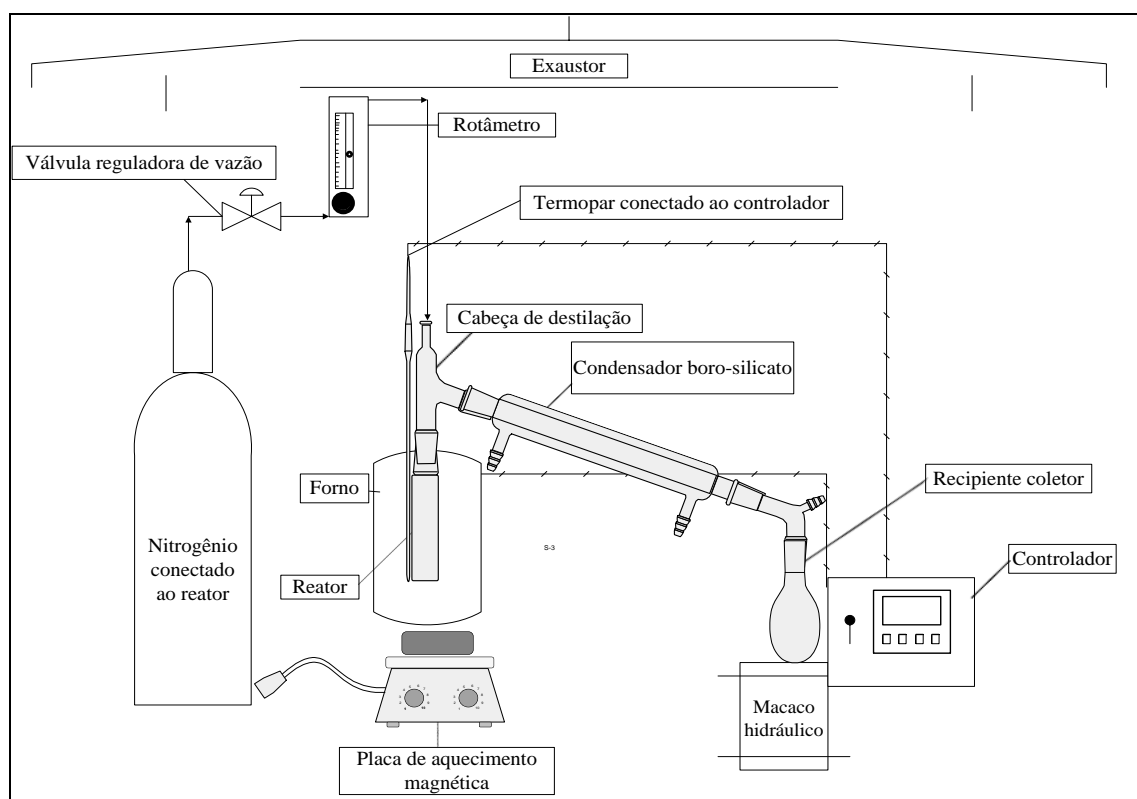


Figura 4.13 – Diagrama Esquemático da Unidade de Craqueamento em Escala de Bancada.
Fonte: Silva (2014).



Figura 4.14- Unidade de Craqueamento em Escala de Bancada (Laboratório de Catálise/IME).
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: HS7) 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 possíveis no processo de craqueamento. A Figura 4.15 mostra a liquefação e a desidratação da gordura residual antes dela ser usada como carga no processo de craqueamento térmico catalítico.

A carga desidratada (matéria prima) e o catalisador (carbonato de sódio) utilizado para cada experimento foram inicialmente pesados em uma balança (Marca: QUIMIS, Modelo: Q – 500L210C), em seguida foram depositados no reator de vidro borossilicato de 100 mL, conforme mostrado na Figura 4.16.

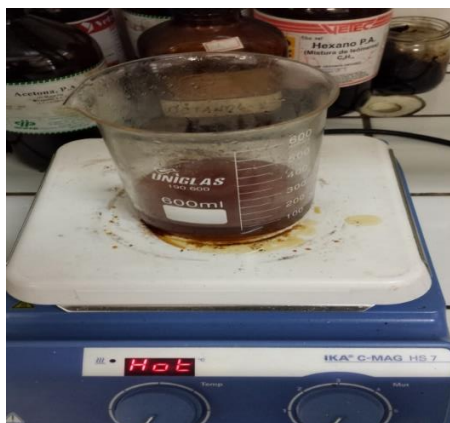


Figura 4.15- Desidratação e Liquefação da Gordura antes do processo de Craqueamento.
Fonte: O autor.

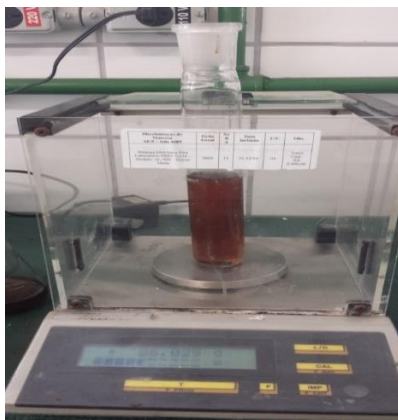


Figura 4.16- Gordura e Catalisador sendo pesados e colocados no Reator.
Fonte: O autor.

O sistema de agitação interna do reator foi realizado por uma barra magnética pesada sem o revestimento plástico. O reator contendo a carga, o catalisador e a 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 4.17.



Figura 4.17- 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 acoplado à saída do reator, constituído pelo condensador acoplado a um banho termostático e controle de temperatura (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 rampa de temperatura 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 balão de vidro borosilicato (50 ml) foi pesada para a obtenção do rendimento do processo. Após a reação, o Produto Líquido Orgânico produzido foi lavado com água destilada a 70 °C, para a retirada de resíduo do catalisador, em seguida foi realizada uma decantação utilizando um funil de separação para a remoção da fase aquosa (água resultante da reação de craqueamento), conforme mostrado na Figura 4.18.

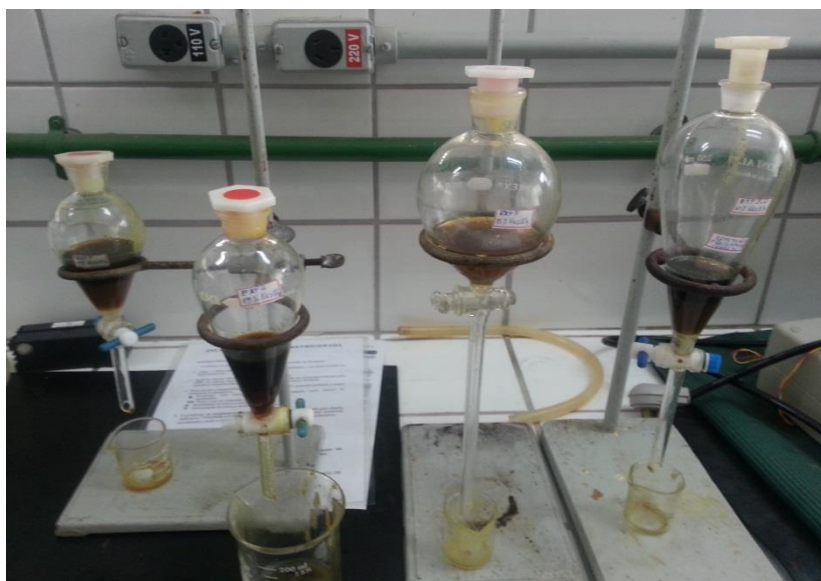


Figura 4.18- Processo de Decantação do PLO produzido na Unidade de Bancada.
Fonte: O autor.

Na unidade em Escala de Bancada foram realizados 3 (três) experimentos de Craqueamento Térmico Catalítico. No processo de CTC foi utilizado o catalisador carbonato de sódio. Deste modo, foi avaliada a influência do Teor de catalisador nos experimentos. 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 mostra detalhadamente todos os experimentos realizados na Unidade de Craqueamento em Escala de Bancada.

Tabela 4.1- Experimentos Realizados na Unidade de Craqueamento em Escala de Bancada.

Matéria prima	Tipo de Craqueamento	Catalisador	Temperatura de Craqueamento (°C)
Gordura Residual	Térmico catalítico	5% de Na ₂ CO ₃	450
Gordura Residual	Térmico catalítico	10% de Na ₂ CO ₃	450
Gordura Residual	Térmico catalítico	15% de Na ₂ CO ₃	450

4.6 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO NA UNIDADE SEMI-PILOTO

O experimento de Craqueamento na Unidade Semi-Piloto foi realizado no Laboratório de Processos e Catálise da Seção de Engenharia Química do Instituto Militar de Engenharia (IME-RJ).

4.6.1 Aparato Experimental

A Unidade de Craqueamento Semi-Piloto foi montada sobre uma estrutura móvel, a mesma pertencente ao Laboratório de Processos e Catálise da Seção de Engenharia Química do Instituto Militar de Engenharia (IME), a unidade semi-piloto é mostrada na Figura 4.19.



Figura 4.19- Unidade de Craqueamento em Escala Semi-Piloto (Laboratório de Catálise/IME).
Fonte: O autor.

A Unidade Semi-piloto é constituída por um Reator (R-1) de aço Inoxidável AISI 304 com geometria tubular, capacidade volumétrica de 2 litros, inserido em uma manta térmica e acoplado a uma resistência circular com potência de 3,5 kW. O controle digital de temperatura foi feito através de um termopar colocado no interior do reator (R-1). O reator foi acoplado a um condensador de aço inoxidável (DN ½”) tipo “double pipe” com área de troca térmica de 0,05 m², e com sistema de resfriamento constituído por um banho termostático com controle digital de temperatura. Os produtos condensados são conduzidos para o vaso de coleta de condensado de aço inoxidável (C01) de capacidade de 2 litros. Os produtos gasosos não condensáveis e o gás inerte (N₂) foram conduzidos por uma válvula de escape localizada entre o condensador e o vaso de coleta para saída até o exaustor. A Alimentação do gás de

arraste inerte (N_2) foi realizada através de um orifício de entrada de gases. O sistema de agitação mecânica do Produto contido no reator (R-1) foi realizado por um agitador vertical de impelidor tipo Turbina 4 pás a 45° com potência de 0,06 kW. O funcionamento e controle do Aparato Experimental foi realizado por um Painel Programador/Controlador onde foi estabelecida a Temperatura de operação (set-point) e a Velocidade de agitação mecânica, conforme mostrado na Figura 4.20



Figura 4.20- Painel de Controle da Unidade de Craqueamento Semi-piloto.

Fonte: O autor.

4.6.2 Procedimento experimental

O processo de Craqueamento Térmico Catalítico na Unidade Semi-piloto foi realizado utilizando como matéria prima a gordura residual tratada, que foi retirada das caixas retentoras de gordura do Restaurante Universitário da UFPA. Esta matéria prima foi craqueada em regime de Semibatelada no Reator (R-1) de leito agitado. A gordura residual na fase líquida e o catalisador foram depositados no reator (R-1), conforme mostrado na Figura 4.21.



Figura 4.21- Gordura Residual e Carbonato de Sódio sendo depositados no Reator.
Fonte: O autor.

Logo em seguida o reator foi fechado manualmente através da inserção de parafusos hexagonais com porcas nas aberturas entre as flanges do reator e do aparato experimental. O aquecimento térmico do reator R-1 foi realizado com o acionamento no painel de controle da resistência elétrica circular. No painel também foi acionado a agitação mecânica vertical de 600 rpm e a temperatura de operação de 450°C (*set-point*). No decorrer do processo reacional foi utilizado N₂ como gás de arraste inerte para todos o experimento com uma vazão de alimentação de 0,04 NL.min⁻¹. Os produtos gasosos foram condensados a partir de um sistema acoplado à saída do reator (R-1), constituído por um condensador (DN ½”) acoplado a um banho termostático com água destilada e controle de temperatura (15 °C). O produto líquido orgânico foi acondicionado no vaso de coleta de condensado (C01) e depois o mesmo foi retirado através da abertura da válvula de saída do R-1, para passar pelos devidos processos de tratamento (filtração e decantação), após o término desta etapa a massa do PLO foi pesada e anotada para a realização dos cálculos de balanço de massa e rendimento. O catalisador utilizado no experimento foi o carbonato de sódio nos percentuais de 5%, 10% e 15%. A massa do resíduo (coque) retirado do reator após o processo reacional foi pesada e anotada para os devidos cálculos de rendimento, conforme mostrado na Figura 4.22.



Figura 4.22- Resíduo (Coque) sendo retirado do Reator para pesagem.

Fonte: O autor.

O tempo de reação foi obtido a partir do instante em que o sistema alcançou a temperatura de operação desejada (*set-point*), no entanto o tempo de processo experimental consistia a partir da rampa de temperatura ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$), iniciando da temperatura ambiente. Na Unidade Semi-piloto foi realizado 1 (um) experimento de Craqueamento Térmico Catalítico sendo utilizada a gordura residual tratada como carga e o carbonato de sódio como catalisador no percentual de 10% (m/m).

4.7 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO NA UNIDADE PILOTO

Os experimentos de craqueamento na escala piloto foram realizados na Unidade Piloto de Craqueamento que pertencente ao Laboratório de Biocombustíveis e Processos de Separações Térmicas (THERMTEK/FEQ/UFGA).

4.7.1 Aparato experimental

A descrição da unidade (especificações dos componentes) foi baseada na descrição apresentada por Mota (2013). Esta unidade piloto de craqueamento divide-se em dez (10) seções operacionais conforme apresentadas a seguir:

1ª Seção Operacional - Sistema de Resfriamento: O sistema de resfriamento foi projetado para suprir as necessidades básicas da planta de craqueamento, sendo inicialmente projetado com quatro (04) tanques de polietileno contendo como substância de resfriamento água no estado líquido a temperatura ambiente. Os tanques de resfriamento foram subdivididos em uma estrutura de madeira (suporte) com formato retangular. Após análise do sistema de resfriamento e estudos de otimização, optou-se pela utilização de apenas três (03) tanques, sendo dois tanques com capacidade de 500L direcionados para o ciclo de resfriamento ou troca térmica dentro do condensador, sendo instalado um tanque na parte superior e outro na parte inferior. Objetivando-se manter um controle da vazão entre os dois tanques, foi instalada uma válvula globo de polietileno e controle manual. Além disso, o tanque da parte inferior foi acoplado a uma bomba da marca DANCOR modelo CHS-17 e potência de 1cv através de linhas condutoras (tubos de ferro fundido) do fluido de resfriamento (água de resfriamento). Para um maior controle e segurança do sistema de bombeamento, instalou-se uma válvula gaveta na parte inferior do referido, objetivando-se evitar um aumento de pressão na entrada do rotor da bomba utilizada para deslocar o fluido de resfriamento. A Figura 4.23, mostra o sistema de resfriamento da Unidade Piloto de Craqueamento e a válvula que ajuda no controle do fluxo de água deste sistema.



Figura 4.23- Sistema de Resfriamento da Unidade Piloto de Craqueamento.

Fonte: MOTA, 2013.

2ª Seção Operacional - Sistema de Alimentação e Bombeamento: Constituído por um vaso de acondicionamento de carga (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 (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 4.24 mostra o Sistema de Alimentação e Bombeamento da Unidade Piloto.



Figura 4.24- Sistema de Alimentação e Bombeamento da Unidade Piloto.
Fonte: MOTA, 2013.

3ª 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 4.25 mostra o pré-aquecedor da Unidade Piloto.



Figura 4.25- Pré-Aquecedor da Unidade Piloto de Craqueamento.

O pré-aquecedor apresenta uma resistência elétrica interna com potência de 15 KW, pressão de 1atm 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 transmite um sinal a um controlador do tipo PID no painel de controle da planta piloto, a fim

de visualizar/comparar a temperatura de operação com o “set-point” pré-determinado pelo operador.

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 à 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 4.26 mostra o Sistema de Queima da Unidade Piloto e os cilindros onde o gás GLP fica armazenado.



Figura 4.26- Sistema de Queima e os cilindros de armazenamento de GLP.
Fonte: MOTA, 2013.

5ª Seção Operacional – Sistema Reacional: O sistema reacional da Unidade Piloto de Craqueamento foi projetado e construído para operar a partir de processos descontínuos (batelada) e processos contínuos, uma vez que a unidade piloto de craqueamento é constituída por dois reatores, sendo um reator de leito agitado e outro de leito fixo ou catalítico. O reator de leito agitado, denominado R01 possui uma estrutura de aço inox com capacidade total de 143 L e capacidade de operação de 125L; o mesmo 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 R01 foi projetado para operar sob pressão atmosférica (1atm), temperatura de operação de 500°C e eficiência de 0,7.

O reator R01 possui entradas e saídas de correntes de processo e de sistemas auxiliares, as quais são: uma entrada de corrente de alimentação denominada pré-aquecedor/reator R01, no qual a carga pré-aquecida é introduzida no reator de craqueamento R01, com o objetivo de alimentar o ciclo de produção; uma entrada do sistema auxiliar de agitação, o qual é acionada para homogeneizar a carga que vai ser craqueada com o auxílio de um catalisador, o reator R01 ainda possui uma saída de corrente denominada R01/condensador, na qual percorre o produto gerado durante o processo de craqueamento (PLO e gases residuais não condensáveis); possui também uma saída na extremidade inferior, pela qual pode-se retirar amostras de materiais craqueados durante um estudo cinético, assim como materiais residuais de processo, obtidos após o término da operação, além da utilidade de saída esta também possui outra utilidade, como a entrada de catalisador, o qual será utilizado no processo de craqueamento; outra saída situada no reator R01 é denominada saída R01/R02, na qual percorrem correntes de gases gerados (PLO e gases residuais não condensáveis) durante o processo de craqueamento térmico no reator de leito agitado os quais são direcionados para o reator de leito fixo R02, sendo esta trajetória possível devido ao encerramento da válvula de gaveta localizada na saída R01/condensador e abertura da válvula de gaveta localizada na saída R01/R02. O reator R01 ainda possui na parte superior um sistema de isolamento térmico constituído por lã de vidro, a qual é responsável pela conservação e diminuição da energia térmica conduzida no sentido do reator R01 para o motor elétrico do sistema de agitação. A Figura 4.27 mostra o reator de leito agitado pertencente ao Sistema Reacional da Unidade Piloto de Craqueamento.



Figura 4.27- Reator de Leito Agitado do Sistema Reacional da Unidade Piloto.

Fonte: O autor.

6ª Seção Operacional – Sistema de Agitação Mecânica: O sistema de agitação denominado AG01, é um sistema auxiliar localizado na parte superior do reator de craqueamento R01. Ele é constituído por um agitador impelidor do tipo turbina com seis (06) pás posicionadas com uma inclinação angular de 45° , sendo quatro (04) pás na extremidade inferior e duas (02) pás no meio, além de apresentar um diâmetro de 35cm. O agitador impelidor foi projetado para atingir uma agitação máxima de 175 rpm devido ao trabalho realizado por um inversor acoplado ao impelidor. O sistema de agitação tem a função de misturar ou homogeneizar o meio reacional dentro do reator R01, ou seja, o material a ser craqueado juntamente com o catalisador utilizado no processo, além disso outra função é atribuída ao sistema de agitação, a qual corresponde a distribuição uniforme ou transferência de calor fornecida pelo sistema de queima ou combustão, em diferentes pontos dentro do reator R01. O sistema de agitação ainda é constituído por um selo de resfriamento, o qual está posicionado entre o reator R01 e o inversor do sistema de agitação, o mesmo tem a finalidade de dissipar parte da energia transmitida do reator R01 para o inversor do impelidor. A Figura 4.28 mostra o Sistema de Agitação da Unidade Piloto.



Figura 4.28- Sistema de Agitação da Unidade Piloto.
Fonte: MOTA, 2013.

7ª Seção Operacional – Sistema de Condensação: O sistema de condensação da Unidade Piloto de Craqueamento denominado C01 é constituído por um condensador do tipo multitubular (de casco e tubos), com estrutura de aço inox e uma área de troca térmica de 1,30 m². No lado do casco, é introduzida uma corrente de água proveniente do sistema de resfriamento, a qual entra pela parte inferior próximo ao sistema de coleta de produto craqueado e sai na parte superior próxima ao sistema de agitação, fechando desta forma um ciclo contínuo de resfriamento com uma vazão de 4,5 m³/h de água. A Figura 4.29 mostra o Condensador da Unidade Piloto de Craqueamento.



Figura 4.29- Condensador da Unidade Piloto de Craqueamento.
Fonte: O autor.

Como pode ser observado na Figura 4.29, o condensador da unidade piloto de craqueamento está acoplado ao reator de craqueamento R01 e ao vaso de coleta de PLO

através de flanges e um suporte metálico ligando o centro do condensador ao centro do reator R01. Objetivando-se manter um controle de temperatura dentro do sistema de condensação, este possui sensores de temperatura (termopares) instalados em cada extremidade do condensador, desta forma pode-se verificar a temperatura inicial de craqueamento, entre outros parâmetros, visando à otimização do processo.

8ª Seção Operacional – Sistema de Separação ou de Coleta do Produto Líquido Orgânico:

O sistema de coleta da unidade piloto de craqueamento denominado de VC01 inicialmente foi projetado com um (01) vaso de coleta de condensado ou vaso de separação flash, o qual é constituído de aço inox e capacidade de 30L, além destas especificações o vaso de coleta é caracterizado por uma pressão de projeto de 1atm, temperaturas de projeto e de operação correspondentes a 550°C e 500°C respectivamente, e uma eficiência de 0,7. Após o início dos testes preliminares na planta piloto, o sistema de coleta de PLO foi alterado em virtude da otimização do projeto, uma vez que durante o processo de craqueamento constatou-se a formação de um nível elevado de PLO, assim como de gases não condensáveis, sendo tomada a decisão de acrescentar ao sistema um vaso denominado VC02, constituído de ferro fundido e capacidade de 200L, o qual foi acoplado ao VC01 através de linhas de correntes (tubos constituídos 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 VC01 para o VC02 à 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 VC01. O VC01 possui uma entrada, a qual está ligada ao sistema de condensação, correspondente a entrada de PLO e gases residuais não condensáveis oriundos do processo de craqueamento. Possui também duas saídas, dentre as quais, existe uma saída na parte superior, a qual corresponde à saída de gases não condensáveis, onde esta saída possui duas finalidades, uma possível queima ou combustão dos gases residuais, evitando que o mesmo seja emitido para a atmosfera, outra é a finalidade de cogeração, objetivando-se realizar o reaproveitamento da energia contida nos gases residuais. A Figura 4.30 mostra o Sistema de Coleta do Produto Líquido Orgânico.



Figura 4.30- Sistema de Coleta da Unidade Piloto.
Fonte: O autor.

9ª Seção Operacional – Sistema de Cogeração de Gases Não-Condensáveis: Após a realização de alguns experimentos na Unidade Piloto de Craqueamento, foi verificado em alguns casos a geração ou formação intensa de gases residuais, tornando necessária a elaboração de projetos referentes à criação de sistemas auxiliares com o objetivo de aperfeiçoar o procedimento operacional de craqueamento na planta piloto. Nesse sentido, foram adicionados sistemas auxiliares dentre os quais está o sistema de cogeração de gases não condensáveis. A Figura 4.31 mostra o Sistema de Cogeração de Gases Não-Condensáveis da Unidade Piloto de Craqueamento.

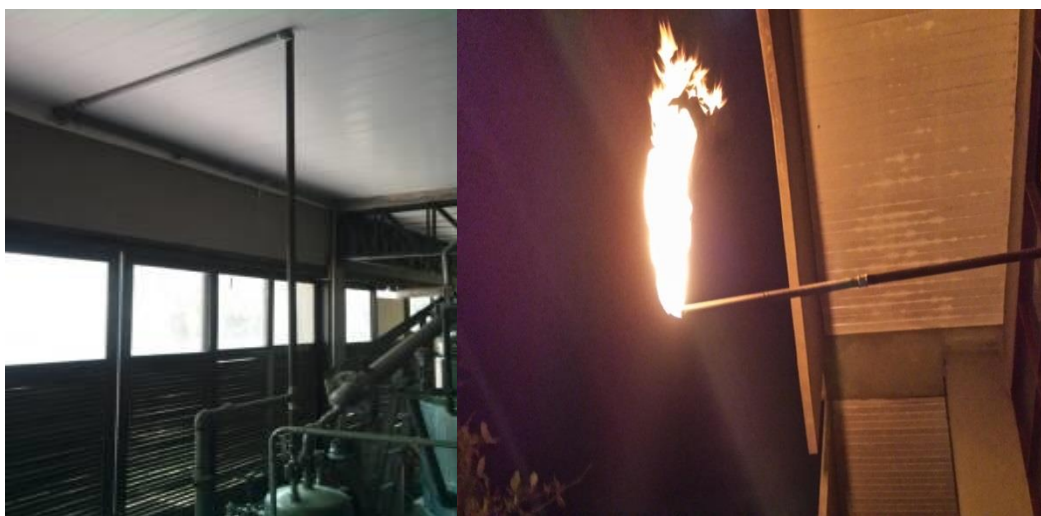


Figura 4.31- Sistema de Cogeração de Gases Residuais da Unidade Piloto.
Fonte: MOTA, 2013.

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 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.

10ª Seção Operacional – Sistema de Controle: O acionamento dos comandos automatizados dos sistemas operacionais descritos nos itens anteriores foi realizado através de 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 4.32 mostra o painel do Sistema de Controle da Unidade Piloto de Craqueamento.



Figura 4.32- 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 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 (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.

4.7.2 Procedimento experimental

Os processos experimentais de CTC na Unidade Piloto foram realizados, tendo como base a descrição dos testes realizados por Lhamas (2013) e Mota (2013). Nesta unidade a matéria-prima (Gordura Residual), previamente desidratada e liquefeita conforme descrito na seção 4.2.4, foi inicialmente pesada em uma balança de capacidade máxima de 150 kg (Marca: BALMAK, modelo BK50), assim como o catalisador (Na_2CO_3), o qual passou por um processo de secagem em estufa na temperatura de 150°C por 3 horas, tendo sua massa pesada 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 de 450°C , programada no painel de controle da unidade piloto de craqueamento.

O processo começou 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 o carbonato de sódio (Na_2CO_3) com percentual calculado em relação à massa inicial da matéria prima. Este catalisador foi pesado e colocado em sacos plásticos de polietileno conforme mostrado na Figura 4.33.



Figura 4.33- Pesagem do catalisador carbonato de sódio.

Fonte: O autor.

