



Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Recursos Naturais da Amazônia

ESTUDO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO CATALÍTICO DO SEBO BOVINO PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL

ANDERSON MATHIAS PEREIRA

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, PRODERNA/ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do Título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

ORIENTADORES: Nélio Teixeira Machado

Marcelo Costa Santos

BELÉM

Dezembro de 2017

ESTUDO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO SEBO BOVINO PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL

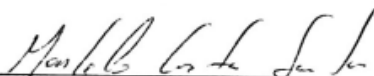
ANDERSON MATHIAS PEREIRA

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA - PRODERNA/ITEC/UFPA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.

Aprovada por:



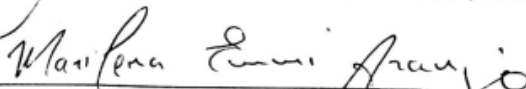
Prof. Dr. -Ing. Nélio Teixeira Machado (PRODERNA/ITEC/UFPA – ORIENTADOR)



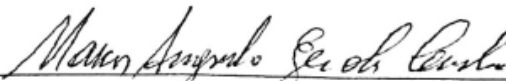
Prof. Dr. Marcelo Costa Santos (UFPA – COORIENTADOR)



Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza (PRODERNA/ITEC/UFPA – EXAMINADOR)



Profa. Dra. Marilena Emmi Araújo (PPGEQ/ITEC/UFPA – EXAMINADORA)



Prof. Dr. Marcos Augusto Eger da Cunha (CCNT/UEPA – EXAMINADOR)



Prof. Dr. Silvio Alex Pereira da Mota (UNIFEPPA – EXAMINADOR)



Prof. Dr. Sergio Duvoisin Junior (UEA – EXAMINADOR)

Belém, PA - Brasil
Dezembro de 2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistemas de Biblioteca da UFPA

Pereira, Anderson Mathias, 1979-

Estudo do processo de craqueamento térmico catalítico do sebo bovino para produção de biocombustível/ Anderson Mathias Pereira.- 2017.

Orientador: Nélcio Teixeira Machado;

Coorientador: Marcelo Costa Santos.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará.
Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Belém, 2017.

1. Craqueamento catalítico 2. Biocombustíveis 3.
Resíduos de animais- Reaproveitamento 4. Óleos e gorduras
I. Título

CDD 22.ed.660.2995

Dedico esta tese aos meus pais (Maria Ivone e Diógenes Godinho) e a minha amada esposa Leiliane Souza.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente agradeço a Deus pela família, pelos amigos que colocou em meu caminho e pela saúde que me permite trilhar os caminhos da vida.

Agradeço a meus pais, em especial minha mãe a quem sou grato por tudo, pelo esforço em proporcionar uma educação decente e de qualidade mesmo em tempos difíceis e, principalmente na confiança em mim depositada, jamais duvidando que eu poderia chegar lá.

Agradeço ao meu orientador, o Professor Dr. Ing. Nélcio Machado pelos conhecimentos e experiências a mim transmitidos não somente na realização deste trabalho, mas por toda a minha vida acadêmica, desejo que continue sendo esta pessoa amiga, humilde e de bom coração que sempre está disposto a ajudar.

Ao meu co-orientador Professor Dr. Marcelo Santos, sua orientação, seu apoio, sua amizade e sua experiência foram fundamentais para a finalização deste trabalho.

Agradeço a minha esposa Leiliane Souza pela amizade, companheirismo, cumplicidade e pelos sonhos que juntos traçamos e que me incentivaram a chegar aqui. Você é minha inspiração e meu alicerce, obrigado.

Agradeço especialmente ao Professor Dr. Sergio Duvoisin pelas análises realizadas em seu laboratório de referência no estado do Amazonas (Central Analítica da UEA) e a certeza de muitos trabalhos pela frente.

Agradeço ao Professor Dr. Rafael Lopes da Central Analítica da UEA, que me auxiliou nas análises e tornou tudo menos difícil.

Agradeço aos professores que contribuíram com suas observações na banca de qualificação, Dra Marilena Emmi, Dr. Silvio Alex, Dr. Hélio Almeida e Dr. José Antonio.

Agradeço em especial ao “Seu Medeiros” (*in memoriam*) seus ensinamentos de vida somaram para meu crescimento profissional e pessoal. Onde estiver saiba que sou grato por tanto que fez por mim nos momentos difíceis.

Agradeço a várias pessoas que passaram e deixaram suas contribuições neste trabalho de forma direta e/ou indireta, Matheus Biondo, Orlando Neto, Nahum, Paulinho, Elton, Helena, Ingrid, Lauro, Márcio e Luís.

À Universidade Federal do Pará – UFPA, em especial ao laboratório de Engenharia Química (LEQ), tenho um carinho especial aos técnicos administrativos e de laboratório, aos professores e aos diversos amigos que fiz.

Resumo da Tese apresentada ao PRODERNA/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais. (Dr.Eng.)

ESTUDO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO CATALÍTICO DO SEBO BOVINO PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL

Anderson Mathias Pereira

Dezembro/2017

Orientadores: Nélcio Teixeira Machado
Marcelo Costa Santos

Área de Concentração: Uso e Transformação de Recursos Naturais.

Este trabalho visa o estudo da utilização do sebo bovino como matéria-prima para a produção de biocombustível através do processo de reação de craqueamento térmico catalítico. Para o desenvolvimento deste estudo foram realizados três experimentos de craqueamento térmico catalítico em um reator de 143 litros, operando em modo descontínuo a 450 °C a pressão atmosférica, utilizando como catalisador o carbonato de sódio (Na_2CO_3). Dois experimentos foram realizados com o sebo bovino bruto (5 e 10 % de Na_2CO_3 – massa/massa) e um com o sabão de sebo bovino (5 % de Na_2CO_3 – massa/massa). Os produtos líquidos orgânicos obtidos das reações foram analisados através de análises físico-químicas e de composição química. Nestes produtos também foram realizadas a destilação fracionada com o intuito de obter frações de gasolina, querosene e diesel leve semelhantes ao do petróleo. Com o intuito de acompanhar as reações ao longo do tempo foram retiradas alíquotas de 10 em 10 minutos até um total de 10 amostras com o primeiro ponto coletado em 30 minutos de reação. Foram realizadas análises físico-químicas e de identificação dos compostos químicos nas amostras coletadas. Os resultados obtidos mostram uma tendência em obter rendimentos maiores em produto líquido orgânico (PLO) com o uso de catalisador em maiores quantidades com a amostra bruta. A identificação química mostrou a quantidade de hidrocarbonetos presentes (parafinas e olefinas) variando de 89,28 a 92,23 % e os oxigenados (cetonas) de 7,77 a 10,72 %. Após as destilações verificou-se uma predominância na fração referente ao diesel (235 – 305 °C) enquanto que as frações de gasolina e querosene foram mais baixas, esse comportamento repetiu-se em todos os experimentos. Em relação as amostras coletadas ao longo do tempo das reações é possível verificar um aumento no índice de acidez e formação de oxigenados até em 60/70 minutos indicando a ocorrência do craqueamento primário e em seguida, até o final da reação, um decréscimo nestes valores evidenciando o craqueamento secundário.

Abstract of Thesis presented to PRODERNA/UFPA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Natural Resources Engineering (D.Eng.)

STUDY OF THE PROCESS OF THERMOCATALITICAL CROPPING OF BOVINE SEVO FOR BIOFUEL PRODUCTION

Anderson Mathias Pereira

December/2017

Advisors: Nélío Teixeira Machado
Marcelo Costa Santos

Research Area: Use and Transformation of Natural Resources.

This work aims to study the use of beef tallow as raw material for the production of bio fuel through the process of catalytic thermal cracking reaction. Three catalytic thermal cracking experiments were carried out in a 143 liters reactor, operating in discontinuous mode at 450 °C at atmospheric pressure, using sodium carbonate (Na_2CO_3) as the catalyst. Two experiments were carried out with crude beef tallow (5 and 10 % Na_2CO_3 - mass/mass) and one with bovine tallow soap (5 % Na_2CO_3 - mass/mass). The organic liquid products obtained from the reactions were analyzed through physicochemical analysis and chemical composition. Fractional distillation was also realized in order to obtain fractions of petrol, kerosene and light diesel similar to petroleum. In order to follow the reactions over time, aliquots were withdrawn every 10 minutes up to a total of 10 samples with the first point collected within 30 minutes of reaction. For the collected samples physicochemical analysis and identification of the chemical compounds were realized. The results showed a tendency to obtain higher yields in organic liquid product (OLP) using the catalyst in larger quantities with the crude sample. The chemical identification showed the amount of hydrocarbons present (paraffins and olefins) ranging from 89.28 to 92.23 % and oxygenates (ketones) from 7.77 to 10.72 %. After the distillations, a predominance was observed in the diesel fraction (235-305 °C) while the petrol and kerosene fractions were lower, this behavior was repeated in all experiments. Regarding the samples collected over the time of the reactions it is possible to verify an increase in the acidity index and formation of oxygenates up to 60/70 minutes indicating the occurrence of the primary cracking and then, until the end of the reaction, a decrease in these values evidencing the secondary cracking.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS.....	4
1.1.2 Objetivo geral.....	4
1.1.2 Objetivos específicos.....	4
1.2 ORGANIZAÇÃO ESTRUTURAL DO TRABALHO	5
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1 BIOCOMBUSTÍVEIS	6
2.1.1 Fatores que influenciam na produção e uso dos biocombustíveis	7
2.1.2 Histórico de uso de óleos vegetais como combustíveis	8
2.2 ÓLEOS E GORDURAS.....	9
2.2 1.Ácidos graxos.....	10
2.2 2 Gorduras animais.....	13
2.2 3 Sebo bovino.....	13
2.3 CRAQUEAMENTO TÉRMICO DE ÓLEOS VEGETAIS E GORDURAS ANIMAIS.....	17
2.4 CRAQUEAMENTO TÉRMICO DE SABÕES	23
2.5 LABORATÓRIO DE SEPARAÇÕES TÉRMICAS - THERMTEK.....	26
2.6 PETRÓLEO.....	29
2.6.1 Derivados do petróleo	31
2.6.1.1 Gasolina.....	32
2.6.1.2 Querosene	33
2.6.1.3 Diesel.....	33
2.7 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS.....	35
2.7.1 Índice de acidez.....	36
2.7.2 Índice de saponificação	37
2.7.3 Densidade	37
2.7.4 Índice de refração.....	37
2.7.5 Corrosividade a lâmina de cobre	38
2.7.6 Ponto de fulgor.....	38
2.7.7 Resíduo de carbono	39
2.7.8 Viscosidade cinemática	39

2.7.9 Curva de destilação - Método da destilação atmosférica.....	40
2.8 ANÁLISES DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA	40
2.8.1 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)	40
2.8.2 Análise cromatográfica	41
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1 MATERIA-PRIMA	43
3.1.1 Saponificação do sebo bovino	43
3.2 CATALISADOR BÁSICO	45
3.2.1 Caracterização do catalisador	45
3.2.1.1 Análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG).....	45
3.2.1.2 Difractometria de raios-X pelo método do pó (DRX)	46
3.2.1.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier.....	46
3.2.1.4 Espectroscopia de fluorescência de raios-x	46
3.3 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO SEBO BOVINO.....	47
3.3.1 Índice de acidez	47
3.3.2 Índice de saponificação	47
3.3.3 Viscosidade cinemática	47
3.3.4 Massa específica	48
3.3.5 Índice de refração.....	48
3.3.6 Umidade.....	48
3.3.7 Ponto de fusão.....	49
3.3.8 Análise térmica (TG/DTG).....	49
3.3.9 Perfil de ácidos graxos.....	49
3.3.10 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)	49
3.4 EXPERIMENTOS DE CRAQUEAMENTO EM UNIDADE PILOTO.....	50
3.4.1 Descrição do equipamento.	50
3.4.2 Procedimento experimental em escala piloto.	53
3.5 PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO.	56
3.5.1 Decantação.....	56
3.5.2 Filtração.....	57
3.6 PROCESSO DE DESTILAÇÃO DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO.....	57
3.7 ANÁLISES REALIZADAS NO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO E NAS FRAÇÕES DA DESTILAÇÃO.....	58

3.7.1 Composição química (CG-MS)	58
3.7.2 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)	59
3.7.3 Ponto de fulgor	59
3.7.4 Corrosividade em lâmina de cobre	60
3.7.5 Curva de destilação	60
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
4.1 SEBO BOVINO.....	62
4.1.1 Características físico-química do sebo bovino.....	62
4.1.2 Análise térmica (TG/DTG)	63
4.1.3 Análise cromatográfica	65
4.1.4 Espectroscopia no infravermelho	65
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR.....	66
4.2.1 Análise térmica (TG e DTG).....	66
4.2.2 Difractometria de raios-x (DRX).....	68
4.2.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	68
4.2.4 Espectroscopia de fluorescência de raios-x	69
4.3 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO CATALÍTICO EM ESCALA PILOTO.....	70
4.4 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS PRODUTOS LÍQUIDOS ORGÂNICOS.....	72
4.5 ANÁLISE DOS ESPECROS DE INFRAVERMELHO DOS PRODUTOS LÍQUIDOS ORGÂNICOS.....	74
4.6 CURVA DE DESTILAÇÃO DOS PRODUTOS LÍQUIDOS ORGÂNICOS.....	76
4.7 COMPOSIÇÃO DOS PRODUTOS LÍQUIDOS ORGÂNICOS.....	78
4.7.1 Experimento 1 (10 % de Na ₂ CO ₃)	78
4.7.2 Experimento 2 (5 % de Na ₂ CO ₃)	80
4.7.3 Experimento 3 (sabão com 5 % de Na ₂ CO ₃)	83
4.8 DESTILAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA DOS PRODUTOS LÍQUIDOS ORGÂNICOS.....	87
4.8.1 Rendimentos das frações destiladas obtidas na destilação.....	87
4.8.2 Características físico-químicas das frações destiladas.....	88
4.8.3 Infravermelho das frações destiladas.....	91
4.9 COMPOSIÇÃO DAS FRAÇÕES DESTILADAS.....	94

4.9.1 Composição das frações destiladas na faixa da gasolina (40 – 175 °C) dos três experimentos.....	94
4.9.2 Composição das frações destiladas na faixa do querosene (175 - 235 °C) dos três experimentos.....	97
4.9.3 Composição das frações destiladas na faixa do diesel (235 – 305 °C) dos três experimentos.....	102
4.9.4 Composição dos resíduos das destilações dos três experimentos.....	106
4.10 ESTUDO DO COMPORTAMENTO REACIONAL DO CRAQUEAMENTO TÉRMICO CATALÍTICO EM ESCALA PILOTO.....	109
4.10.1 Características físico-químicas do experimento 1 (450 °C e 10 % de Na₂CO₃).....	109
4.10.2 Características físico-químicas do experimento 2 (450 °C e 5 % de Na₂CO₃).....	112
4.10.3 Características físico-químicas do experimento 3 (sabão de sebo bovino 450 °C com 5 % de Na₂CO₃)	114
4.11 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS COLETADAS	116
4.11.1 Experimento 1 (10 % de Na₂CO₃)	116
4.11.2 Experimento 2 (5 % de Na₂CO₃)	117
4.11.3 Experimento 3 (sabão com 5 % de Na₂CO₃)	119
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	121
ANEXOS.....	135
ANEXO A	136
ANEXO B	137
ANEXO C	138
ANEXO D	139
ANEXO E	140
ANEXO F	145
ANEXO G	155
ANEXO H	160
ANEXO I	170
ANEXO J	175

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação de uma molécula de triglicerídeo.	10
Figura 2. Estrutura esquemática dos isômeros cis e trans em comparação com a estrutura de um ácido graxo saturado (ROSE e CONNOLLY, 1999).....	12
Figura 3. Fluxograma de produção do sebo bovino.....	15
Figura 4. Reação global de craqueamento primário	17
Figura 5. Representação esquemática do processo de descarbonilação.	18
Figura 6. Representação esquemática do processo de descarboxilação.....	18
Figura 7. Produtos da decomposição térmica de triacilgliceróis.....	19
Figura 8. Decomposição de triglicerídeos (CHANG e WANG, 1947).	20
Figura 9. Esquema da reação de saponificação.	24
Figura 10. Sebo bovino	43
Figura 11. Sistema para a reação de saponificação.	44
Figura 12. Sebo bovino saponificado.....	44
Figura 13. Unidade de craqueamento em escala piloto (I)	52
Figura 14. Unidade de craqueamento em escala piloto (II)	52
Figura 15. Unidade piloto de craqueamento	53
Figura 16. Sistema para dissolução do sebo bovino	54
Figura 17. Etapa do processo de decantação.....	56
Figura 18. Destilação fracionada em escala de bancada.	58
Figura 19. Fluxograma do desenvolvimento do trabalho.....	61
Figura 20. Termograma do sebo bovino.	63
Figura 21. Espectro na região do infravermelho do sebo bovino.....	66
Figura 22. Termograma do carbonato de sódio.....	67
Figura 23. Difratoograma do carbonato de sódio de grau comercial.	68
Figura 24. Espectro de infravermelho do carbonato de sódio	69
Figura 25. Espectros de infravermelho dos produtos líquidos orgânicos e do sebo bovino	75
Figura 26 – Curvas de destilação para os produtos líquidos orgânicos dos experimentos 1, 2 e 3.....	77
Figura 27. Cromatograma do Experimento 1 com 10 % de Na ₂ CO ₃	78