O catalisador após ser pesado 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 ocorreu 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 (V-02) de 50L e armazenado em tambores de polietileno de 30 L, conforme mostrado na Figura 4.34.



Figura 4.34- 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 4.35.

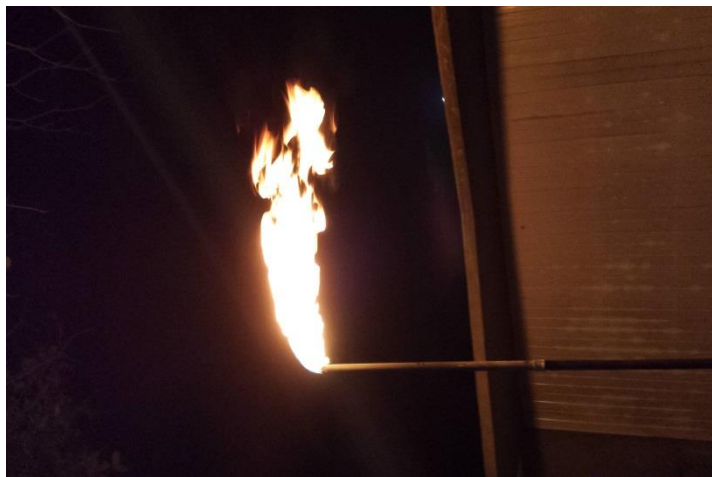


Figura 4.35- Queima dos Gases Não Condensáveis.

Fonte: O autor.

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 4.36.



Figura 4.36- Coque retirado do Reator após a reação de Craqueamento.

Fonte: O autor.

O PLO passou por processos de decantação e filtração, estas etapas serão descritas mais detalhadamente na seção 4.8. O 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 as especificações estabelecidas pela norma da ANP^o 65. A Figura 4.37 mostra o fluxograma da unidade piloto de craqueamento.

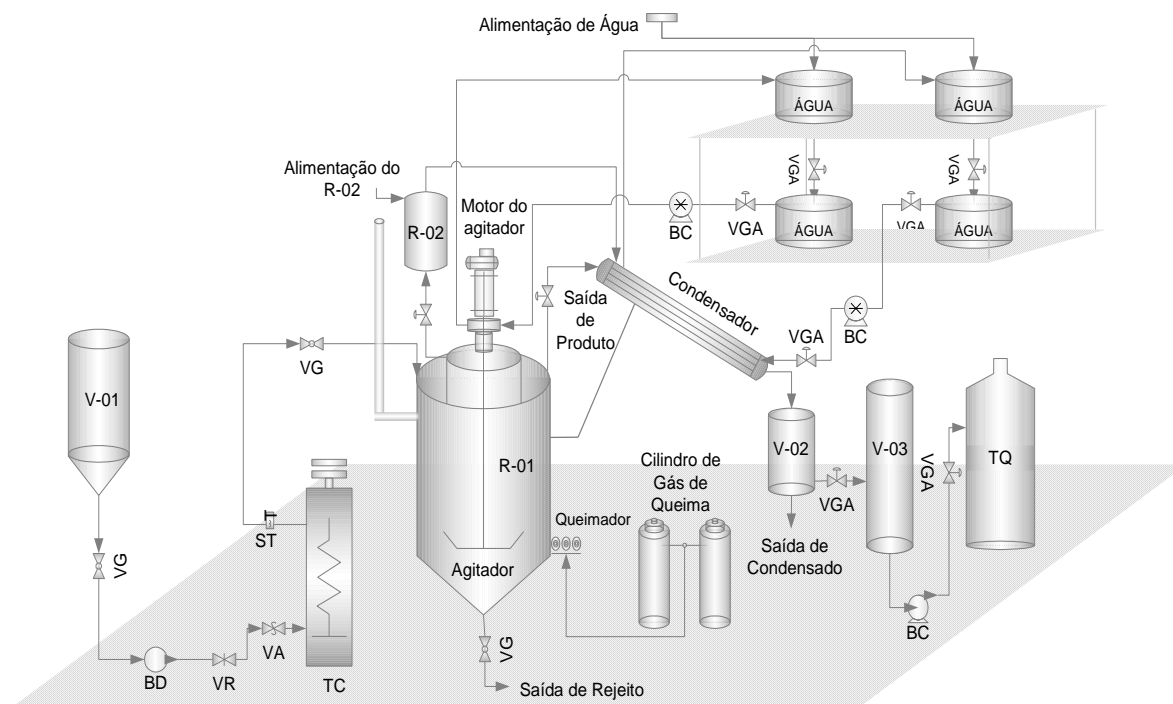


Figura 4.37- Fluxograma da Unidade Piloto de Craqueamento.
Fonte: MOTA, 2013.

Os rendimentos dos Produtos Líquidos Orgânicos, produzidos nas escalas de bancada, semi-piloto e piloto foram calculados em termos da sua massa em relação à massa inicial da gordura residual colocada no reator. O resíduo (coque) retirado do reator foi pesado para obter o rendimento do mesmo (a massa do catalisador foi subtraída da massa do coque para que o rendimento do resíduo fosse calculado). O rendimento do gás produzido no processo de craqueamento foi determinado por diferença, considerando o rendimento total de 100%. Os rendimentos do PLO foram determinados como:

- *Rendimento em Base Úmida:* Corresponde ao rendimento do PLO, antes do mesmo passar pelos processos de Pré-Tratamento (decantação e filtração). Desta forma a massa do PLO obtida (antes do mesmo passar pelas etapas de pré-tratamento) era notada e servia de referência para os cálculos.
- *Rendimento em Base Seca ou Rendimento Real do Processo:* Corresponde ao rendimento do PLO, depois do mesmo passar pelas etapas de Pré-Tratamento (decantação e filtração). Desta forma a massa de PLO obtida (após o mesmo

passar pelas etapas de pré-tratamento) era anotada e servia de referência para os cálculos.

Os rendimentos do processo experimental foram determinados pelas Equações 4, 5, 6 e 7.

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

$$\text{Rendimento do PLO em Base Seca (\%)} = \frac{M_{PLO\ bs}}{M_{mp}} \times 100\% \quad (5)$$

$$\text{Rendimento do Coque (\%)} = \frac{M_{coque}}{M_{mp}} \times 100\% \quad (6)$$

$$\text{Rendimento do Gás (\%)} = \left(1 - \frac{M_{PLO\ bs}}{M_{mp}} - \frac{M_{coque}}{M_{mp}} \right) \times 100\% \quad (7)$$

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 foram realizados 3 (três) experimentos, utilizando apenas carbonato de sódio como catalisador. O principal objetivo dos testes realizados na unidade piloto de craqueamento foi verificar a influência do teor de catalisador na reação de CTC da gordura residual. A Tabela 4.2 apresenta todos os experimentos realizados na Unidade Piloto.

Tabela 4.2- Experimentos realizados na Unidade Piloto de Craqueamento.

Matéria prima	Tipo de Craqueamento	Catalisador	Temperatura de Craqueamento (°C)
Gordura Residual	Térmico catalítico	5% de Na ₂ CO ₃	450
Gordura Residual	Térmico catalítico	10% de Na ₂ CO ₃	450
Gordura Residual	Térmico catalítico	15% de Na ₂ CO ₃	450

4.8 PRÉ-TRATAMENTO DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO

Os PLO's obtidos nos experimentos de Craqueamento Térmico Catalítico nas escalas de Bancada, Semi-piloto e Piloto, foram submetidos a processos de pré-tratamento como: decantação e filtração, visando remover a água resultante da reação de craqueamento, assim como eliminar a presença de material particulado no produto líquido orgânico.

4.8.1 Decantação do PLO

Inicialmente foi realizado o processo de Lavagem do PLO com água destilada a 70 °C, a fim de facilitar a separação da água produzida no processo e o arraste do material particulado. Esta etapa de pré-tratamento é um método de separação baseada na diferença das densidades e solubilidade da mistura. O PLO ficou decantando durante 24 horas a temperatura ambiente. Nesta etapa utilizou-se um funil de decantação para remoção da fase aquosa, conforme mostrado na Figura 4.38.



Figura 4.38- Processo de Decantação do PLO.

Fonte: O autor.

4.8.2 Filtração do PLO

Nesta etapa foi realizado o processo de filtração a vácuo, a fim de remover material sólido do produto. Esta operação foi sistematicamente utilizada nos produtos obtidos dos experimentos em Escala Piloto, visto que a quantidade de matéria prima utilizada nestes experimentos foi significativa, assim como a quantidade de catalisador (5-15 % em relação à matéria prima). Neste procedimento foram utilizados funis de Buchner providos de 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 4.39 mostra o processo de filtração do PLO.

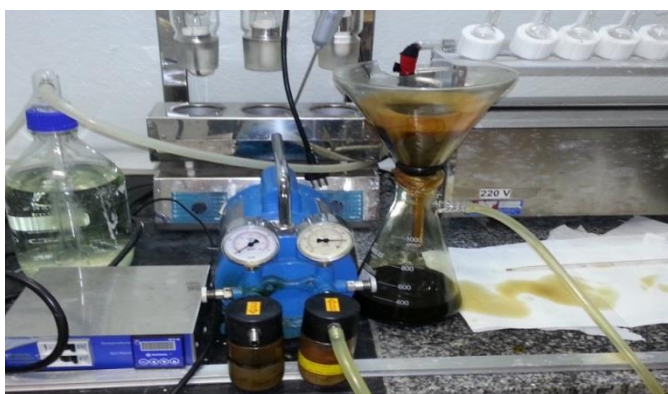


Figura 4.39- Processo de Filtração do PLO.

Fonte: O autor.

Após o PLO ser decantado e filtrado o mesmo foi acondicionado em recipientes de polietileno de 5 litros e os mesmos foram pesados para determinar a massa de PLO em Base Seca, ou seja, a massa obtida de PLO após o mesmo passar por todas as etapas de pré-tratamento. A Figura 4.40 mostra o armazenamento do PLO nos recipientes de polietileno e a pesagem dos mesmos.



Figura 4.40- Armazenamento e Pesagem do PLO após ele ser Decantado e Filtrado.

Fonte: O autor.

4.9 DESTILAÇÃO DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO

4.9.1 Destilação em Escala de Bancada

O processo de Destilação do PLO foi realizado em escala de Bancada e Piloto. Assim como o petróleo, o PLO é a mistura multicomponente, deste modo o mesmo foi separado em cortes de acordo as faixas de fracionamento dos derivados de petróleo. Segundo SZKLO e ULLER (2008) estas faixas de destilação são:

Gasolina (40-175°C);

Querosene (175-235°C);

Diesel leve (235-305°C);

Diesel pesado (305-400°C).

O processo de destilação do PLO em escala de bancada consistiu na pesagem e inserção da amostra em um balão de vidro borossilicato com duas juntas esmerilhadas (1 L), em seguida o balão contendo a amostra foi colocado em uma manta térmica de 1 litro (Modelo: Quimis, Marca: Q321A25) com potência de 315W. A temperatura do destilado foi monitorada com o auxílio de um termômetro digital Modelo: Poli PM-1010 (0 - 1000 °C) inserido em uma junta de entrada do balão. O balão foi acoplado em uma coluna de fracionamento do tipo “Vigreux”, constituída de três estágios de fracionamento. A coluna foi acoplada a um condensador bitubular constituído de vidro borossilicato, que por sua vez era resfriado por um banho termostático programado para operar na temperatura de 10°C. A Figura 4.41 mostra a unidade de destilação em escala de bancada.



Figura 4.41- Unidade de Destilação Fracionada em Escala de Bancada.
Fonte: O autor.

Na saída do condensador foi acoplado um funil de decantação para a coleta das frações obtidas, conforme mostrado na Figura 4.42.



Figura 4.42- Frações Obtidas no Processo de Destilação na Unidade de Bancada.
Fonte: O autor.

4.9.2 Destilação em Escala Piloto

A Unidade de Destilação em Escala Piloto utilizada nos experimentos será apresentada de acordo a descrição relatada por Mota (2013) e a mesma pertence ao Laboratório de Biocombustíveis e Processos de Separações Térmicas (THERMTEK/FEQ/UFGA). Amostras de PLO foram destiladas pela unidade constituída por 3 (três) balões de vidro borosilicato, sendo dois de menor volume utilizados para a coleta das frações, e um terceiro de 50 ml utilizado como vaso de alimentação da amostra. A coluna de destilação é constituída ainda por um banho de aquecimento (capacidade 50L), no qual o fluido térmico foi aquecido por uma resistência elétrica de imersão com formato de anéis circulares. A coluna de destilação possui também controle de temperatura com sensor tipo PT -100. A torre da coluna de destilação apresenta formato cilíndrico com sistema de recheio constituído por anéis do tipo Raschig com 15 mm de comprimento cada um, a fim de propiciar o contato das fases líquido-vapor. O sistema de condensação é constituído por dois condensadores de vidro borosilicato tipo bobina com um passe para o vapor e o outro passe para o fluído de resfriamento, o qual foi utilizado água a temperatura ambiente. As frações coletadas, assim como o resíduo de fundo (coletado por uma válvula de descarga no fundo do vaso de alimentação) foram pesados, a fim de determinar o rendimento do processo de destilação. A Figura 4.43 mostra a Unidade Piloto de Destilação usada no trabalho.



Figura 4.43- Unidade Piloto de Destilação.
Fonte: O autor.

4.10 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS PRODUTOS

A caracterização físico-química dos PLO's e das frações de destilado foi realizada conforme os métodos padrões estabelecidos por Normas Brasileiras (NBR) da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT ou de Normas da American Society for Testing and Materials – ASTM conforme as especificações estabelecidas nas normas 37/2009 e 65/2011 da ANP, que especificam valores para as propriedades e características do querosene de aviação e óleo diesel comercial de uso rodoviário S10. Estas propriedades avaliadas foram: Densidade a 20°C, Viscosidade Cinemática a 40°C (viscosímetro SCHOTT - GERATE), Índice de Acidez, Índice de saponificação, Índice de Refração e Ponto de Fulgor (Pensky Martens Automático - HERZOG).

4.10.1 Corrosividade à lâmina de cobre

A corrosividade ao cobre foi determinada a partir do ensaio onde 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 horas. 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 nº 65/11, também é estabelecido o método ABNT NBR 14359. Os valores máximos aceitáveis são grau 1 de corrosão. A Figura 4.44 mostra o equipamento usado para determinar a corrosividade.

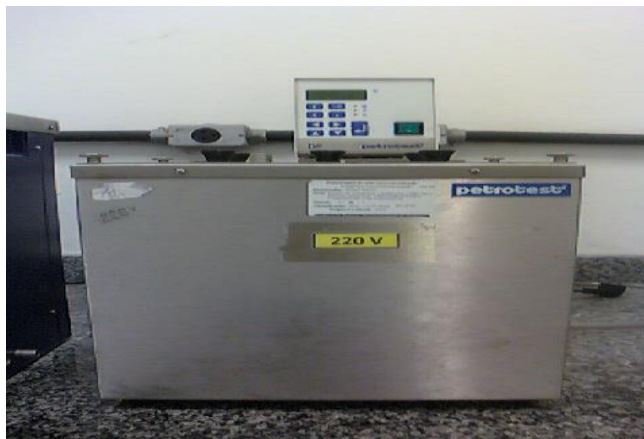


Figura 4.44- Equipamento usado na determinação da corrosividade.
Fonte: O autor.

4.10.2 Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor é a temperatura mínima onde é observada a liberação de vapores de um líquido, em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável com o ar (LÔBO et al., 2009). O ponto de fulgor dos combustíveis foi determinado de acordo com a norma ASTM D 93, com o auxílio do equipamento Flash Point Tester da Pensky-Martens Modelo HFP 380. Além disso, este parâmetro pode ser usado na detecção da contaminação por materiais relativamente não voláteis ou não inflamáveis em amostras de combustível.

Na análise foram utilizados 75 ml de amostra, sob aquecimento e agitação (100 rpm) em recipiente de bronze fechado com dimensões especificadas. Uma fonte de chama é direcionada ao interior do recipiente de cobre em intervalos regulares de 2 min, simultaneamente com a interrupção da agitação, até a observação da ignição dos vapores, em seguida registrando-se o ponto de fulgor. A Figura 4.45 mostra o equipamento utilizado para determinar o ponto de fulgor.

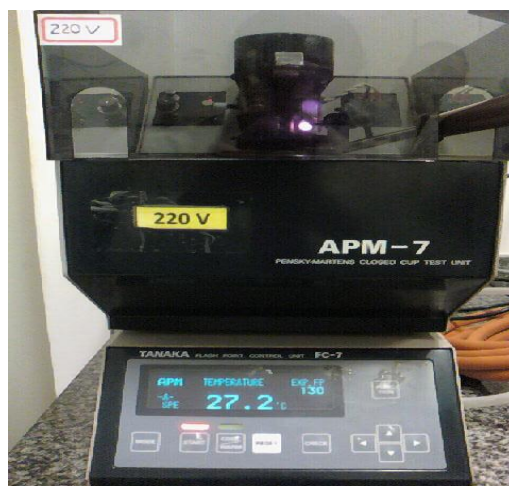


Figura 4.45- Equipamento utilizado na determinação do ponto de fulgor.
Fonte: O autor.

4.10.3 Índice de acidez

Um aumento da acidez do biocombustível pode aumentar ou acelerar a corrosão do motor. A descrição do procedimento do Índice de Acidez foi anteriormente mencionada na Seção 4.2.5.1. Este método é uma adaptação do método oficial AOCS Ca 5-40 (AOCS, 1988).

4.10.4 Índice de saponificação

O Índice de saponificação é a quantidade de álcali necessária para saponificar uma quantidade definida da amostra. Este parâmetro expressa o número de miligramas de KOH necessário para saponificar 1,0 g de amostra. Assim como o índice de acidez, a descrição do procedimento do Índice de saponificação foi anteriormente mencionada na Seção 4.2.5.2. Este índice foi determinado conforme a metodologia oficial AOCS Cd 3-25 (AOCS, 1997).

4.10.5 Viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática foi determinada segundo a norma ASTM D 445 (2006). O procedimento experimental foi realizado em um viscosímetro Cannon-Fenske (SCHOTT GERATE, Modelo N° 520 23). Esta análise foi conduzida no equipamento utilizando um banho termostático na temperatura de 40°C. A Figura 4.46 mostra o viscosímetro Cannon-Fenske utilizado para determinar a viscosidade dos produtos.



Figura 4.46- Viscosímetro Cannon-Fenske.

Fonte: O autor.

A viscosidade é avaliada em viscosímetro capilar e a mesma é medida pela velocidade de escoamento do líquido através de um capilar de vidro N° 300 ($\varnothing = 1,26$ mm). Neste aparato 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. A viscosidade foi obtida a partir da média dos tempos do escoamento e, determinada pela Equação 8 abaixo.

$$v = K (T - e) \quad (8)$$

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.

4.10.6 Densidade

O procedimento da densidade também foi descrito anteriormente na subseção 4.2.5.3, de acordo o método da ABNT NBR 7148.

4.10.7 Índice de refração

O Índice de Refração foi determinado de acordo o método oficial AOCS Cc 7-25 (1997). Este procedimento foi realizado a partir de um prévio ajuste do Refratômetro de ABBÉ (modelo AR 4D) com água destilada (IR a 20 °C = 1,333). O procedimento consistiu em colocar três gotas da amostra sobre o prisma opaco do equipamento, em seguida fechou-se o sistema rapidamente para evitar a evaporação da amostra, especialmente às frações leves da destilação. Foi verificado 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 foi estabelecido o valor do índice de refração na escala de leitura. As leituras foram realizadas em triplicata para cada amostra, a fim de obter uma melhor precisão dos resultados. A Figura 4.47 mostra o Refratômetro de ABBÉ utilizado para determinar o índice de refração.



Figura 4.47- Refratômetro de ABBÉ.

Fonte: O autor.

4.11 CARACTERIZAÇÃO COMPOSICIONAL DOS PRODUTOS

4.11.1 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

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). 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 4.48 mostra o equipamento utilizado nas análises de infravermelho.



Figura 4.48- Espectro de Infravermelho.

Fonte: O autor.

4.11.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Neste trabalho foi utilizada a técnica de espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C a fim de contribuir para uma melhor caracterização da composição qualitativa dos produtos obtidos nos experimentos (PLO's e frações de destilado).

Os espectros de RMN (^1H e ^{13}C) foram obtidos em um espectrômetro 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.

4.11.3 Cromatografia - Análise de GC-MS

A análise de GC-MS das amostras de PLO e das frações destiladas foi realizada no laboratório do grupo Biocatalysis and Organic Synthesis localizado no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ-RJ-Brasil).

A composição química dos PLO's e das frações destiladas foram determinadas através de um *Cromatógrafo Gasoso* acoplado a um *Espectrômetro de Massa* (aparelho Shimadzu GC-MS-2010 com interface QP2010 e impacto de elétrons). A coluna utilizada para a análise foi RTx-5Ms (L=30m; d=0,25mm). Como gás de arraste foi utilizado o Hélio com um fluxo de 37,2 mL/min, taxa de separação igual a 20 e o seguinte programa de temperatura foi aplicada: a temperatura do forno foi aumentada de 15°C/min até 150°C, de 8°C/min até 200°C, de 2°C/min até 240°C e, em seguida, foi mantida durante 4 minutos. Em seguida, o forno foi aquecido a 15°C/min até 300°C. A temperatura do injetor e do detector foi de 280°C. 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 CATALISADOR CARBONATO DE SÓDIO

5.1.1 Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica (ATD e TG)

A Figura 5.1 apresenta as curvas térmicas diferenciais (DTA) e Termogravimétricas (TG) para o carbonato de sódio (Na_2CO_3), utilizado como catalisador no processo de craqueamento térmico catalítico da gordura residual nas escalas de bancada, semi-piloto e piloto.

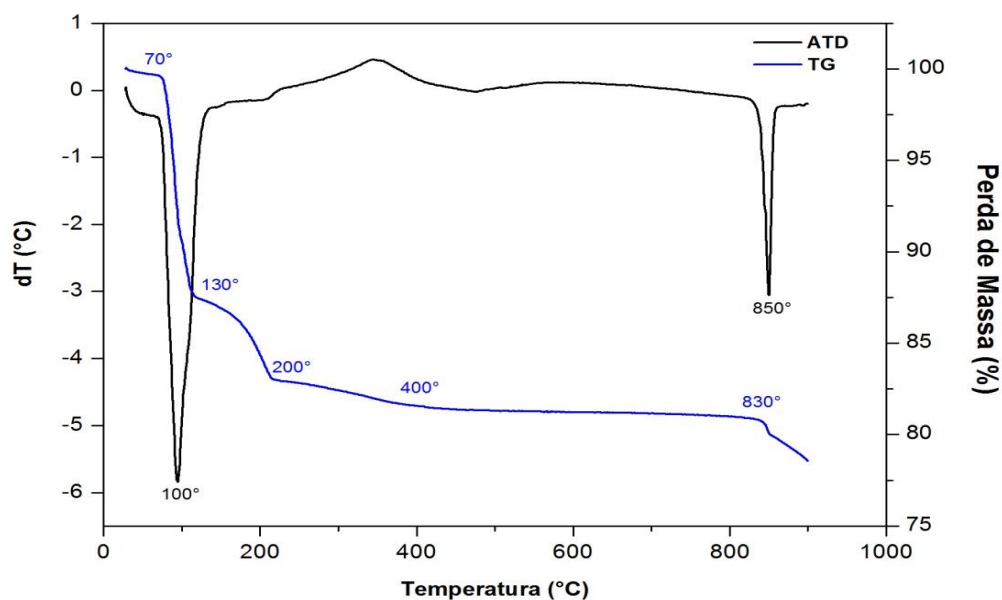


Figura 5.1- Termograma do carbonato de sódio.

Neste termograma podemos observar uma redução na massa do carbonato de sódio, em torno de 12,5 %, na faixa de temperatura entre 70°C a 130°C, provavelmente associado à perda de umidade da amostra, justificado pela presença do pico endotérmico intenso na curva DTA. Percebe-se também um decaimento da massa do catalisador em 5% na curva TG compreendido entre 130°C a 200°C, possivelmente associado à perda de água adsorvida mais fortemente ou quimicamente ligada à estrutura do sólido, no entanto esta faixa pode estar associada à decomposição do bicarbonato de sódio, conforme relatado por Maia e Osório, (2003). Na faixa de temperatura compreendida entre 400°C e 830°C pode-se constatar comportamento estável do carbonato de sódio. Nota-se ainda a presença de um pico endotérmico na curva DTA

compreendido entre 820-870°C, cuja perda máxima ocorre a 850°C, possivelmente resultante da decomposição térmica do catalisador, portanto esta decomposição representada por este ponto de inflexão corresponde a 10% de perda de massa total.

5.1.2 Difractometria de Raios-X (DRX)

O difratograma do carbonato de sódio (Na_2CO_3) utilizado como catalisador neste trabalho está representado na Figura 5.2.

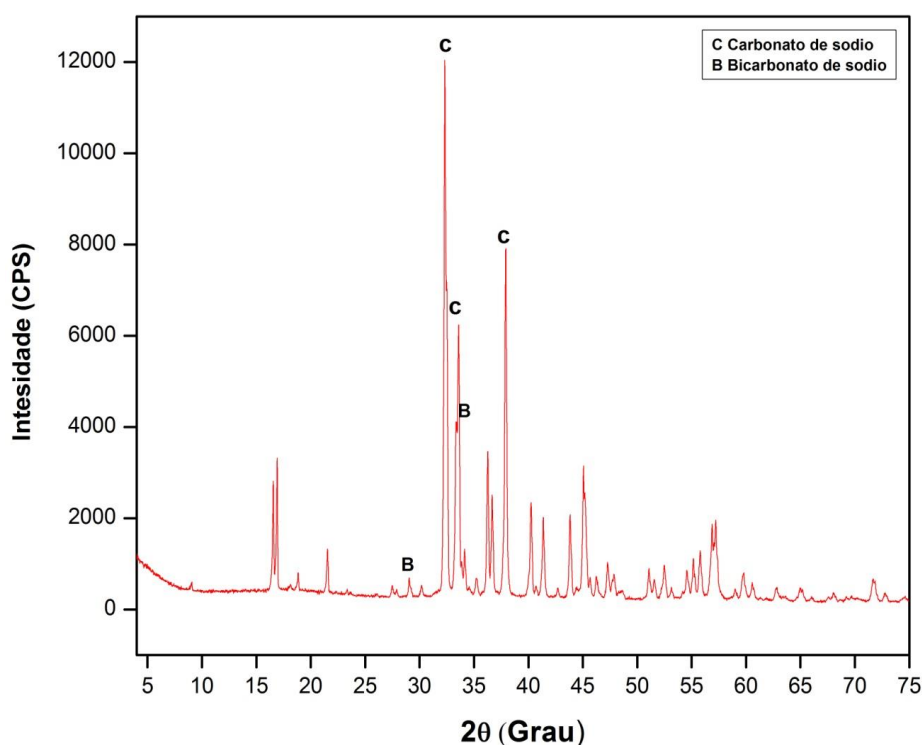


Figura 5.2.- Difractograma do carbonato de sódio.