Figura 28. Distribuição das frações de cadeias carbônicas do experimento 1 usando 10 % de Na_2CO_3 .	79
Figura 29. Cromatograma do Experimento 2 com 5 % de Na_2CO_3	81
Figura 30. Distribuição das frações de cadeias carbônicas do experimento 2 usando 5 % de Na_2CO_3 .	82
Figura 31. Cromatograma do Experimento 3, saponificado com 5 % de Na_2CO_3 .	84
Figura 32. Distribuição das frações de cadeias carbônicas do experimento 3 usando sabão de sebo bovino com 5 % de Na_2CO_3 .	85
Figura 33. Rendimentos das frações em cada faixa de destilação.	87
Figura 34. Espectros de infravermelho na faixa da gasolina (40 – 175 °C) dos experimentos 1, 2 e 3.	91
Figura 35. Espectros de Infravermelho na faixa do querosene (175 – 235 °C) dos experimentos 1,2 e 3.	92
Figura 36. Espectros de Infravermelho na faixa do diesel (235 – 305 °C) dos experimentos 1,2 e 3.	93
Figura 37. Comportamento do índice de acidez e da temperatura em relação ao tempo de reação do experimento 1 (10 % de Na_2CO_3).	110
Figura 38. Comportamento da massa de PLO e da temperatura em relação ao tempo de reação do experimento 1 (10 % de Na_2CO_3).	111
Figura 39. Comportamento do índice de acidez e da temperatura em relação ao tempo de reação do experimento 2 (5 % de Na_2CO_3).	113
Figura 40. Comportamento do índice de acidez e da temperatura em relação ao tempo de reação do experimento 3 (sabão com 5 % de Na_2CO_3).	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Nome, fórmula molecular e ponto de fusão dos principais ácidos graxos..	11
Tabela 2. Variação do teor de ácidos graxos no sebo bovino..	16
Tabela 3. Resultados do craqueamento térmico dos sabões básicos de ácido oleico..	26
Tabela 4. Frações típicas do petróleo.....	32
Tabela 5. Experimentos na unidade em escala piloto	56
Tabela 6. Características físico-químicas do sebo bovino..	62
Tabela 7. Perfil de ácidos graxos do sebo bovino.	65
Tabela 8. Porcentagens em massa dos elementos através do método de fluorescência de Raios-x (FRX) do carbonato de sódio.....	70
Tabela 9. Parâmetros operacionais e rendimentos dos experimentos de craqueamento térmico catalítico em escala piloto	70
Tabela 10. Características físico-químicas dos produtos líquidos orgânicos.....	72
Tabela 11. Dados da curva de destilação dos produtos líquidos orgânicos dos experimentos 1, 2 e 3 conforme a ASTM D86.....	76
Tabela 12. Compostos identificados no espectro de massas do produto líquido orgânico do craqueamento do sebo bovino com 10 % de catalisador (Exp. 1).....	78
Tabela 13. Composição dos compostos presentes no produto líquido do experimento 1 usando 10 % de Na ₂ CO ₃	80
Tabela 14. Compostos identificados no espectro de massas do produto líquido orgânico do craqueamento do sebo bovino com 5 % de catalisador (Exp. 2).	81
Tabela 15. Composição dos compostos presentes no produto líquido do experimento 2 usando 5 % de Na ₂ CO ₃	83
Tabela 16. Compostos identificados no espectro de massas do produto líquido orgânico do craqueamento do sabão de sebo bovino com 5 % de catalisador (Exp. 3).....	84
Tabela 17. Composição dos compostos presentes no produto líquido do experimento 3 usando sabão de sebo bovino com 5 % de Na ₂ CO ₃	86
Tabela 18. Características físico-químicas das frações destiladas para o experimento 1 com 10 % de Na ₂ CO ₃	89
Tabela 19. Características físico-químicas das frações destiladas para o experimento 2 com 5 % de Na ₂ CO ₃	89
Tabela 20. Características físico-químicas das frações destiladas para o experimento 3 saponificado com 5 % de Na ₂ CO ₃	89

Tabela 21. Tempos de retenção, quantidade e identificação dos compostos da fração destilada na faixa da gasolina (40-175 °C) do experimento 1 (10 % de Na ₂ CO ₃)	94
Tabela 22. Tempos de retenção, quantidade e identificação dos compostos da fração destilada na faixa da gasolina (40-175 °C) do experimento 2 (5 % de Na ₂ CO ₃)	95
Tabela 23. Tempos de retenção, quantidade e identificação dos compostos da fração destilada na faixa da gasolina (40-175 °C) do experimento 3 (sabão - 5 % de Na ₂ CO ₃)	95
Tabela 24. Grupos funcionais presentes na faixa da gasolina (40 – 175 °C) do experimento 1 (10 % de Na ₂ CO ₃).....	96
Tabela 25. Grupos funcionais presentes na faixa da gasolina (40 – 175 °C) do experimento 2 (5 % de Na ₂ CO ₃).....	96
Tabela 26. Grupos funcionais presentes na faixa da gasolina (40 – 175 °C) do experimento 3 (sabão com 5 % de Na ₂ CO ₃).....	97
Tabela 27. Tempos de retenção, quantidade e identificação dos compostos da fração destilada na faixa do querosene (175 - 235 °C) do experimento 1 (10 % de Na ₂ CO ₃)	98
Tabela 28. Tempos de retenção, quantidade e identificação dos compostos da fração destilada na faixa do querosene (175 - 235 °C) do experimento 2 (5 % de Na ₂ CO ₃).....	99
Tabela 29. Tempos de retenção, quantidade e identificação dos compostos da fração destilada na faixa do querosene (175 - 235 °C) do experimento 3 (sabão com 5 % de Na ₂ CO ₃).....	99
Tabela 30. Grupos funcionais presentes na faixa do querosene (175 – 305 °C) do experimento 1 (10 % de Na ₂ CO ₃).....	101
Tabela 31. Grupos funcionais presentes na faixa do querosene (175 – 305 °C) do experimento 2 (5 % de Na ₂ CO ₃).....	101
Tabela 32. Grupos funcionais presentes na faixa do querosene (175 – 305 °C) do experimento 3 (sabão com 5 % de Na ₂ CO ₃).....	101
Tabela 33. Tempos de retenção, quantidade e identificação dos compostos da fração destilada na faixa do diesel (235 – 305 °C) do experimento 1 (10 % de Na ₂ CO ₃).....	102
Tabela 34. Tempos de retenção, quantidade e identificação dos compostos da fração destilada na faixa do diesel (235 - 305 °C) do experimento 2 (5 % de Na ₂ CO ₃).....	103

Tabela 35. Tempos de retenção, quantidade e identificação dos compostos da fração destilada na faixa do diesel (235 - 305 °C) do experimento 3 (sabão com 5 % de Na ₂ CO ₃).....	103
Tabela 36. Grupos funcionais presentes na faixa do diesel (235 – 305 °C) do experimento 1 (10 % de Na ₂ CO ₃).....	104
Tabela 37. Grupos funcionais presentes na faixa do diesel (235 – 305 °C) do experimento 2 (5 % de Na ₂ CO ₃).....	105
Tabela 38. Grupos funcionais presentes na faixa do diesel (235 – 305 °C) do experimento 3 (sabão com 5 % de Na ₂ CO ₃).....	105
Tabela 39. Tempos de retenção, quantidade e identificação dos compostos do resíduo após destilação do experimento 1 (10 % de Na ₂ CO ₃).....	106
Tabela 40. Tempos de retenção, quantidade e identificação dos compostos do resíduo após destilação do experimento 2 (5 % de Na ₂ CO ₃).....	107
Tabela 41. Tempos de retenção, quantidade e identificação dos compostos do resíduo após destilação do experimento 3 (sabão com 5 % de Na ₂ CO ₃).....	107
Tabela 42. Grupos funcionais presentes no resíduo após destilação do experimento 1 (10 % de Na ₂ CO ₃).....	108
Tabela 43. Grupos funcionais presentes no resíduo após destilação do experimento 2 (5 % de Na ₂ CO ₃).....	108
Tabela 44. Grupos funcionais presentes no resíduo após destilação do experimento 3 (sabão com 5 % de Na ₂ CO ₃).....	108
Tabela 45. Características físico-químicas das amostras coletadas no experimento 1....	109
Tabela 46. Características físico-químicas das amostras coletadas no experimento 2	112
Tabela 47. Características físico-químicas das amostras coletadas no experimento 3	114
Tabela 48. Grupos funcionais presentes nas amostras coletadas do experimento 1 (10 % de Na ₂ CO ₃).....	116
Tabela 49. Grupos funcionais presentes nas amostras coletadas do experimento 2 (5 % de Na ₂ CO ₃).....	118
Tabela 50. Grupos funcionais presentes nas amostras coletadas do experimento 3 (sabão com 5 % de Na ₂ CO ₃).....	119

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a questão ambiental vem ganhando um grande destaque no cenário mundial. Ambientalistas, pesquisadores e estudiosos alertam para a necessidade do uso e manutenção correta dos recursos naturais disponíveis para que as futuras gerações não sofram as consequências.

A queima de combustíveis fósseis agride o meio ambiente, aumentando a temperatura dos oceanos e da camada mais próxima da superfície terrestre, esse fenômeno é conhecido como aquecimento global, que é uma consequência tanto das *atividades humanas* (queima de combustíveis fósseis, atividades industriais, conversão do uso do solo, desmatamento, agropecuária e descarte de resíduos sólidos) como de *causas naturais* (alteração na radiação solar e movimentos orbitais da terra). Tais atividades geram uma quantidade considerável de gás carbônico (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O) e vapores d'água, que são gases formadores do efeito estufa.

O efeito estufa é um fenômeno natural e responsável pela manutenção da vida na Terra, pois regula a temperatura do nosso planeta através da manutenção de um equilíbrio entre a radiação que entra e sai da atmosfera terrestre. Basicamente, a superfície e a atmosfera da Terra são mantidas aquecidas pela energia solar. De toda a radiação proveniente do Sol, cerca de 50 % é absorvida pela superfície terrestre, 30 % é refletida para o espaço pelas nuvens, neve, areia e outros corpos refletivos e 20 % é absorvido por gases e gotículas de água presentes na atmosfera. Entretanto, nem toda radiação refletida pela superfície e pela atmosfera escapa diretamente para o espaço. Parte dessa radiação, situada na região do infravermelho (energia em forma de calor), é reabsorvida por moléculas presentes na atmosfera e reemitida em todas as direções provocando um aquecimento adicional da Terra. Esse fenômeno mantém a superfície da Terra a uma temperatura média de + 15 °C, em vez de – 15 °C, temperatura que predominaria se os gases que absorvem radiação infravermelha não estivessem presentes na atmosfera. Um aumento na concentração desses gases intensificaria o efeito estufa, provocando um aquecimento ainda maior da atmosfera (BAIRD, 2002).

No final do século XIX, Rudolf Diesel, inventor do motor a combustão interna, testou em seus motores óleo de amendoim in natura e petróleo bruto (SHAY, 1993). No entanto, o petróleo destacou-se como fonte de energia pela sua abundância e baixo preço na época. O uso de óleos vegetais como combustível ficou então restrito a situações de emergência, como durante as 1ª e 2ª Guerras Mundiais (MA e HANNA, 1999).

Entretanto, o uso de óleos vegetais *in natura* em motores do ciclo diesel é limitado por algumas propriedades físicas, principalmente sua baixa volatilidade, sua alta viscosidade e seu caráter poliinsaturado, que acarretam em alguns problemas nos motores, destacando a formação de depósitos de carbono por combustão incompleta, a diminuição da eficiência de lubrificação do óleo pela ocorrência de polimerização e a atomização ineficiente e/ou entupimento dos sistemas de injeção (SRIVASTAVA, PRASAD, 2000; MA e HANNA, 1999, RAMOS *et al*, 2003). Para resolver estes problemas, diferentes alternativas vêm sendo desenvolvidas através de transformações químicas dos óleos vegetais, para que suas propriedades se tornem mais adequadas ao seu uso como combustível.

Dentre as diversas rotas tecnológicas investigadas, se destaca o craqueamento, um método simples e eficiente para a produção de biocombustíveis. No processo clássico de craqueamento de óleos vegetais e gorduras animais, os triglicerídeos são transformados em moléculas de estruturas simples através do aquecimento a temperaturas acima de 350 °C, normalmente sob a ação de catalisadores.

O processo de craqueamento de óleos vegetais ou de gorduras animais realiza-se em duas fases sucessivas e distintas. A primeira fase é caracterizada pela formação de ácidos graxos em altas concentrações, devido a decomposição termoquímica de moléculas de triacilglicerídeos. A segunda fase é caracterizada pela degradação dos ácidos graxos produzidos na primeira etapa, formando hidrocarbonetos com propriedades semelhantes às dos produtos derivados de petróleo (ONG e BHATIA, 2009).

O produto líquido orgânico (PLO), principal produto da reação de craqueamento térmico e/ou térmico catalítico de biomassa lipídica, é transformado em frações similares à gasolina (biogásolina ou gasolina verde), ao querosene (bioquerosene ou querosene verde), e ao diesel (diesel verde) de origem fóssil, por meio da aplicação sistemática de processos de separação físicos (decantação e filtração) e térmicos (destilação fracionada, extração líquido-líquido, e adsorção), objetivando-se desta forma a remoção dos compostos oxigenados que causam acidez, assim como a obtenção de frações de combustíveis em conformidade com as especificações estabelecidas neste caso, pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Existe uma diversidade de matérias-primas gordurosas com potencialidade de produção de biocombustível pelo processo de craqueamento térmico catalítico, dentre as diversas, este trabalho utiliza o sebo bovino como matéria prima para estudo.

A bovinocultura é um dos principais destaques do agronegócio brasileiro no cenário mundial. O Brasil é dono do segundo maior rebanho efetivo do mundo, com cerca de 220 milhões de cabeças. Além disso, desde 2004, assumiu a liderança nas exportações, com um quinto da carne comercializada internacionalmente e vendas em mais de 180 países.

O abate de bovinos, assim como de outras espécies animais, é realizado para obtenção de carne e de seus derivados, destinados ao consumo humano, como consequência, originam-se vários subprodutos e/ou resíduos que devem sofrer processamentos específicos: couros, sangue, ossos, gorduras, aparas de carne, tripas, animais ou suas partes condenadas pela inspeção sanitária, etc.

Normalmente, a finalidade do processamento e/ou da destinação dos resíduos ou dos subprodutos do abate é função de características locais ou regionais, como a existência ou a situação de mercado para os vários produtos resultantes e de logística adequada entre as operações. Tanto para o aproveitamento de seus componentes (plasma, albumina, fibrina, etc.), como para a produção de farinha de sangue para posterior utilização em rações animais. De qualquer forma, é necessário dar uma destinação ambientalmente correta para os resíduos e subprodutos do abate.

De acordo com o exposto acima, este trabalho estudará o comportamento da produção e da qualidade do processo de craqueamento térmico catalítico do sebo bovino em escala piloto usando como catalisador o carbonato de sódio (Na_2CO_3). Além disso, será realizada a destilação do produto líquido orgânico obtido em escala piloto, visando separar as diferentes frações e compará-las com as frações do petróleo correspondentes às faixas da gasolina, querosene e diesel.

1.1 OBJETIVOS

1.1.2 Objetivo Geral

Estudar o processo de craqueamento térmico catalítico do sebo bovino em escala piloto, usando o carbonato de sódio como catalisador.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Caracterização físico-química e composição química do sebo bovino;
- Produzir sabão do sebo bovino;
- Determinar os rendimentos obtidos nos processos térmicos catalíticos;
- Identificar as características físico-químicas e a composição química dos produtos líquidos orgânicos obtidos nas reações de craqueamento
- Realizar o processo de destilação fracionada em escala de bancada dos produtos líquidos orgânicos obtidos nas reações de craqueamento e determinar os rendimentos;
- Identificar as características físico-químicas e a composição química das frações destiladas;
- Acompanhar as reações de craqueamento ao longo do tempo através de análises físico-químicas e composições químicas;
- Comparar a qualidade dos produtos obtidos do craqueamento térmico catalítico, assim como das frações destiladas com as normas vigentes da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

1.2 ORGANIZAÇÃO ESTRUTURAL DO TRABALHO

Esse trabalho é composto pelos seguintes capítulos:

O **Capítulo 1** versará sobre a introdução, onde mostrará os objetivos e organização estrutural do trabalho.

No **Capítulo 2**, será apresentada a revisão bibliográfica. Este capítulo abordará os fatores que influenciam na produção e uso de biocombustíveis, um breve histórico do uso de óleos vegetais como combustíveis, em seguida será descrita uma introdução sobre óleos vegetais e gorduras animais, abordando o sebo bovino. O estudo de craqueamento de óleos vegetais e pesquisas realizadas nesse tema serão mostradas a seguir finalizando o capítulo com as análises de controle de qualidade e identificação físico-química que são realizadas nos biocombustíveis.

Os Materiais e Métodos serão abordados no **Capítulo 3**, onde será descrito o equipamento utilizado no processo de craqueamento em escala piloto e as análises físico-químicas realizadas. Neste capítulo também é descrito o processo de destilação em escala de bancada.

O **Capítulo 4**, abordará os resultados e as discussões sobre os experimentos de craqueamento térmico catalítico e a caracterização dos produtos obtidos.

E o **Capítulo 5**, apresentará as conclusões referente ao trabalho, e sugestões de trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIOCOMBUSTÍVEIS

Biocombustíveis são derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia. Os dois principais biocombustíveis líquidos usados no Brasil são o etanol, extraído da cana-de-açúcar e, em escala crescente, o biodiesel, que é produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais sendo adicionado ao diesel de petróleo em proporções variáveis (ANP, 2017).

Os biocombustíveis são renováveis, uma vez que são produzidos a partir de produtos agrícolas, tais como a cana-de-açúcar, plantas oleaginosas, biomassa florestal e outras fontes de matéria orgânica. Podem ser usados tanto isoladamente, como adicionados aos combustíveis convencionais em misturas. Como exemplos, podemos citar o biodiesel, o etanol, o metano e o carvão vegetal (LORA e VENTURINI, 2012).

O bioetanol é proveniente da fermentação e destilação de matérias-primas com alto conteúdo de açúcares ou amidos. Além destas matérias-primas o etanol pode ser obtido a partir da “biomassa celulósica”, oriunda de árvores por exemplo.

De acordo com dados do Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (2017) houve um decréscimo na produção total de etanol (anidro e hidratado) no ano de 2016 quando comparado com o ano de 2015, que foi de - 4,11 %, totalizando 28,69 milhões de m³. A queda na produção de etanol hidratado foi de - 8,58 % e a produção de etanol anidro teve um aumento de 2,4 %. A Região Sudeste, continua sendo a maior produtora nacional de etanol, com volume de 17,1 milhões de m³ (59,61 % da produção brasileira). A região Norte teve uma tímida produção com volume de 213 mil metros cúbicos e o estado do Pará contribuiu com 33,15 mil metros cúbicos do total produzido pela região Norte.

De acordo com a *American Society of Testing and Materials* (ASTM), o biodiesel é definido tecnicamente como: “combustível composto de monoalquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais” (LORA e VENTURINI, 2012).

O mundo utiliza uma nomenclatura padrão para identificar a concentração de biodiesel na mistura com o diesel mineral. Trata-se da nomenclatura BXX, onde o XX representa a quantidade em volume de biodiesel adicionado a mistura. Por exemplo, o

B2, B5, B50 e B100 são combustíveis com uma concentração de 2, 5, 50 e 100 % de biodiesel, respectivamente.

Em 2016, a produção nacional de biodiesel (B100) foi de 3,8 milhões de m³, em comparação a 2015 teve uma queda de - 3,45 % na produção total. A maior queda foi registrada na região Norte com - 41,17 % na sua produção. A região Centro-Oeste permaneceu como a maior produtora de biodiesel, com volume de cerca de 1,6 milhão de m³, equivalente a 44,3% da produção nacional é o que mostra o Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (2017).

2.1.1 Fatores que influenciam na produção e uso dos biocombustíveis

As reservas mundiais de petróleo estão distribuídas de maneira extremamente irregular. Apenas algumas áreas reúnem características geológicas excepcionais que permitiram a formação e o acúmulo de quantidades significativas de petróleo. A procura de petróleo em poços cada vez mais profundos tem aumentado os gastos na sua prospecção o que torna cada vez mais onerosa a exploração e a refinação das riquezas naturais do subsolo, o que favorece a exploração dos recursos da superfície.

No ano de 2016, o Oriente Médio concentrou cerca de 47,6 % das reservas mundiais, enquanto a América Central e do Sul responderam por 19,2 %, a América do Norte 13,3 %, a Europa e a Eurásia 9,46 %, África 7,5 % e a Ásia e o Pacífico 2,83 %. Dentre os países, a Venezuela seguiu como detentora do maior volume de reservas petrolíferas, com 300,9 bilhões de barris (17,6 % do total mundial), após ter ultrapassado a Arábia Saudita em 2010 (BP, 2017).

No aspecto político, a grande vantagem dos biocombustíveis é tornar os países mais independentes dos fornecedores de petróleo, não ficando sujeitos às variações de mercado, cujos preços se prevê que possam subir cada vez mais. Ao encorajar as companhias petrolíferas a mudar das plantas fósseis para as vivas, os governos proclamam, igualmente, estar a “descarbonizar” as redes de transporte.

Várias pesquisas científicas mostram que as plantas que dão origem aos biocombustíveis absorvem o gás carbônico do ar, reduzindo assim o efeito estufa e, também compensam o gás carbônico que será emitido na queima do combustível. Com o uso deste combustível a vantagem para o meio ambiente é a redução da emissão dos gases que provocam o efeito estufa (GEE).

2.1.2 Histórico do uso de óleos vegetais como combustível

A proposta de utilização de biocombustíveis em motores de combustão interna é praticamente contemporânea da construção dos primeiros protótipos de motores. Durante a exposição de Paris de 1900, a companhia francesa Otto demonstrou o funcionamento de um pequeno motor a diesel com óleo de amendoim (KNOTHE, 2001; GIANNELOS *et al*, 2002). Esta experiência foi tão bem-sucedida que apenas alguns dos presentes perceberam as circunstâncias em que a mesma havia sido conduzida. O motor que havia sido construído para consumir petróleo operou com óleos vegetais sem qualquer modificação (KNOTHE *et al*, 2005).

Também foi observado que o consumo de óleo vegetal resultou em uma eficiência no mesmo patamar que a obtida quando o motor foi operado com diesel de petróleo. No final do século XIX já era óbvio que o futuro e as perspectivas do motor de ignição por compressão estariam condicionados ao desenvolvimento de seus combustíveis (CANAKCI e SALI, 2008).

A partir dessa época, diversas alternativas foram apontadas para o uso dos óleos e gorduras, de fontes vegetais ou animais, como combustível, principalmente durante períodos de escassez de petróleo no mercado internacional devido às Primeira e Segunda Guerras Mundiais. Nesse sentido, vale a pena destacar alguns estudos realizados na Bélgica no final da década de 1930 com ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos (hoje conhecidos como biodiesel) e a produção de hidrocarbonetos realizados na China por craqueamento de óleo de tungue em refinarias de petróleo na década de 1940. No entanto, devido à sua elevada disponibilidade e baixo custo, o petróleo se consagrou como matéria-prima para combustível dos motores diesel (PINHO E SUAREZ, 2017).

A rediscussão do uso de óleos e gorduras como fontes de combustíveis líquidos somente foi retomada a partir da elevação dos custos de produção e os choques de oferta ocorridos em 1973 e 1979, quando ficou evidente para o mundo a necessidade da busca por fontes alternativas de energia. A partir dos anos 1990, além dessas preocupações econômicas e estruturais, questões ambientais que relacionam o aquecimento global com a elevada queima de combustíveis fósseis vêm reforçando a necessidade de substituir os derivados de petróleo do mercado energético por soluções sustentáveis. Neste sentido, diversos países, tais como Estados Unidos, Áustria, Alemanha e França, desenvolveram estudos acerca da produção e uso de óleos e gorduras e seus derivados como combustíveis líquidos a partir do final da década de 1970, culminando na introdução de biodiesel, diesel

renovável (mistura de hidrocarbonetos obtidos do hidrocrackeamento de óleos e gorduras) e bioquerosene de aviação (diesel renovável ramificado) nas suas matrizes energéticas (PINHO E SUAREZ, 2017).

Atualmente para que óleos e gorduras possam ser usados como combustíveis é necessário modificá-los para que suas propriedades físicas e químicas sejam semelhantes ao óleo diesel, uma vez que, a busca pelo aumento da eficiência foi modificando os motores do ciclo Diesel ao longo dos anos.

Diversos processos foram propostos para aproximar as propriedades dos óleos e gorduras, sejam de origem vegetal, animal ou microbiana, ao óleo diesel. Por exemplo, os triacilglicerídeos e ácidos graxos, principais constituintes dos óleos e gorduras, podem ser transformados por transesterificação, esterificação ou craqueamento. A partir da transesterificação de triacilglicerídeos ou esterificação de ácidos graxos com monoálcoois são obtidos monoésteres, enquanto o craqueamento leva a formação hidrocarbonetos similares aos encontrados no óleo diesel (PINHO E SUAREZ, 2017).

2.2 ÓLEOS E GORDURAS

Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal, vegetal ou microbiana, formadas predominantemente de produtos da condensação entre o glicerol e os ácidos graxos chamados de triglicerídeos.

São formados principalmente por triacilgliceróis (geralmente > 95 %), acompanhados de diacilgliceróis, monoacilgliceróis e ácidos graxos livres, mas também podem conter fosfolipídeos, esteróides, tocoferóis e tocotrienóis, triterpenos, álcoois, hidrocarbonetos e vitaminas lipossolúveis (GUNSTONE, 2004).

Quando um óleo se apresenta pastoso ou sólido a temperatura ambiente, o termo gordura é o mais apropriado. Sua composição pode ser eminentemente triglicerídica como a de um óleo, no entanto, tanto a concentração como a posição dos ácidos graxos saturados podem afetar seu ponto de fusão, determinando sua aparência (BLOCK E ARELLANO, 2009).

Os óleos e gorduras 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 (1, 2, 3-propanotriol) conforme representado na Figura 1.

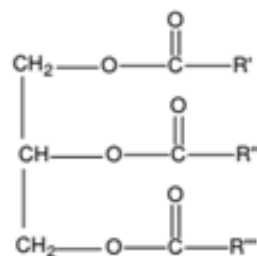


Figura 1. Representação de uma molécula de triglicerídeo.

As gorduras de origem animal de maior importância industrial são o sebo, a manteiga, e também a gordura do leite. As duas primeiras se obtém a partir de tecidos animais através de extração aquosa a baixa pressão, extração com a utilização de vapor ou ainda a extração por solventes. São gorduras saturadas e sua composição depende do tipo e manejo dos animais (BLOCK E ARELLANO, 2009).

2.2.1 Ácidos graxos

Os ácidos graxos são compostos alifáticos que possuem uma cadeia hidrocarbônica e um grupo carboxílico terminal ($\text{R}-\text{COOH}$). Existem amplas definições incluindo cadeias de todos os tamanhos, no entanto, a maioria dos ácidos graxos naturais possuem entre 4 e 22 átomos de carbonos (SCRIMGEOUR, 2005).

Os ácidos graxos presentes em plantas e animais apresentam características comuns: possuem número par de átomos de carbonos (predominando os de 16 e 18 átomos); duplas ligações não conjugadas; isomeria *cis* e cadeias não substituídas. São encontrados mais de 1000 ácidos graxos em lipídeos naturais, no entanto, somente 10 ou 12 representam mais de 98 % dos ácidos graxos presentes nos alimentos, formando aproximadamente 650 triglicerídeos diferentes. A respeito do tamanho das cadeias, os ácidos graxos com menos de 6 átomos de carbono são classificados como ácidos graxos de cadeia curta; entre 6 e 12 como cadeia média; acima de 12 como cadeia longa e com mais de 22 como cadeias muito longas (SCRIMGEOUR, 2005; GUNSTONE 2008).

A nomenclatura IUPAC para os ácidos graxos está baseada na nomenclatura utilizada para hidrocarbonetos saturados (alcanos) e insaturados (alcenos). A denominação do ácido graxo está baseada no número de átomos de carbono na molécula, com o sufixo *o* substituído pelo sufixo *óico*. As saturações e insaturações são indicadas da mesma forma que nos alcanos e alcenos, recebendo a designação *an* e *en*,

respectivamente. O carbono do grupo carboxílico é designado como número 1, as insaturações podem ser indicadas pela letra do alfabeto grego delta (Δ) e pelos números de átomos de carbono onde estão localizadas as duplas ligações, iniciando a recontagem a partir do carbono do grupo carboxílico (Tabela 1).

Tabela 1 – Nome, fórmula molecular e ponto de fusão dos principais ácidos graxos.

Ácido graxo	Nome	Fórmula molecular	Ponto de fusão (°C)
C4:0	Butírico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$	- 5,3
C6:0	Capróico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$	- 3,2
C8:0	Caprílico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$	6,5
C10:0	Cáprico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$	31,6
C12:0	Láurico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$	44,8
C14:0	Mirístico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2\text{H}$	54,4
C16:0	Palmítico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{H}$	62,9
C16:1	Palmitoléico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$	0,0
C18:0	Estearico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$	70,1
C18:1	Oléico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	16,3
C18:2	Linoléico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$	- 5
C18:3	Linolênico	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$	- 11
C20:0	Araquídico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CO}_2\text{H}$	76,1
C22:0	Behênico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{CO}_2\text{H}$	84,2

Fonte: adaptado de Nawar, 1996; Bockisch, 1998; Gurr *et al*, 2002; Scrimgeour, 2005.

Os ácidos graxos mais comuns na natureza diferem entre si de acordo com o tamanho da cadeia carbônica, a ausência ou presença de insaturações (saturados ou insaturados), ao número e a posição das duplas ligações. Os ácidos graxos pouco comuns também podem apresentar ramificações na cadeia ou possuir grupos hidroxílicos ou cetônicos (O'KEEFE, 2002; GURR *et al*, 2002; NICHOLS e SANDERSON, 2003).

Os ácidos graxos saturados contêm somente simples ligações entre os átomos de carbono e apresentam a fórmula estrutural $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$. Os ácidos metanóico (ácido fórmico, C1:0), etanóico (acético, C 2:0) e propanóico (ácido propiônico, C3:0) são solúveis em água e pouco frequentes em gorduras naturais e por esta razão muitas vezes se omitem na

definição dos lipídeos. O ácido butírico é classificado geralmente como ácido graxo, dada a sua importância na gordura láctea (O'KEEFE, 2002).

Os ácidos graxos insaturados com uma dupla ligação na cadeia hidrocarbônica são denominados monoinsaturados e apresentam a fórmula geral de $C_nH_{(2n-2)}O_2$. Quando apresentam mais de duas insaturações são chamados de poli-insaturados e não possuem uma fórmula geral. Porém dos diferentes graus de insaturação, os ácidos graxos insaturados podem apresentar isomeria de posição ou geométrica. Os isômeros de posição apresentam a mesma forma molecular com os mesmos grupos funcionais, no entanto, a dupla ligação se encontra em carbonos diferentes. Na isomeria geométrica as moléculas do ácido graxo têm a mesma fórmula molecular, mas, a orientação geométrica dos átomos de hidrogênio unidos aos átomos de carbono da dupla ligação, encontram-se no mesmo plano geométrico (*cis*) ou em planos geométricos opostos (*trans*) (Figura 2) (BLOCK E ARELLANO, 2009).

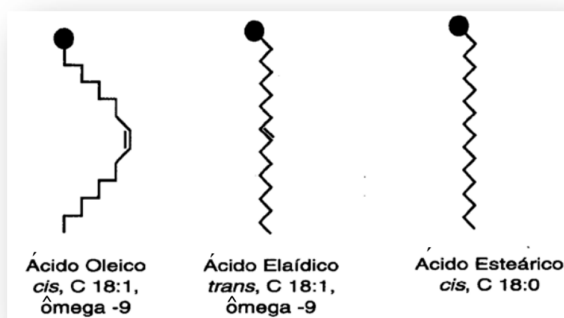


Figura 2 – Estrutura esquemática dos isômeros *cis* e *trans* em comparação com a estrutura de um ácido graxo saturado (ROSE e CONNOLLY, 1999).

Os ácidos graxos poli-insaturados podem apresentar duplas ligações não conjugadas (com um grupo metileno entre os mesmos) ou conjugadas (sem o grupo metileno isolado). Diferentes isomerias e a presença de duplas ligações conjugadas e/ou não conjugadas podem modificar as propriedades físico-químicas e nutricionais dos ácidos graxos e das gorduras que as contêm (BLOCK E ARELLANO, 2009).

2.2.2 Gorduras animais

Obtidos através dos tecidos adiposos dos animais, que estão geralmente associados a carnes, peles e ossos, os óleos e gorduras brutos possuem vários tipos de impurezas que devem ser eliminadas através de tratamentos, afim de que os óleos e gorduras possam ser utilizados devidamente ao que se destinam (RAMALHO e SUAREZ, 2013).

O processo de obtenção de gorduras inicia-se no triturador, onde o material que contém a gordura é misturado com água em uma autoclave e permanece sob alta temperatura e pressão em média de uma a duas horas. As células do tecido adiposo animal, que contém o material graxo são destruídas, e a gordura fica na forma líquida por influência da alta temperatura do meio. Posteriormente, a gordura na forma líquida é coletada em um decantador, onde a gordura, por possuir menor densidade, fica na superfície da água, podendo ser facilmente recolhida. Em seguida, a gordura passa por um filtro prensa, onde partículas sólidas em suspensão são removidas (RAMALHO e SUAREZ, 2013)

Apesar de semelhante ao refino do óleo de soja, as gorduras são refinadas seguindo uma ordem diferente das etapas. A primeira etapa do processo de refino da gordura é a desodorização, que ocorre de forma similar à dos óleos vegetais. No entanto, neste caso o processo por arraste a vapor também elimina grande parte dos ácidos graxos presentes na gordura, motivo pelo qual este processo é conhecido na indústria como “neutralização física”. Na etapa posterior, a gordura desodorizada é submetida ao processo de neutralização com hidróxido de sódio de modo similar ao descrito para o óleo de soja (MORETTO E FETT, 1998).

2.2.3 Sebo bovino

De acordo com a Lei Federal nº 1.283 de 18 de dezembro de 1950, que trata do Regulamento da Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos de Origem Animal – RIISPOA – os produtos gordurosos segundo o emprego, a que se destina e suas características compreendem em “comestíveis” e “não comestíveis”, sendo as *gorduras comestíveis* genericamente denominadas de “Gorduras”, com exceção da “Banha” e da “Margarina”, e as *gorduras não comestíveis*, denominadas de “Sebo”, seguindo-se à especificação da espécie animal de que procede. Segundo o Título VII, Cap. V, Seção I, Art. 271, entende-se por “gordura bovina” o produto obtido pela fusão de tecidos adiposos

de bovino, tanto cavitários (visceral, mesentérico, mediastinal, perirrenal e pélvico), como de cobertura (esternal, inguinal e subcutâneo), previamente lavados e triturados. O Art. 307 refere-se por "produtos gordurosos não comestíveis" todos aqueles obtidos pela fusão de partes e tecidos não empregados na alimentação humana, bem como de carcaças, partes de carcaça, órgãos e vísceras, que forem rejeitados pela Inspeção Federal.

De acordo com Bliska e Gonçalves (1998), o sistema agroindustrial da carne bovina tem seu ambiente organizacional composto por matadouros e matadouros-frigoríficos dentre outros. Essas duas formas atuantes no abate dos animais e no processamento das carcaças diferem apenas na infraestrutura. Os matadouros são unidades limitadas que trabalham o produto fresco e refrigerado, para consumo imediato, já os matadouros-frigoríficos são mais complexos e dotados de equipamento modernos de resfriamento, congelamento, beneficiamento e processamento da carne com destaque para os frigoríficos processadores de embutidos e carne enlatada e pratos prontos a base de carne.

Com base na definição destes autores, percebe-se uma diversidade muito grande no grau tecnológico das empresas que originam o sebo bovino. Há desde o pequeno abatedouro municipal ou pequena empresa até conglomerados transnacionais que apresentam produção diversificada que vai da carne *in natura* e/ou industrializada à alimentos semi-prontos e prontos, além de também verticalizarem outros segmentos pois, durante o processo de abate e industrialização da carne bovina há vários resíduos ou subprodutos com valor econômico. Mais especificamente, a partir de plantas industriais cujo aproveitamento do animal é quase que total, o fracionamento do bovino abatido permite que várias partes do animal, além da carne, tenham um valor comercial (BUENO *et al*, 2012).