Os três picos de maior intensidade foram observados em 2θ de 32,3; 32,5 e 37,9°, referentes a fase do carbonato de sódio hidratado ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Como foi verificado, estes picos apresentam base estreita e de alta intensidade. Além disso, foi observado no difratograma a presença de picos referente à fase com bicarbonato de sódio hidratado ($\text{Na}_3\text{HCO}_3 \cdot \text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), porém com picos de baixa intensidade observados em 2θ de 29,01 e 33,85°. Todos os picos estão em boa concordância com o pico típico do carbonato de sódio relatado por Kaufhold et al., 2013.

5.1.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

A análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi aplicada para determinar quais os grupos funcionais presentes na superfície do catalisador. A Figura 5.3 apresenta o espectro de infravermelho do catalisador carbonato de sódio.

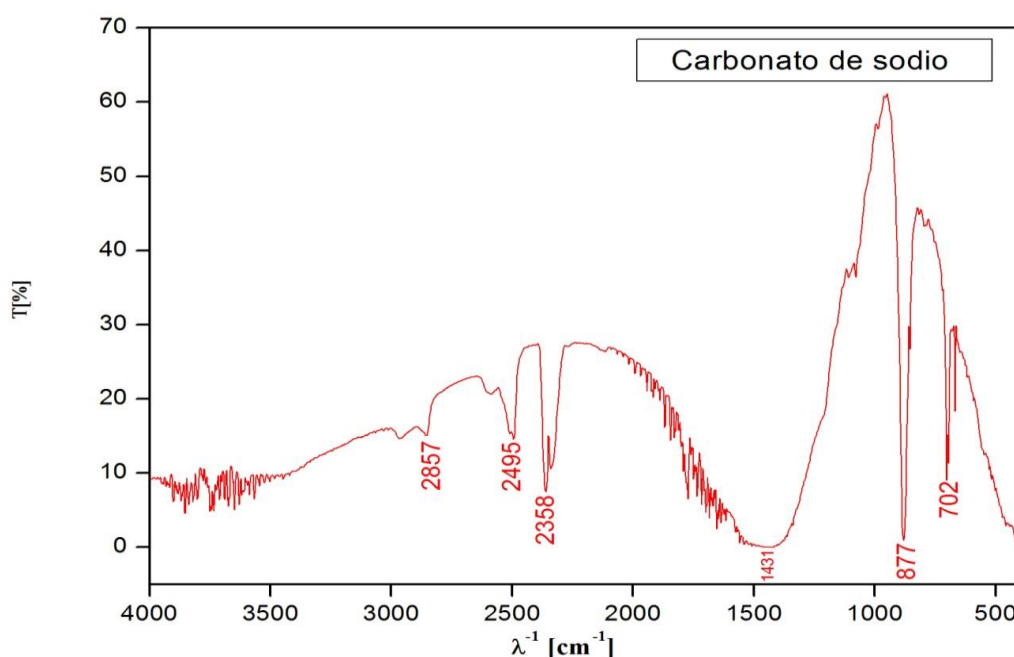


Figura 5.3- Espectro de infravermelho do carbonato de sódio.

Os espectros obtidos para o carbonato de sódio apresentam uma banda próxima de 2857 cm^{-1} referentes à deformação axial alifática da ligação C-H do grupo metila (CH_3). A banda 2358 cm^{-1} característica do CO_2 , provavelmente, devido ao ambiente. O espectro também apresentou uma banda característica do íon carboxilato (COO^-), na região de 1431, comprovando a presença do íon na estrutura.

5.1.4 Espectroscopia de Fluorescência de Raios-x

A análise química do carbonato de sódio foi realizada para avaliar a pureza desses sais, tendo em vista que foram utilizadas nos testes de craqueamento, amostras oriundas de diversas fontes comerciais. A Tabela 5.1 mostra a composição elementar quantitativa do carbonato de sódio, após a secagem em mufla a 300°C por duas horas, obtido por FRX.

Tabela 5.1- Porcentagens em massa dos elementos através do método de Fluorescência de Raios X (FRX) do carbonato de sódio.

Constituintes	Concentração (% massa)
Al ₂ O ₃	0,186
SiO ₂	0,746
P	0,113
CaO	0,098
Fe ₂ O ₃	0,105
Na	97,826
Cl	0,538
Ag	0,388

De acordo com os resultados da análise química por espectrometria de fluorescência de raios-x do catalisador carbonato de sódio de grau comercial, observa-se um resultado satisfatório para a composição deste material que apresenta 97,82% de sódio (Na₂CO₃), o que caracteriza este material como de pureza elevada. A presença de algumas impurezas, como por exemplo, o SiO₂, Fe₂O₃, CaO e a Ag foram encontrados, porém com composição não significativa.

5.2 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO CATALÍTICO EM ESCALA DE BANCADA

A Tabela 5.2 mostra os parâmetros operacionais e os resultados obtidos para os 3 (três) experimentos de CTC que foram realizados na Unidade de Craqueamento em Escala de Bancada do Laboratório de Catálise do Instituto Militar de Engenharia. Nestes experimentos foi avaliada a influência da variação do teor de catalisador carbonato de sódio no rendimento e qualidade dos PLO's produzidos. A taxa de aquecimento utilizada nos experimentos foi de 10°C/min. Vale ressaltar que o cálculo do balanço de massa que determinou os percentuais dos rendimentos na Tabela 5.2 está demonstrado no Anexo A.

Tabela 5.2- Parâmetros operacionais dos experimentos de craqueamento térmico catalítico em escala de bancada que utilizaram a gordura residual como carga.

Parâmetros de Processo	EXP 1 Gordura (5% Na₂CO₃) Bancada	EXP 2 Gordura (10% Na₂CO₃) Bancada	EXP 3 Gordura (15% Na₂CO₃) Bancada
Temperatura de Craqueamento (°C)	450	450	450
Temperatura inicial de Craqueamento (°C)	375	362	335
Tempo inicial de Craqueamento (min)	46	41	36
Tempo total do processo (min)	73	73	73
Rendimento PLO base úmida (%)	68,7	73,9	71,8
Rendimento PLO base seca (%)	60,5	65,4	64,0
Resíduo Coque (%)	9,0	9,8	7,5
Gás (%)	22,3	16,3	20,7
Acidez da gordura residual (mg KOH/g)	155,42	155,42	155,42
Acidez do produto líquido orgânico (mg KOH/g)	71,5	19,0	30,0

A partir da interpretação dos resultados apresentados na Tabela 5.2, constatou-se que os processos de CTC apresentaram uma redução na temperatura e no tempo inicial de craqueamento com o aumento do teor do catalisador, ratificando que a variação do teor do catalisador contribuiu significativamente para que ocorresse um rompimento mais rápido e eficaz das moléculas da gordura residual.

Na análise dos parâmetros de processo dos 3 (três) experimentos realizados em escala de bancada foi possível observar que quando ocorreu um aumento de 5% para 10% de teor de catalisador o índice de acidez do PLO caiu consideravelmente, diminuindo de 71,5 mg KOH/g para 19,0 mg KOH/g. Vale ressaltar que ocorreu um aumento no valor do rendimento, pois o PLO produzido com 5% de Na₂CO₃ apresentou um rendimento 60,5%, enquanto o PLO produzido com 10% de Na₂CO₃ apresentou um rendimento de 65,4%.

Os rendimentos obtidos nos experimentos 2 (10% Na₂CO₃) e 3 (15% Na₂CO₃) foram próximos, sendo respectivamente 65,4% e 64%, entretanto ocorreu uma diferença significativa

nos seus índices de acidez. Desta forma pode-se observar que o aumento do teor de catalisador de 5% para 10% contribuiu consideravelmente para o aumento do rendimento do processo e, sobretudo para a redução do índice de acidez do PLO, porém a variação de 10% para 15% não influenciou de forma expressiva na variação do rendimento e o valor do índice de acidez do PLO do experimento 3 não foi totalmente satisfatório, pois apesar de ser considerado um valor baixo esperava-se que o mesmo fosse menor que o índice de acidez apresentado pelo PLO do experimento 2.

A Tabela 5.3 mostra os resultados das caracterizações físico-químicas dos Produtos Líquidos Orgânicos obtidos nos 3 (três) experimentos realizados na unidade de craqueamento em escala de bancada. 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, esta apenas determina que se anotem tais valores. As determinações das características 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 5.3- Características físico-químicas dos Produtos Líquidos Orgânicos obtidos através do Craqueamento Térmico Catalítico da Gordura Residual em Escala de Bancada.

Parâmetros Físico-Químicos	PLO 1 Gordura (5% Na₂CO₃) Bancada	PLO 2 Gordura (10% Na₂CO₃) Bancada	PLO 3 Gordura (15% Na₂CO₃) Bancada	Diesel S 10 (ANP N°65)
Densidade (g/ml)	0,867	0,835	0,827	0, 82 a 0,85
Índice de Acidez (mg KOH/g)	71,5	19,0	30,0	Anotar
Índice de refração	1,46	1,45	1,45	Anotar
Viscosidade Cinemática (cSt)	6,35	4,21	3,9	2,0 a 4,5
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	96,48	43,12	40,90	Anotar
Corrosividade à lâmina de cobre	1	1	1	1

Analisando o índice de acidez foi observado que a elevação do percentual do catalisador carbonato de sódio contribuiu de forma significativa para a redução deste índice, o que de certa forma resulta na melhor conversão em hidrocarbonetos (olefinas e parafinas), através das reações de descarboxilação ou descarbonilação dos compostos oxigenados, ratificando que o aumento do teor do catalisador básico favorece a reação de craqueamento secundário, resultando em produtos com baixa acidez (baixo teor de ácidos graxos livres).

Os valores dos parâmetros densidade, viscosidade cinemática e índice de saponificação reduziram com o aumento do teor do catalisador carbonato de sódio. Ao analisar os valores das densidades apresentadas pelos PLO's 2 e 3, foi verificado que os mesmos estão dentro da faixa dos valores especificados pela norma (ANP N° 65 para o óleo diesel S10). Os valores da viscosidade cinemática em sua maioria apresentaram conformidade com a norma supracitada. Os valores da viscosidade podem ser considerados baixos e isso é resultante da presença de compostos mais leves nos PLO's.

Os valores do índice de saponificação foram satisfatórios e esperados, pois o PLO que apresentou o maior valor para este índice (96,48 mg KOH/g) foi justamente aquele que foi produzido com o menor teor de catalisador, isto é, o PLO 1 (5% Na₂CO₃), enquanto os PLOs 2 e 3 apresentaram valores bem inferiores para o índice de saponificação. Desta forma foi observado que o índice de saponificação diminuiu consideravelmente com o aumento do teor do catalisador básico carbonato de sódio e que a transformação efetiva da matéria-prima (à quebra das moléculas dos sais de ácidos graxos) em frações de hidrocarbonetos foi mais eficaz nos experimentos 2 e 3.

O índice de refração dos PLO's não apresentaram variação significativa nos seus valores e cabe mencionar que estes valores foram próximos aos valores encontrados por derivados do petróleo como o do diesel (1,460) obtido por SUZUKI et al. (2008). Os valores de corrosividade a lâmina de cobre dos experimentos foram consonantes à norma supracitada, caracterizando que os PLO's apresentam baixa capacidade de causar corrosão em peças metálicas.

Os espectros de infravermelho apresentados na Figura 5.4, demonstram a análise composicional de FT-IR dos Produtos Líquidos Orgânicos produzidos na Unidade de Craqueamento em Escala de Bancada, no qual foi avaliada a influência do teor do catalisador carbonato de sódio (5%, 10% e 15% m./m.) no rendimento e na qualidade dos produtos.

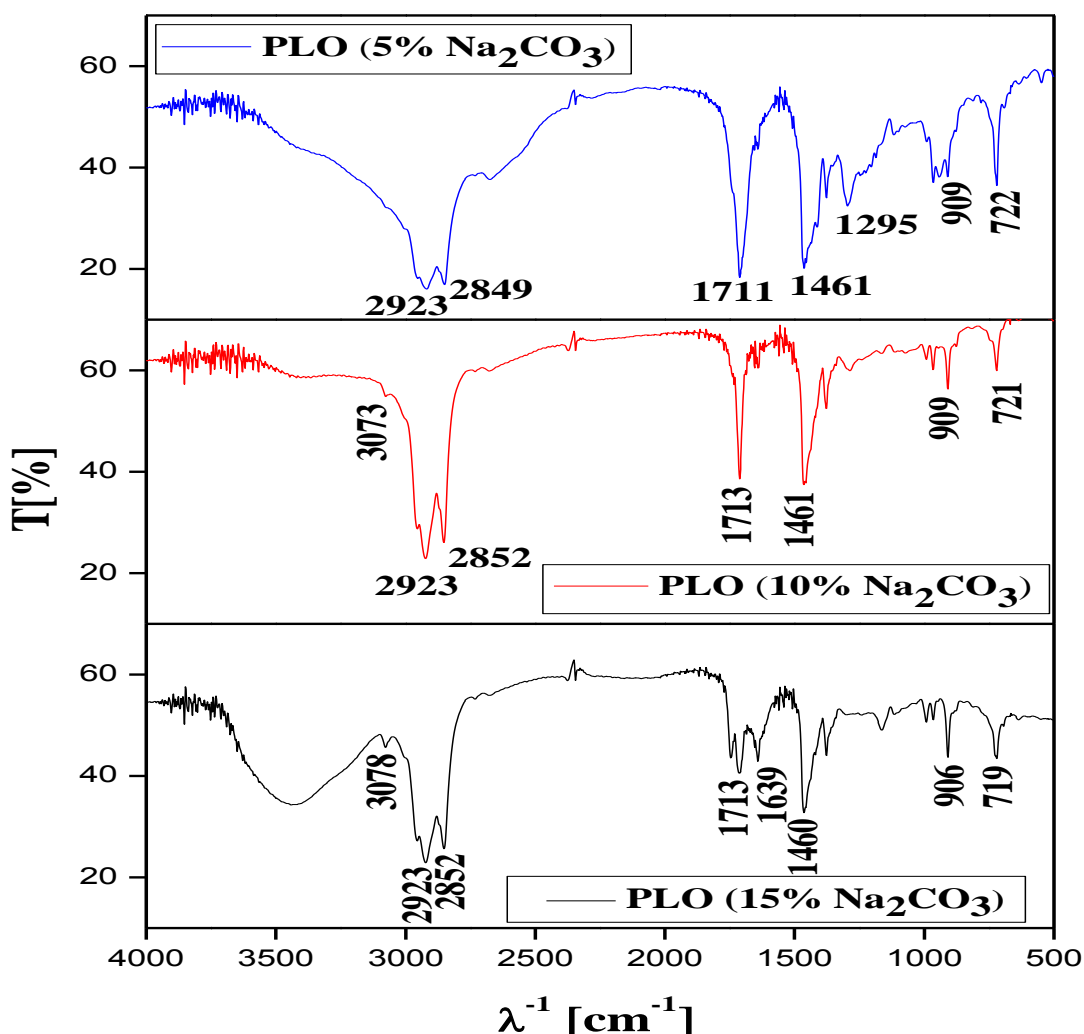


Figura 5.4- Espectros de Infravermelho dos PLO's produzidos na Unidade de Craqueamento em Escala de Bancada.

Na análise dos produtos obtidos com carbonato de sódio em escala de bancada foi constatada a presença da banda de deformação axial intensa de carbonila (C=O) observada nos três espectros entre 1711 e 1713 cm^{-1} . No entanto no experimento com 5% de catalisador foi observada uma banda de deformação axial larga compreendida entre 3200-2500 cm^{-1} , indicando a presença de carbonila de ácido carboxílico, este resultado é ratificado pelo valor obtido no parâmetro físico-químico do índice de acidez (valor). Nos três espectros obtidos foram visualizados a presença de bandas em torno de 2923 cm^{-1} e próximo de 2852 cm^{-1} , referentes às deformações axiais alifáticas da ligação C-H do grupo metileno (CH_2) e metila (CH_3), respectivamente, o que indica que os produtos obtidos apresentam hidrocarbonetos em sua composição. As bandas próximas de 1460 cm^{-1} (nos três espectros) são características da deformação assimétrica da ligação C-H do grupo metila (CH_3). Enquanto os modos vibracionais

característicos da presença de olefina foram observados pelas bandas de deformação angular fora do plano de C-H entre 906-909 cm^{-1} , assim como as bandas entre 719-722 cm^{-1} .

5.3 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO CATALÍTICO EM ESCALA SEMI-PILOTO

Esta unidade pertence ao Laboratório de Catálise do Instituto Militar de Engenharia e na mesma foi realizado 1 (um) experimento, que tinha como finalidade a produção de um PLO a partir do CTC da gordura residual utilizando um teor de 10% de carbonato de sódio como catalisador. O principal objetivo deste experimento era produzir um PLO com um teor de 10% de Na_2CO_3 em escala semi-piloto para que os seus resultados fossem comparados com os resultados apresentados pelos PLO's do mesmo teor, produzidos em escala piloto e de bancada. A Tabela 5.4 apresenta os parâmetros operacionais do processo de craqueamento térmico catalítico em escala semi-piloto da gordura residual utilizando 10% de carbonato de sódio como catalisador. Cabe salientar que as variáveis operacionais do processo foram: temperatura de operação de 450 °C, velocidade de rotação do agitador vertical de 600 rpm, taxa de aquecimento de 10 °C/min e vazão de gás de arraste (N_2) de 0,04 NL/min. Vale ressaltar que o cálculo do balanço de massa que determinou os percentuais dos rendimentos na Tabela 5.4 está demonstrado no Anexo B.

Tabela 5.4- Parâmetros operacionais do experimento de craqueamento térmico catalítico em escala semi-piloto que utilizou a gordura residual como carga.

Parâmetros de Processo	Experimento Gordura Residual (10% Na_2CO_3) Semi-Piloto
Temperatura de Craqueamento (°C)	450
Temperatura inicial de Craqueamento (°C)	365
Tempo inicial de Craqueamento (min)	49
Tempo total do processo (min)	120
Rendimento PLO base úmida (%)	70,58
Rendimento PLO base seca (%)	62,90
Resíduo Coque (%)	7,02
Gás (%)	22,28
Acidez da gordura residual (mg KOH/g)	98,34
Acidez do produto líquido orgânico (mg KOH/g)	10,44

Os resultados apresentados na Tabela 5.4 ratificam que o experimento de craqueamento térmico catalítico da gordura residual em escala semi-piloto que utilizou um teor de 10% de carbonato de sódio foram satisfatórios, principalmente no que se refere ao rendimento do PLO em base seca, pois o mesmo apresentou um rendimento real superior a 60% de conversão.

A Tabela 5.5 mostra os resultados das caracterizações físico-químicas do Produto Líquido Orgânico obtido no experimento realizado na unidade semi-piloto de craqueamento utilizando o teor de 10% de carbonato de sódio. 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, esta apenas determina que se anotem tais valores. A determinação das características 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 5.5- Características físico-químicas do Produto Líquido Orgânico obtidos através do Craqueamento Térmico Catalítico da Gordura Residual em Escala Semi-Piloto.

Parâmetros Físico-Químicos	PLO Gordura (10% Na₂CO₃) Semi-Piloto	Diesel S 10 (ANP N°65)
Densidade (g/ml)	0,825	0, 82 a 0,85
Índice de Acidez (mg KOH/g)	10,44	Anotar
Índice de refração	1,45	Anotar
Viscosidade Cinemática (cSt)	3,28	2,0 a 4,5
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	21,24	Anotar
Corrosividade à lâmina de cobre	1	1

Os parâmetros físico-químicos: densidade, viscosidade e corrosividade à lâmina de cobre apresentaram resultados consonantes com os valores da norma que estabelece as especificações para o diesel S10 derivado do petróleo. Os valores da viscosidade cinemática e da densidade podem ser considerados baixos e isso é resultante da presença de compostos mais leves nos PLO's. O valor da corrosividade a lâmina de cobre do experimento foi consonante com a norma

supracitada, caracterizando que os PLO's apresentaram baixa capacidade de causar corrosão em peças metálicas. Vale citar que o índice de acidez apresentou um valor baixo (10,44 mg KOH/g), pois os valores encontrados para o índice de acidez de PLO's na literatura geralmente ultrapassam o valor obtido neste experimento.

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

A Tabela 5.6 apresenta os resultados das análises físico-químicas das amostras das gorduras utilizadas como matéria-prima em cada um dos três (3) experimentos envolvendo o craqueamento térmico catalítico em *escala piloto*: Experimento 1 (5% de Na₂CO₃), Experimento 2 (10% de Na₂CO₃) e Experimento 3 (15% de Na₂CO₃).

Tabela 5.6- Características físico-químicas das gorduras residuais usadas nos processos de craqueamento térmico catalítico em escala piloto.

Características	Gordura Residual (EXP 1)	Gordura Residual (EXP 2)	Gordura Residual (EXP 3)
Índice de Acidez (mg KOH/g)	101,25	72,41	92,95
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	171,32	120,19	157,15

Pequenas amostras das Gorduras Residuais (GR) foram retiradas antes de iniciar cada processo de craqueamento térmico catalítico e a mesma foi submetida primeiramente a uma análise físico-química conhecida como índice de saponificação. Os resultados obtidos para o índice de saponificação das GR variaram de 120,19 mg KOH/g a 171,32 mg KOH/g, esses valores indicam que as amostras apresentam uma grande quantidade de material graxo e um grande potencial para a formação de sabão. Em complemento ao índice de saponificação, às amostras foram submetidas a análises de acidez. Os índices de acidez variaram de 72,41 mg KOH/g a 101,25 mg KOH/g. Os elevados valores obtidos para o índice de acidez, indicam que as amostras eram compostas basicamente por ácidos graxos livres.

5.5 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO CATALÍTICO EM ESCALA PILOTO

Nesta unidade foram realizados 3 (três) experimentos visando estudar a influência da variação do teor do catalisador carbonato de sódio no rendimento e qualidade dos produtos obtidos após o craqueamento térmico catalítico da gordura residual. Vale ressaltar que as variáveis operacionais como: temperatura de operação de 450°C, velocidade de agitação de 150 rpm e taxa de aquecimento de 10°C/min, foram mantidos constantes no processo experimental. A Tabela 5.7 mostra todos os experimentos realizados na Unidade Piloto de Craqueamento da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, destacando o valor do teor do catalisador e os parâmetros operacionais do processo de craqueamento térmico catalítico. Vale ressaltar que o cálculo do balanço de massa que determinou os percentuais dos rendimentos na Tabela 5.7 está demonstrado no Anexo C.

Tabela 5.7- Parâmetros operacionais dos experimentos de craqueamento térmico catalítico em escala piloto que utilizaram a gordura residual como carga.

Parâmetros de Processo	EXP 1 Gordura Residual (5% Na₂CO₃) Piloto	EXP 2 Gordura Residual (10% Na₂CO₃) Piloto	EXP 3 Gordura Residual (15% Na₂CO₃) Piloto
Temperatura de Craqueamento (°C)	450	450	450
Temperatura inicial de Craqueamento (°C)	295	306	282
Tempo inicial de Craqueamento (min)	45	40	50
Tempo total do processo (min)	150	129	127
Rendimento PLO base úmida (%)	56,69	72,03	81,76
Rendimento PLO base seca (%)	50,26	66,57	64,76
Resíduo Coque (%)	16,69	9,73	7,30
Gás (%)	26,60	18,23	10,92
Acidez da gordura residual (mg KOH/g)	101,25	72,41	157,15
Acidez do PLO (mg KOH/g)	39,26	6,46	13,40

A partir dos resultados apresentados na Tabela 5.7, constatou-se que os processos de CTC apresentaram uma redução no seu tempo de duração com o aumento do teor do catalisador carbonato de sódio, ratificando que o catalisador empregado e a variação do teor do mesmo

acabaram contribuindo significativamente para que ocorresse um rompimento mais rápido e eficaz das moléculas da gordura residual, favorecendo na redução do tempo reacional dos processos.

Na análise dos parâmetros de processo dos 3 (três) experimentos realizados em escala piloto foi possível observar que quando ocorreu o aumento do teor de catalisador o rendimento do produto líquido orgânico também aumentou, pois o rendimento do PLO em base seca no experimento 1 (um) foi de 50,26 %, ressaltando que este experimento utilizou apenas um teor de 5% de catalisador, entretanto o rendimento do PLO em base seca obtido no experimento 2 (dois) foi de 66,57%, destacando que o teor de catalisador utilizado neste experimento foi de 10%.

Os rendimentos dos PLO's em base seca apresentados nos experimentos 2 e 3 podem ser considerados elevados por apresentarem valores acima de 60%, enfatizando que este é o rendimento real do processo, ou seja, é o rendimento obtido e calculado após o PLO em base úmida passar pelos processos de tratamento (lavagem, decantação e filtração), para a retirada dos resíduos (água residual e algumas vezes restos de catalisadores) do biocombustível proveniente do processo de craqueamento. Em alguns casos o rendimento do PLO em base seca também é denominado como rendimento real de biocombustível.

Também foi observado que os rendimentos dos resíduos (coque) e dos gases gerados durante o processo de CTC diminuíram com o aumento do teor do carbonato de sódio, ratificando novamente a eficácia do catalisador. Os valores da acidez das cargas utilizadas (gordura residual) quando comparados com os valores da acidez dos PLO's produzidos a partir do craqueamento das mesmas apresentaram uma enorme disparidade de valores. Vale citar o que ocorreu no experimento 2, onde a acidez da GR utilizada como carga apresentava um valor de 72,41 mg KOH/g e o PLO produzido a partir do craqueamento da mesma apresentou uma acidez de 6,46 mg KOH/g, confirmando a enorme diferença entre os valores e mostrando que o processo de CTC foi preliminarmente bem-sucedido por apresentar uma acidez baixíssima do produto final, isto é, do Produto Líquido Orgânico.