Os subprodutos originados do abate e processamento são utilizados em diversos segmentos da indústria: o couro pela indústria calçadista, as glândulas pela indústria farmacêuticas e o sebo bovino nas mais diversas aplicações, como na produção de sabões, cosméticos, tintas e vernizes, na indústria química como base para produção de ácido utilizado em pneus, flavorizantes e a estearina para produção de velas. O resíduo seco originado da produção de sebo, composto por ossos triturados, aparas de carne e vísceras moídos, é industrializado e destinado à fabricação de ração animal. Em função do baixo preço, a utilização do sebo *in natura* para queima em caldeiras de pequeno porte, tem-se propagado rapidamente, apesar do baixo rendimento energético, dos problemas de entupimento e das elevadas emissões de gases poluentes (ANDRADE FILHO, 2007). Já comprovadamente considerado uma alternativa econômica e ambientalmente viável, o

sebo bovino vem ganhando cada vez mais espaço na indústria de biocombustível, sendo a segunda matéria-prima mais utilizada no ano de 2016 para a produção de biodiesel no Brasil, de acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, representando 16,30 % do total produzido.

A obtenção da gordura e do sebo (Figura 3) é feita a partir do abate com a separação da carne e das aparas resultantes da limpeza da carcaça e dos cortes de carnes, dos ossos, vísceras e resíduos gordurosos presentes na água utilizada para lavar os cortes ao longo da linha de processamento. Todos esses resíduos abastecem digestores de batelada ou contínuos que possuem agitadores e válvulas que retiram a umidade do material por meio de aquecimento sob pressão de vapor. A retirada da gordura pode ser feita por prensagem, centrifugação ou por solventes orgânicos conforme Instrução Normativa nº 15, de 29 de outubro de 2003, MAPA (ANDRADE FILHO, 2007).

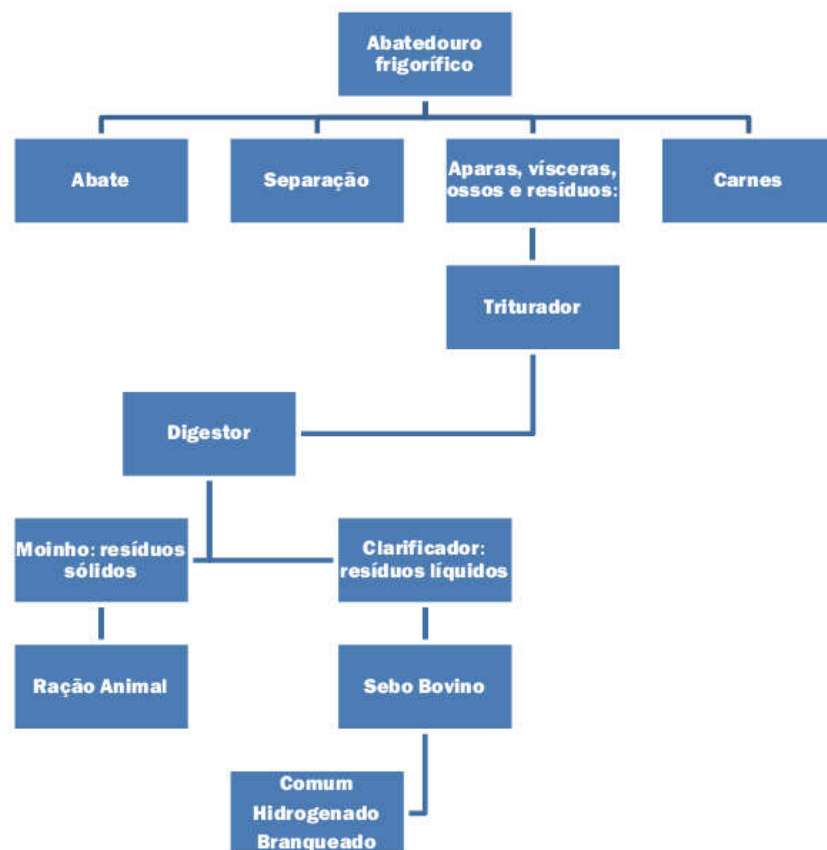


Figura 3 - Fluxograma de produção do sebo bovino.

Fonte: Andrade Filho (2007)

Em resumo, no processamento de gorduras comestíveis ou do sebo, as técnicas utilizadas passam pelo cozimento em autoclave e depois por um processo de decantação, posteriormente por centrifugação, purificação e estocagem. Todos os procedimentos são acompanhados de técnicas de limpeza e higienização por meio de produtos químicos, conforme estabelece a legislação vigente, e de processos auxiliares envolvendo as caldeiras e sistemas: de tratamento de água e de resíduos, de refrigeração e de ar comprimido (SÃO PAULO, 2006).

O sebo bovino é formado basicamente por ácidos graxos de cadeia saturada, possuindo assim estruturas químicas semelhantes às dos óleos vegetais. As diferenças estão nos tipos e distribuições dos ácidos graxos combinados com o glicerol. Logo, o sebo bovino também é uma opção para a produção de biodiesel. (KRAUSE, 2008; TAPANES, 2013). De acordo com a Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats and Waxes, a Tabela 2 apresenta a variação do teor de ácidos graxos no sebo bovino (catálogo da American Oil Chemists Society, AOCS).

Tabela 2 – Variação do teor de ácidos graxos no sebo bovino.

Ácidos Graxos	Estrutura	(%)
Ácido Mirístico	C14:0	1,0 – 6,0
Ácido Palmítico	C16:0	20,0 – 37,0
Ácido Palmitoléico	C16:1	1,0 – 9,0
Ácido Margárico	C17:0	1,0 – 3,0
Ácido Esteárico	C18:0	25,0 – 40,0
Ácido Oléico (Ômega 9)	C18:1	31,0 – 50,0
Ácido Linoléico (Ômega 6)	C18:2	1,0 – 5,0

Fonte: A.O.C.S. - American Oil Chemists Society

Teixeira (2010) ao avaliar o perfil de ácidos graxos de sebo bovino encontrou 26,7 % de ácidos graxos insaturados, 72,3 % de ácidos graxos saturados de cadeias carbônicas longas, determinando uma maior predominância do ácido esteárico com 36,1% e ácido palmítico com 25,4 %.

Moura (2008) determinou o perfil de ácidos graxos do sebo bovino encontrando 54,85 % de ácido esteárico e 16,93 % de ácido palmítico, mostrando assim a predominância dos ácidos graxos saturados.

2.3 CRAQUEAMENTO TÉRMICO DE ÓLEOS VEGETAIS E GORDURAS ANIMAIS

O processo de craqueamento ou pirólise de triglicerídeos consiste fundamentalmente de uma reação de quebra das cadeias carbônicas dos triésteres de origem animal ou vegetal pelo aumento da temperatura do sistema, resultando em uma mistura de compostos constituída, em sua maioria, por hidrocarbonetos lineares de diferentes pesos moleculares. Os produtos do craqueamento incluem parafinas e olefinas cíclicas e lineares, além de produtos oxigenados, tais como ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos, ésteres e acroleína. Tal fato se dá porque a energia cinética das moléculas que compõem o sistema tende a aumentar com o aumento da temperatura. Quando essa energia cinética é maior que a energia potencial que mantém as ligações dos átomos, ocorre a ruptura de tais (MA e HANNA, 1999; MAHER e BRESSLER, 2007; SENSOZ e KAYNAR, 2006; UZUN *et al*, 2006).

A reação de craqueamento ocorre em duas etapas, na primeira etapa, chamada craqueamento primário, são formados principalmente ácidos carboxílicos decorrentes do rompimento da ligação C-O da parte glicerídica e o resto da cadeia do óleo ou gordura. Na segunda etapa, chamada craqueamento secundário, ocorre a desoxigenação dos produtos formados no craqueamento primário. A Figura 4 mostra a reação global do craqueamento primário (IDEM *et al*, 1996; VONGHIA, *et al*, 1995; LANDIS, *et al* 1992).

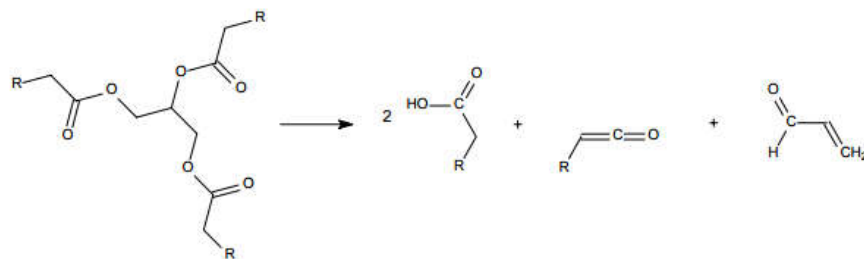


Figura 4 – Reação global de craqueamento primário.

Fonte: Santos, 2007.

As principais reações propostas para a transformação dos ácidos carboxílicos são a descarboxilação e a descarbonilação, reações que compõem o chamado craqueamento secundário (Figuras 5 e 6, respectivamente).

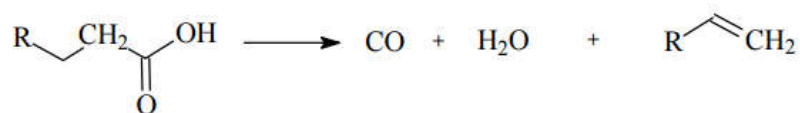


Figura 5 – Representação esquemática do processo de descarbonilação.

Fonte: Santos, 2007.



Figura 6 – Representação esquemática do processo de descarboxilação.

Fonte: Santos, 2007.

Os dois mecanismos resultam em produtos diferentes: a descarboxilação fornece alcanos e dióxidos de carbono, enquanto a descarbonilação fornece água, alcenos e monóxidos de carbono (SUAREZ *et al*, 2007).

Existem evidências também de ciclização das cadeias de hidrocarbonetos formados e formação de compostos aromáticos devido a ciclizações seguidas de desidrogenações (ALENCAR *et al*, 1983; IDEM *et al*, 1996, PUTUN *et al*, 2002). A Figura 7 mostra algumas das reações que podem ocorrer durante o craqueamento.

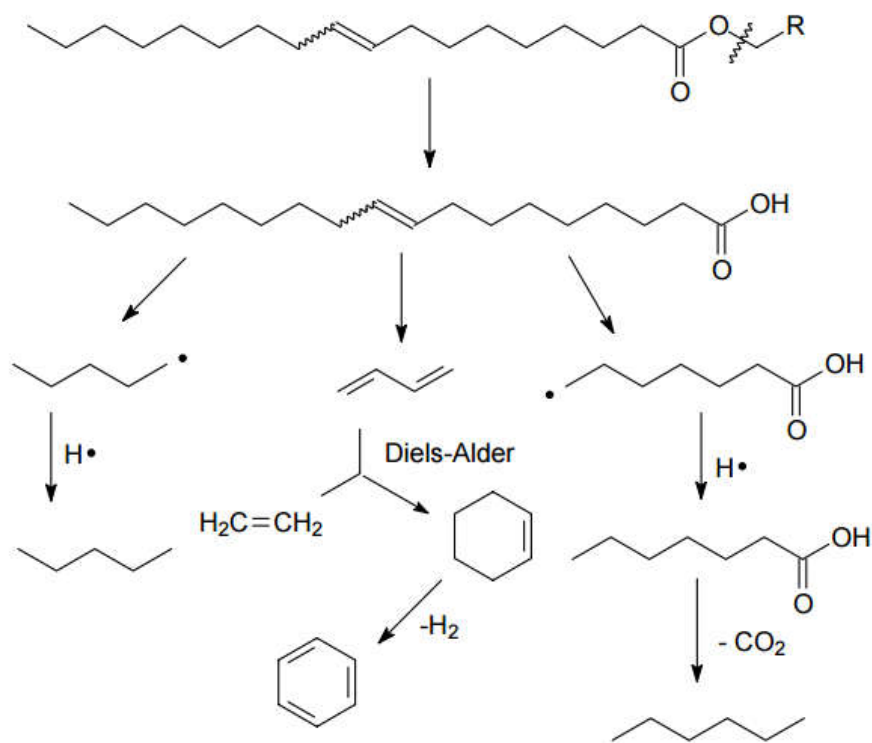
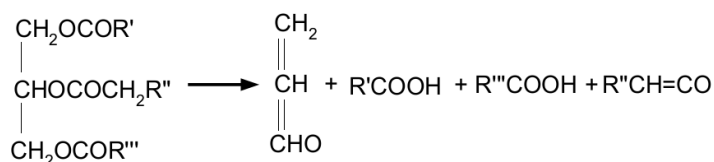


Figura 7: Produtos da decomposição térmica de triacilgliceróis.

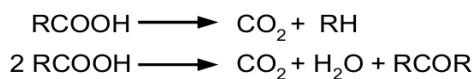
Fonte: Santos, 2007.

O mecanismo envolvendo craqueamento térmico de triglicerídeos saturados têm sido estudados. Chang e Wan (1947) formularam um mecanismo para a reação de pirólise de triglicerídeos saturados, este mecanismo inclui 16 tipos de reações sendo mostrado na Figura 8. Acredita-se que a maior parte dos ácidos, acroleína, cetenos formados na Eq. (1) são rapidamente decompostos de acordo com as Eqs. (2) e (3) e que as Eqs. (6) e (11) são essencialmente responsáveis pela formação de hidrocarbonetos que constituem os combustíveis líquidos, especialmente na fração da gasolina.

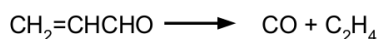
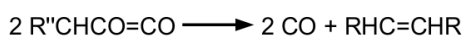
(1) Decomposição do triacilglicerídeos



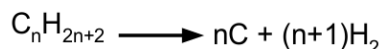
(2) Decomposição dos ácidos graxos



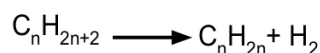
(3) Decomposição de cetenos e acroleína



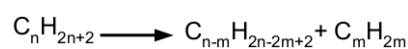
(4) Decomposição em elementos



(5) Desidrogenação de parafinas

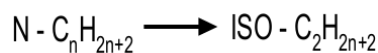


(6) Decomposição de parafinas

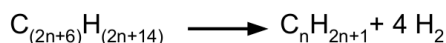


(7) Alquilação de parafinas, o reverso de (6)

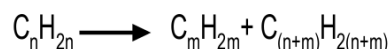
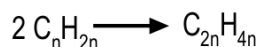
(8) Isomerização de parafinas



(9) Ciclização aromática de parafinas



(10) Polimerização de olefinas



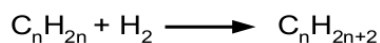
(11) Despolimerização de olefinas, reverso de (10)

(12) Decomposição de olefinas em di-olefinas

(13) Decomposição de olefinas em hidrocarbonetos acetilênicos

(14) Aromatização ou ciclização de olefinas

(15) Hidrogenação de olefinas



(16) Isomerização de olefinas

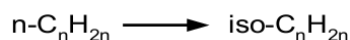


Figura 8: Decomposição de triglicerídeos (CHANG e WANG, 1947)

De um modo geral, a dificuldade para formular um mecanismo reacional para o craqueamento térmico, ocorre devido os óleos vegetais apresentarem uma mistura complexa de triglicerídeos saturados e insaturados.

O bio-óleo obtido a partir da pirólise rápida de biomassa tem elevado teor de oxigênio. Cetonas e aldeídos, ácidos carboxílicos e 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 bio-óleo (DERMIBAS, 2011).

Higman *et al* (1973) estudaram a pirólise de moléculas como a tripalmitina, e a triestearina e do óleo de soja, a 400 °C, sob atmosfera de nitrogênio. Os produtos obtidos foram caracterizados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. No caso da triestearina, os cromatogramas indicaram a formação de uma mistura de alcanos e alcenos especialmente C17, C16 e C15 nas proporções de 36, 19 e 10 % respectivamente. Os resultados com a tripalmitina forneceram séries de alcanos e alcenos na faixa de C7 a C21, sendo que os hidrocarbonetos C16 correspondiam a 26 % da mistura. Os produtos do craqueamento do óleo de soja foram semelhantes ao da tripalmitina, entretanto com a predominância de alcenos e alcanos C14, com 17 % do total.

Alencar *et al* (1983) avaliaram por cromatografia gasosa acoplado a espectro de massas os produtos obtidos pela pirólise dos óleos de babaçu, piqui e palma, além do ácido oléico. Os testes foram conduzidos na faixa de 300 a 500 °C, sob pressão atmosférica. Obteve hidrocarbonetos parafínicos e olefínicos de 94,46 % para o óleo de babaçu, 68,20% para o óleo de piqui e 95,55 % para o óleo de palma. As diferenças nos padrões dos produtos obtidos foram associadas com o conteúdo de ácidos graxos insaturados (principalmente o ácido oleico) nos óleos. Estes ácidos são mais susceptíveis a geração de moléculas mais voláteis do que os saturados homólogos. Os produtos obtidos na sua maioria foram alcanos e alcenos, com uma pequena quantidade de hidrocarbonetos cíclicos.

Dandik e Aksoy (1998) estudaram o craqueamento catalítico do óleo de girassol residual, acoplado a uma coluna de fracionamento com diferentes alturas, a 400 e 420 °C, com 1, 5, 10 e 20 % (m./m) de Na₂CO₃, obtendo conversões entre 43 a 83 % (m./m.). A composição do PLO foi significamente dependente da temperatura e do teor de Na₂CO₃. Além disso, o aumento do teor e da temperatura de Na₂CO₃ aumentou o rendimento de PLO e de gases, assim como diminuiu o rendimento da fase aquosa, fase ácida e o

coque/óleo residual. Ao aumentar o comprimento da coluna, a quantidade de gases e o coque/óleo residual aumentaram, assim como ocorreu a diminuição de hidrocarboneto líquido e da fase ácida. O maior rendimento de PLO foi 36,4% (m./m.) obtido utilizando 10% de Na_2CO_3 e uma coluna de 180 mm a 420 °C.

Charusiri e Vitidsant (2005) estudaram a conversão do óleo de fritura usado em combustíveis líquidos, na temperatura entre 400 e 430 °C, tempo de reação entre 30 e 90 min, e pressão de H_2 entre 10 e 30 bar, sobre zircônia sulfatada, utilizando um reator batelada em micro escala de 70 cm^3 . As condições ótimas foram obtidas a 430 °C, 90 min, 10 bar, produzindo a maior conversão de gasolina (24,38 %), bem como querosene, gasóleo leve, gasóleo, resíduos, gases de hidrocarbonetos e pequenas quantidades de sólidos (11,98 %, 24,35 %, 5,70 %, 13,86 %, 19,07 % e 0,65 %), respectivamente.