A Tabela 5.8 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, esta apenas determina que se anotem tais valores. As determinações das características 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 5.8- Características físico-químicas dos Produtos Líquidos Orgânicos obtidos através do Craqueamento Térmico Catalítico da Gordura Residual em Escala Piloto.

Parâmetros Físico-Químicos	PLO 1 Gordura (5% Na₂CO₃) Piloto	PLO 2 Gordura (10% Na₂CO₃) Piloto	PLO 3 Gordura (15% Na₂CO₃) Piloto	Diesel S 10 (ANP N°65)
Densidade (g/ml)	0,8254	0,8155	0,8371	0, 820 a 0,85
Índice de Acidez (mg KOH/g)	39,26	6,46	13,40	Anotar
Índice de refração	1,45	1,46	1,46	Anotar
Viscosidade Cinemática (cSt)	5,57	3,48	4,0	2,0 a 4,5
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	60,96	21,21	33,15	Anotar
Corrosividade à lâmina de cobre	1	1	1	1

Analisando o índice de acidez foi observado que a elevação do percentual do catalisador carbonato de sódio contribuiu de forma significativa para a redução deste índice, o que de certa forma resulta na melhor conversão em hidrocarbonetos (olefinas e parafinas), através das reações de descarboxilação ou descarbonilação dos compostos oxigenados, ratificando que o aumento do teor do catalisador básico favorece a reação de craqueamento secundário, resultando em produtos com baixa acidez (baixo teor de ácidos graxos livres).

Ao analisar os valores das densidades apresentadas pelos PLO's, foi verificado que os valores obtidos estão dentro da faixa dos valores especificados pela norma (ANP N° 65 para o óleo diesel S10). Ao relacionar o aumento no percentual dos catalisadores com este parâmetro, não foram observados variações significativas no valor das densidades dos PLO's. Os valores da viscosidade cinemática em sua maioria apresentaram conformidade com a norma supracitada, podendo destacar a viscosidade apresentada pelo PLO 2 (10% Na₂CO₃), pois o mesmo apresentou o menor valor deste parâmetro (3,48 cSt). Os valores da viscosidade podem ser

considerados baixos e isso é resultante da presença de compostos mais leves nos PLO's, visto que os mesmos também apresentaram valores baixos para o índice de acidez e densidade.

Os valores do índice de saponificação foram satisfatórios e esperados, pois o PLO que apresentou o maior valor para este índice (60,96 mg KOH/g) foi justamente aquele que foi produzido com o menor teor de catalisador, isto é, o PLO 1 (5% Na₂CO₃), enquanto os PLO's 2 e 3 apresentaram valores bem inferiores para o índice de saponificação (21,21 e 33,15 mg KOH/g, respectivamente), quando comparados com o valor apresentado pelo PLO 1. Desta forma foi observado que o índice de saponificação diminuiu consideravelmente com o aumento do teor do catalisador básico carbonato de sódio e que a transformação efetiva da matéria-prima (à quebra das moléculas dos sais de ácidos graxos) em frações de hidrocarbonetos foi mais eficaz nos experimentos 2 e 3.

O índice de refração dos PLO's não apresentaram variação significativa nos seus valores e cabe mencionar que estes valores foram próximos aos valores encontrados por derivados do petróleo como o do diesel (1,460) obtido por SUZUKI et al. (2008). Os valores de corrosividade a lâmina de cobre dos experimentos foram consonantes à norma supracitada, caracterizando que os PLO's apresentam baixa capacidade de causar corrosão em peças metálicas.

Os espectros de infravermelho apresentados na Figura 5.5, demonstram a análise composicional de FT-IR dos Produtos Líquidos Orgânicos produzidos na Unidade Piloto de Craqueamento, no qual foi avaliada a influência do teor do catalisador carbonato de sódio (5%, 10% e 15% m./m.) no rendimento e na qualidade dos produtos.

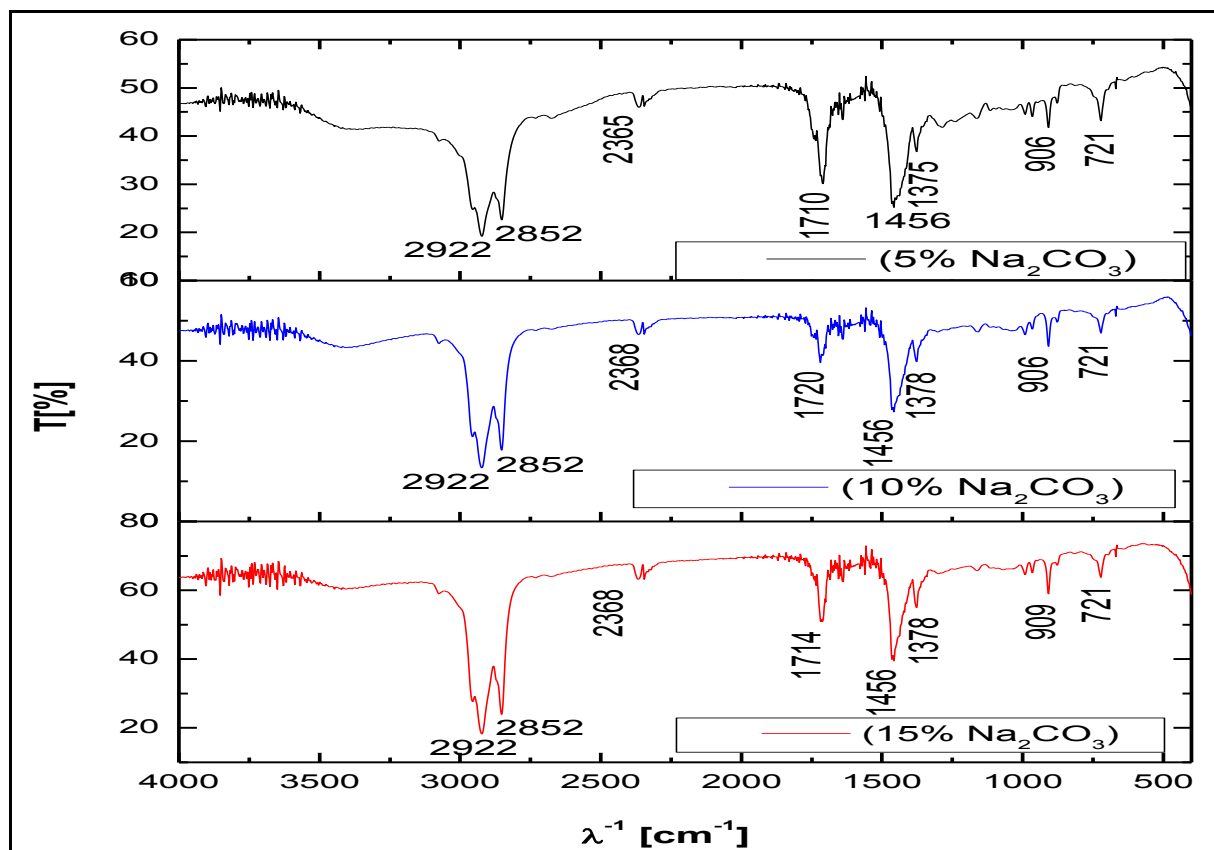


Figura 5.5- Espectros de Infravermelho dos PLO's produzidos na Unidade Piloto de Craqueamento.

Na análise dos produtos obtidos com carbonato de sódio pode-se constatar a presença de bandas de vibração semelhantes em cada região dos espectros, porém algumas variando apenas na intensidade. A banda de deformação axial intensa de carbonila (C=O) entre 1630 - 1820 cm^{-1} , foi visualizada nos três espectros, no qual o pico observado entre 1710-1720 cm^{-1} (experimentos com 10 e 15% de catalisador), assim como a ausência de uma banda de deformação axial larga entre 3200-2500 cm^{-1} , indica a presença de carbonila de cetona nestas amostras. Nos três espectros obtidos foi visualizada a presença de bandas em torno de 2922 cm^{-1} e 2852 cm^{-1} , referentes às deformações axiais alifáticas C-H do grupo metileno (CH_2) e metila (CH_3), respectivamente, o que indica que os produtos obtidos apresentam hidrocarbonetos. As bandas próximas de 1375 cm^{-1} e 1456 cm^{-1} (nos três espectros) são características da deformação simétrica e assimétrica da ligação C-H do grupo metila (CH_3). Enquanto os modos vibracionais característicos da presença de olefina foram observados pelas bandas de deformação angular fora do plano de C-H em torno de 906 cm^{-1} e 721 cm^{-1} . As bandas próximas de 2368 cm^{-1} são características da deformação axial assimétrica do CO_2 , devido ao ambiente.

As Figuras 5.6 e 5.7 mostram os espectros de RMN de ^{13}C e ^1H da amostra do PLO produzido na Unidade Piloto de Craqueamento utilizando o teor de 10% do catalisador carbonato de sódio, respectivamente.

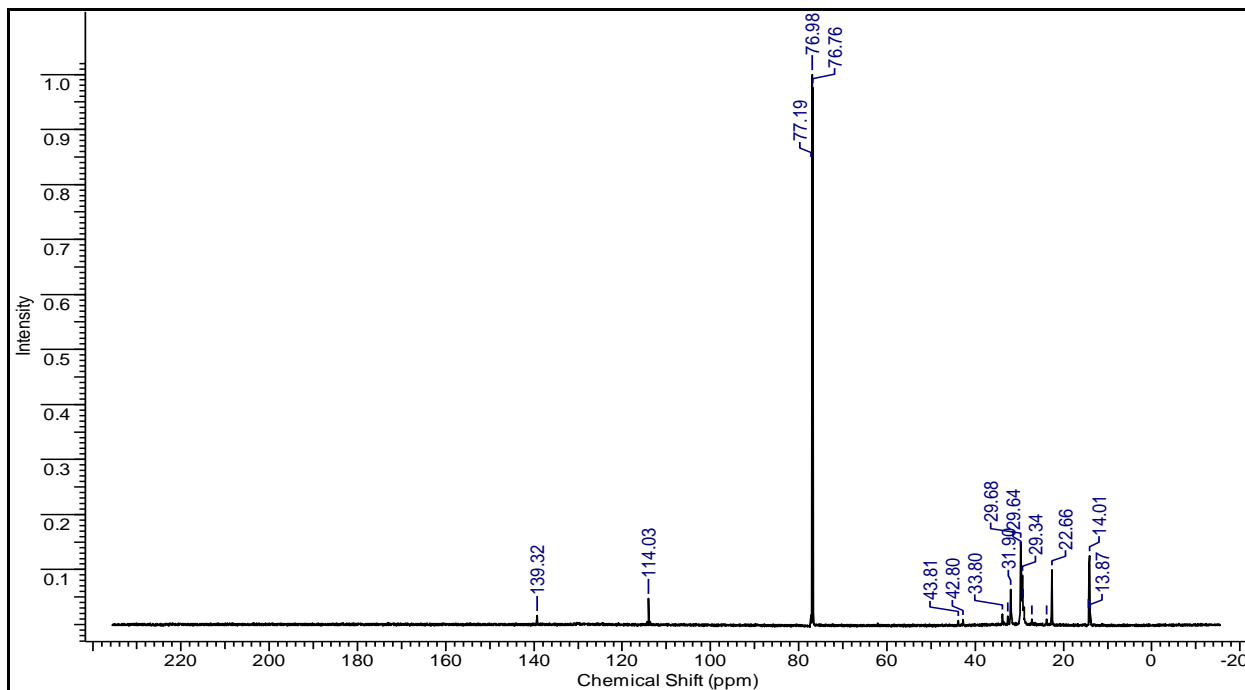


Figura 5.6- Espectro de RMN ^{13}C do PLO produzido na Unidade Piloto de Craqueamento utilizando o teor de 10% de Na_2CO_3 .

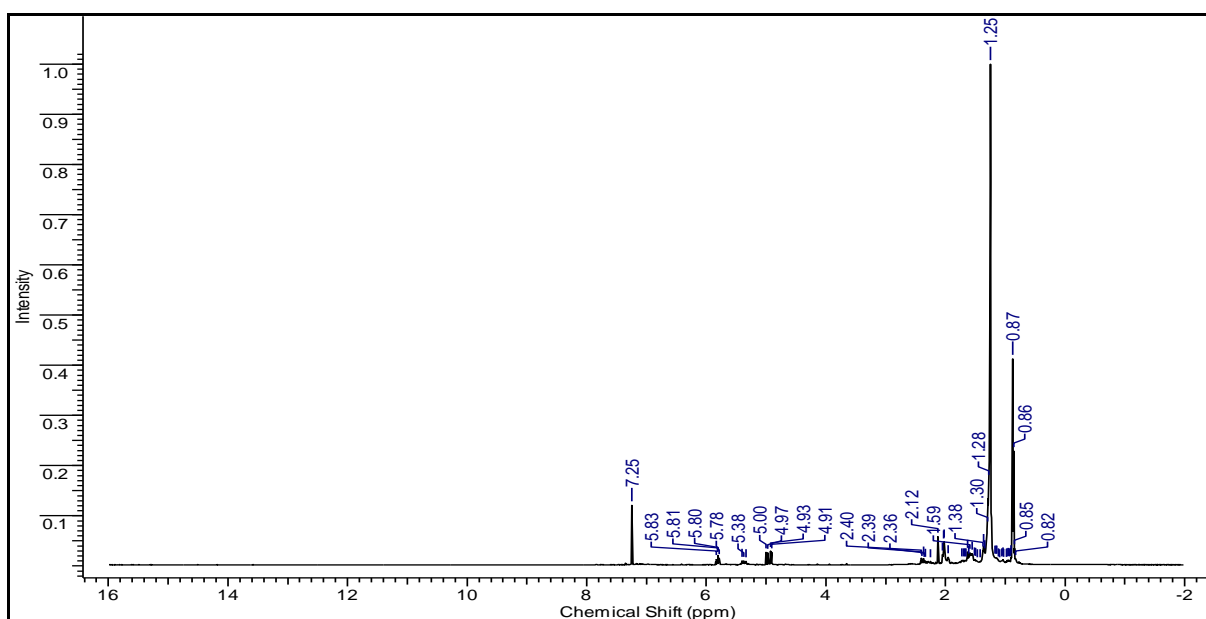
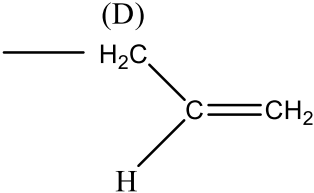
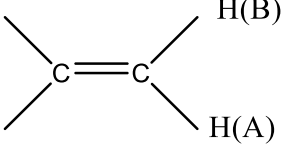
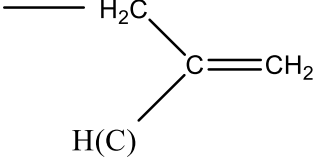


Figura 5.7- Espectro de RMN ^1H do PLO produzido na Unidade Piloto de Craqueamento utilizando o teor de 10% de Na_2CO_3 .

A Tabela 5.9 mostra os deslocamentos químicos característicos dos compostos constituintes do PLO produzido na Unidade Piloto de Craqueamento utilizando o teor de 10% de Na_2CO_3 , os mesmos foram identificados através da análise dos espectros RMN ^{13}C e RMN ^1H .

Tabela 5.9- Deslocamentos químicos característicos dos compostos constituintes do PLO produzido na Unidade Piloto de Craqueamento utilizando o teor de 10% de Na_2CO_3 .

PLO 10% Na_2CO_3 (Escala Piloto)	
Deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C	
DESLOCAMENTOS QUÍMICOS (ppm)	TIPO DE CARBONO ^{13}C
14,01 ppm	$\text{R}_1\text{-CH}_3$
22,66-43,81	$\text{R}_1\text{-CH}_2\text{-R}_2$
76,76-77,19 ppm	Clorofórmio deuterado
114,03 e 139,32 ppm	Olefinas (C=C)
Deslocamentos químicos de RMN de ^1H	
0,87ppm para o H(F)	$\text{R}_1\text{-CH}_3\text{(F)}$
1,25ppm para o H(E)	$\text{R}_1\text{-CH}_2\text{(E)-R}_2$
2,12-2,40 ppm para H(D)	
4,91-5,00 ppm para H(B) 5,38 ppm para H(A)	
5,78-5,83 ppm para H(C)	
7,25 ppm	Clorofórmio deuterado

Ao analisar os espectros de RMN de ^{13}C da amostra, notou-se deslocamentos químicos característicos de carbonos CH_2 (metileno) e CH_3 (grupo metil) de cadeia lineares e longas entre 14,01 a 43,81 ppm, indicando a presença de hidrocarbonetos alifáticos. Os espectros de RMN de ^{13}C também apresentam sinais característicos de hidrocarbonetos olefínicos com deslocamentos químicos de carbonos com duplas ligações observados em 114,03 e 139,32 ppm.

No espectro de RMN de ^1H pode ser observado deslocamentos químicos de hidrogênio a ligado em carbonos com picos entre 0,87 a 1,38 ppm confirmando a presença de hidrocarbonetos alifáticos e os deslocamentos químicos de hidrogênio com carbonos metino ($-\text{CH}$) com picos entre 2,12-2,40 também foram observados. Os deslocamentos químicos entre 4,91 a 5,83 ppm indicam a presença de hidrogênio ligado a carbono insaturado de compostos olefínicos neste PLO.

A Figura 5.8 mostra o cromatograma obtido a partir da análise de GC-MS do Produto Líquido Orgânico produzido na Unidade Piloto de Craqueamento utilizando o teor de 10% do catalisador carbonato de sódio.

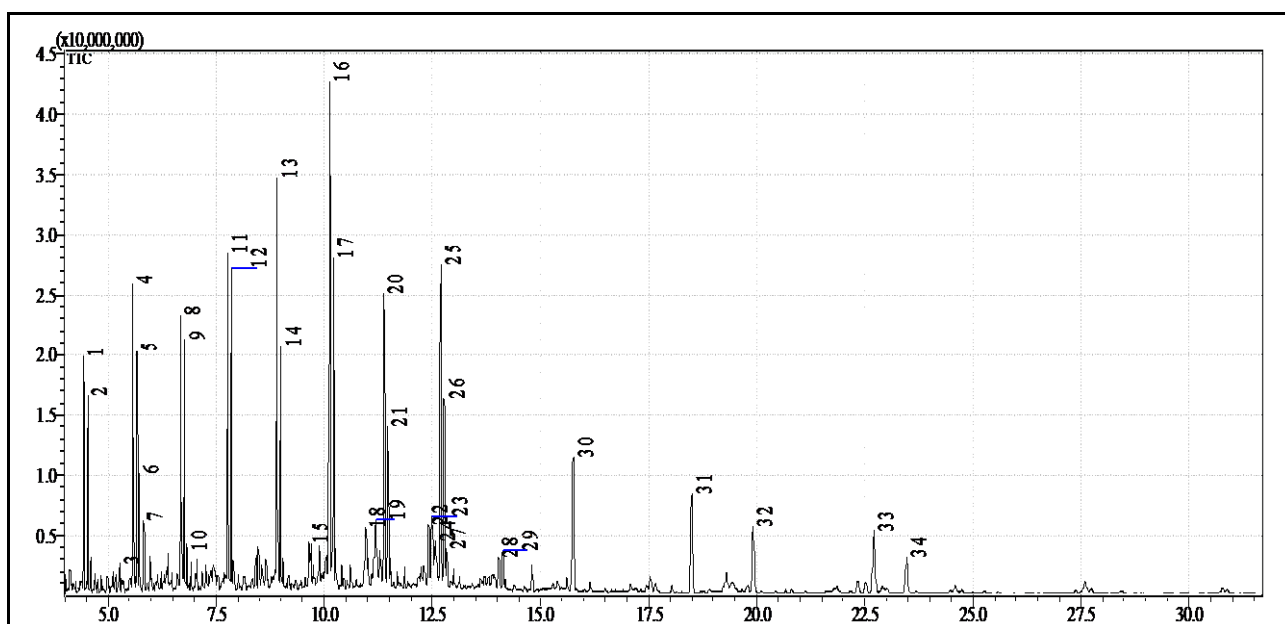


Figura 5.8- Cromatograma do PLO produzido na Unidade Piloto de Craqueamento utilizando o teor de 10% de Na_2CO_3 .

Na referida figura, observa-se a presença de vários picos indicativos de uma elevada quantidade de substâncias presentes no produto analisado. A Tabela 5.10 apresenta a identificação dos picos com sua composição quantitativa, com tempo de retenção variando de 4.442 a 23.465 minutos.

Tabela 5.10- Tempos de retenção e identificação dos picos no PLO produzido na Unidade Piloto de Craqueamento utilizando o teor de 10% de Na₂CO₃.

Picos	Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula molecular	Composição (%)
1	4.442	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	3.05
2	4.540	n-Decano	C ₁₀ H ₂₂	2.35
3	5.267	1-Butilciclohexeno	C ₁₀ H ₁₈	0,56
4	5.583	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	3.79
5	5.675	n-Undecano	C ₁₁ H ₂₄	3.00
6	5.727	1,2-Dibutilciclopropano	C ₁₁ H ₂₂	1.48
7	5.828	1-Pentil-2-propilciclopropano	C ₁₁ H ₂₂	0.85
8	6.688	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	4.16
9	6.773	n-Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	3.52
10	6.825	2-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	0.58
11	7.767	Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	4.14
12	7.853	n-Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	4.74
13	8.908	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	7.15
14	8.996	Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	3.90
15	9.646	Nonilciclopentano	C ₁₄ H ₂₈	1.24
16	10.124	1-Heptadeceno	C ₁₇ H ₃₄	9.08
17	10.213	n-Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	5.93
18	10.966	1,3-Diciclohexilpropano	C ₁₅ H ₂₈	0.55
19	11.193	1-Heptil-1-ciclohexeno	C ₁₃ H ₂₈	0.94
20	11.390	9-Icoseno	C ₂₀ H ₄₀	5.14
21	11.477	Octadecano	C ₁₈ H ₃₈	2.98
22	12.411	Cis-9-octadeceno-1-ol	C ₁₈ H ₃₆ O	1.21
23	12.491	1,19-Icosadieno	C ₂₀ H ₃₈	2.01
24	12.569	3-Heptadeceno	C ₁₆ H ₃₂	1.69
25	12.694	Ácido dicloroacético	C ₁₅ H ₃₂ O	6.84
26	12.778	Heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	3.76
27	12.830	1-Heptadecanol	C ₁₇ H ₃₆ O	0.69
28	14.025	1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	0.66
29	14.131	Docosano	C ₂₂ H ₄₆	0.73

30	15.755	2-Heptadecanona	C ₁₇ H ₃₄ O	3.51
31	18.494	Palmitato de trimetilsilano	C ₁₉ H ₄₀ O ₂ Si	3.08
32	19.910	2-Pentadecanona	C ₁₅ H ₃₀ O	2.16
33	22.708	9-Octadecenoato de Trimetilsilano	C ₂₁ H ₄₂ O ₂ Si	2.22
34	23.465	Nonadecanona	C ₁₉ H ₃₈ O	1.31

O resultado do cromatograma representado na tabela acima evidencia que o PLO, obtido no processo de Craqueamento Térmico Catalítico da Gordura Residual realizado na Unidade Piloto utilizando o percentual de 10% de Na₂CO₃, apresentou em sua composição hidrocarbonetos contendo carbonos na faixa de C₁₀-C₂₂, na forma de parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos, conforme também reportado por (LHAMAS, 2013). Estes resultados obtidos também evidenciaram a transformação da matéria-prima em compostos oxigenados contendo carbonos na faixa de C₁₅-C₁₉ na forma de ácidos, alcoóis e cetonas.

A Tabela 5.11 apresenta a composição percentual em hidrocarbonetos e compostos oxigenados do PLO produzido na Unidade Piloto de Craqueamento utilizando o teor de 10% de Na₂CO₃ de acordo com a composição quantitativa dos compostos apresentados na Tabela 5.10.

Tabela 5.11- Composição do PLO produzido na Unidade Piloto utilizando o teor de 10% de Na₂CO₃.

Compostos	Composição (%) do PLO (10% de Na₂CO₃)
Parafinas	31,91
Olefinas	41,45
Aromáticos	1,5
Naftênicos	4,12
Total de hidrocarbonetos	78,98
Álcoois	1,9
Cetonas	6,98
Ácidos	6,84
Outros	5,3
Total de compostos oxigenados	21,02

Analisando os resultados apresentados na tabela acima, constatou-se uma efetiva desoxigenação do PLO resultante da reação de craqueamento térmico catalítico com o uso do

catalisador carbonado de sódio, esta afirmativa é confirmada através da elevada porcentagem de hidrocarbonetos obtidos nesta análise, representando um percentual total de 78,98%, assim como pela porcentagem menor dos compostos oxigenados (15,72 %). Segundo Thomas, 2013 os principais hidrocarbonetos presentes no diesel de petróleo são alcanos, olefinicos, naftênicos e aromáticos, deste modo, a obtenção deste resultado confirma a semelhança da composição do PLO com a composição do diesel derivado do petróleo, o que de certa maneira, ratifica a possibilidade do PLO se tornar um provável substituto ou até mesmo um aditivo do diesel. Dentre os compostos oxigenados obtidos, pode-se observar que os maiores percentuais foram para as Cetonas com o valor de 6,98% e o ácido dicloroacético com o valor de 6,84%.

A Tabela 5.12 mostra os resultados apresentados pelos experimentos envolvendo o craqueamento térmico catalítico da gordura residual utilizando o teor de 10% de Na_2CO_3 como catalisador nas escalas de bancada, semi-piloto e piloto. Vale citar previamente que os experimentos envolvendo o teor de 10% de carbonato de sódio apresentaram excelentes resultados e por isso o mesmo foi o único reproduzido em 3 (três) escalas de produção (bancada, semi-piloto e piloto), esta afirmativa pode ser confirmada tendo em vista que os mesmos demonstraram os melhores rendimentos de PLO e os menores valores para o índice de acidez, mas estes resultados poderão ser comparados de uma forma mais criteriosa a partir da análise da Tabela 5.12

Tabela 5.12- Resultados apresentados pelos experimentos envolvendo o craqueamento térmico catalítico da gordura residual que utilizaram o teor de 10% de Na_2CO_3 como catalisador nas escalas de bancada, semi-piloto e piloto.