Prado e Antoniosi Filho (2009) estudaram o craqueamento térmico do óleo de soja. O perfil cromatográfico dos biocombustíveis obtidos por craqueamento mostrou compostos de hidrocarbonetos, tais como alcanos, alcenos e compostos aromáticos, assim como alguns compostos oxigenados tais como ácidos carboxílicos, cetonas e álcoois.

Santos *et al* (2010) investigaram a pirólise de resíduos gordurosos industriais (sabão de de soja, sebo bovino e resíduos da indústria avícola) para produzir hidrocarbonetos. A pirólise de resíduos gordurosos industriais (sabão de soja, sebo bovino e resíduos da indústria avícola) produziram PLO constituído por hidrocarbonetos e compostos oxigenados. A análise química das frações de diesel mostrou a presença de olefinas, parafinas, ácidos carboxílicos e ésteres. Os rendimentos do PLO variaram de 8,0 a 32,0 % (m./m.), sendo o máximo obtido com sebo bovino. Os resultados mostraram valores de acidez de 3,02 (sabão de soja), 87,07 (sebo bovino) e 114,43 (gordura de frango) mg KOH/g, as densidades foram de 0,840 a 0,882 g/cm^3 e as viscosidades cinemáticas de 3,02 a 4,93 $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$.

Buzetcki *et al* (2011) investigaram o craqueamento catalítico de óleos de fritura filtrados na presença de zeólita a 10 % (m./m.), utilizando um reator tubular de escala de laboratório de 400 cm^3 com agitação mecânica em modo batelada. Os experimentos realizados no intervalo de temperatura de 350 – 440 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min e pressão de 1,0 atm, mostraram que o rendimento de condensados não tratados (PLO + camada aquosa) variou de 85 a 93 % (m./m.), o rendimento de coque variou de 3 a 7 % (m./m.), enquanto que os produtos gasosos não condensáveis variaram de 4 a 9 % (m./m.). Os valores de acidez dos condensados tratados, após separação da camada

aquosa e evaporação de ácidos carboxílicos de cadeia curta, variaram entre 74 e 116 mg de KOH/g, as densidades entre 0,867 e 0,882 g/cm³, enquanto as viscosidades cinemáticas entre 4,4 e 9,2 mm². s⁻¹.

Liew *et al* (2013), investigaram o craqueamento catalítico de resíduo de frango com o catalisador zeólita (ZSM-5), a 400 °C, usando aparato de destilação em escala de laboratório sob fluxo de N₂, obtendo um bio-óleo contendo hidrocarbonetos com comprimento de cadeia de C₇ até C₂₄, bem como alifáticos, ácidos carboxílicos, alcoóis, cetonas, ésteres, aromáticos, anidridos, éter e aldeídos.

Chang e Tye (2013), investigaram o craqueamento catalítico do óleo de palma usando compostos de zeólitas (H-ZSM5, Cu-HZSM5, Zn-HZSM5, Mg-HZSM5), a 350 °C e 1,0 atm, utilizando um reator batelada em escala de laboratório de 1000 cm³, com agitação mecânica. Os rendimentos obtidos de PLO, gases e resíduos variaram entre 75,94 e 84,70 % (m./m.), 5,63 e 15,80 % (m./m.), 8,20 e 10,81 % (m./m.), respectivamente. Os melhores resultados foram obtidos com Mg-HZSM5, produzindo rendimentos de PLO, gases e resíduos de 84,70 % (m./m.), 5,63 % (m./m.) e 9,64 % (m./m.), respectivamente. Além disso, o Mg-HZSM5 produziu as maiores frações de gasolina 9 % (volume) e diesel 72,5 % (volume), respectivamente.

Kraiem *et al.* (2015) investigaram a pirólise de resíduos de gorduras de peixe a 500 °C, 5 °C.min⁻¹, e taxa de fluxo de N₂ de 0,3 cm³.min⁻¹, utilizando um reator em escala de bancada. O rendimento do PLO foi de 54,60 % (m./m.), formado por 37,50 % (m./m.) de bio-óleo e 17,10 % (m./m.) de fase aquosa. O bio-óleo apresentou um valor de acidez de 103,14 mg KOH/g e viscosidade cinemática (40 °C) de 6,98 mm².s⁻¹.

Seifi e Sadrameli (2016) estudaram a desoxigenação do óleo de girassol e seus ésteres metílicos para a produção de biocombustíveis através de craqueamento térmico e catalítico. O óleo de girassol foi convertido em éster metílico na presença de KOH através da reação de transesterificação e o processo de craqueamento catalítico foi usado HZSM-5 como catalisador. Seus resultados de acidez variaram entre 3,78 e 5,41 mg KOH/g para os ésteres e 66,16 e 123,41 mg KOH/g para os triglicerídeos.

2.4 CRAQUEAMENTO TÉRMICO DE SABÕES

Sabões e detergentes são geralmente feitos de sais de sódio e potássio de ácidos graxos de cadeia longa usados com o objetivo de limpeza. Os sabões e os

detergentes são emulsificantes que utilizamos em nossa vida diária (usualmente, os emulsificantes sintéticos são chamados de detergentes). Eles agem não apenas em sistemas de gases dispersos em líquidos (espuma), mas também em sistemas de dois materiais que normalmente não se dissolvem um no outro (duas fases distintas), causando a formação de emulsões. A substância emulsificante age diminuindo a diferença de tensão interfacial entre as duas fases, de modo que uma passe a “molhar” a outra.

O triacilgliceróis podem ser hidrolizados, liberando ácidos graxos e glicerol, esta hidrólise em meio alcalino, ocorre a formação de sais de ácidos graxos e sabões. Este processo é chamada de saponificação, é o princípio para a fabricação de sabões a partir de triacilgliceróis, na presença de NaOH ou KOH (MARZZOCO, 1999) (Figura 9).

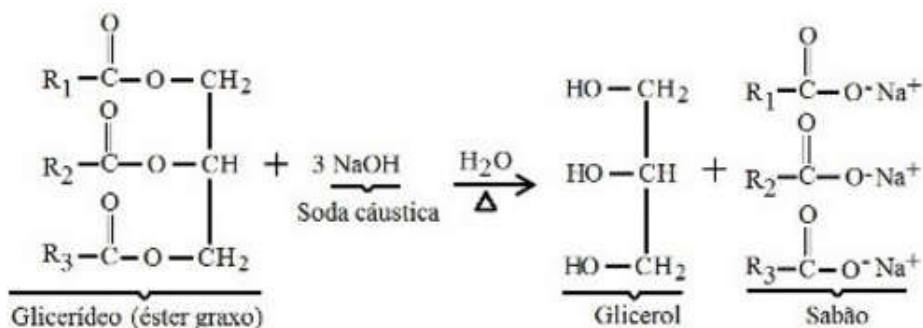


Figura 9 – Esquema da reação de saponificação.

Houveram alguns estudos realizados sobre o craqueamento térmico de sais de ácidos graxos ou sabões de vários óleos (CHANG E WAN, 1947; DERMIBAS, 2002; FORTES E BAUGH, 1994; HSU *et al.*, 1950). Os sabões são criados por hidrólise (saponificação) de uma gordura com um álcali e os produtos incluem sabão de glicerina e óleo vegetal. Na primeira metade do século XX, vários estudos foram realizados sobre o craqueamento térmico de sabões de ácidos graxos (HSU *et al.*, 1950).

Em 1947, relatou-se o craqueamento térmico em larga escala do sabão de cálcio de óleo de tung (CHANG E WAN, 1947). O óleo de tung foi saponificado com cálcio e o sabão de cálcio foi craqueado termicamente para produzir combustível semelhantes ao diesel, gasolina e querosene.

Em um estudo semelhante, foi realizado o craqueamento de sais de cálcio do óleo de tung e sais do ácido esteárico resultando em produtos com características semelhantes ao petróleo. Os produtos craqueados dos sais de cálcio do óleo de tunge apresentou 41,5

% de produtos e 48 % de coque, enquanto que os sais de ácido esteárico resultaram em maiores rendimentos de 76 % de produto e 17,3 % de coque (HSU *et al*, 1950).

Fortes e Baugh (1994) desenvolveram um método para analisar o produto craqueado de sabão de cálcio de óleo de macaúba para frações de hidrocarbonetos, cetonas e aldeídos. Eles descobriram que além da presença de cetonas, a fase orgânica continha composição semelhante ao combustível diesel.

Dermibras (2002) estudou a produção de biocombustíveis pelo craqueamento de sabões de sódio de óleos vegetais obtidos a partir dos óleos de girassol, milho, algodão e soja. Os experimentos de pirólise foram conduzidos num reator tubular inserido verticalmente num forno elétrico tubular. Os testes de pirólise dos sabões dos óleos vegetais foram conduzidos numa faixa de temperatura entre 127 e 337 °C. Os melhores rendimentos foram obtidos a 337 °C com valores próximos a 98 % em produtos líquidos. A composição química dos produtos líquidos demonstrou a presença de hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e compostos carboxílicos.

Doll *et al* (2008) avaliaram comparativamente as propriedades físico-químicas de combustíveis oriundos do craqueamento de sabões do óleo de soja e do biodiesel obtido a partir desse óleo. Foram avaliadas viscosidade cinemática e densidade a 20 e 40 °C dos produtos do craqueamento térmico do óleo de soja (PD), do craqueamento do sabão do óleo de soja (SD), do biodiesel do óleo de soja (BD), de um óleo diesel com baixo teor de enxofre (LSD) e uma amostra de óleo diesel com elevado teor de enxofre (HSD). A viscosidade cinemática a 40 °C do produto da pirólise do óleo de soja apresentou valor de 4,5 mm².s⁻¹, relativamente maior do que o valor de 3,8 mm².s⁻¹ obtido para o craqueado do sabão do óleo de soja. O biodiesel apresentou valor de 4,1 mm².s⁻¹ enquanto que as amostras de diesel apresentaram valores entorno de 2,5 mm².s⁻¹.

O craqueamento dos sabões de cálcio dos óleos de colza, amendoim e tungue apresentaram bons resultados com rendimentos em produtos líquidos respectivamente de 74, 72 e 72 % e medidas de acidez dos produtos líquidos variando entre 0,2 e 1,5 mg KOH /g. De acordo com a composição química desses óleos foram obtidos frações gasolina, diesel e querosene. O óleo de tungue apresentou o maior percentual em produto destilado (65 %) em faixas superiores a 300 °C próximo da faixa do diesel (SILVA, 2010).

O craqueamento dos sabões utilizando-se principalmente sabão de ácido oleico, como compostos nos modelos nas reações de craqueamento foram preparados sabões de sódio, potássio, cálcio e bário e uma amostra comercial de sabão de cálcio derivado de

ácidos graxos de soja também foi testada. A Tabela 3 apresenta a acidez dos produtos líquidos obtidos e o balanço de massa dos produtos do craqueamento. Os valores da acidez dos produtos líquidos dos sabões de sódio e de potássio apresentaram-se promissores, com acidez bem abaixo dos valores apresentados na literatura para o craqueamento de óleos vegetais e gorduras (SILVA, 2010).

Tabela 3 - Resultados do craqueamento térmico dos sabões básicos de ácido oléico.

Amostra	Produto Líquido (%)	Resíduo (%)	Gases (%)	Índice de Acidez (mgKOH/g)
Sabão sódico de ácido oléico	63,10	16,40	20,50	4,8
Sabão potássico de ácido oléico	66,20	33,55	10,25	5,4
Sabão de bário de ácido oléico	70,26	21,53	8,21	28,28
Sabão de cálcio comercial	62,07	28,22	9,71	0,05

FONTE: (SILVA, 2010)

2.5 LABORATÓRIO DE SEPARAÇÕES TÉRMICAS – THERMTEK

Vários estudos foram realizados na Unidade de Craqueamento em Escala Piloto, no Laboratório de Separações Térmicas – THERMTEK, da Universidade Federal do Pará, nos últimos 5 anos (teses de doutorado, dissertações de mestrado, trabalhos de conclusão de curso e de iniciação científica). A produção de dados científicos na área de craqueamento de óleos vegetais, gorduras animais e de resíduos geraram diversos artigos científicos.

Mota *et al* (2014) investigaram a produção de fração de diesel leve por craqueamento térmico catalítico do óleo de palma bruto em escala piloto. Utilizou reator de 143 l a 450 °C e 1 atm em modo batelada com 20 % de Na₂CO₃ como catalisador. Após destilação em coluna vigreux do produto líquido orgânico (PLO) obteve uma fração de diesel leve (235 a 305 °C) que foi caracterizada através de análises físico-químicas e de composição química. Os resultados mostraram que o rendimento em PLO foi de 65,86 %, com uma acidez de 1,02 mg KOH/g e viscosidade de 1,48 mm²/s, 30,24 % de gases, 2,5 % de água e 1,4 % de coque. O rendimento em diesel verde obtido após de destilação

foi de 24,9 % com uma acidez de 1,68 mg KOH/g e viscosidade de 1,48 mm²/s. A análise cromatográfica mostrou que o diesel era constituído principalmente por hidrocarbonetos com 91,38 % e 8,62 % de oxigenados.

Mancio *et al* (2016) estudaram a influência da quantidade de catalisador sobre as propriedades físico-químicas, rendimento e composição química do produto líquido orgânico formado após reação de craqueamento térmico usando como catalisador o Na₂CO₃ nas concentrações de 5, 10, 15 e 20 % (m/m) a 450 °C. Após os dados obtidos verificou-se que a medida que aumentava a quantidade de catalisador, a viscosidade e a acidez diminuíam. Através de análise cromatográfica identificou que seus produtos continham hidrocarbonetos (parafinas, olefinas e aromáticos) e oxigenados (ácidos carboxílicos, álcools, cetonas e ésteres) e que suas propriedades físico-químicas apresentavam-se dentro das especificações do diesel S10.

Almeida *et al* (2016) estudaram o efeito do craqueamento térmico catalítico de óleos e gorduras provenientes de caixas de gordura de um restaurante universitário. Os experimentos foram realizados em reatores com três escalas diferentes (143 ml, 1,5 l e 143 l) a 450 °C e com 10 % de Na₂CO₃ (m/m). Os produtos da reação foram analisados físico-quimicamente e também destilados para a obtenção de frações de querosene. Os resultados mostraram um rendimento em PLO variando de 62,90 a 66,57 %, coque de 7,02 a 9,79 %, gás de 16,32 a 22,40 %. Os valores de acidez dos produtos orgânicos variaram de 10,45 a 19,08 mg KOH/g e viscosidade de 3,28 a 4,21 mm²/s. A fração de querosene obtida foi de 14,90 % com acidez de 5,43 mg KOH/g, densidade de 0,74 g/cm³ e viscosidade de 0,66 mm²/s. Suas composições químicas foram constituídas por hidrocarbonetos (76,97 %) e oxigenados (23,03 %).

Almeida *et al* (2016) analisaram a gordura residual de caixas de gorduras para a obtenção de frações destiladas semelhantes ao diesel. Utilizou a lama vermelha (5, 10 e 15 %) a 450 °C e obteve um rendimento médio de PLO na faixa de 62,34 a 75,92 % com acidez variando de 84,65 e 109,55 mg KOH/g. Para o PLO obtido com lama vermelha a 5 % o rendimento após destilação, em diesel leve foi de 6,39 % e diesel pesado de 41,33 %. Com 15 % de lama vermelha obteve 37,49 % de hidrocarbonetos e 62,51 % de oxigenados.

Mota *et al* (2017) investigaram a produção e caracterização de gasolina verde obtida por craqueamento térmico catalítico do óleo de palma bruto. A reação foi realizada em um reator de 143 L, operando em modo descontínuo a 450 °C e a pressão atmosférica. Foi utilizado como catalisador o carbonato de sódio (Na₂CO₃) a 20 % (m/m). O produto

líquido orgânico (PLO) obtido no craqueamento foi submetido a destilação em escala laboratorial utilizando uma coluna do tipo vigreux. Os resultados mostram que, o rendimento em PLO obtido na presença de Na_2CO_3 foi de 65,86 %, com acidez de 1,02 mg KOH/g e uma elevada formação de gás residual. Em relação a gasolina verde, esta apresentou baixa viscosidade cinemática cerca de 0,72 ($\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$) e um valor de acidez de 1,11 mg KOH/g. A análise GC-MS indicou na composição química da gasolina verde uma percentagem de 52,76 % de hidrocarbonetos, destes 15,78 % são compostos parafínicos, 31,54 % de olefina, 3,50 % de naftênicos e 1,94 % de compostos aromáticos.

Mancio *et al* (2017) avaliaram o efeito da destilação fracionada à pressão atmosférica de produtos líquidos orgânicos provenientes do craqueamento térmico catalítico do óleo de palma bruto com o carbonato de sódio a 5, 10, 15 e 20 % como catalisador, sobre o rendimento e a qualidade de frações de gasolina verde. Os resultados mostraram que os valores de propriedades físico-químicas das frações de gasolina verde são inferiores àqueles dos seus respectivos produtos líquido orgânicos, indicando que a destilação fracionada melhora as propriedades físico-químicas das frações destiladas. O aumento na porcentagem de catalisador promoveu um aumento de 1,97 a 13,82 % em massa no rendimento das frações de gasolina verde, as propriedades físico-químicas como densidade, viscosidade e índice de refração das frações de gasolina verde aumentaram, enquanto os valores de índice de acidez e índice de saponificação diminuíram; o teor de hidrocarbonetos das frações de gasolina verde aumentou, enquanto o teor de compostos oxigenados diminuiu e influenciou significativamente na distribuição do número de carbonos dos hidrocarbonetos de cada fração, as quais consistem principalmente de hidrocarbonetos com cadeias C9-C12.

Mancio *et al* (2017) verificaram a influência do conteúdo de catalisador nas propriedades físico-químicas, rendimento e composição química de produtos líquidos orgânicos obtidos por craqueamento térmico catalítico do óleo de palma. Os resultados mostraram que a temperatura inicial de craqueamento e as análises físico químicas tendem a diminuir com o aumento do teor de catalisador. Os principais hidrocarbonetos presentes apresentam cadeias carbônicas de que varia de C12 a C15 e tendem a aumentar com o aumento do catalisador consequentemente diminuindo os oxigenados. Além disso a distribuição de classes de hidrocarbonetos (parafinas, olefinas e naftênicos) presentes nos produtos mostram uma concentração máxima para parafinas e naftênicos e uma concentração mínima para olefinas quando utilizado como catalisador Na_2CO_3 a 10 %.