Parâmetros de Processo	EXP Gordura Residual (10% Na_2CO_3) Bancada	EXP Gordura Residual (10% Na_2CO_3) Semi-Piloto	EXP Gordura Residual (10% Na_2CO_3) Piloto
Temperatura de Craqueamento (°C)	450	450	450
Temperatura inicial de Craqueamento (°C)	362	365	306
Tempo inicial de Craqueamento (min)	41	49	40
Tempo total do processo (min)	73	120	129
Rendimento PLO base úmida (%)	73,9	70,58	72,03
Rendimento PLO base seca (%)	65,4	62,90	66,57
Resíduo Coque (%)	9,8	7,02	9,73
Gás (%)	16,3	22,28	18,23
Acidez da gordura residual (mg KOH/g)	155,42	98,34	72,41
Acidez do produto líquido orgânico (mg KOH/g)	19,08	10,44	6,46

Após análise da Tabela 5.12 foi constatado que os rendimentos dos experimentos nas escalas de bancada, semi-piloto e piloto são elevados e aproximados, pois os resultados apresentados foram: 65,4%, 62,90% e 66,57%, respectivamente. O experimento que tentou simular e que mais se aproximou de um processo industrial foi o experimento em escala piloto e o mesmo apresentou o maior rendimento do PLO em base seca, isto é, 66,75%. Os valores elevados dos rendimentos confirmam que a gordura residual é uma matéria-prima potencial para ser utilizada no processo de craqueamento térmico catalítico, porém devemos ressaltar que a utilização do catalisador carbonato de sódio em diferentes teores, e principalmente no teor de 10% contribuiu de forma significativa para obtenção desses resultados.

Geralmente encontramos na literatura PLO's com o índice de acidez acima de 70 mg KOH/g, conforme mostrado em Quirino (2006) e Ribeiro (2006), desta forma podemos ratificar que os índices de acidez obtidos nos experimentos envolvendo o teor de 10% de carbonato de sódio nas escalas de bancada, semi-piloto e piloto podem ser considerados baixos, pois os

mesmos apresentaram os seguintes valores: 19,08 mg KOH/g, 10,08 mg KOH/g e 6,46 mg KOH/g, respectivamente.

O experimento realizado em escala de bancada apresentou o maior índice de acidez entre os 3 (três) experimentos (bancada, semi-piloto e piloto), envolvendo o CTC da gordura residual utilizando o teor de 10% de Na_2CO_3 , entretanto vale citar que a acidez da gordura residual utilizada como carga neste experimento era elevada, apresentando um valor de aproximadamente 155,42 mg KOH/g e desta forma o valor do índice de acidez apresentado pelo PLO produzido a partir desta gordura, que foi de aproximadamente 19,08 mg KOH/g, pode ser considerado um valor bastante satisfatório pelo fato da sua matéria-prima ter apresentado uma acidez tão elevada.

Podemos destacar o experimento realizado em escala piloto, pois o mesmo apresentou o menor índice de acidez e o maior rendimento de PLO em base seca de todos os experimentos realizados, sendo 6,46 mg KOH/g e 66,57%, respectivamente. O teste em escala piloto foi o que mais se aproximou de um processo industrial, pois no mesmo foi utilizada uma massa de matéria-prima superior a 37 Kg e considerando os resultados obtidos neste experimento, pode-se ratificar que ele apresentou os melhores resultados deste trabalho.

5.6 CARACTERIZAÇÕES DAS FRAÇÕES DE HIDROCARBONETOS OBTIDAS A PARTIR DA DESTILAÇÃO DOS PLO'S PRODUZIDOS VIA CRAQUEAMENTO EM ESCALA PILOTO

Os PLO's produzidos em escala piloto utilizando os teores de 5% e 15% de Na_2CO_3 foram destilados na Unidade Piloto de Destilação que pertence a Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará. Devido a problemas operacionais o PLO produzido em escala piloto utilizando o teor de 10% de Na_2CO_3 foi destilado em uma Unidade de Destilação em Escala de Bancada.

Através da destilação dos PLO's de 5% e 15% de Na_2CO_3 foram obtidas frações na faixa de destilação do querosene derivado do petróleo e o biocombustível obtido foi classificado como sendo um querosene verde, porém vale ressaltar que problemas na Unidade Piloto de Destilação impossibilitaram que a mesma fosse usada para obter frações na faixa de destilação do diesel derivado do petróleo (acima de 300°C). A destilação do PLO de 10% de Na_2CO_3 realizada na

Unidade de Bancada resultou na obtenção de frações de hidrocarbonetos nas faixas do querosene, do diesel leve e do diesel pesado derivados do petróleo e os biocombustíveis obtidos foram denominados como querosene verde, diesel verde leve e diesel verde pesado, respectivamente. A Tabela 5.13 resume e mostra todos os biocombustíveis obtidos a partir da destilação dos PLO's produzidos em escala piloto utilizando os teores de 5%, 10% e 15% de Na_2CO_3 .

Tabela 5.13- Biocombustíveis obtidos a partir da destilação dos PLO's produzidos em escala piloto utilizando os teores de 5%, 10%, e 15% de Na_2CO_3 .

PLO DESTILADO	BIOCOMBUSTÍVEIS PRODUZIDOS
PLO 5% de Na_2CO_3 (destilado na unidade piloto)	Querosene Verde
PLO 10% de Na_2CO_3 (destilado na unidade de bancada)	Querosene Verde, Diesel Verde Leve e Diesel Verde Pesado
PLO 15% de Na_2CO_3 (destilado na unidade piloto)	Querosene Verde

5.6.1 Destilação em Escala Piloto

Os PLO's produzidos em escala piloto utilizando os teores de 5% e 15% de Na_2CO_3 foram destilados em uma Unidade Piloto de Destilação com o propósito 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, 2008), porém é importante ressaltar que a destilação em escala piloto dos PLO's de 5% e 15% de Na_2CO_3 resultou somente na obtenção de frações na faixa do querosene derivado do petróleo (175°C-235°C). Vale mencionar que a Unidade Piloto de Destilação não suportava operar em faixas de temperatura superiores a 300°C, impossibilitando a obtenção de frações na faixa do diesel leve e pesado e que apesar de suportar operar na faixa de temperatura da gasolina derivada de petróleo (40°C-175°C), não ocorreu produção de frações nesta faixa. A Tabela 5.14 mostra os parâmetros operacionais do processo de destilação em escala piloto dos PLO's de 5% e 15% de Na_2CO_3 (produzidos a partir do craqueamento em escala piloto da gordura residual). Vale ressaltar que os cálculos do balanço de massa que determinou os percentuais dos rendimentos na Tabela 5.14 estão demonstrados no Anexo D.

Tabela 5.14- Parâmetros operacionais do processo de destilação em escala piloto dos PLO's de 5% e 15% de Na₂CO₃.

Parâmetros de Processo	DESTILAÇÃO PILOTO PLO (5% Na₂CO₃)	DESTILAÇÃO PILOTO PLO (15% Na₂CO₃)
Massa de PLO destilada (Kg)	9,550	8,540
Tempo Total do Processo de Destilação (min)	180	175
Tempo para atingir o Ponto Inicial de Ebulição (min)	130	125
Temperatura do Ponto Inicial de Ebulição (°C)	199	197
Tempo para atingir o Ponto Final de Ebulição (min)	160	150
Temperatura do Ponto Final de Ebulição (°C)	250	242
Rendimento em Querosene Verde (%)	6,70	8,66
Rafinado (%)	89,63	88,29
Gás (%)	3,66	3,04

Os valores apresentados na Tabela 5.14 mostram que os 2 (dois) processos de destilação levaram aproximadamente o mesmo tempo para atingir o Ponto Inicial de Ebulição (PIE), o PIE é considerado o primeiro momento em que ocorre a visualização do gotejamento e produção das frações de hidrocarbonetos. O PIE dos 2 (dois) processos levaram entre 125 e 130 minutos para serem alcançados. Também foi observado que as temperaturas necessárias para atingir o PIE foram aproximadas, variando entre 197°C e 199°C.

O rendimento do querosene verde variou entre 6,70% e 8,66%, estes valores podem ser considerados satisfatórios, pois ressalta-se que a Unidade Piloto de Destilação não poderia ser operada em temperaturas acima de 300°C e conseqüentemente seria impossível obter frações de hidrocarbonetos nas faixas de temperatura do diesel leve e pesado. A possibilidade de produção de frações nas faixas do diesel poderia ser ratificada através de um processo de destilação em escala de bancada, pois temperaturas superiores a 300°C poderiam ser utilizadas de forma prática e segura nesta escala de produção.

A Tabela 5.15 mostra os resultados das análises físico-químicas dos querosenes verdes obtidos através da destilação piloto dos PLO's de 5% e 15% de Na₂CO₃ (produzidos a partir do craqueamento em escala piloto). Os resultados foram comparados com as especificações para o

querosene derivado do petróleo, conforme a resolução estabelecida pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP N° 37 para o Querosene derivado do petróleo). As especificações da ANP para o querosene não estabelecem limites para o índice de refração, índice de saponificação, esta apenas determina que se anotem tais valores. As determinações das características físico-químicas dos querosenes verdes 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 e conforme também a resolução citada acima.

Tabela 5.15- Resultados das análises físico-químicas dos querosenes verdes obtidos através da destilação piloto dos PLO's de 5% e 15% de Na₂CO₃.

Análises Físico-Químicas	Querosene Verde (PLO)	Querosene Verde (PLO)	Querosene (ANP N°37)
	5% Na ₂ CO ₃ Gordura	15% Na ₂ CO ₃ Gordura	
Densidade (g/ml)	0,7458	0,7424	0,77 a 0,83
Índice de Acidez (mg KOH/g)	23,61	14,72	máx 0,015
Índice de refração	1,42	1,42	Anotar
Viscosidade Cinemática (cSt)	0,67	0,73	máx 8
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	29,34	25,79	Anotar
Ponto de Fulgor (°C)	36	37	38-40
Corrosividade à lâmina de cobre	1	1	1

De acordo com os resultados apresentados acima, verificou-se que os parâmetros de densidade e viscosidade relacionados à faixa de corte do querosene verde (175–235°C), apresentaram valores consonantes com as especificações estabelecidas pela norma da ANP N° 37 para o Querosene derivado do petróleo. Os bons resultados obtidos nas análises de densidade e viscosidade ajudam a reforçar a tese de que futuramente combustíveis derivados do petróleo poderão ser substituídos (parcialmente ou totalmente) por combustíveis renováveis como o querosene verde, resultante da destilação do Produto Líquido Orgânico produzido através do craqueamento térmico catalítico de resíduos domésticos e industriais, como é o caso da gordura

residual que é retirada de caixas retentoras de gordura de residências, restaurantes, indústrias e etc.

Os valores de corrosividade a lâmina de cobre das frações quando analisados foram consonantes com a norma citada na Tabela 5.15, deste modo é possível afirmar que as frações de querosene verde apresentam baixa capacidade de provocar corrosão em peças metálicas dos veículos automotores, porém a não conformidade dos resultados dos índices de acidez com a norma supracitada deve ser estudada de forma sistemática, visando encontrar uma estratégia eficaz de redução deste índice.

Na análise dos resultados do ponto de fulgor dos querosenes verdes, foi possível observar que ambos apresentaram uma temperatura um pouco inferior ao valor especificado na norma, o que está relacionado a presença de frações mais voláteis nesta faixa, o que de certa maneira acaba contribuindo na redução da temperatura mínima de queima desses vapores.

Os espectros de infravermelho apresentados na Figura 5.9 demonstram a análise composicional de FT-IR dos Querosenes Verdes obtidos após a Destilação Piloto dos PLO's produzidos na Unidade Piloto de Craqueamento utilizando os teores de 5%, 10% e 15% de carbonato de sódio.

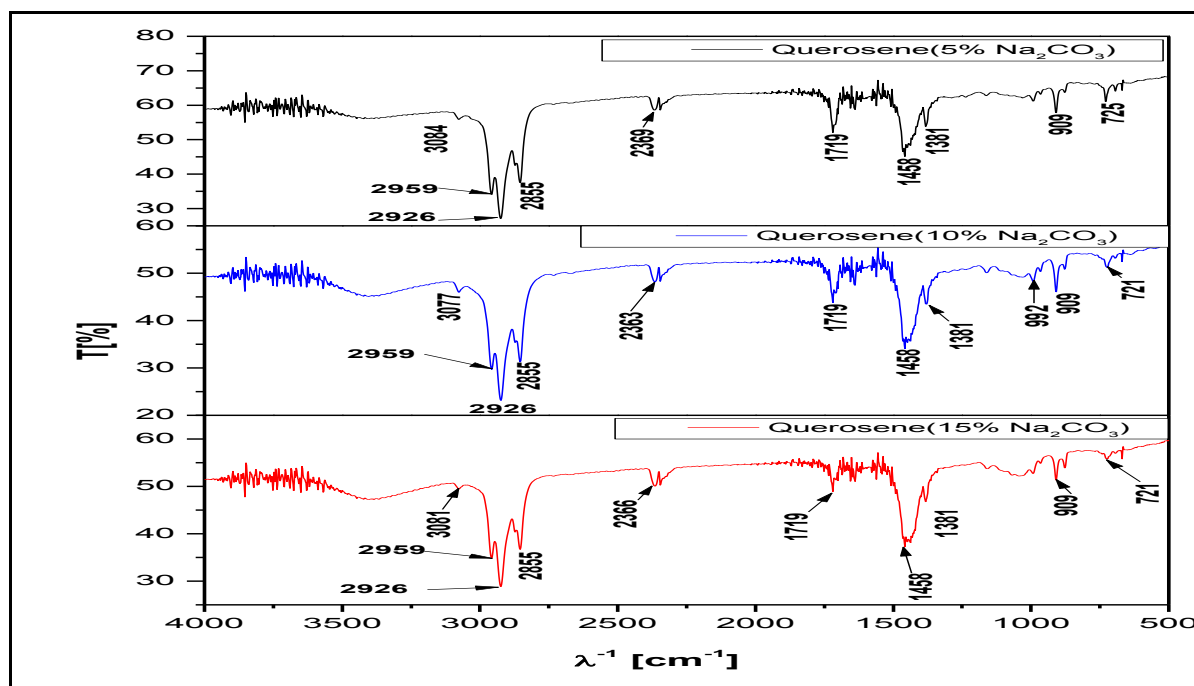


Figura 5.9- Espectros de Infravermelho dos Querosenes Verdes obtidos através da Destilação Piloto dos PLO's.

De acordo com os espectros obtidos da fração de querosene verde, na destilação em escala piloto, com diferentes teores do catalisador carbonato de sódio (5%, 10% e 15% m/m), foi possível constatar que as bandas obtidas foram semelhantes nos três espectros. Foi verificada uma banda de deformação axial de carbonila (C=O) na região entre 1630 - 1820 cm^{-1} , no qual o pico foi visualizado entre 1710-1720 cm^{-1} , indica a presença de compostos oxigenados nestas frações. Nos espectros, independente do teor de catalisador foi constatado a presença de bandas de deformações axiais alifáticas da ligação C-H do grupo CH_2 e CH_3 , visualizados nos picos de 2959 cm^{-1} , 2926 cm^{-1} e 2855 cm^{-1} . Cabe mencionar que estas bandas indicam a presença hidrocarbonetos. Nos espectros foram observadas as bandas da deformação simétrica e assimétrica da ligação C-H do grupo metila (CH_3) em torno de 1458 cm^{-1} e 1381 cm^{-1} , respectivamente. As bandas próximas de 909 cm^{-1} e entre 721-725 cm^{-1} são referentes a uma deformação angular fora do plano da ligação C-H, associada à presença de compostos olefinicos. As bandas próximas de 2366-2369 cm^{-1} são características da deformação axial assimétrica do CO_2 .

5.6.2 Destilação em Escala de Bancada

O PLO produzido em escala piloto utilizando um teor de 10% de Na_2CO_3 foi destilado em uma Unidade de Destilação em Escala de Bancada com o propósito 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, 2008), porém é importante ressaltar que a destilação do PLO de 10% de Na_2CO_3 resultou somente na obtenção de frações nas faixas do querosene (175°C-235°C), diesel leve (235°C-305°C) e diesel pesado (305°C-400°C).

Frações de hidrocarbonetos na faixa da gasolina (40°C-175°C), não foram obtidas no processo de destilação em escala de bancada e nem no processo de destilação piloto, confirmando que mesmo ocorrendo a variação das escalas do processo de destilação os resultados foram os mesmos, ou seja, todos os PLO's (5%, 10% e 15% de Na_2CO_3), após serem destilados não produziram frações de gasolina.

No processo de destilação em escala de bancada ocorreu a produção de frações nas faixas do diesel leve e pesado, o que confirma a possibilidade de produção destas frações na Unidade Piloto de Destilação, porém no momento em que foram realizados estes testes a mesma estava impossibilitada de ser operada nas faixas de temperatura de produção do diesel, isto é, acima de 300°C. A Tabela 5.16 mostra os parâmetros operacionais do processo de destilação em escala de

bancada do PLO de 10% de Na_2CO_3 (produzido a partir do craqueamento em escala piloto da gordura residual). Vale ressaltar que os cálculos do balanço de massa que determinaram os percentuais dos rendimentos na Tabela 5.16 estão demonstrados no Anexo E.

Tabela 5.16- Parâmetros operacionais do processo de destilação em escala de bancada do PLO de 10% de Na_2CO_3 .

Parâmetros de Processo	DESTILAÇÃO BANCADA PLO (10% Na_2CO_3)
Massa de PLO destilada (g)	643,08
Tempo Total do Processo de Destilação (min)	125
Tempo para atingir o Ponto Inicial de Ebulição (min)	38
Temperatura do Ponto Inicial de Ebulição (°C)	194
Tempo para atingir o Ponto Final de Ebulição (min)	110
Temperatura do Ponto Final de Ebulição (°C)	396
Rendimento em Querosene Verde (%)	14,9
Rendimento em Diesel Verde Leve (%)	32,01
Rendimento em Diesel Verde Pesado (%)	19,35
Rafinado (%)	32,25
Gás (%)	1,49
Rendimento Geral do Processo de Destilação (%)	66,29

Os valores apresentados na Tabela 5.16 mostram que o processo de destilação em escala de bancada pode ser considerado satisfatório, pois o mesmo apresentou um rendimento geral de 66,29%. Vale ressaltar que o rendimento obtido para a fração de querosene verde no processo de destilação em escala de bancada foi superior aos rendimentos obtidos para esta mesma fração no processo de destilação em escala piloto, pois os mesmos foram: 14,9%, 6,70% e 8,66%, respectivamente. O processo de destilação do PLO de 10% de Na_2CO_3 apresentou maior rendimento para produção de frações nas faixas de temperatura do diesel verde leve e diesel verde pesado, sendo aproximadamente 32% e 19%, respectivamente. Os bons resultados dos rendimentos das frações de diesel no processo destilação do PLO de 10% de Na_2CO_3 ajudam a reforçar a afirmativa de que os PLO's de 5% e 15% de Na_2CO_3 também poderiam ter produzido frações de diesel verde leve e diesel verde pesado se a Unidade Piloto de Destilação suportasse operar em temperaturas superiores a 300°C. A Tabela 5.17 mostra os resultados das análises

físico-químicas do querosene verde, diesel verde leve e diesel verde pesado, produzidos através da destilação em escala de bancada do PLO de 10% de Na₂CO₃ (produzido via craqueamento da gordura residual em escala piloto). Os resultados do querosene verde foram comparados com as especificações do querosene derivado do petróleo, conforme a resolução estabelecida pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP N° 37 para o Querosene derivado do petróleo). Os resultados do diesel verde leve e 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.

Tabela 5.17- Resultados das análises físico-químicas do querosene verde, diesel verde leve e diesel verde pesado, obtidos através da destilação em escala de bancada do PLO de 10% de Na₂CO₃.

Análises Físico-Químicas	Querosene Verde (PLO) 10% Na ₂ CO ₃ Gordura	Querosene ANP N°37	Diesel Verde Leve (PLO) 10% Na ₂ CO ₃ Gordura	Diesel Verde Pesado (PLO) 10% Na ₂ CO ₃ Gordura	Diesel S10 ANP N°65
Densidade (g/ml)	0,7403	0,77-0,83	0,7908	0,8119	0,82-0,85
Índice de Acidez (mg KOH/g)	5,43	máx 0,015	6,79	7,27	Anotar
Índice de refração	1,42	Anotar	1,44	1,46	Anotar
Viscosidade Cinemática (cSt)	0,66	máx 8	1,93	3,51	2,0-4,5
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	11,90	Anotar	9,23	27,91	Anotar
Ponto de Fulgor (°C)	37	38-40	38	38	38
Corrosividade em lâmina de cobre	1	1	1	1	1

Os resultados das análises físico-químicas do querosene verde mostraram que as análises de viscosidade cinemática e corrosividade em lâmina de cobre estão condizentes com as especificações estabelecidas pelo órgão regulamentador. As análises de densidade e ponto de

fulgor não atingiram os valores estabelecidos pela ANP N°37, porém apresentaram valores bem próximos aos especificados.

O índice de acidez do querosene verde obtido através da destilação do PLO de 10% de Na_2CO_3 é 5,43 mg KOH/g e o mesmo pode ser considerado baixo quando comparado com os valores dos índices de acidez dos Querosenes Verdes de 5% e 15% de Na_2CO_3 , pois os mesmos foram respectivamente 23,61 mg KOH/g e 14,72 mg KOH/g, porém nenhum destes resultados estão consonantes com o valor estabelecido pela norma supracitada. Vale citar que os resultados do índice de acidez também mostraram valores relativamente baixos quando comparados com as frações destiladas de produtos líquidos orgânicos obtidos a partir de outros materiais residuais como o óleo de fritura e o lodo de esgoto (RATTON, 2012). Os resultados dos índices de refração e saponificação do querosene verde também são satisfatórios quando analisados e comparados com valores da literatura.

Os resultados das análises físico-químicas do diesel verde leve e pesado mostraram que a análise do ponto de fulgor está condizente com as especificações estabelecidas pelo órgão regulamentador. As análises de densidade não atingiram os valores estabelecidos pela ANP N°65, porém apresentaram valores bem próximos aos especificados. A viscosidade cinemática do diesel verde pesado apresentou conformidade com as especificações da norma e a viscosidade do diesel verde leve não apresentou, porém este valor está bem próximo do estabelecido pela ANP N°65.

De acordo com os resultados apresentados na tabela acima foi constatado também que as análises de densidade, viscosidade e índice de acidez para a faixa do querosene apresentaram valores inferiores aos apresentados pelo diesel verde leve e pesado e isto pode ser explicado pelo fato de que as cadeias de hidrocarbonetos do querosene verde são menores do que as cadeias do diesel verde leve e pesado.

Os espectros de infravermelho apresentados na Figura 5.10, demonstram a análise composicional de FT-IR das frações de hidrocarbonetos correspondentes ao: Querosene Verde, Diesel Verde Leve e Diesel Verde Pesado obtidas após a Destilação em Escala de Bancada do PLO produzido com o teor de 10% de carbonato de sódio produzido na Unidade Piloto de Craqueamento.

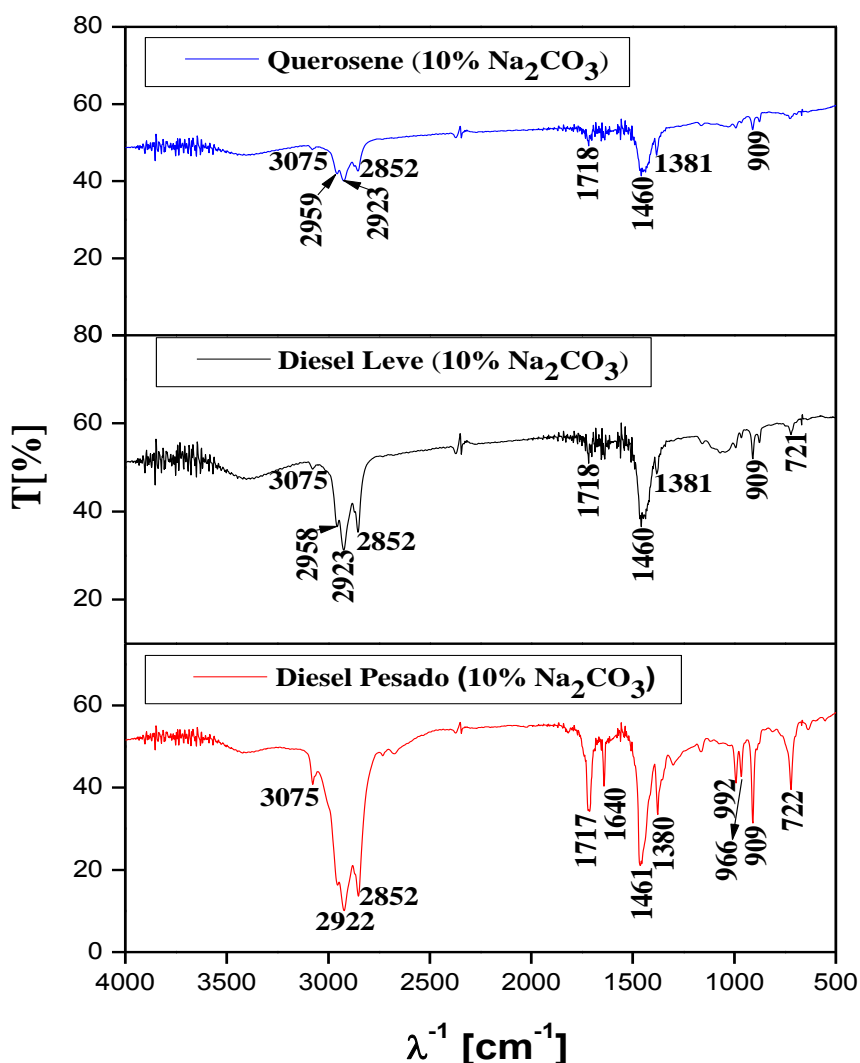


Figura 5.10- Espectros de infravermelho do Querosene Verde, Diesel Verde Leve e Diesel Verde Pesado obtidos após a Destilação em Escala de Bancada do PLO produzido com o teor de 10% de carbonato de sódio.

Os espectros obtidos das frações de querosene, diesel leve e diesel pesado da destilação em escala bancada com o percentual de 10% de carbonato de sódio, mostraram a presença de bandas semelhantes nos três espectros. A presença de uma banda característica de deformação axial de carbonila C=O foi visualizada próximo de 1717 cm⁻¹, esta banda indica a presença de composto oxigenado nestas frações. Cabe ainda ressaltar nos espectros, independente do teor de catalisador, a constatação de bandas de deformações axiais alifáticas da ligação C-H do grupo metileno CH₂ e do grupo metil CH₃, visualizados nos picos próximos de 2959 cm⁻¹, 2923 cm⁻¹ e 2852 cm⁻¹. Nos três espectros foram observadas as bandas de deformação simétrica e assimétrica da ligação C-H do grupo metila (CH₃) próximo de 1460 cm⁻¹ e em torno de 1381 cm⁻¹, respectivamente. As bandas entre 966-992 cm⁻¹ (na fração de diesel pesado), assim como as

bandas próximas de 909 cm^{-1} (nos três espectros) e próximo de 721-cm^{-1} nos espectros do diesel leve e diesel pesado são referentes a uma deformação angular fora do plano da ligação C-H, associada à presença de compostos olefinicos. Outro indicativo da presença de alcenos em todas as frações, refere-se à banda de intensidade fraca em 3075-cm^{-1} .

As Figuras 5.11 e 5.12 mostram os espectros de RMN de ^{13}C e ^1H da amostra do Querosene Verde, obtido após a destilação em escala de bancada do PLO que foi produzido na unida piloto de craqueamento utilizando o teor de 10% de carbonato de sódio, respectivamente.

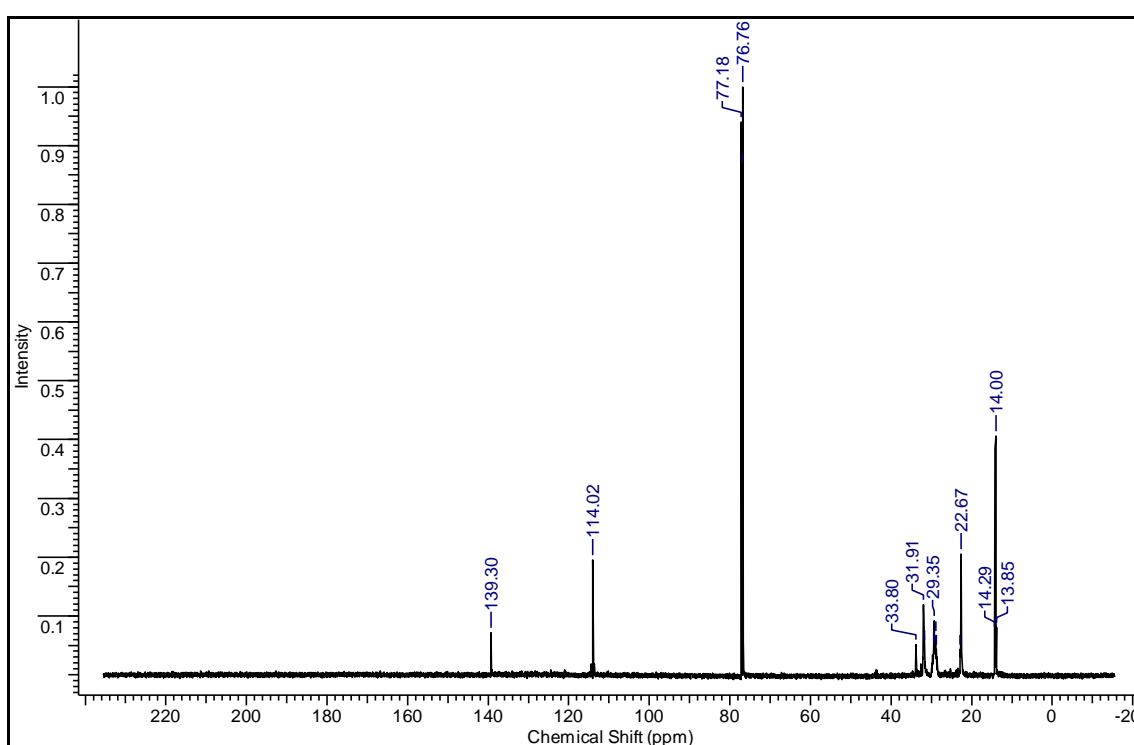


Figura 5.11- Espectro de RMN ^{13}C do Querosene Verde produzido na Unidade de Destilação em Escala de Bancada.

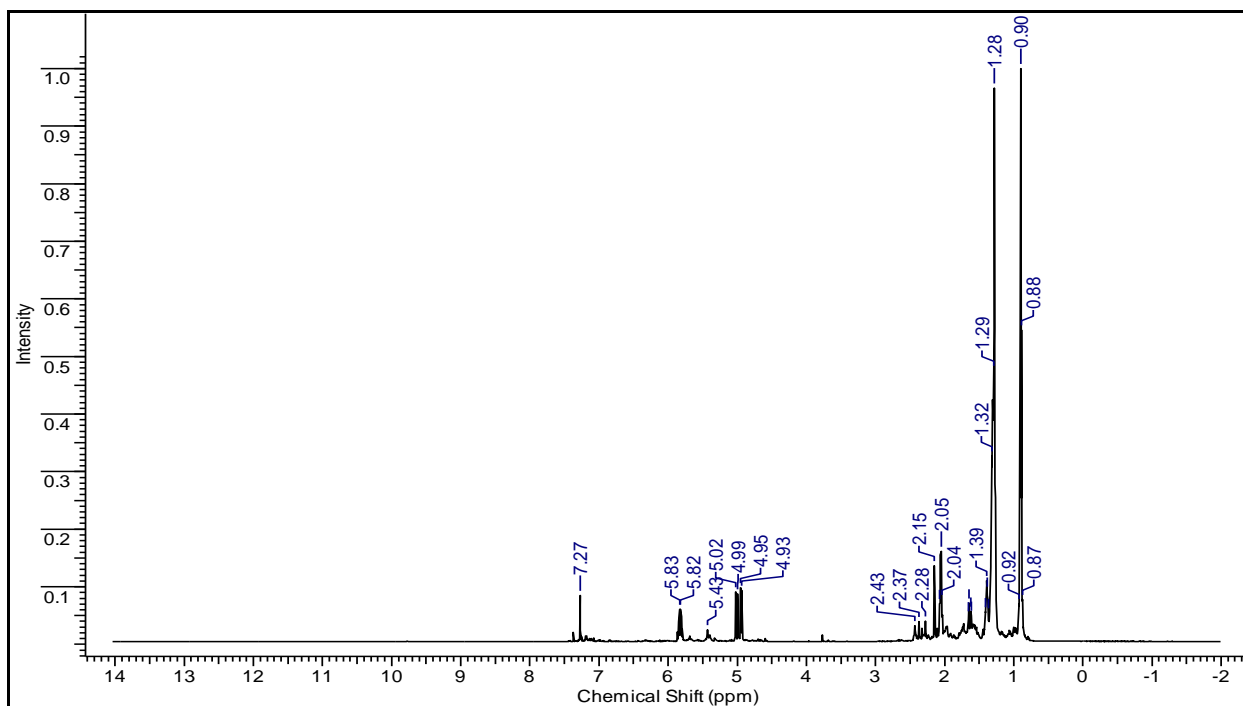


Figura 5.12- Espectro de RMN ^1H do Querosene Verde produzido na Unidade de Destilação em Escala de Bancada.

A Tabela 5.18 mostra os deslocamentos químicos característicos dos compostos constituintes do Querosene Verde produzido na Unidade de Destilação em escala de Bancada, os mesmos foram identificados através da análise dos espectros **RMN ^{13}C** e **RMN ^1H** .

Tabela 5.18- Deslocamentos químicos característicos dos compostos constituintes do Querosene Verde produzido na Unidade de Destilação em escala de Bancada.

Querosene Verde (Escala de Bancada)	
Deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C	
DESLOCAMENTOS QUÍMICOS (ppm)	TIPO DE CARBONO ^{13}C
14,00 ppm	$\text{R}_1\text{-CH}_3$
22,67 -33,80	$\text{R}_1\text{-CH}_2\text{-R}_2$
76,76-77,18 ppm	Clorofórmio deuterado
114,03 e 139,32 ppm	Olefinas ($\text{C}=\text{C}$)
Deslocamentos químicos de RMN de ^1H	
0,90ppm para H(F)	$\text{R}_1\text{-CH}_3\text{(F)}$
1,28ppm para H(E)	$\text{R}_1\text{-CH}_2\text{(E)-R}_2$
2,04-2,43 ppm para H(D)	
4,93-5,02 ppm para H(B) 5,43 para H(A)	
5,81- 5,86 ppm para H (C)	
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 (metileno) e CH_3 (grupo metil) de cadeia lineares e longas entre 14,0 a 33,80 ppm, indicando a presença de hidrocarbonetos alifáticos. Os espectros de RMN de ^{13}C também apresentam sinais característicos de hidrocarbonetos olefínicos com deslocamentos químicos de carbonos com duplas ligações observados em 114,03 e 139,32 ppm.

No espectro de RMN de ^1H pode ser observado deslocamentos químicos de hidrogênio a ligado em carbonos com picos entre 0,87 a 1,39 ppm confirmando a presença de hidrocarbonetos alifáticos e os deslocamentos químicos de hidrogênio com carbonos metino ($-\text{CH}$) com picos entre 2,04-2,43 também foram observados. Os deslocamentos químicos entre 4,93 a 5,86 ppm indicam a presença de hidrogênio ligado a carbono insaturado de compostos olefínicos nesta fração.

A Figura 5.13 mostra o cromatograma do Querosene Verde, obtido após a destilação em escala de bancada do PLO que foi produzido na unida piloto de craqueamento utilizando o teor de 10% de carbonato de sódio. Na referida Figura identifica-se de 13 compostos presentes na amostra, indicados pelos respectivos picos do tempo de retenção de cada composto.

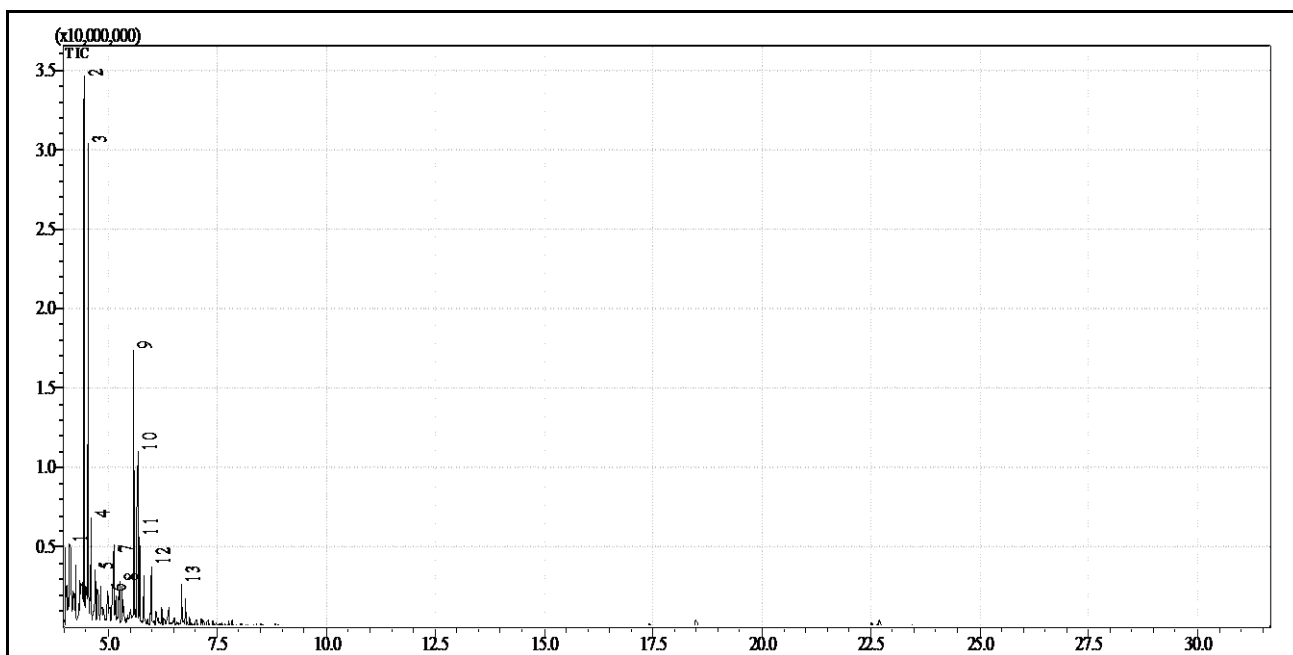


Figura 5.13- Cromatograma do querosene verde obtido na unidade de destilação em escala de bancada.

A Tabela 5.19 apresenta a identificação dos picos com sua composição quantitativa, com tempo de retenção variando de 4.120 a 6.683 minutos. Na Tabela em tela, foram identificados hidrocarbonetos com números de carbonos variando de C₉-C₁₂. Estes hidrocarbonetos foram constituídos por parafina (C₁₀-C₁₁), olefinas (C₁₀-C₁₂), naftênicos e aromáticos. Essa composição da fração de querosene verde obtida na destilação em escala de bancada, foi muito similar ao tamanho da cadeia de hidrocarbonetos presentes no querosene derivado de petróleo com número de carbonos variando nesta faixa de C₉-C₁₃.

Constatou-se ainda, a ausência de compostos oxigenados, em comparação ao resultado do cromatograma do produto líquido orgânico (10% de Na₂CO₃ a 450°C), o que confirma a viabilidade da destilação no processo de melhoramento do produto do craqueamento.

Tabela 5.19- Tempos de retenção e identificação dos picos no querosene verde obtido após a destilação em escala de bancada do PLO produzido com o teor de 10% carbonato de sódio.

Picos	Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula molecular	Composição (%)
1	4.120	1-Propil-1-ciclohexeno	C ₉ H ₁₆	4.70
2	4.447	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	28.88
3	4.541	n-Decano	C ₁₀ H ₁₈	21.94
4	4.599	2-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	3.73
5	4.692	1-Hexil-2-propilciclopropano	C ₁₂ H ₂₄	2.74
6	4.992	Ciclohexano	C ₁₀ H ₂₀	2.51
7	5.125	Trimetilsiloxsilano	C ₉ H ₁₄ OSi	5.38
8	5.266	1-Butilciclohexeno	C ₁₀ H ₁₈	2.88
9	5.582	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	12.38
10	5.674	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	7.67
11	5.726	1-Pentil-2-propilciclopropano	C ₁₁ H ₂₂	3.41
12	5.998	Trimetilsiloxi-1-metilbenzeno	C ₁₀ H ₁₆ OSi	1.98
13	6.683	Ciclopropano	C ₁₂ H ₂₄	1.80

A Tabela 5.20 apresenta a composição percentual em hidrocarbonetos e compostos oxigenados da fração de querosene verde obtido após a destilação em escala de bancada do PLO produzido com o teor de 10% de catalisador de acordo com a composição quantitativa dos compostos apresentados na Tabela 5.19.

Tabela 5.20- Composição dos compostos presentes no querosene verde obtido após a destilação em escala de bancada do PLO produzido com o teor de 10% carbonato de sódio.

Compostos	Composição (%) do querosene verde (10% de Na₂CO₃)
Parafinas	29,61
Olefinas	44,99
Aromáticos	7,58
Naftênicos	10,46
Total de hidrocarbonetos	92,64
Outros	7,36
Total de Outros	7,36

Conforme os resultados mostrados da Tabela 5.20, nota-se que todos os compostos obtidos na faixa do querosene verde (175°C-235°C) foram de hidrocarbonetos, no qual os maiores percentuais obtidos foram de hidrocarbonetos olefinicos (44,99%) e parafinicos (29,61%). Além disso, esta fração de querosene verde não apresentou os ácidos carboxílicos (compostos oxigenados), que são responsáveis por uma instabilidade química e outras características físicas indesejáveis dos PLO's. Estes resultados também foram próximos aos resultados obtidos por LHAMAS (2013), no qual foram obtidos percentuais elevados de hidrocarbonetos parafinicos e olefinicos, assim como baixos percentuais de naftenicos e aromáticos para a fração destilada com a mesma faixa de temperatura (175°C-235°C) do produto líquido orgânico do craqueamento termocatalítico do óleo de palma.

As Figuras 5.14 e 5.15 mostram os espectros de RMN de ¹³C e ¹H da amostra do Diesel Verde Leve, obtido após a destilação em escala de bancada do PLO que foi produzido na unidade piloto de craqueamento utilizando o teor de 10% de carbonato de sódio, respectivamente.

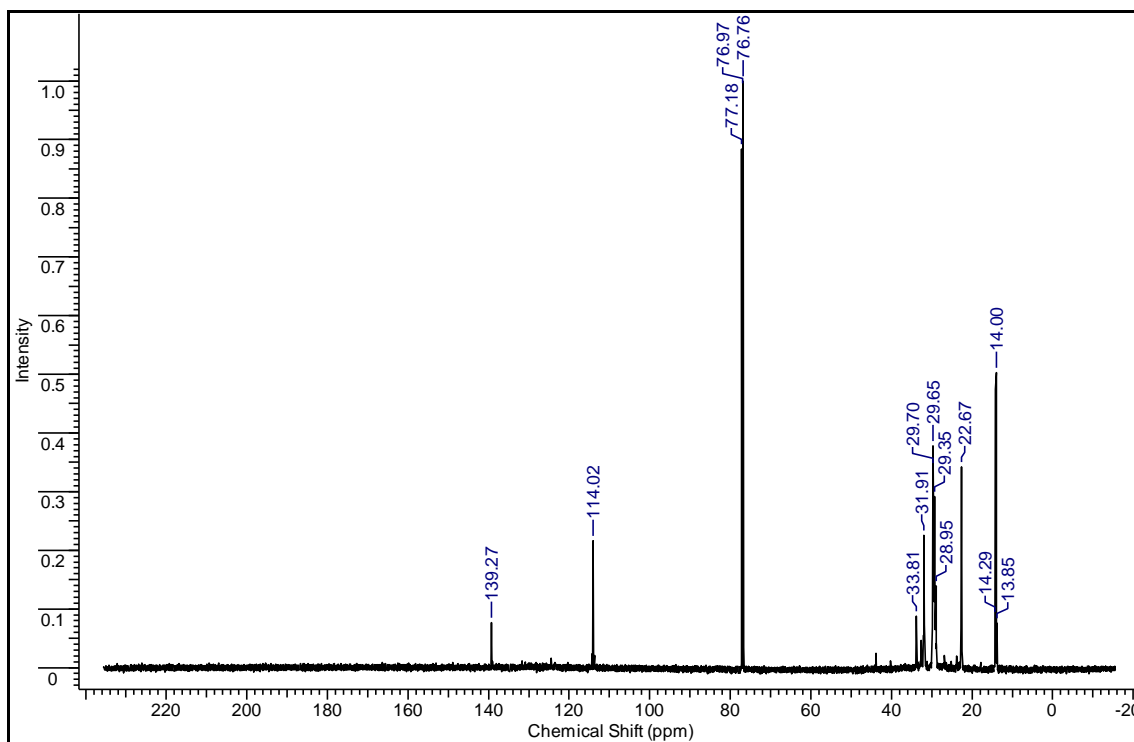


Figura 5.14- Espectro de RMN ^{13}C do Diesel Verde Leve produzido na Unidade de Destilação em Escala de Bancada.

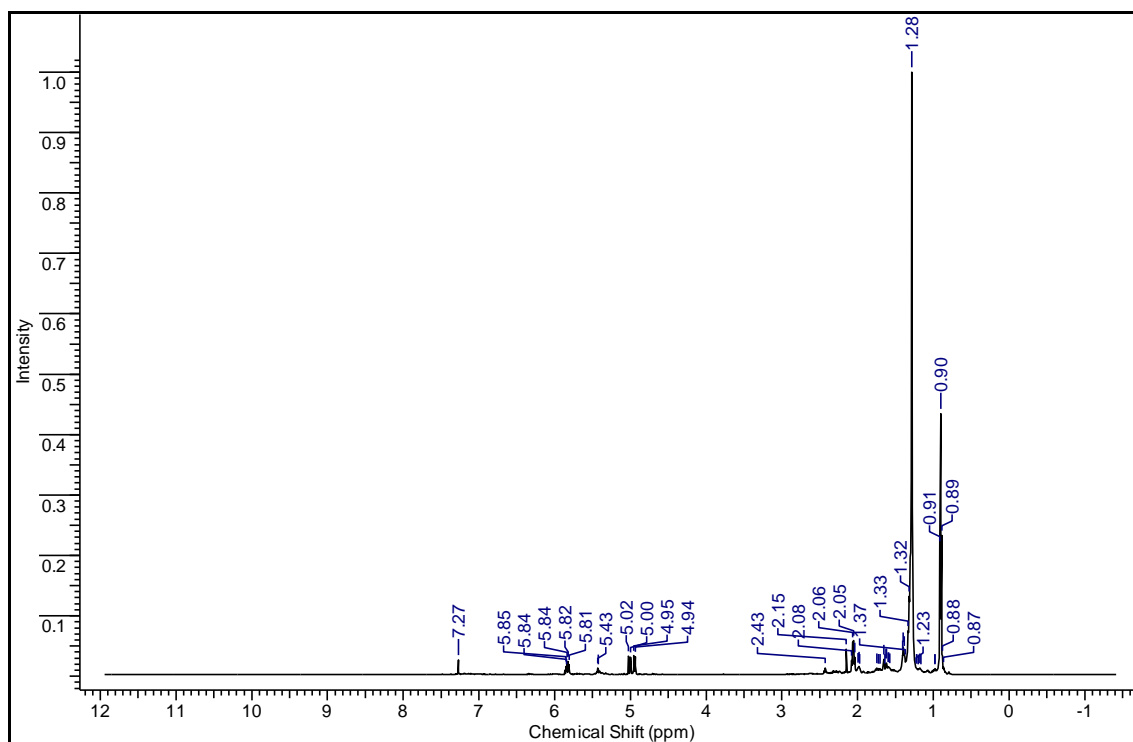
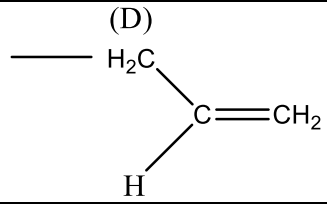
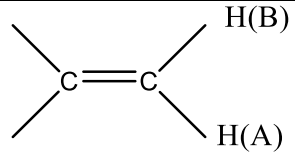
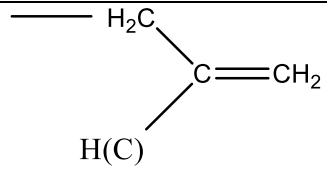


Figura 5.15- Espectro de RMN ^1H do Diesel Verde Leve produzido na Unidade de Destilação em Escala de Bancada.

A Tabela 5.21 mostra os deslocamentos químicos característicos dos compostos constituintes do Diesel Verde Leve produzido na Unidade de Destilação em Escala de Bancada, os mesmos foram identificados através da análise dos espectros RMN ^{13}C e RMN ^1H .

Tabela 5.21- Deslocamentos químicos característicos dos compostos constituintes do Diesel Verde Leve produzido na Unidade de Destilação em Escala de Bancada.

Diesel Verde Leve (Escala de Bancada)	
Deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C	
DESLOCAMENTOS QUÍMICOS (ppm)	TIPO DE CARBONO ^{13}C
14,00 ppm	$\text{R}_1\text{-CH}_3$
22,67 -33,81	$\text{R}_1\text{-CH}_2\text{-R}_2$
76,76-77,18 ppm	Clorofórmio deuterado
114,03 e 139,32 ppm	Olefinas ($\text{C}=\text{C}$)
Deslocamentos químicos de RMN de ^1H	
0,90ppm para H(F)	$\text{R}_1\text{-CH}_3\text{(F)}$
1,28ppm para H(E)	$\text{R}_1\text{-CH}_2\text{(E)-R}_2$
2,05-2,43 ppm para H(D)	
4,94-5,02 ppm para H(B) 5,43 ppm para H (A)	
5,81- 5,85 ppm para H (C)	
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 (metileno) e CH_3 (grupo metil) de cadeia lineares e longas entre 14,0 a 33,81 ppm, indicando a presença de hidrocarbonetos alifáticos. Os espectros de RMN de ^{13}C também apresentam sinais característicos de hidrocarbonetos olefínicos com deslocamentos químicos de carbonos com duplas ligações observados em 114,03 e 139,32 ppm.

No espectro de RMN de ^1H pode ser observado deslocamentos químicos de hidrogênio a ligado em carbonos com picos entre 0,87 a 1,37 ppm confirmando a presença de hidrocarbonetos alifáticos e os deslocamentos químicos de hidrogênio com carbonos metino ($-\text{CH}$) com picos entre 2,05-2,43 também foram observados. Os deslocamentos químicos entre 4,94 a 5,85 ppm

indicam a presença de hidrogênio ligado a carbono insaturado de compostos olefínicos nesta fração.

A Figura 5.16 mostra o cromatograma do Diesel Verde Leve, obtido após a destilação em escala de bancada do PLO que foi produzido na unida piloto de craqueamento utilizando o teor de 10% de carbonato de sódio.

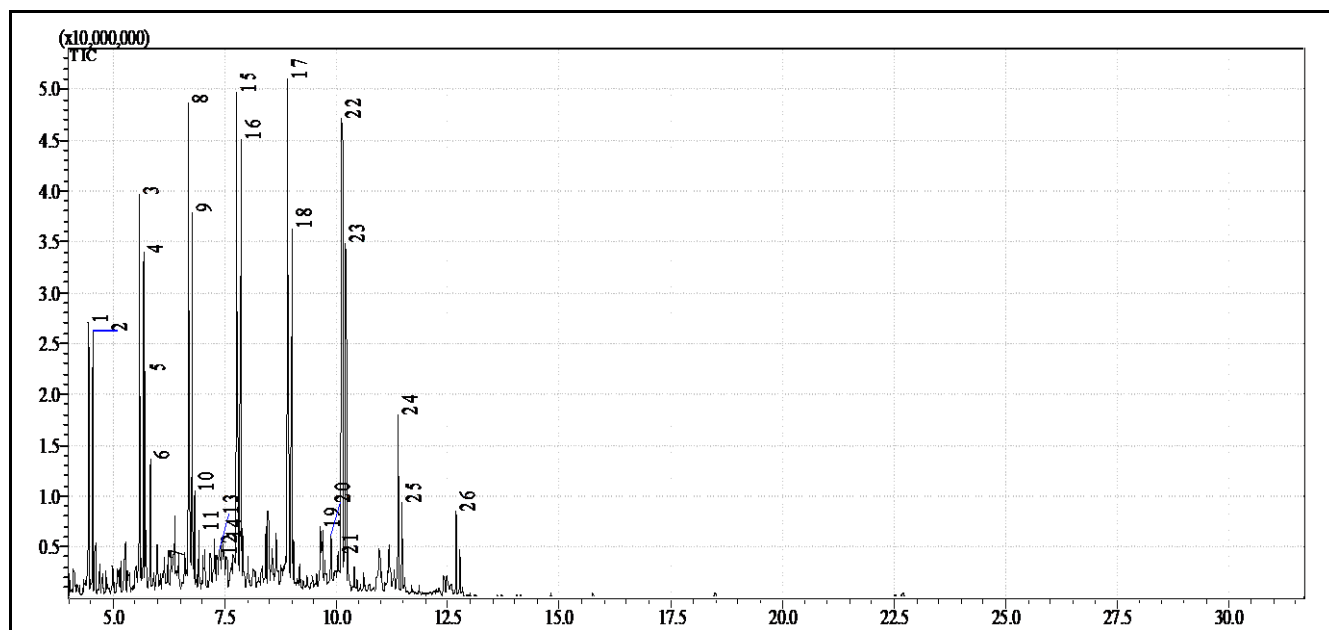


Figura 5.16- Cromatograma do diesel verde leve obtido na unidade de destilação em escala de bancada.