Santos *et al* (2017), utilizaram o resíduo do processo de neutralização do óleo de palma para a produção de biocombustível, através de craqueamento térmico catalítico em um reator de 143 litros operando a 440 °C e 1 atm e utilizou como catalisador o carbonato de sódio a 15 % (m/m). Obteve um produto líquido orgânico (PLO) correspondendo a 71,34 % com acidez de 1,07 mg KOH/g e viscosidade de 1,90 mm²/s. A destilação do produto em escala laboratorial produziu frações de 6,69 % de gasolina, 12,77 % de querosene, 15,52 % de diesel leve e 38,02 % de diesel pesado. A composição química mostrou que o produto é formado por 91,59 % de hidrocarbonetos e 8,41 % de oxigenados. A fração da gasolina foi constituída por 100 % de hidrocarbonetos com acidez de 1,69 mg KOH/g e viscosidade de 0,83 mm²/s.

Almeida *et al* (2017), investigaram o craqueamento catalítico de óleos e gorduras residuais de caixas de gorduras para a produção de biocombustíveis semelhantes a fração do diesel pesado, usando o carbonato de sódio como catalisador nas concentrações de 5, 10 e 15 % a uma temperatura de 450 °C em um reator de 143 ml. Os produtos obtidos foram analisados físico-quimicamente e suas composições químicas. Os principais hidrocarbonetos presentes nos produtos líquidos orgânicos tem comprimento de cadeias carbonicas variando de C12 a C15, mostrando uma tendencia a aumentar com o aumento da quantidade de catalisador.

2.6 PETRÓLEO

O Petróleo é uma das mais importantes substâncias consumidas pelo homem atualmente. É usado como fonte principal de energia para a indústria, o aquecimento e o transporte, além de fornecer também a matéria-prima para as plantas petroquímicas na produção de polímeros, plásticos, e muitos outros produtos. A palavra petróleo, derivado das palavras latinas *petra* e *oleum*, significa literalmente o óleo de rocha (RIAZI, 2005). O petróleo é definido pela Agência Nacional de Petróleo (ANP, 2007) como “uma mistura de hidrocarbonetos em seu estado natural” e pela Petrobras (2007) como “uma mistura de hidrocarbonetos produzido pela ação da natureza, que vem sendo formado há milhões de anos através da decomposição do material orgânico depositado no fundo de antigos mares e lagos”.

Portanto, pode-se considerar que o petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos que ocorre na natureza em rochas sedimentares na forma gasosa (gás natural), líquida (óleo cru), semi-sólida (betume), ou sólida (cera) (RIAZI, 2005). Tem

como característica ser oleoso, inflamável, e geralmente, menos denso que a água, com cheiro característico e sua coloração pode variar com tonalidades que vão de castanho-escuro a preto, passando pelo verde, ou até de cor clara. Os elementos principais presentes no petróleo são o carbono (C) e o hidrogênio (H) e algumas quantidades pequenas de enxofre (S), nitrogênio (N) e oxigênio (O) (MOTA, 2008).

Dessa forma, o petróleo, ou óleo cru, classifica-se em três principais grupos de hidrocarbonetos:

- **Parafínicos:** hidrocarbonetos de cadeia carbônica linear ou ramificada, constituído apenas de ligações simples entre os carbonos;

- **Naftênicos:** hidrocarbonetos de cadeia carbônica cíclica, constituído por ligações simples;

- **Aromáticos:** hidrocarbonetos constituídos por um ou mais núcleos aromáticos, tais como o anel benzênico.

No óleo cru pode aparecer, também, à combinação dos três tipos de hidrocarbonetos acima mencionados, onde dessa maneira, a classificação do óleo será determinada pela predominância do tipo de hidrocarboneto. Portanto, a classificação para o petróleo é feita de acordo com seus constituintes em relação aos demais constituintes existentes, dividindo-se nas seguintes classes (THOMAS *et al*, 2004):

- **Classe Parafínica:** estes óleos possuem em sua composição 75 % ou mais de parafinas, são leves e com alto ponto de fluidez;

- **Classe Parafínico-Naftênica:** estes óleos possuem entre 50 e 75 % de parafinas na sua composição e menos de 20 % de naftênicos. Também apresentam um teor de resinas e asfaltenos baixo, geralmente, entre 5 e 15 %, e baixo teor de enxofre;

- **Classe Naftênica:** são óleos que possuem mais de 70 % de compostos naftênicos e apresentam baixo teor de enxofre e se originam da alteração bioquímica de óleos parafínicos e parafínicos-naftênicos;

- **Classe Aromática Intermediária:** Os óleos desta classe apresentam menos de 50 % de hidrocarbonetos aromáticos na sua composição. Compreendem óleos frequentemente pesados, contendo entre 10 a 30 % de asfaltenos e resinas;

- **Classe Aromática-Naftênica:** São óleos com menos de 35 % de compostos naftênicos na sua composição. Eles são derivados dos óleos parafínicos e parafínico-naftênicos, podendo conter mais de 25 % de resinas e asfaltenos;

- **Classe Aromática-Asfáltica:** Os óleos desta classe apresentam menos de 35 % de asfaltenos e resinas na sua composição. São óleos pesados e viscosos, resultantes da alteração dos óleos aromáticos intermediários.

Além dessa mistura de hidrocarbonetos, compostos oxigenados, nitrogenados, entre outros, o óleo cru também contém resinas e asfaltenos, que são substâncias formadas por compostos policíclicos com elevada massa molar. Os asfaltenos são insolúveis em parafínicos leves e as resinas são moléculas semelhantes aos asfaltenos, no entanto, com menor polaridade e massa molar (RAMOS, 2001; ZÍLIO e PINTO 2002). Dessa forma, os asfaltenos puros são sólidos escuros e não voláteis, e as resinas puras são líquidos pesados ou sólidos pastosos (TRIGIA *et al*, 2001).

2.6.1 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. Os outros constituintes do petróleo ocorrem, normalmente, na forma de compostos orgânicos que contêm outros elementos (N, O, S). Há ainda metais e sais de ácidos orgânicos (SZKLO e ULLER, 2008).

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. Os hidrocarbonetos insaturados são também denominados de olefinas (THOMAS *et al*, 2004). Os compostos olefínicos são encontrados em muita pequena quantidade devido a sua alta reatividade (PASSOS *et al.*, 1999). Na indústria do petróleo, os aromáticos são conhecidos como naftênicos.

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 (PASSOS *et al.*, 1999). A Tabela 4 apresenta as frações típicas obtidas do petróleo.

Tabela 4 - Frações típicas o 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.
Gasóleo leve	235-305	C ₁₃ -C ₁₇	Diesel, fornos.
Gásleo 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.

2.6.1.1 Gasolina

Originalmente a gasolina era um subproduto indesejado na indústria de refinamento de petróleo, cujo maior interesse era a produção de querosene para iluminação. No final do século XIX com o advento dos motores à combustão, a gasolina foi logo eleita a melhor opção como combustível, devido a algumas de suas características: alta energia de combustão, alta volatilidade e compressibilidade (CAMPOS e LEONTSINIS, 1989).

As gasolinas automotivas, um dos combustíveis fósseis mais consumidos no mundo, são usados nos motores de combustão interna com ignição por centelha, isto é, que operam segundo o ciclo Otto. São constituídas por uma mistura de hidrocarbonetos líquidos voláteis e inflamáveis derivados do petróleo e, em menor quantidade, de substâncias oxigenadas e aditivos que conferem características específicas importantes às gasolinas provenientes das refinarias. Estes hidrocarbonetos (parafínicos, isoparafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos) apresentam estruturas variadas em diferentes proporções, com cadeias carbônicas entre 5 e 12 átomos de carbono por molécula e pontos de ebulição entre 30 e 225 °C. Sendo misturas de hidrocarbonetos, as gasolinas apresentam propriedades e composições que dependem do tipo de petróleo usado no refino, do processo petroquímico e das diferentes correntes petroquímicas usadas na sua

produção; estas propriedades e composições diferentes exercem influência direta nas características físico-químicas que determinam a qualidade (CAMPOS e LEONTSINIS, 1989).

2.6.1.2 Querosene

O querosene é formado por uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos, naftênicos e aromáticos, com faixa de destilação compreendida entre 190 e 290 °C. Como estes produtos contêm compostos apresentando 10 a 17 carbonos, o número total de componentes provavelmente passa de 100.000 (MUHLEN *et al*, 2006).

O querosene de aviação é o 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. Cada molécula de hidrocarboneto tem entre 9 e 16 átomos de carbono, e possui faixa de destilação de 130 a 300 °C (CAMOLESI, 2009).

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).

2.6.1.3 Diesel

O óleo diesel é um combustível de composição complexa, obtido do petróleo através do processo de destilação fracionada. A sua estrutura e propriedades físico-químicas dependem dos processos de obtenção e da origem do petróleo. O diesel é constituído basicamente por hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e aromáticos e, em menor quantidade, por substâncias cuja fórmula química contém átomos de enxofre, nitrogênio, metais, oxigênio, etc; esses hidrocarbonetos são formados por moléculas constituídas de 8 a 40 átomos de carbono.

O óleo diesel é uma mistura de hidrocarbonetos com ponto de ebulição entre 200 e 360°C, oriundo da destilação do petróleo, através de processos de síntese ou craqueamento catalítico a baixas temperaturas. Normalmente este combustível é obtido

por destilação atmosférica e a vácuo. Tem poder calorífico médio (ou calor de combustão) de 10.688 kcal/kg (CARDOSO *et al.*, 2006).

A distribuição relativa dos hidrocarbonetos neste combustível 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).

Os teores de componentes naftênicos dependem da natureza do óleo cru e das misturas estocadas, bem como dos parâmetros de processamento. Os compostos aromáticos presentes no óleo diesel incluem os alquilbenzenos, indanos, naftalenos, tetralenos, bifenís, acenaftenos, fenantrenos, crisenos e pirenos (SPEIGHT, 2006), sendo que os presentes em maior abundância são os diaromáticos com estrutura do tipo naftaleno. Além destes três tipos de hidrocarbonetos, que na sua estrutura química apresentam somente carbono e hidrogênio, existem em menor quantidade compostos que apresentam heteroátomos tais como enxofre, nitrogênio e oxigênio.

Uma das mais importantes operações da refinaria é a destilação inicial do petróleo, com a subsequente separação das frações de corte (SZKLO e ULLER, 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). 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, 2003).

Além da temperatura, a pressão é outro fator importante no processo de destilação. O ponto de ebulição de um determinado líquido é função da pressão a que ele está sendo submetido. Quanto maior for a pressão exercida, maior será a temperatura de ebulição do líquido. Assim, a diminuição da pressão acarreta na diminuição da temperatura de ebulição do líquido. A conjugação desses dois parâmetros – temperatura e pressão – permite que um líquido seja separado em diversas frações. Este processo tem como objetivo colocar duas fases em contato. Quando as fases não estão em

equilíbrio, ocorre transferência de massa entre as fases sendo que a taxa de transferência de cada espécie depende do afastamento do equilíbrio do sistema. Geralmente, as fases coexistentes no processo são a fase vapor e a fase líquida (GEANKOPLIS, 2003).

A seguir serão apresentados os tipos comuns de destilação:

- **Destilação Integral ou Flash** - Acontece em apenas um estágio, um vapor e um líquido, e promove o contato íntimo entre o vapor com o líquido residual, de tal forma a existir um equilíbrio termodinâmico entre as fases. As fases líquida e vapor são constantemente retirados do equipamento, onde uma nova carga é introduzida continuamente (CALDAS, *et al*, 2007).

- **Destilação diferencial ou em batelada** - É também conhecida como destilação simples e o vapor formado é removido, na forma de condensado, continuamente do sistema, permanecendo o líquido residual no balão (CALDAS, *et al*, 2007). Uma carga de um líquido é colocada em um recipiente e aquecida. A carga entra em ebulição e vai aumentando sua temperatura continuamente. Os vapores formados, por serem mais voláteis, chegam ao condensador onde retornam à fase líquida, chamados de condensados, e coletados em um recipiente enquanto os menos voláteis permanecem no balão como resíduo.

- **Destilação fracionada** - Neste processo de destilação, existe a possibilidade de obtenção de produtos mais ricos em determinados componentes, através de uma repetição de estágios, ditos de equilíbrio líquido-vapor. Nestes estágios, uma corrente de vapor encontra com uma corrente de líquido, trocando calor e massa. Em condições ideais, o vapor, à medida que percorre o equipamento, se enriquece em componentes mais voláteis, enquanto que os componentes pesados (menos voláteis) se encaminham para o líquido. Os produtos podem ser obtidos através de retiradas laterais, do topo e do fundo (CALDAS *et al*, 2007).

2.7 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

O fato de os óleos vegetais, gorduras animais e seus derivados serem utilizados como combustível para motores diesel indica que estas substâncias deveriam apresentar uma semelhança com o diesel, ou então conter alguns de seus componentes. A propriedade do combustível que melhor mostra esta semelhança é chamado de índice de cetano. Para determinar a qualidade de ignição considera-se esta propriedade, que é expressa em termos de escala de cetano, todavia existem outras propriedades que também

são importantes para determinar o desempenho do biocombustível, tais como o poder calorífico, lubricidade, viscosidade, estabilidade a oxidação (DERMIBAS, 2008).

O motor diesel é uma máquina de combustão interna na qual a queima do combustível ocorre pelo aumento da temperatura provocado pela compressão da mistura inflamável. Nesta máquina, o ar é inspirado e comprimido elevando-se a temperatura e pressão dentro da câmara de combustão. Óleo diesel é injetado, e com a temperatura elevada do meio ocorre à queima instantânea gerando trabalho de tal forma a movimentar o pistão para baixo. A válvula de escape se abre e os gases produzidos durante a queima do combustível são expelidos (BEHAR, 1978).

Para garantir que as proporções de hidrocarbonetos no diesel estejam adequadas no momento da queima desta mistura no motor é necessário avaliar propriedades do combustível, tais como destilação, viscosidade e massa específica. Estes ensaios relacionados à volatilidade e fluidez do óleo diesel exercem uma influência complexa sobre a injeção de combustível e na preparação da mistura para autoignição. Assim parâmetros aceitáveis devem ser encontrados para cada propriedade físico-química, a fim de otimizar o processo de combustão do diesel no motor (ALEME, 2011).

O estudo do potencial energético do produto líquido orgânico e das frações destiladas (purificação do produto líquido bruto), assim como a caracterização da matéria prima foram realizados mediante o emprego das normas da American Society of Testing and Materials (ASTM) e Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

É essencial conhecer propriedades físicas, químicas e termodinâmicas do biodiesel para que este venha a substituir o diesel mineral de forma eficiente. Algumas destas propriedades são difíceis de medir e encontrar na literatura.

2.7.1 Índice de acidez

O índice de acidez é um parâmetro do estado de conservação do combustível, definido como sendo a quantidade de KOH (mg) necessária para neutralizar os ácidos livres de 1 grama de amostra. Valores elevados do índice de acidez têm um efeito bastante negativo sobre a qualidade do combustível afetando sua estabilidade térmica na câmara de combustão e tem ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor. O valor do índice de acidez do produto indica diretamente a quantidade não convertida de ácidos graxos (RATTON, 2012; LORA E VENTURINI, 2012).

2.7.2 Índice de saponificação

Considerando a quantidade de miligramas de KOH necessário para saponificar um grama de gordura, o índice de saponificação acaba mostrando o peso molecular da gordura. É expresso como um número inteiro com unidades de mg KOH/g amostra, exigindo uma solução alcoólica de KOH em excesso de refluxo com a amostra por um longo tempo (BLOCK E ARELLANO, 2009).

2.7.3 Densidade

É essencial conhecer a densidade de um combustível, pois é uma propriedade que afeta diretamente as características de desempenho do motor. Diversas destas características de performance como número de cetano e calor de combustão estão intimamente relacionadas à densidade. (ALPTEKIN e CANAKCI, 2008). Os sistemas de injeção de diesel medem o combustível em volume. Então, se houver grande variação na densidade, a potência do motor ficará comprometida, devido a diferenças na massa de combustível injetado (BAHADUR *et al.*, 1995).

Com o aumento da densidade, o diâmetro das gotas do combustível irá aumentar. A inércia das gotas grandes é maior, por isso a penetração dessas gotas na câmara de combustão será bastante elevada. Quando um combustível com menor densidade e viscosidade é injetado, a atomização é melhorada e pode ser alcançada uma melhor formação da mistura. A densidade do combustível também afeta as emissões de exaustão (CANAKCI e SANLI, 2008).

2.7.4 Índice de refração

O índice de refração de uma mistura é função dos índices das substâncias puras e de suas concentrações, é possível correlacionar à intensidade da luz refletida com a concentração da mistura (SUZUKI *et al.*, 2008). Ao se misturar dois líquidos miscíveis, o índice de refração resultante é proporcional à concentração volumétrica de cada componente e aos valores dos índices de refração das soluções puras (PANDEY *et al.*, 1999). O Índice de refração de um meio é uma medida de quanto a velocidade de uma onda eletromagnética é reduzida ao se propagar neste meio em relação ao vácuo.

Fisicamente, este índice (η) é definido como a razão entre as velocidades da luz no vácuo e no meio em questão (c e v , respectivamente), conforme a Equação 1.

$$\eta = \frac{c}{v} \quad (1)$$

2.7.5 Corrosividade à lâmina de cobre

O ensaio de Corrosividade ao cobre é um parâmetro estabelecido para determinar a capacidade potencial do combustível em causar corrosão em peças metálicas, que podem ser do motor ou tanque de armazenamento. Esta propriedade está associada à presença de ácidos graxos livres ou de compostos de enxofre, no entanto já existe um método para determinação de acidez, e no produto craqueado líquido o teor de enxofre é mínimo (LÔBO *et al.*, 2009).

O ensaio de corrosão mais comum é efetuado pela NBR 14359 estabelece o método para determinação da corrosividade ao cobre em gasolina de aviação, combustível para turbina de aviação, gasolina automotiva, gasolina natural, querosene, óleo diesel, óleo combustível destilado, óleos lubrificantes, biodiesel, solventes de limpeza (Stoddard), ou outros hidrocarbonetos, cuja pressão de vapor seja menor do que 124 kPa a 37,8 °C.