Na Figura supramencionada é possível identificar 26 compostos presentes na amostra, indicados pelos respectivos picos do tempo de retenção de cada composto. A Tabela 5.22 apresenta a composição percentual em hidrocarbonetos e compostos oxigenados da fração de diesel verde leve (235-305°C) obtido na destilação em escala de bancada do PLO que foi produzido na unidade piloto de craqueamento utilizando o teor de 10% de carbonato de sódio.

Tabela 5.22- Tempos de retenção e identificação dos picos no diesel verde leve obtido após a destilação em escala de bancada do PLO produzido com o teor de 10% carbonato de sódio.

Picos	Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula molecular	Composição (%)
1	4.444	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	3.68
2	4.540	n-Decano	C ₁₀ H ₂₂	3.06
3	5.587	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	5.94
4	5.680	n-Undecano	C ₁₁ H ₂₄	4.65
5	5.731	1-Pentil-2-propilciclopropano	C ₁₁ H ₂₂	2.61

6	5.830	5-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	1.75
7	6.142	n-Amilciclohexano	C ₁₁ H ₂₂	1.25
8	6.692	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	8.05
9	6.778	n-Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	5.60
10	6.822	2-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	1.25
11	6.922	Ciclododecano	C ₁₂ H ₂₄	1.02
12	7.335	Ciclopenteno	C ₁₂ H ₂₂	1.58
13	7.367	2-Undeceno	C ₁₂ H ₂₄	1.12
14	7.436	Ciclo pentano	C ₂₆ H ₅₂	1.26
15	7.773	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	8.52
16	7.860	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	7.25
17	8.915	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	9.28
18	9.000	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	5.40
19	9.646	Ciclotetradecano	C ₁₄ H ₂₈	1.63
20	9.884	Ciclohexeno	C ₁₂ H ₂₂	1.40
21	10.050	9-Octadeceno	C ₁₈ H ₃₆	1.67
22	10.128	n-Tetradecanol	C ₁₄ H ₃₀ O	9.79
23	10.215	n-Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	6.47
24	11.385	9-Icoseno	C ₂₀ H ₄₀	2.94
25	11.474	Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	1.34
26	12.685	Heptadeceno	C ₁₇ H ₃₄	1.49

Os resultados da Tabela 5.22 evidenciaram a presença de hidrocarbonetos com cadeia carbônica de tamanho variando entre C₁₀ a C₂₀. Estes hidrocarbonetos foram constituídos por parafinas com números de carbonos variando de C₁₁-C₁₆, olefinas com números de carbonos variando de C₁₀-C₂₀, naftênicos com números de carbonos variando de C₁₄-C₂₆ e aromáticos com C₁₂. Essa composição da fração de diesel verde leve apresenta uma variação no tamanho da cadeia carbônica muito próxima ao tamanho da cadeia carbônica dos hidrocarbonetos presentes

no diesel leve derivado de petróleo com número de carbonos variando nesta faixa de C₁₃-C₁₇, conforme mencionado por THOMAS *et al.* (2013), no processo de fracionamento do petróleo. No entanto ainda foi obtido a presença de um único composto oxigenado na forma de álcool (n-Tetradecanol).

Tabela 5.23- Composição dos compostos presentes no diesel verde leve obtido após a destilação em escala de bancada do PLO produzido com o teor de 10% carbonato de sódio.

Compostos	Composição (%) do diesel verde leve (10% de Na₂CO₃)
Parafinas	33,92
Olefinas	47,12
Aromáticos	1,40
Naftênicos	7,77
Total de hidrocarbonetos	90,21
Álcoois	9,79
Total de compostos oxigenados	9,79

De acordo com a Tabela 5.23, constata-se que todos os compostos obtidos na faixa do diesel leve (235°C-305°C) foram constituídos principalmente por hidrocarbonetos contendo as classes parafínicos, olefínicos, aromáticos e naftênicos. Estes resultados mostraram que os maiores percentuais de hidrocarbonetos obtidos foram de olefinas (47,12%) e parafínicos (33,92%). Além disso, esta fração de diesel não produziu compostos oxigenados na forma de ácidos carboxílicos, apenas compostos na forma de álcool com o percentual de 9,79%. Estes resultados também foram próximos aos resultados obtidos por MOTA (2013), no qual foram obtidos percentuais elevados de hidrocarbonetos parafínicos (31,27%) e olefínicos (54,44%), assim como baixos percentuais de naftênicos para a fração destilada com a mesma faixa de temperatura (235°C-305°C) do produto líquido orgânico do craqueamento termocatalítico do óleo de palma em escala piloto.

As Figuras 5.17 e 5.18 mostram os espectros de RMN de ¹³C e ¹H da amostra do Diesel Verde Pesado obtido após a destilação em escala de bancada do PLO que foi produzido na unidade piloto de craqueamento utilizando o teor de 10% de carbonato de sódio, respectivamente.

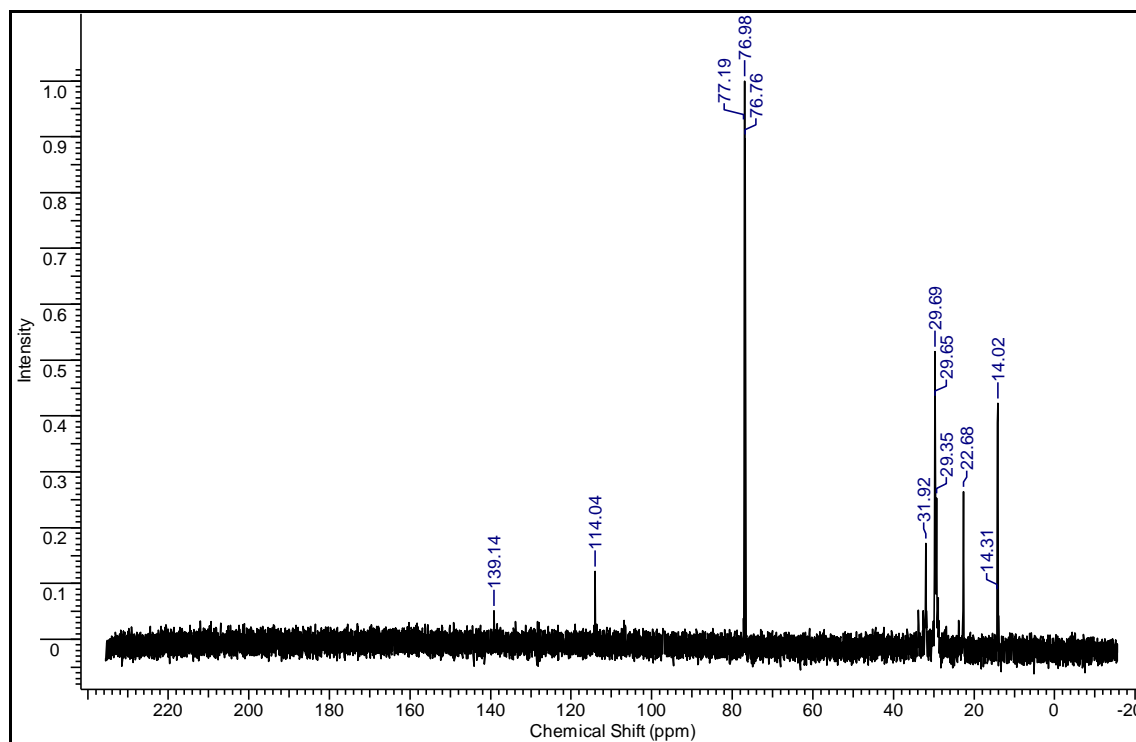


Figura 5.17- Espectro de RMN ^{13}C do Diesel Verde Pesado produzido na Unidade de Destilação em Escala de Bancada.

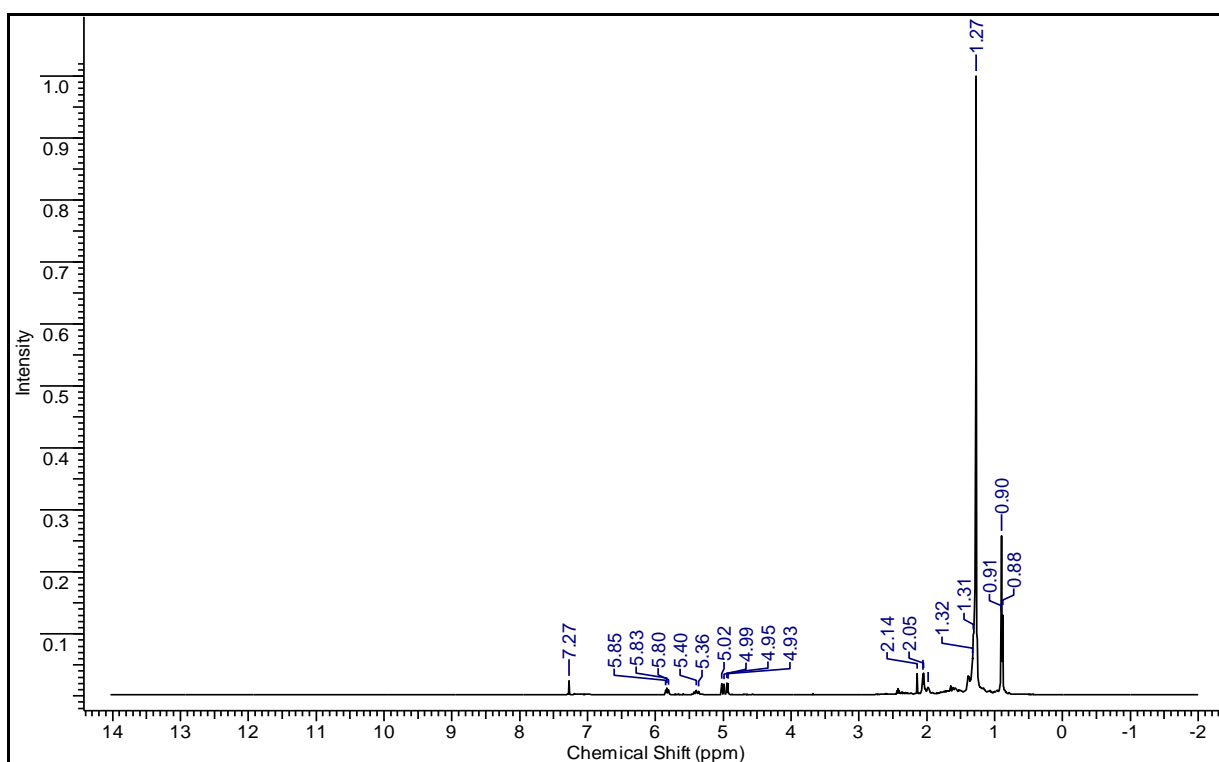


Figura 5.18- Espectro de RMN ^1H do Diesel Verde Pesado produzido na Unidade de Destilação em Escala de Bancada.

A Tabela 5.24 mostra os deslocamentos químicos característicos dos compostos constituintes do Diesel Verde Pesado produzido na Unidade de Destilação em Escala de Bancada, os mesmos foram identificados através da análise dos espectros RMN ^{13}C e RMN ^1H .

Tabela 5.24- Deslocamentos químicos característicos dos compostos constituintes do Diesel Verde Pesado produzido na Unidade de Destilação em Escala de Bancada.

Diesel Verde Pesado (Escala de Bancada)	
Deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C	
DESLOCAMENTOS QUÍMICOS (ppm)	TIPO DE CARBONO ^{13}C
14,02 ppm	$\text{R}_1\text{-CH}_3$
22,68 -31,92 ppm	$\text{R}_1\text{-CH}_2\text{-R}_2$
76,76-77,18 ppm	Clorofórmio deuterado
114,03 e 139,32 ppm	Olefinas ($\text{C}=\text{C}$)
Deslocamentos químicos de RMN de ^1H	
0,90 ppm para H(F)	$\text{R}_1\text{-CH}_3\text{(F)}$
1,27 ppm para H(E)	$\text{R}_1\text{-CH}_2\text{(E)-R}_2$
2,05-2,14 ppm para H(D)	
4,93-5,02 ppm para H(B) 5,36-5,40 ppm para H(A)	
5,80- 5,85 ppm para H (C)	
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 (metileno) e CH_3 (grupo metil) de cadeia lineares e longas entre 14,02 a 31,92 ppm, indicando a presença de hidrocarbonetos alifáticos. Os espectros de RMN de ^{13}C também apresentam sinais característicos de hidrocarbonetos olefínicos com deslocamentos químicos de carbonos com duplas ligações observados em 114,03 e 139,32 ppm.

No espectro de RMN de ^1H pode ser observado deslocamentos químicos de hidrogênio a ligado em carbonos com picos entre 0,87 a 1,37 ppm confirmando a presença de hidrocarbonetos alifáticos e os deslocamentos químicos de hidrogênio com carbonos metino ($-\text{CH}$) com picos entre 2,05-2,14 também foram observados. Os deslocamentos químicos entre 4,93 a 5,85 ppm

indicam a presença de hidrogênio ligado a carbono insaturado de compostos olefínicos nesta fração.

A Figura 5.19 mostra o cromatograma do Diesel Verde Pesado, obtido após a destilação em escala de bancada do PLO que foi produzido na unida piloto de craqueamento utilizando o teor de 10% de carbonato de sódio.

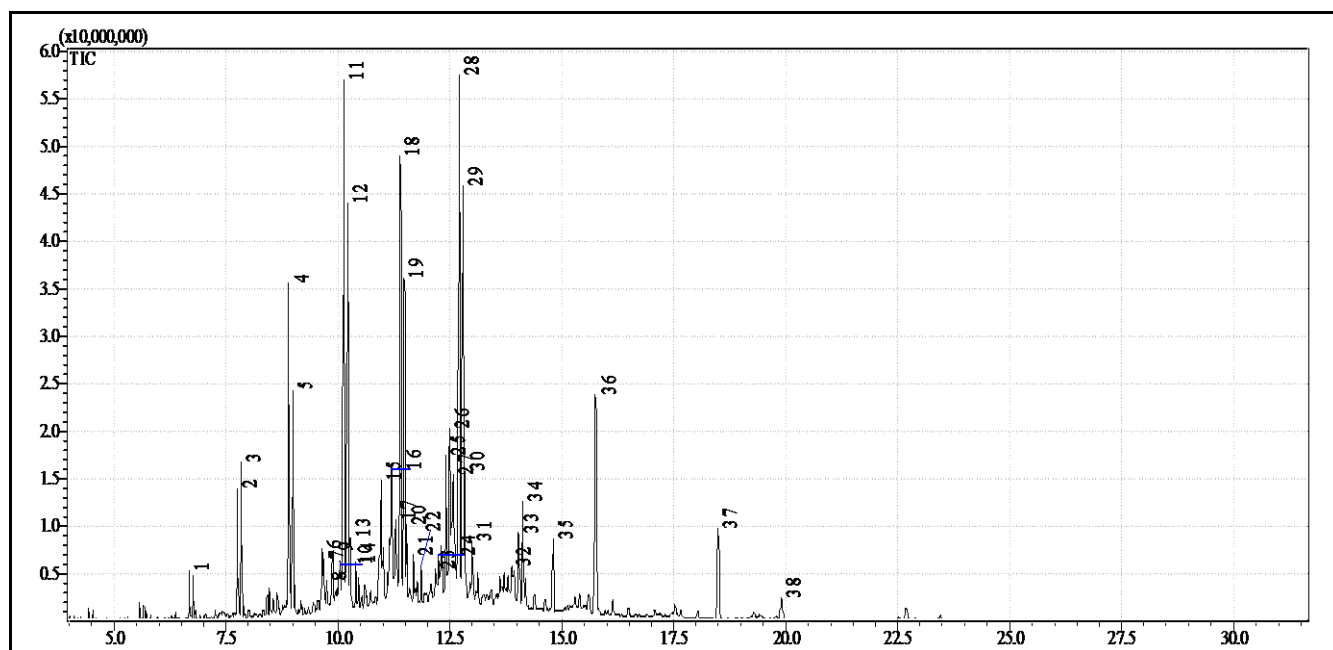


Figura 5.19- Cromatograma do diesel verde pesado obtido na unidade de destilação em escala de bancada.

Na figura 5.19 foi possível observar a presença de 38 compostos na amostra, indicados pelos respectivos picos do tempo de retenção de cada composto.

De acordo com a composição quantitativa dos compostos apresentados na Tabela 5.25, a Tabela 5.26 apresenta a composição percentual em hidrocarbonetos e compostos oxigenados da fração de diesel pesado (305-400 °C) obtido após a destilação em escala de bancada do PLO produzido com o teor de 10% de catalisador.

Tabela 5.25- Tempos de retenção e identificação dos picos do diesel verde pesado obtido após a destilação em escala de bancada do PLO produzido com o teor de 10%.

Picos	Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula molecular	Composição (%)
1	6.681	Nonilciclopropano	C ₁₂ H ₂₄	0.47
2	7.761	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1.56

3	7.849	n-Tridecano	$C_{13}H_{28}$	1.58
4	8.908	1-Pentadeceno	$C_{15}H_{30}$	4.48
5	8.994	n-Hexadecano	$C_{16}H_{34}$	2.78
6	9.644	Ciclotetradecano	$C_{14}H_{28}$	1.35
7	9.692	1-Heptil-1-ciclopenteno	$C_{12}H_{22}$	0.57
8	9.750	2-Bromo dodecano	$C_{12}H_{25}Br$	0.42
9	9.883	Ciclohexeno	$C_{13}H_{24}$	1.35
10	10.050	9-Octadeceno	$C_{18}H_{36}$	1.77
11	10.133	Heptadeceno	$C_{17}H_{34}$	9.61
12	10.222	Heptadecano	$C_{17}H_{36}$	6.95
13	10.265	Ciclopentadecano	$C_{15}H_{30}$	0.93
14	10.405	5-Eicoseno	$C_{20}H_{40}$	0.78
15	10.968	1,3-Diciclohexilpropano	$C_{15}H_{28}$	0.98
16	11.196	1-Octil-1-ciclohexeno	$C_{14}H_{26}$	3.36
17	11.293	Ácido Dicloroacético	$C_{18}H_{34}Cl_2O_2$	1.36
18	11.400	n-Tetradecanol	$C_{14}H_{30}O$	7.60
19	11.486	n-Nonadecano	$C_{19}H_{40}$	5.16
20	11.535	Ciclohexadecano	$C_{16}H_{32}$	0.92
21	11.690	9-Eicoseno	$C_{20}H_{40}$	0.67
22	11.863	12-Heptadecin-1-ol	$C_{17}H_{32}O$	1.05
23	12.183	Naphthaleno	$C_{12}H_{22}$	0.47
24	12.247	9-Hexadeceno-1-ol	$C_{16}H_{32}O$	0.60
25	12.416	Álcool oleílico	$C_{18}H_{36}O$	2.29
26	12.497	1-Hexadecanol	$C_{16}H_{34}O$	4.05
27	12.576	1-Pentadecanol	$C_{15}H_{32}O$	3.76
28	12.713	1-Heptadeceno	$C_{17}H_{34}$	10.80

29	12.792	Heneicosano	C ₂₁ H ₄₄	7.12
30	12.839	1-Heptadecanol	C ₁₇ H ₃₆ O	1.73
31	13.001	Cicloicosano	C ₂₀ H ₄₀	0.62
32	13.883	1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	0.98
33	14.037	1-Tricoseno	C ₂₃ H ₄₆	1.39
34	14.133	Docosano	C ₂₂ H ₄₆	1.61
35	14.807	Ácido Tetradecanóico	C ₁₇ H ₃₆ O ₂ Si	1.17
36	15.760	2-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	4.85
37	18.493	Ácido Hexadecanóico	C ₁₉ H ₄₀ O ₂ Si	2.27
38	19.905	Ciclopropano	C ₁₂ H ₂₄	0.59

Os resultados da Tabela 5.25 mostraram a presença de hidrocarbonetos com cadeia carbônica de tamanho variando entre C₁₂ a C₂₃. Estes hidrocarbonetos foram constituídos por parafinas com números de carbonos variando de C₁₃-C₂₂, olefinas com números de carbonos variando de C₁₀-C₂₃, naftênicos com números de carbonos variando de C₁₂-C₂₀ e aromáticos com C₁₃-C₁₄. Essa composição da fração de diesel pesado apresentou uma variação no tamanho da cadeia carbônica próxima ao tamanho da cadeia carbônica dos hidrocarbonetos presentes no diesel pesado derivado de petróleo com número de carbonos variando nesta faixa de C₁₈-C₂₅. Ainda de acordo com o resultado da tabela acima foi constatado a presença de compostos oxigenados como álcoois e cetonas.

Tabela 5.26- Composição dos compostos presentes no diesel verde pesado obtido após a destilação em escala de bancada do PLO produzido com o teor de 10%.

Compostos	Composição (%) do diesel leve (5% de Na₂CO₃)
Parafinas	25,2
Olefinas	32,61
Aromáticos	5,18
Naftênicos	5,86
Total de hidrocarbonetos	68,85
Outros	5,22
Total de Outros	5,22
Álcoois	21,08
Cetonas	4,85
Total de compostos oxigenados	25,93

Na Tabela 5.26 é constatado que a maioria dos compostos obtidos na faixa do diesel verde pesado foram principalmente constituídos por hidrocarbonetos parafínicos, olefinicos, aromáticos e naftênicos. Estes resultados indicaram percentuais elevados de hidrocarbonetos na classe de olefinas (32,61%) e parafinas (25,2%). Os hidrocarbonetos aromáticos e naftênicos apresentaram baixos percentuais em torno de 5%. Além disso, esta fração de diesel produziu um elevado percentual de compostos oxigenados, especialmente na forma de alcoóis com o valor de 21,08%. Os resultados para os hidrocarbonetos foram próximos aos resultados obtidos por MOTA (2013), no qual foram obtidos percentuais elevados de hidrocarbonetos parafínicos (34,69%) e olefinicos (35,84%), assim como baixos percentuais de naftenicos para a fração destilada com a mesma faixa de temperatura (305°C-400°C) do produto líquido orgânico do craqueamento termocatalítico do óleo de palma em escala piloto. No entanto os percentuais de compostos oxigenados foram inferiores aos oxigenados obtidos para a literatura mencionada (29,22%).

6 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos neste trabalho foi possível estabelecer as seguintes conclusões:

Os métodos de peneiramento, classificação, decantação e desidratação usados no tratamento da matéria-prima (gordura residual) foram eficientes e contribuíram de forma significativa para o andamento da pesquisa.

Os PLO's produzidos através do craqueamento térmico catalítico da gordura residual apresentaram uma acidez significativamente menor quando comparadas com acidez das suas respectivas cargas, porém vale ressaltar que esta grande redução do índice de acidez foi também influenciada pela utilização do catalisador. Esta grande diferença entre acidez da gordura e do PLO comprova preliminarmente a eficiência do processo de craqueamento.

Os PLO's produzidos nas Unidades de Craqueamento em Escala de Bancada, Semi-Piloto e Piloto apresentaram bons rendimentos após passarem pelas etapas de tratamento como decantação e filtração (geralmente superiores a 60%) e também apresentaram baixa acidez, sobretudo aqueles que foram produzidos na unidade piloto.

O catalisador carbonato de sódio utilizado para produzir os PLO's a partir do craqueamento térmico catalítico da gordura residual nas Unidades de Craqueamento em Escala de Bancada, Semi-Piloto e Piloto, foi eficiente e contribuiu significativamente para a obtenção de produtos de bons rendimentos e qualidade.

O aumento do teor do catalisador carbonato de sódio (5%, 10% e 15%) influenciou diretamente no processo de craqueamento térmico catalítico da gordura residual, pois foi comprovado que quanto maior o teor do catalisador, maior era o rendimento do processo e menor era a acidez do PLO.

Os PLO's obtidos através do craqueamento térmico catalítico da gordura residual utilizando o catalisador carbonato de sódio apresentaram hidrocarbonetos em sua composição, essa afirmativa é baseada nos resultados das análises de FT-IR, RMN e GC-MS.

Os PLO's produzidos em diferentes escalas que utilizaram o teor de 10% do catalisador carbonato de sódio apresentaram os melhores resultados físico-químicos e composicionais entre os PLO's obtidos (maior rendimento em PLO, menor acidez e presença de 78,98% de hidrocarbonetos em sua composição). Vale ressaltar que a composição em hidrocarbonetos deste PLO apresentou semelhança com a composição do diesel do petróleo.

Os melhores resultados no processo de craqueamento térmico catalítico da gordura residual foram obtidos nos experimentos envolvendo o percentual de 10% de carbonato de sódio, porém os experimentos que utilizaram o teor de 15% de catalisador também apresentaram bons resultados.

A Destilação dos PLO's produzidos através do craqueamento térmico catalítico da gordura residual utilizando diferentes teores de carbonato de sódio resultou na obtenção de frações de destilado na faixa do querosene, diesel leve e diesel pesado derivados do petróleo, porém foi observada uma produção significativa de frações na faixa do diesel leve.

As frações de destilado obtidas após a destilação dos PLO's produzidos via craqueamento término catalítico da gordura residual utilizando o carbonato de sódio como catalisador apresentaram hidrocarbonetos em sua composição, essa afirmativa é baseada nos resultados das análises de FT-IR, RMN e GC-MS.