2.7.6 Ponto de fulgor

O ponto de fulgor é a temperatura na qual o combustível inicia a combustão ao entrar em contato com uma fonte de energia externa. Todavia, o ponto de fulgor não é suficiente para que a combustão seja mantida. Este parâmetro é uma característica muito importante do ponto de vista da segurança durante o armazenamento e o transporte (DERMIBAS, 2006).

Esta temperatura é correlacionada com sua volatilidade, que é uma importante característica do combustível para partida e aquecimento do motor durante a sua operação. A combinação da elevada viscosidade e baixa volatilidade de um combustível, causa má funcionamento do motor e atraso na ignição. Um combustível com ponto de fulgor elevado pode causar depósitos de carbono na câmara de combustão (CANAKCI e SANLI, 2008).

2.7.7 Resíduo de carbono

Nos combustíveis, o resíduo de carbono é a parte que permanece depois que uma amostra é submetida a decomposição térmica. Este teste fornece uma indicação das tendências de formação de cinzas e entupimento dos injetores. O teste para quantificação do resíduo de carbono começa com a determinação da massa de uma amostra, que é aquecida a 500 °C, em uma atmosfera de nitrogênio por uma duração de tempo específica. Nestas condições, ocorrem algumas reações de transformação da amostra e todos os voláteis formados são removidos pelo nitrogênio. O resíduo que permanece é chamado de resíduo de carbono (LORA E VENTURINI, 2012).

2.7.8 Viscosidade cinemática

A viscosidade é uma medida da resistência ao escoamento imposta por um fluido, e está associada a fricção ou atrito interno de uma parte do fluido que escoa sobre outra. A viscosidade afeta a atomização do combustível no momento de sua injeção na câmara de combustão e influencia na formação de depósitos no motor. Quanto maior for a viscosidade, maior será a tendência do combustível em causar tais problemas. A alta viscosidade é a principal propriedade combustível que justifica a razão do abandono relativamente generalizado do emprego de óleos vegetais puros como substituto do diesel (LORA E VENTURINI, 2012).

Segundo Balat e Balat (2008) a viscosidade é a propriedade mais importante, porque afeta a operação do equipamento de injeção do combustível, particularmente em baixas temperaturas, quando o aumento da viscosidade afeta a fluidez do combustível. A elevada viscosidade contribui para a redução da eficiência do injetor de combustível nos motores.

A viscosidade de todo combustível é relacionada à sua estrutura química. A viscosidade aumenta com o incremento do comprimento da cadeia carbônica e diminui com o aumento no número de ligações duplas. As viscosidades dos diversos tipos de biocombustíveis de gorduras são mais elevadas se comparadas àquelas de óleos vegetais, já que o seu nível de saturação é mais elevado (CANAKCI e SANLI, 2008).

2.7.9 Curva de Destilação – Método da Destilação Atmosférica

As curvas de destilação (temperatura em função da porcentagem vaporizada) ASTM são aplicadas para amostras de produtos do petróleo, por exemplo, frações originárias da destilação do petróleo. Os procedimentos desenvolvidos pela ASTM são usados para uma rápida análise em laboratório (ASTM, 2015).

Cada petróleo tem uma curva de destilação. Normalmente, quanto maior for o seu teor de carbono, maior será a temperatura de ebulição. A metodologia da temperatura do ponto de bolha (TPB) possibilita a descrição das curvas de temperatura de ebulição obtidas por acumulação da massa ou volume da fração do destilado num processo de destilação simples. A curva construída é dependente da volatilidade dos compostos constituintes da mistura e é o método comumente utilizado para a caracterização do óleo bruto da extração do petróleo e possibilita a predição das frações de petróleo possíveis para cada tipo de óleo (WIGGERS *et al.*, 2009).

A curva de destilação, assim como a pressão de vapor e a razão líquido-vapor são diretamente relacionados com a composição e características químicas da mistura. Estas propriedades têm grande influência no controle do motor de arranque, aquecimento do motor, aceleração, consumo de combustível e tendência para congelar no carburador (OLIVEIRA *et al.*, 2004).

2.8 ANÁLISES DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA

2.8.1 Espectroscopia na região do infravermelho

O princípio básico da técnica é a radiação infravermelha, que quando absorvida por uma molécula, converte-se em energia de vibração molecular (SILVERSTEIN *et al.*, 2007). As vibrações moleculares formam um espectro devido às deformações axiais e angulares. A posição exata da banda de absorção e a mudança nos contornos das bandas revelam detalhes importantes da estrutura, porém uma molécula simples pode gerar um espectro complexo.

Em energias ligeiramente menores do que as da radiação visível, a luz causa a excitação vibracional das ligações das moléculas. Esta parte do espectro eletromagnético é conhecida como a região do infravermelho. As absorções no IV são caracterizadas pelo comprimento de onda da luz absorvida (λ) em micrometros (10^{-6} m, $\lambda \sim 2,5 - 16,7 \mu\text{m}$)

ou pelo seu valor recíproco, o número de ondas ($1/\lambda \text{ cm}^{-1}$) e a intensidade das bandas são dadas em transmitância (T) ou absorbância (A). Um espectro de infravermelho típico varia entre 600 e 4000 cm^{-1} e a energia associada à radiação absorvida entre 1-10 kcal.mol^{-1} . Este método é muito útil na determinação das estruturas de compostos orgânicos, porque pode identificar diretamente muitos grupos funcionais. A espectroscopia IV mede a excitação vibracional dos átomos envolvidos em uma ligação química e o espectro como um todo, apresenta um padrão único para cada substância (VOLLHARDT e SCHORE, 2004).

2.8.2 Análise cromatográfica

A cromatografia é um dos métodos de análise moderno e amplamente utilizado devido à facilidade de separação, identificação e quantificação das espécies químicas. Os gases ou substâncias volatilizáveis podem ser separados utilizando-se a técnica de cromatografia gasosa. A separação baseia-se na diferente distribuição das substâncias da amostra entre uma fase estacionária e uma fase móvel (COLLINS *et al*, 2006).

A técnica foi originalmente descrita pelo botânico M. Tswett que em 1906, utilizou um tubo preenchido com CaCO_3 para separar pigmentos de plantas em diversas bandas coloridas, utilizando éter de petróleo como fase móvel. Por isso nomeou o método de cromatografia, do grego “chroma + graphein”, ou escrita em cor (LANÇAS, 1993; CIOLA, 1985).

As primeiras idéias para o desenvolvimento da base teórica da cromatografia em fase gasosa foram estabelecidas por Martin e Synge em 1941 e em 1952, Martin e James publicaram o primeiro trabalho a respeito da técnica (BARTLE e MYERS, 2002). A técnica recebe este nome porque a fase móvel utilizada para fazer o analito percolar através da coluna consiste de um gás (gás de arraste) (AQUINO NETO e NUNES, 2003)

O injetor e a coluna são aquecidas a uma temperatura alta suficiente para vaporizar a amostra. Um gás, como hélio, flui pela coluna; isto é, a fase móvel ou gás de arraste, e serve para levar a amostra do injetor, através da coluna até o detector. A coluna é chamada de fase estacionária e interage seletivamente com os componentes da amostra realizando a separação. Uma competição é então estabelecida entre a fase móvel e a estacionária para o transcurso dos componentes individuais. A velocidade com que os componentes da amostra passam através da coluna depende do grau de interação entre o componente e a fase estacionária e do seu ponto de ebulição. Se o componente não interagir com a fase,

ele se movimentará através da coluna, varrido pelo gás de arraste em um tempo relativamente curto. Se o componente interagir com a fase, um tempo mais longo será necessário para a amostra percorrer a coluna. Este grau de compatibilidade fundamenta-se na solubilidade ou adsorção dos analitos na fase estacionária. O princípio que "semelhante dissolve semelhante" pode ser usado; uma combinação polar dissolverá em uma fase estacionária polar e uma não polar dissolverá em uma fase estacionária não polar (FERREIRA *et al*, 1999; BURTON e NICKLESS, 1987).

Componentes diferentes de uma solução interagirão a graus diferentes com a coluna e então deixarão a coluna com tempos diferentes. Se todos os componentes de uma amostra forem igualmente compatíveis com a fase estacionária, a ordem de deixar a coluna é determinada pelos pontos de ebulição dos componentes.

Uma vez que as moléculas deixam a coluna, elas passam para um detector que monitora a presença destas combinações, e os sinais resultantes provêm a contribuição para aquisição de dados. A identidade de um componente pode ser determinada pelo seu tempo de retenção, que é o tempo requerido para o componente aparecer no detector (BURTON e NICKLESS, 1987).

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS - gas chromatography/mass spectrometry) é uma técnica analítica amplamente utilizada para amostras petroquímicas, embora ainda sejam necessárias etapas de isolamento e derivatização dos compostos mais polares. Contudo, nem sempre ocorre a separação individual dos componentes e, frequentemente, os cromatogramas apresentam as chamadas misturas complexas não resolvidas, as quais tornam a análise muito difícil (GRUBER *et al.*, 2012).

Vários pesquisadores têm utilizados as técnicas de cromatografia gasosa para análise dos produtos do craqueamento térmico de biomassa a base de triglicerídeos podendo-se citar PRADO e ANTONIOSI FILHO (2009), TAMUNAIDU e BHATIA (2007) e SANTOS *et al* (2017).

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATÉRIA-PRIMA

Foi utilizado sebo bovino (Figura 10) e o mesmo foi adquirido junto a um matadouro frigorífico (Cooperativa da Indústria Pecuária do Pará - SOCIPE), localizado na cidade de Belém, no Estado do Pará. O material foi acondicionado em sacos plásticos e armazenados à temperatura ambiente no Laboratório de Separações Térmicas (THERMTEK-UFPA).



Figura 10 – Sebo bovino.

3.1.1 Saponificação do sebo bovino

A reação de saponificação do sebo bovino foi realizada em um tacho de ferro fundido, com 40 cm de diâmetro e 47 cm de altura, com agitador manual, e sistema de aquecimento de fundo através de um queimador de gás conectado a um botijão GLP P-13 (Figura 11).

A reação foi feita utilizando hidróxido de sódio (NaOH) com 90 % de pureza. A solução aquosa de hidróxido de sódio foi preparada em um recipiente de plástico de 20 litros. Para a produção de 25 quilos de sabão foram utilizados 19,79 quilos de sebo bovino, 2,89 quilos de hidróxido de sódio e 2,31 quilos de água.

Inicialmente, o sebo bovino foi introduzido no tachó e o mesmo ficou por 15 minutos sob aquecimento e agitação constante para a total dissolução e homogeneização. Após observar que toda a gordura apresentava uma fase líquida, iniciou-se a reação com a adição lentamente da solução aquosa de hidróxido de sódio no tachó. O processo foi mantido por 50 minutos até a formação de uma fase consistente como apresentado na Figura 12.



Figura 11 – Sistema para a reação de saponificação.



Figura 12 – Sebo bovino saponificado.

3.2 CATALISADOR BÁSICO

O catalisador utilizado nos experimentos de craqueamento foi o carbonato de sódio (Na_2CO_3). Antes de cada experimento a quantidade a ser utilizada, foi submetida a um tratamento térmico, onde o carbonato de sódio foi colocado em estufa (QUIMIS, Modelo Q-314M122) a 150 °C por três horas, com o intuito de retirar a umidade presente. Após esse procedimento, o catalisador foi dividido em quantidades iguais e acondicionado em sacos plásticos para facilitar a inserção no reator.

3.2.1 Caracterização do catalisador

Os ensaios experimentais usando como catalisador o carbonato de sódio foram realizados com o intuito de melhorar as propriedades dos produtos obtidos. 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 do sebo bovino.

3.2.1.1 Análise termogravimétrica e termogravimétrica diferencial (TG e DTG)

Análise térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada.

O método da análise térmica diferencial consiste no aquecimento, em velocidade constante, de um material sólido, juntamente com uma substância termicamente inerte (geralmente o óxido de alumínio ou coríndon $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$), registrando as diferenças de temperatura entre o padrão inerte e o material em estudo; quando ocorrem transformações endotérmicas ou exotérmicas, estas aparecem como deflexões em sentidos opostos na curva termodiferencial ou termograma (SANTOS, 1989). A termogravimétrica (TG) é a técnica na qual a perda de massa é acompanhada pela curva decrescente em função do aumento da temperatura a cada instante, enquanto esta é submetida a uma programação controlada.

As análises termogravimétrica e termogravimétrica diferencial do carbonato de sódio foi conduzido 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 inerte.

3.2.1.2 Difractometria de raios-x pelo método do pó (DRX)

A caracterização do carbonato de sódio foi realizada utilizando a técnica de difratometria de raios-X. A técnica de DRX 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 $\lambda = 0,154 \text{ nm}$), 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°.

3.2.1.3 Espectrometria 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 colocadas 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 4000 a 400 cm^{-1} .

3.2.1.4 Espectroscopia de fluorescência de raios-x

A espectroscopia de fluorescência de raios X é uma técnica empregada normalmente quando se quer conhecer com rapidez a composição elementar de uma substância. Além disso, com padrões adequados é possível fazer análises quantitativas (NEYVA, 2004). O método é rápido e não destrutivo, a preparação de amostras é simples, e com alguns bons padrões a rotina é estabelecida. A precisão e a exatidão são altas.

O tempo de análise depende do número de elementos, teores e exatidão requerida, variando então de poucos segundos a 30 minutos por amostra. A faixa de concentração que pode ser coberta varia de ppm (ppb em alguns casos) a 100 %, e detecção (RATTI, 2008).

A composição química do carbonato de sódio foi obtida por Espectrometria Fluorescência de Raios X (FRX) no programa *IQ+ semiquant* utilizando o espectrômetro sequencial *Axios Minerals*, tubo de raios-x cerâmico ânodo de Rh de 2,4 KW, PANalytical. Na análise de FRX do catalisador foi feita uma pastilha prensada com cerca de 3 cm de diâmetro, contendo uma mistura de 3 g de amostra e 0,6 g de parafina, utilizada como aglomerante. A aquisição de dados foi feita com o software *IQ+*, também da PANalytical, sendo o resultado normalizado para 100 %.

3.3 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO SEBO BOVINO

As análises físico-químicas realizadas no sebo bovino foram feitas no Laboratório de Separações Térmicas (THERMTEK/FEQ/UFPA) e no Laboratório de Operações Unitárias da Universidade Federal do Amazonas (FCA/UFAM).

3.3.1 Índice de acidez

O índice de acidez foi determinado segundo o método oficial da AOCS Cd 3d-63 (AOCS, 2004), que é aplicável a óleos vegetais e animais (brutos ou refinados), gorduras animais e outros produtos derivados destes.

3.3.2 Índice de saponificação

O índice de saponificação foi determinado seguindo o método oficial AOCS Cd 3-25 (AOCS, 2004), que é aplicável a todas as gorduras e óleos.

3.3.3 Viscosidade cinemática

A viscosidade foi determinada usando-se um viscosímetro Cannon-Fenske (SCHOTT GERATE, Tipo nº 513 10), que corresponde às técnicas de medição das Normas ISO 3105, ASTM 446 e ASTM D 2515, com tubo capilar nº 300 ($\varnothing = 1,26$

mm) em banho termostático a 50 °C, a análise foi realizada em triplicata e a viscosidade foi calculada pela Equação 2.

$$v = K \cdot (t - e) \quad (2)$$

Sendo:

v – Viscosidade cinemática (mm²/s)

K – Constante característica do viscosímetro = 0,25;

t – Tempo de escoamento da amostra (s);

e – Correção da energia cinética (s) = 0,02

3.3.4 Massa específica

A massa específica do sebo bovino foi obtida de acordo com o método oficial AOCS Cc 10c-95 (AOCS, 2004), a qual estabelece a massa por unidade de volume de óleos e gorduras contidas em um picnômetro calibrado em uma determinada temperatura. Este método é 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).

3.3.5 Índice de refração

O índice de refração está intimamente relacionado com o grau de saturação do óleo, mas é afetado por outros fatores tais como teor de ácidos graxos livres, oxidação e tratamento térmico (MORETTO e FETT, 1998).

O índice de refração foi determinado de acordo o método oficial da AOCS Cc 7-25 (2004). Segundo este método, o índice de refração de uma substância é a proporção entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz na substância.

3.3.6 Umidade

A umidade foi determinada seguindo a metodologia descrita por MORETTO e FETT (1998) onde descreve o procedimento de umidade a 85 °C. A mesma metodologia foi empregada para a determinação de umidade no sabão de sebo bovino.

3.3.7 Ponto de fusão

O ponto de fusão da amostra foi determinado em triplicata pelo método do tubo capilar aberto, imerso em água sob agitação e aquecimento, de acordo com o método oficial Cc 3-25 da AOCS (2004).

3.3.8 Análise térmica (TG/DTG)

A análise térmica (TG/DTG) foi realizada com o intuito de conhecer a estabilidade térmica e o processo de vaporização e decomposição do sebo bovino.

As curvas termogravimétricas foram obtidas por meio de uma termobalança, Marca Ta Instrument, Modelo SDT Q600, a amostra de sebo bovino foi aferida com aproximadamente 15 mg, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 1.000 °C, com fluxo de gás N 5.0 de 30 ml/min e o cadinho utilizado na análise foi o de alumina de 90 microlitros sem tampa.

3.3.9 Perfil de ácidos graxos

A composição em ácidos graxos do sebo bovino foi determinada por cromatografia gasosa de acordo com o método oficial AOCS Ce 1-62, utilizando um cromatográfico com auto-injetor CP 3800 Variam, equipado com Detector de Ionização de Chama (FID), apresentando as seguintes características: coluna capilar CP WAX 52 CB com 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de filme. O gás Hélio foi utilizado como fase móvel, na razão de 1,0 ml/min. A programação de temperatura usada foi T1 80 °C por 2 minutos, R1 10 °C/min. T2 180 °C por 1 min., R2 10 °C/min., T3 250 °C por 5 min.

3.3.10 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi realizada utilizando um equipamento da marca Thermo Electron Corporation modelo IR 100 Spectrometer utilizando a técnica de KBr na faixa de 4000 – 400 cm⁻¹ com resolução de 32 cm⁻¹.