As frações de querosene verde, diesel verde leve e diesel verde pesado, obtidas após a destilação do PLO produzido com o teor de 10% de carbonato de sódio apresentaram bons rendimentos e os melhores resultados físico-químicos e composicionais entre as frações produzidas.

A fração de querosene verde obtida após a destilação do PLO produzido com o teor de 10% de carbonato de sódio apresentou em sua composição a maior concentração de hidrocarbonetos entre todas as frações produzidas (92,64% de hidrocarbonetos). Vale ressaltar que foi verificada a ausência de compostos oxigenados na composição deste querosene verde, confirmando que o processo de destilação pode contribuir para o melhoramento e refino do PLO.

Os resultados obtidos neste trabalho comprovaram que a gordura residual retirada de caixas retentoras de gordura pode ser considerada uma fonte potencial, promissora e alternativa para produção de combustíveis renováveis e que o catalisador carbonato de sódio contribuiu significativamente para a obtenção de produtos de bom rendimento e boa qualidade. Vale ressaltar que a gordura residual é um passivo ambiental e que o aproveitamento deste resíduo para fins energéticos contribui para agregar valor a este passivo, evitando que o mesmo seja descartado inadequadamente no meio ambiente.

REFERÊNCIAS

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 (Faculdade de Engenharia Química). Universidade Federal do Pará. Belém, 2011.

ADEBANJO, A. O.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N. N. **Energy and Fuels.** v. 19, p. 1732 – 1735, 2005.

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

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

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

ALENCAR, J. W.; ALVES, P. B.; Craveiro, A. A. Pyrolysis of tropical vegetable-oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry.** v. 31 (6), p. 1268 - 1270, 1983.

ALEME, H. G. **Determinação de parâmetros físico-químicos do óleo diesel a partir de curvas de destilação utilizando técnicas quiométricas.** 2011. 174 p. Tese (Doutorado em Ciências-Químicas) – Instituto Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2011

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, Ca 2e -84; Ca 5a -40; Ca 14 -56; Cd 1 -25; Cd 3 -25; Cd 3d -63; Ce 2 -66

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro. NBR-10004; referências bibliográficas. Rio de Janeiro

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR-10005; referências bibliográficas. Rio de Janeiro

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR-10006; referências bibliográficas. Rio de Janeiro

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR-10007; referências bibliográficas. Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR-8160: Sistemas prediais de esgoto sanitário. Rio de Janeiro.

BALAT, M., e BALAT, H. A Critical Review of Biodiesel as a Vehicular Fuel. **Energy Conversion and Management**, v. 49, p. 2727 - 2741, 2008.

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**, Rio de Janeiro, v 13, n. 3, p. 255-262, 2008.

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.

BURRI, J.; CROCKETT, R.; HANY, R.; RENTSCH, D. Gasoline composition determined by ¹H NMR spectroscopy. **Fuel**. v. 83, p. 187-193, 2004.

BRAUN, S.; APPEL, L. G.; SCHMAL, M. A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel - a questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras. **Química Nova**, v. 27, p. 472-482, 2003.

BRASIL. Lei nº 9.966, de 28 de abril de 2000. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L9966.htm. Acesso em: 14 mar. 2015.

BRASIL. Lei nº 9.974, de 06 de junho de 2000. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L9974.htm. Acesso em: 14 mar. 2015.

BRASIL. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L11097.htm. Acesso em: 14 mar. 2015.

BRASIL. Lei nº 11.445/07 de 5 de janeiro de 2007. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccvil_03/leis/L11445.htm. Acesso em: 14 mar. 2015.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. Resolução nº 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. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. Resolução nº 14 de 11 de maio de 2012. **Diário oficial da união**. 12 de maio de 2012.

BRIDGWATER, A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**. v.38, p. 68-94, 2012.

BRUNORI, C.; CREMISINI, C.; MASSANISSO, P.; PINTO, V.; TORRICELLI, L. “Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility”. **Journal of Hazardous Materials**, v. 117, n.1, p. 55-63, 2005.

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.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**, p.15. São Paulo: Editora Moderna, 1981

COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F. **Operações Unitárias**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. Tecnologia Química, Cap. 12, p.541-543, 1965.

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

CHANG, C. C.; WAN, S. W. Chinas motor fuels from tung oil. **Ind. Eng. Chem**, v. 39, p. 1543–1548, 1947.

CHERNICHARO, C.A.L. Princípios do tratamento biológico de águas residuaárias. **Reatores Anaeróbicos**. 4. ed. Belo Horizonte: UFMG, v. 5, p. 379, 2010.

CHRISTIE, W.W. Lipid Analysis - Isolation, Separation, Identification and Structural Analysis of Lipids, **The Oily Press**. 3. ed. p. 272-275, 2011.

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil, **Energy & Fuels**, v. 18, p. 590-598, 2004.

DANDIK, L., e AKSOY, H.A. Pyrolysis of used Sunflower Oil in the Presence of Sodium Carbonate by Using Fractionating Pyrolysis Reator. **Fuel Processing Technology**.v. 57, p. 81-92, 1998.

DAMASCENO, F.R.; CAMMAROTA,M.C.; FREIRE, D.M. The combined use of a biosurfactant and an enzyme preparation to treat an effluent with a high fat content. **Collois Surf Biointerfaces**,v. 95, p. 241-246, 2012.

DELATORRE Jr, 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, p. 62-70, 2010.

DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 31, p. 466-487, 2005.

DEMIRBAS, A. Competitive liquid biofuels from biomass. **Applied Energy**, v. 88, p. 17-28, 2011.

DEMIRBAS, A. New Options for Conversion of Vegetable Oils to Alternative Fuels, **Energy Sources**, v. 28, p. 619-626, 2006.

DEMIRBAS, A. The influence of temperatura on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis. **Fuel Processing Technoly**. v. 88, p. 591-598, 2007.

DIVYA, O.; MISHRA, A.K., Multivariate methods on the excitation emission matrix fluorescence spectroscopic data of diesel-kerosene mixtures: a comparative study. **Analytica Chimica Acta**. vol 592, p. 82 – 90, 2007.

FARAH, M. A. **Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

FERREIRA, R.K. Estudo Comparativo do Processo de Destilação Simples e Fracionada em Escala de Bancada. 7º Congresso Internacional de Bioenergia, 2011.

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

FURIMSKY, E. Hydroprocessing challenges in biofuels production. **Catalysis Today**, v. 217, p. 13-56, 2013.

GASPERI, R.L.P. **Caracterização de resíduos de caixas de gordura e avaliação da flotação como alternativa para o pré-tratamento**. 2012. 101 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Carlos. 2012

GEANKOPLIS, C. J.; **Transport Process Principles (Includes Unit Operations)**. Fourth Edition. 2002.

GÓMEZ, J. M.; ROMERO, M. D.; CALLEJO, V., Heterogeneous basic catalysis for upgrading of biofuels. **Catalysis Today**, v. 218-219, p. 143-147, 2013.

GUNSTONE, F.D. Vegetable Oils In: SHAHIDI, F. (Org.) **Bailey's Industrial Oil & Fat Products** 6ª ed. v.1, John Wiley & Son, New York, p.213-268, 2005.

HILSDORF, J. W.; de BARROS, N. D.; TASSINARI, C. A.; COSTA, I. Química Tecnológica. **Cengage Learning**, 2010.

INES, G.; LOPES, J. M.; CERQUEIRA, H.; RIBEIRO, F. Bio-Oils Upgrading For Second Generation Biofuels. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 13, p. 123-125, 2012.

IMAHARA, H.; MINAMI, E.; SHUSAKU, H.; SAKA, S. Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol. **Fuel Processing Technol.** v. 87, p. 1-6, 2008.

JORDÃO, E.P.; PESSOA, C.A. **Tratamento de Esgotos Domésticos**. 4 ed. LTC, Rio de Janeiro, 2013.

JUNMING, X .; JIANCHUN, J .; YANJU, LU e JIE, C. Liquid hydrocarbon fuels obtained by the pyrolysis of soybean oils. **Bioresource Technology**. v 100, p. 4867-4870, 2009.

JUNQUEIRA, W.B.C. **Desempenho de caixa de gordura empregada no tratamento preliminar dos efluentes de restaurante universitário**. 2014. 219 f. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos e em Sistemas Agrícolas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

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

KAUFHOLD, S., EMMERICH, K., DOHRMANN, R., STEUDEL, A., UFER, K., Comparison of methods for distinguishing sodium carbonate activated from natural sodium bentonites. **Applied Catalysis**, v 86, p. 23–37, 2013.

KNOTHE; G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1059-1070, 2005.

KONWER, D., TAYLOR, S.E., GORDON, B.E., OTVOS, J.W., CALVIN, M., Liquid fuels from mesua ferrea L. **Seed Oil**. v. 66, p. 223–226, 1989.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. **Biotechnology Advances**, v. 28, n. 4, p. 500-518, 2010.

LEE, D. W; PARK, Y. M; LEE, K.Y. Heterogeneous Base Catalysis for Transesterification in Biodiesel Synthesis. **Catalysis Survieal**. v. 13, p. 63-77, 2009.

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 produção de biocombustível**. 2013. 219 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2013.

LHAMAS, D. E. L. *et al.* Estudo do Processo de Craqueamento Termocatalítico do Óleo de Palma (*Elaeis guineensis*) Neutralizado em Escala Semi-Piloto e Escala Laboratorial. In: 4º Simpósio Nacional de Biocombustíveis, 2011, Rio de Janeiro.

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. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 71, p. 987-996, 2007.

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.

LOFRANO, R. C. Z. Uma revisão sobre biodiesel. *Revista Científica do UNIFAE*. São João da Boa Vista, v.2, n.2, 2008.

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

MAIA, A. S.; OSORIO, V. K. L. Decomposição Térmica do Bicarbonato de Sódio – do Processo Solvay ao Diagrama Tipo ELLIGHAN. **Química Nova**, Vol. 26, No. 4, p. 595-601, 2003.

MARTÍNEZ, J. et al. Anaerobic co-digestion of FOG and sewage sludge: Study of the process by Fourier transform infrared spectroscopy. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 75, p.67-70, 2012.

MENDES, A. A. *et al.* Aplicações de lipases no tratamento de água residuárias com elevados teores de lipídeos. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, p. 296-305, 2005.

MENEZES, E. W.; SILVA, R.; CATALUÑA, R.; ORTEGA, R. J. C. Effect of ethers and ether/ethanol additives on the physicochemical properties of diesel fuel and on engine tests. **Fuel**, v. 85, p. 815–822, 2006

MENEZES L.N.B. **Obtenção de biocombustíveis a partir de rejeitos gordurosos oriundos de caixas de gordura do sistema de esgotamento sanitário do Distrito Federal e de fontes domésticas**. 2014. 58 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Editora Varela, 1998.

MOTA, S.A.P. **Estudo da obtenção de biocombustíveis a partir do processo de craqueamento em diferentes escalas de produção.** 2013. 331 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2013.

NAG, AHINDRA. **Biofuel Refining and Performance.** New York: Mc Graw Hill, 2008.

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.

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, 2012.

PEDROSO, L. R. M. Aproveitamento energético de passivos ambientais de estação de tratamento de esgoto da ETE-Alegria. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DO BIODIESEL. Salvador, 2012.

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

PIANOVSK, J. G. **Utilização de misturas de óleo diesel e ésteres etílicos de óleo de soja como combustível alternativo: Análise do desempenho do processo de combustão do motor diésel,** 2012, Tese (Mestrado em Ciências). Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Paraná, 2012.

PIVELI, R. P.; KATO, M. T. **Qualidade das Águas e Poluição: Aspectos Físico-Químicos.** 4 ed. São Paulo: ABES, p. 280-285, 2006.

PRADO, C. M. R.; FILHO, N. R. A. Production and characterization of the biofuels obtained by thermal cracking and thermal catalytic cracking of vegetable oils. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 87. p. 338–347, 2009.

PRADO, C. M. R. **Produção e caracterização de biocombustíveis por craqueamento de óleos vegetais via catálise com bauxita.** 2009. 137 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química, 2009.

QUIRINO, R. L. **Estudo do efeito da presença de alumina dopada com TiO₂ e ZrO₂ no craqueamento o óleo de soja.** 2006. 58 f. Dissertação (Mestrado em Química – Físico-Química) – Instituto de Química. Universidade de Brasília. Brasília. 2006.

RATTON, A.R. **Produção de hidrocarbonetos a partir do craqueamento de resíduos provenientes de caixa de gordura.** 2012. 106 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2012.

RIBEIRO, E. B. O. **O estudo da desoxigenação do produto de craqueamento catalítico de óleo de mamona (*Ricinus communis*) na presença de diversos catalisadores.** 2006. 58 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de Alimentos**, p.194. 2006.

RIGO, E. et al. Comparison of two lipases in the hydrolysis of oil and grease in wastewater of the swine meat industry. **Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 47, p.1760-1765, 2008.

ROSA, D.R. et al. Performance and molecular evaluation of an anaerobic system with suspended biomass for treating wastewater with high fat content after enzymatic hydrolysis. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 6170-6176, 2009.

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, 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. 125 f. Dissertação (Mestrado em Química – Físico-Química) – Instituto de Química. Universidade de Brasília. Brasília. 2007.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas.** 2ª Edição Revisada. Volume 1. São Paulo: Editora: EDGARD BLÜCHER LTDA, 1989.

SANTOS, W.G.; **Análise e Interpretação de Dados no Processo de Craqueamento Termocatalítico do óleo de Buriti (*Mauritia Flexuosa L.*).** 2011. 62 f. Trabalho de

Conclusão de Curso em Engenharia Química – Universidade Federal do Pará. Belém/PA, 2011.

SCULTZ, C. **Tratamento de Efluentes oleosos utilizando processos de separação por membranas**. 2005. 146 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C. M.; DA MOTTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Revista Matéria**, v. 12, n. 2, p. 322 – 338, 2007.

SILVA, M.S. **Craqueamento termocatalítico do óleo de buriti (*mauritia flexuosa* L.), óleo de palma (*elaeis guineensis*) e sabões do óleo de buriti (*mauritia flexuosa* L)**. 2011. 136 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

SILVA, R. M. **Craqueamento termocatalítico de óleos vegetais e gorduras**. 2010. 230 f. Tese (Doutorado em Química)- Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SZKLO, A. S.; ULLER, V. C. Fundamentos do refino do petróleo: tecnologia e economia. 2ª Ed. rev. e ampl. – Rio de Janeiro: Interciência, 2008.

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

SPEIGHT, James G. **Synthetic Fuels Handbook: Properties, Process, and Performance**. 1th ed. New York: Mc Graw Hill, 2008.

SPEIGHT, James G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. 4th ed. Boca Ranton: CRC press, 2006.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos

químicos: algumas implicações da catálise na Oleoquímica. **Química Nova**. v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.

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

THOMAS, J. E.; et al.. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. 2 ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2004.

TOBA, M et al. 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 2ª edição, 1968.

VALENTE, A. M. et al. Pré-hidrólise enzimática da gordura de efluente da indústria de pescado objetivando o aumento da produção de metano. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, p. 483-488, 2010.

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

VOLLHARDT, K. P. C.; SCHORE, N. E. **Química orgânica: estrutura e função**. 4. Edição. Bookman: Porto Alegre, 2004.

WANG, G.; YANG, G.; XU, C.; GAO, J. A novel conceptional process for residue catalytic cracking and gasoline reformation dual-reactions mutual control. **Applied Catalysis**, v. 45, p. 98–105, 2008.

WATER ENVIRONMENT FEDERATION (2008). **Industrial Wastewater Management treatment, and disposal**. WEF Manual of Practice No. F3. 3. ed. Alexandria, USA, Mc Graw Hill, Cap.10, p. 312-332, 2008.

WIGGERS, V. R. **Produção de biocombustíveis por craqueamento térmico de óleos e gorduras**. 2007, 215 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Unicamp, Campinas, 2007.

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

WIMMER, B.; SCALAN, P.; DELEON, C. Turning trash to treasure a businessanalysis of fats, oils, and grease receinving programs reveals Keys to succes. **Water Environment and Technology**, v.22, p. 34-39, 2010.

XU, J.; JIANG, J.; ZHANG, T.; DAI, W. Biofuel Production from Catalytic Cracking of Triglyceride Materials Followed by an Esterification Reaction in a Scale-up Reaction. **Energy Fuels** .v.27, p. 255-261, 2013.

ZHU, X. et al. The Classification of Hydrocarbons with Factor Analysis and the PONA Analysis of Gasoline. **Chemometrics and Intellingent Laboratory Systems**, v.45, p. 147-155, 1999.

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 Na_2CO_3 nos percentuais 5%, 10% e 15%.

Anexo A 1: Cálculo do Balanço de Massa e Rendimento do experimento com 5% de Na_2CO_3 .

- Balanço de Massa:

Massa da gordura: 57,600 g

Massa do catalisador: 2,883 g

Massa do resíduo sem catalisador: 5,184 g

Massa do PLO: 39,57 g (sem tratamento)

Massa do PLO: 34,85 g (com tratamento)

- Cálculos dos Rendimentos:

Rendimento do PLO sem tratamento:

$$R = 39,57 / 57,60 = 68,7 \%$$

Rendimento do resíduo:

$$R = 5,184 / 57,60 = 9,0 \%$$

Rendimento do gás gerado:

$$R = 100\% - 68,7 \% - 9,0 \% = 22,3 \%$$

Rendimento do PLO com tratamento:

$$R = 34,85 / 57,60 = 60,5 \%$$

Anexo A 2: Cálculo do Balanço de Massa e Rendimento do experimento com 10% Na_2CO_3 .

- Balanço de Massa:

Massa da gordura: 46,646 g

Massa do catalisador: 4,665 g

Massa do resíduo sem catalisador: 4,571 g

Massa do PLO: 34,471 g (sem tratamento)

Massa do PLO: 30,506 g (com tratamento)

- Cálculos dos Rendimentos:

Rendimento do PLO sem tratamento:

$$R = 34,471 / 46,646 = 73,9 \%$$

Rendimento do resíduo:

$$R = 4,571 / 46,646 = 9,8 \%$$

Rendimento do gás gerado:

$$R = 100\% - 73,9\% - 9,8\% = 16,3\%$$

Rendimento do PLO com tratamento:

$$R = 30,506 / 46,646 = 65,4 \%$$

Anexo A 3: Cálculo do Balanço de Massa e Rendimento do experimento com 15% de Na_2CO_3 .

- Balanço de Massa:

Massa da gordura: 46,260 g

Massa do catalisador: 6,939 g

Massa do resíduo sem catalisador: 3,469 g

Massa do PLO: 33,215 g (sem tratamento)

Massa do PLO: 29,606 g (com tratamento)

- Cálculos dos Rendimentos:

Rendimento do PLO sem tratamento:

$$R = 33,215 / 46,260 = 71,8\%$$

Rendimento do resíduo:

$$R = 3,469 / 46,260 = 7,5 \%$$

Rendimento do gás gerado:

$$R = 100\% - 71,8 \% - 7,5 \% = 20,7 \%$$

Rendimento do PLO com tratamento:

$$R = 29,606 / 46,260 = 64 \%$$

ANEXO B

O Anexo B apresenta o Cálculo do Balanço de Massa e do Rendimento do Experimento de Craqueamento Térmico Catalítico da Gordura Residual em Escala Semi-piloto, utilizando o Catalisador Na_2CO_3 no percentual de 10%.

- Balanço de Massa:

Massa da gordura: 722,50 g

Massa do catalisador: 72,250 g

Massa do resíduo sem catalisador: 50,719 g

Massa do PLO: 509,940 g (sem tratamento)

Massa do PLO: 454,452 g (com tratamento)

- Cálculos dos Rendimentos:

Rendimento do PLO sem tratamento:

$$R = 509,940 / 722,50 = 70,58 \%$$

Rendimento do resíduo:

$$R = 50,719 / 722,50 = 7,02 \%$$

Rendimento do gás gerado:

$$R = 100\% - 70,58 \% - 7,02 \% = 22,28 \%$$

Rendimento do PLO com tratamento:

$$R = 454,452 / 722,50 = 62,90 \%$$

ANEXOS C

O Anexo C apresenta os Cálculos dos Balanços de Massa e dos Rendimentos dos Experimentos de Craqueamento Térmico Catalítico da Gordura Residual em Escala Piloto, utilizando o Na_2CO_3 nos percentuais 5%, 10% e 15%.

Anexo C 1: Cálculo do Balanço de Massa e Rendimento do experimento com 5% de Na_2CO_3 .

-Balanço de Massa:

Massa da gordura residual: 33,9 Kg

Massa do catalisador: 1,695 Kg

Massa do PLO (Sem tratamento): 19,218 Kg

Massa do coque: 7,353 Kg

Massa do gás gerado: 9,017 Kg

Massa do PLO (Com tratamento): 17,038 Kg

- Cálculos dos Rendimentos:

Rendimento do PLO sem tratamento:

$$R = 19,218 / 33,9 = 56,69 \%$$

$$\text{Massa do coque} = 7,353 - (1,695 \text{ Kg de catalisador}) = 5,658 \text{ Kg}$$

Rendimento do Coque:

$$R = 5,658 / 33,9 = 16,69 \%$$

Rendimento do Gás gerado:

$$R = 9,017 / 33,9 = 26,60\%$$

Rendimento do PLO com tratamento:

$$R = 17,038 / 33,9 = 50,26 \%$$

Anexo C 2: Cálculo do Balanço de Massa e Rendimento do experimento com 10% de Na_2CO_3 .

-Balanço de Massa:

Massa da gordura residual: 34,8 Kg

Massa do catalisador: 3,480 Kg

Massa do PLO (Sem tratamento): 25,066 Kg

Massa do coque: 6,866 Kg

Massa do gás gerado: 6,344 Kg

Massa do PLO (Com tratamento): 23,166 Kg

- Cálculos dos Rendimentos:

Rendimento do PLO sem tratamento:

$$R = 25,066 / 34,8 = 72,03 \%$$

$$\text{Massa do coque} = 6,866 - (3,480 \text{ Kg de catalisador}) = 3,386 \text{ Kg}$$

Rendimento do Coque:

$$R = 3,386 / 34,8 = 9,73 \%$$

Rendimento do Gás gerado:

$$R = 6,344 / 34,8 = 18,23 \%$$

Rendimento do PLO com tratamento:

$$R = 23,166 / 34,8 = 66,57 \%$$

Anexo C 3: Cálculo do Balanço de Massa e Rendimento do experimento com 15% de Na_2CO_3 .

-Balanço de Massa:

Massa da gordura residual: 31,48 Kg

Massa do catalisador: 4,722 Kg

Massa do PLO (Sem tratamento): 25,738 Kg

Massa do coque: 7,020 Kg

Massa do gás gerado: 3,438 Kg

Massa do PLO (Com tratamento): 20,386 Kg

- Cálculos dos Rendimentos:

Rendimento do PLO sem tratamento:

$$R = 25,738 / 31,48 = 81,76 \%$$

$$\text{Massa do coque} = 7,020 - (4,722 \text{ Kg de catalisador}) = 2,298 \text{ Kg}$$

Rendimento do Coque:

$$R = 2,298 / 31,48 = 7,30 \%$$

Rendimento do Gás gerado:

$$R = 3,438 / 31,48 = 10,92 \%$$

Rendimento do PLO com tratamento:

$$R = 20,386 / 31,48 = 64,76 \%$$

ANEXOS D

O Anexo D apresenta os Cálculos dos Balanços de Massa e dos Rendimentos da Fração de Hidrocarboneto na faixa do Querosene Verde obtida a partir da Destilação em Escala Piloto dos PLO's produzidos via Craqueamento Térmico Catalítico da Gordura Residual em Escala Piloto, utilizando o Catalisador Na_2CO_3 nos percentuais 5% e 15%.

Anexo D 1: Cálculo do Balanço de Massa e Rendimento da fração querosene verde a partir do PLO com 5% de Na_2CO_3 .

- Balanço de Massa:

Massa do PLO: 9,550 Kg

Massa do querosene verde: 0,640 Kg

Massa do refinado: 8,56 Kg

Massa do gás gerado: 0,350 Kg

- Cálculos dos Rendimentos:

Rendimento do querosene verde:

$$R = 0,640 / 9,550 = 6,70 \%$$

Rendimento do refinado:

$$R = 8,56 / 9,550 = 89,63 \%$$

Rendimento do gás gerado:

$$R = 0,350 / 9,550 = 3,66 \%$$

Anexo D 2: Cálculo do Balanço de Massa e Rendimento da fração querosene verde a partir do PLO com 15% de Na_2CO_3 .

- Balanço de Massa:

Massa do PLO: 8,540 Kg

Massa do querosene verde: 0,740 Kg

Massa do refinado: 7,540 Kg

Massa do gás gerado: 0,260 Kg

- Cálculos dos Rendimentos:

Rendimento do querosene verde:

$$R = 0,740 / 8,540 = 8,66 \%$$

Rendimento do refinado:

$$R = 7,540 / 8,540 = 88,29 \%$$

Rendimento do gás gerado:

$$R = 0,260 / 8,540 = 3,04 \%$$

ANEXO E

O Anexo E apresenta os Cálculos do Balanço de Massa e do Rendimento das Frações de Hidrocarbonetos nas faixas do Querosene Verde, Diesel Verde Leve e do Diesel Verde Pesado obtidas a partir da Destilação em Escala de Bancada do PLO produzido via Craqueamento Térmico Catalítico da Gordura Residual em Escala Piloto, utilizando o Catalisador Na_2CO_3 no percentual de 10%.

- Balanço de Massa:

Massa do PLO: 643,08 g

Massa do querosene verde: 95,82 g

Massa do diesel verde leve: 205,85 g

Massa do diesel verde pesado: 124,44 g

Massa do refinado: 207,39 g

Massa do gás gerado: 9,58 g

- Cálculos dos Rendimentos:

Rendimento do querosene verde:

$$R = 95,82 / 643,08 = 14,9 \%$$

Rendimento do diesel verde leve:

$$R = 205,85 / 643,08 = 32,01 \%$$

Rendimento do diesel verde pesado:

$$R = 124,44 / 643,08 = 19,35 \%$$

Rendimento do refinado:

$$R = 207,39 / 643,08 = 32,25 \%$$

Rendimento do gás gerado:

$$R = 9,58 / 643,08 = 1,49 \%$$

Rendimento geral do processo: 66,29 %