3.4 EXPERIMENTOS DE CRAQUEAMENTO EM UNIDADE PILOTO

Os experimentos de craqueamento foram realizados na Usina Piloto de Craqueamento (THERMTEK/FEQ/UFGA). A unidade foi construída pela Implantação - Engenharia Indústria e Comércio Ltda., Rio de Janeiro.

3.4.1 Descrição do equipamento

Os ensaios experimentais de craqueamento térmico catalítico na Unidade Piloto, foram realizados utilizando como matéria prima o sebo bovino. A descrição da unidade (especificações dos componentes) foi baseada na descrição apresentada por LHAMAS (2013) (Figuras 13 e 14). Esta unidade divide-se em sete seções operacionais conforme apresentadas a seguir:

- **Seção de alimentação e bombeamento:** é constituída por um vaso de acondicionado (V-01) de polietileno com formato cilíndrico e seção inferior cônica, com capacidade de armazenamento para 200 L. A matéria prima colocada no vaso (V-01) é bombeada por uma bomba dosadora (BD) controlada por inversor de frequência;

- **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, apresentando uma resistência elétrica interna com potência de 15 KW, pressão de 1 atm e temperatura de operação de 200 °C, além de um termopar do modelo tipo K (0 – 1.200 °C) na saída da corrente de alimentação do sistema pré-aquecedor/reator que consiste em transmitir um sinal a um controlador do tipo PID no painel de controle de processo da planta piloto, a fim de visualizar/comparar a temperatura de operação com o “*set-point*” pré-determinado pelo operador;

- **Seção reacional:** constituída pelo *Reator de Processo* de aço inoxidável com sistema de agitação mecânica (R-01) com capacidade de 125 L, pressão de projeto 1 atm, pressão de operação 1 atm, temperatura de projeto 550 °C e temperatura de operação de 450 °C. A fonte de energia térmica fornecida ao reator de processo foi com o uso de gás GLP (P 45 kg) com pressão de serviço de 1,70 Mpa, o qual entra em um queimador que promove a mistura GLP-Ar para queimar no espaço anular do reator. O sistema de *agitação vertical* (AG -01) é constituído por um agitador vertical impelidor do tipo turbina 4 pás à 45°, 2 pás a 45°, diâmetro do impelidor 350/200/144, potência do motor de 0,75 KW 4 polos, rotação de entrada até 1750 rpm;

- ***Seção de resfriamento:*** Constituída por 04 (três) tanques de polietileno, montados sobre uma estrutura com formato retangular, sendo 02 (dois) tanques com capacidade de 500 L direcionados para a troca térmica dentro do condensador e dois tanques com capacidade de 350 L, instalado na parte superior da estrutura, o qual foi direcionado para constituir o ciclo de troca térmica no interior do selo de resfriamento do sistema de agitação do reator (R-01). Os tanques continham água, a temperatura ambiente, como líquido de resfriamento, correspondendo a aproximadamente 80 % do volume total da sua capacidade, com bombeamento contínuo do fluxo de água por meio de 02 (duas) bombas centrífugas (BC);

- ***Seção de Condensação:*** constituída por um Condensador de aço inoxidável Multitubular (C01), casco e tubo com área de troca térmica de 1,30 m² (lado do casco) e vazão de produtos a 25 kg/h (lado do tubo), pressão de projeto 2 Kgf/cm², vazão de água à temperatura ambiente de 4,5 m³/h, pressão de teste de 3 Bar, temperatura de projeto 100 °C, temperatura de operação 50 °C, lado do tubo a pressão de projeto é 1 atm, pressão de teste 1 atm, com temperatura de projeto 500 °C e temperatura de operação de 200 °C;

- ***Seção de separação, coleta e emissão de gases não condensáveis:*** constituída primeiramente por um vaso de coleta (V-02) de aço inoxidável com capacidade de 30 L, pressão de operação 1 atm, temperatura de projeto 550 °C, temperatura de operação 500 °C e eficiência longitudinal 0,7. Esta seção também apresenta o vaso de coleta (V-03) de ferro fundido com capacidade de 200 L, acoplado ao V-02 por tubos de ferro fundido com diâmetro de 25 mm e válvula do tipo gaveta. A emissão dos gases não condensáveis foi feita por linhas de tubulação de ferro fundido com diâmetro de 25 mm e válvulas do tipo gaveta, com uma abertura na parte superior do vaso VC-02 do sistema de coleta. No final da tubulação os gases não condensáveis foram queimados liberando apenas CO₂ na atmosfera;

- ***Seção de instrumentação e controle:*** constituída pelos sensores de medição conectados aos controladores do processo localizados no painel de controle, que são responsáveis pela aquisição de dados e controle operacional da unidade.



Figura 13 – Unidade de craqueamento em escala piloto (I).



Figura 14 – Unidade de craqueamento em escala piloto (II).

A Figura 15 mostra o esquema da unidade piloto de craqueamento utilizado nos experimentos.

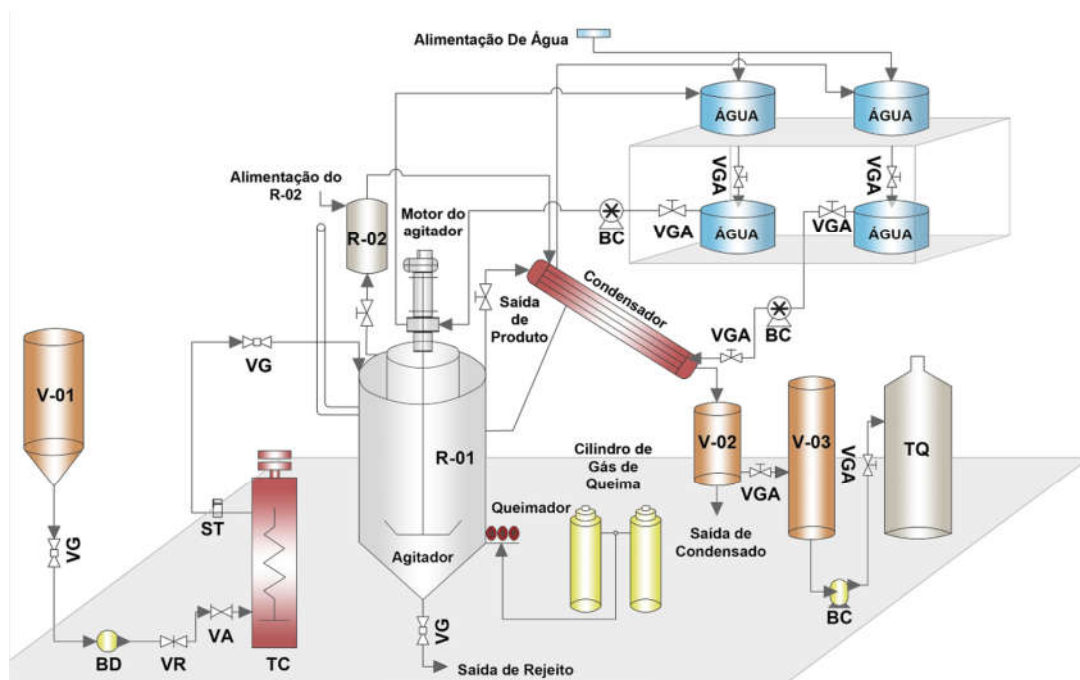


Figura 15 – Unidade piloto de craqueamento.

Fonte: Mota (2014).

3.4.2 Procedimento experimental em escala piloto

Os ensaios experimentais de craqueamento térmico catalítico na unidade piloto foram realizados, tendo como base a descrição dos experimentos realizados por Lhamas (2013) e Mota (2013). 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 programada no painel de controle de processo.

O catalisador (Na_2CO_3), depois do tratamento térmico realizado no item 3.2, foi pesado na proporção desejada em relação a massa de matéria-prima utilizada em cada experimento e armazenado em sacos plásticos de polietileno de 1 quilo, sendo introduzidos no reator de tanque agitado por uma abertura circular na parte inferior do mesmo, abertura esta, que também foi utilizada para a retirada do resíduo (coque)

juntamente com o catalisador no final do processo. Após a inserção do catalisador, a abertura inferior foi fechada.

A amostra de sebo bovino, por apresentar uma consistência sólida a temperatura ambiente, foi aquecida através de um sistema com resistências elétricas conforme mostrado na Figura 16. Após total dissolução do sebo, o mesmo foi inserido ao reator por uma abertura na parte superior com o auxílio de um funil, após esse procedimento, a abertura superior foi fechada para então iniciar o processo de craqueamento.



Figura 16 – sistema para dissolução do sebo bovino.

Inicialmente foi acionado o queimador juntamente com a abertura manual da válvula do fluxo de gás GLP (fonte de energia térmica). A medida, que ocorria a formação dos produtos na forma de vapores, durante a reação de craqueamento, estes foram condensados no condensador de aço inoxidável conectado na saída superior do reator.

O material condensado, formado na reação de craqueamento, foi coletado no vaso de coleta (V-02) de 30 litros. No final de cada experimento, o produto da reação foi pesado, a fim de se calcular o rendimento do processo, enquanto os produtos gasosos não condensáveis foram queimados na saída da linha da tubulação dos gases. Além disso, foram retiradas alíquotas do produto condensado na saída do vaso de coleta (V-02) de cada experimento em intervalos de 10 minutos, totalizando 10 amostras, objetivando

investigar o comportamento reacional ao longo do processo de craqueamento através das análises físico-químicas e composição química das amostras coletadas. Após o procedimento de coleta e pesagem do produto final, o mesmo foi submetido a um pré-tratamento, com o intuito de reter traços de catalisador e separar as fases aquosas e orgânicas formadas.

O produto obtido pela reação de craqueamento, chamado de Produto Líquido Orgânico (PLO), foi armazenado em recipientes de polietileno para posteriores análises físico-químicas.

O rendimento do produto líquido orgânico, a partir de cada experimento realizado na planta piloto foi calculado em termos da sua massa em relação a massa inicial de sebo bovino. O resíduo retirado do reator foi pesado para se obter o rendimento de coque e, o catalisador foi subtraído da massa do coque. O rendimento do biogás foi determinado por diferença considerando o rendimento total de 100 %. Os rendimentos do processo experimental foram determinados pelas Equações 3, 4 e 5.

$$\text{Rendimento do PLO (\%)} = \frac{M_{\text{PLO}}}{M_{\text{sb}}} \times 100 \% \quad (3)$$

$$\text{Rendimento do Coque (\%)} = \frac{M_{\text{coque}}}{M_{\text{sb}}} \times 100 \% \quad (4)$$

$$\text{Rendimento do Gás (\%)} = \left(1 - \frac{M_{\text{PLO}}}{M_{\text{sb}}} - \frac{M_{\text{coque}}}{M_{\text{sb}}}\right) \times 100 \% \quad (5)$$

Onde:

M_{PLO} – Massa do produto líquido orgânico (sem a fase aquosa);

M_{sb} – Massa do sebo bovino;

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

Foram realizados três (3) experimentos de craqueamento térmico catalítico na planta piloto, utilizando o carbonato de sódio como catalisador. A escolha deste catalisador foi baseada em pesquisas de Teses de Doutorado e Dissertações de Mestrado utilizando a mesma planta piloto realizados pelo grupo Thermtek. A Tabela 5 apresenta as condições experimentais utilizadas nos experimentos.

Tabela 5 – Experimentos na unidade em escala piloto

Experimento	Matéria-prima	Tipo de craqueamento	Teor de catalisador (Na ₂ CO ₃)	Temperatura de craqueamento (°C)
Exp. 1	Sebo bovino	Térmico catalítico	10 %	450
Exp. 2	Sebo bovino	Térmico catalítico	5 %	450
Exp. 3	Sabão de sebo bovino	Térmico catalítico	5 %	450

3.5 PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO (PLO)

Após o processo de craqueamento térmico catalítico em escala piloto, o produto da reação obtida, assim como as amostras retiradas durante a reação de craqueamento em cada experimento foram submetidos a um processo de tratamento para remover a água resultante da reação e eliminar a presença de traços de catalisador resultante do processo de arraste do catalisador juntamente com vapor formado pelo sistema de condensação. Esse tratamento consistiu nas operações unitárias de decantação para separar a água e filtração para remover a presença de material particulado.

3.5.1 Decantação

Na primeira etapa do pré-tratamento o material foi colocado e um funil de separação (Figura 17) e esperou-se 24 horas para que a fase aquosa fosse separada.



Figura 17 – Etapa do processo de decantação.

3.5.2 Filtração

Na segunda etapa do pré-tratamento, realizou-se o procedimento de filtração à vácuo, com o auxílio de um funil de Buchner e um frasco Kitassato conectado a uma bomba de vácuo. Esta etapa tem como objetivo a remoção dos materiais particulados presentes no produto craqueado.

3.6 PROCESSO DE DESTILAÇÃO DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO

A destilação é um processo de separação térmica controlada pelo equilíbrio líquido-vapor utilizada na separação das espécies químicas de misturas líquidas miscíveis com base nas diferenças de volatilidade dos componentes (temperatura de ebulição e pressão de vapor). A destilação fracionada é uma destilação integral com múltiplos estágios, sendo necessária para produzir um ou mais produtos com maior grau de pureza (PASSOS *et al*, 1999).

O processo de destilação do produto líquido orgânico (PLO) foi realizado em escala de bancada. Assim como o petróleo, o PLO é a mistura multicomponente, deste modo o processo de separação foi realizado 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) e diesel pesado (305-400 °C).

O processo de destilação do PLO em escala de bancada consistiu na pesagem da amostra, seguida da inserção da mesma em um balão de vidro borosilicato com duas juntas esmerilhadas (1 L), em seguida o balão contendo a amostra foi colocado em uma manta térmica de 1 litro (modelo Quimis 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 numa 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 também foi acoplada a um condensador bitubular constituído de vidro borosilicato, que por sua vez era resfriado por um banho termostático programado para operar em uma temperatura de 10 °C. Na saída do condensador foi acoplado um funil de decantação para a coleta das frações obtidas (Figura 18).



Figura 18 – Destilação fracionada em escala de bancada.

3.7 ANÁLISES REALIZADAS NO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO E NAS FRAÇÕES DA DESTILAÇÃO

As metodologias descritas no item 3.3.1 até o item 3.3.5 também foram realizadas no produto líquido orgânico obtido no final do processo, nas alíquotas retiradas durante a reação de craqueamento térmico catalítico e, nas frações da destilação do PLO. A análise de viscosidade abordada no item 3.3.3 foi realizada a uma temperatura de 40 °C. As análises de cromatografia gasosa e espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas na Central Analítica da Universidade do Estado do Amazonas (EST/UEA). A análise de ponto de fulgor foi realizada apenas nos produtos líquidos orgânicos obtidos no final do processo.

3.7.1 Composição química (CG-MS)

As análises cromatográficas foram realizadas na Central Analítica da Universidade do Estado do Amazonas (UEA) e o sistema de cromatografia foi utilizado para a separação e identificação dos componentes presentes nos produtos líquidos orgânicos nos três experimentos, nas alíquotas retiradas durante o processamento nos três experimentos e nas frações destiladas do produto craqueado.

A separação e a identificação dos componentes presentes foram realizadas no equipamento Agilent Technologies – Modelo CG-7890B acoplado a Espectrômetro de

Massas modelo MS-5977A, coluna capilar de sílica fundida SLB™-5ms (30m x 0,25mm x 0,25µm). As condições utilizadas no CG-MS foram: temperatura do injetor: 250 °C; split: 1:50 temperatura do detector: fonte: 230 °C e quadrupolo: 150 °C; volume de injeção: 1,0 µL; forno: 60 °C/1 min. – 3,0 °C.min⁻¹ – 200 °C/2 min. – 20,0 °C.min⁻¹ – 230 °C/10min. Este método de análise consiste na volatilização da amostra e no seu transporte por meio de um gás de arraste através de uma coluna cromatográfica onde acontece a separação. Para cada pico analisado foi registrada a sua intensidade, tempo de retenção e a identificação do composto de acordo com a biblioteca de espectros de massas da National Institute of Standards and Technology (NIST Standard Reference Database 1A v14) que faz parte do software usado. A identificação é feita baseando-se na similaridade do espectro de massas do pico obtido com os espectros que fazem parte do banco de dados da biblioteca inclusa no software. Os teores de todos os compostos oxigenados identificados presentes em cada amostra e os teores de hidrocarbonetos identificados presentes foram separados e estimada a composição química de cada experimento.

3.7.2 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

O produto final obtido do craqueamento térmico catalítico e os pontos retirados no decorrer do processo foram analisados por espectros de absorção na região de infravermelho (IV). A análise de espectroscopia no infravermelho foi realizada em um espectrofotômetro FTIR Shimadzu modelo IRAffinity-1S com acessório ATR-8000 acoplado. O espectro foi obtido por reflexão total atenuada horizontal com prisma de ZnSe com 64 varreduras. Para a análise, a amostra foi aplicada “in natura” no volume de 0,5 mL.

3.7.3 Ponto de fulgor

O ponto de fulgor é a temperatura na qual o combustível inicia a combustão ao entrar em contato com uma fonte de energia externa. Todavia, o ponto de fulgor não é suficiente para que a combustão seja mantida. Este parâmetro é uma característica muito importante do ponto de vista da segurança durante o armazenamento e o transporte (DERMIBAS, 2006).

Esta temperatura é correlacionada com sua volatilidade, que é uma importante característica do combustível para partida e aquecimento do motor durante a sua

operação. A combinação da elevada viscosidade e baixa volatilidade de um combustível, causa má funcionamento do motor e atraso na ignição. Um combustível com ponto de fulgor elevado pode causar depósitos de carbono na câmara de combustão (CANAKCI e SANLI, 2008).

O equipamento usado, um aparelho de vaso fechado Pensky-Martens (TANAKA, modelo APM – 7/FC – 7), segue as especificações ASTM D 93. O produto a ser analisado foi colocado na cuba perfeitamente limpa, até o nível e acoplava-se ao aparelho, baixando a tampa até o travamento. O aparelho então programado para operar no procedimento A especial (Procedimento executado para substâncias com Ponto de Fulgor desconhecido em que o controle da temperatura ocorre de dois em dois graus), ajustando-se à temperatura para o Ponto de Fulgor do diesel (60 °C), tomado como referência. Em seguida liberava-se o gás, ligava-se o aparelho e automaticamente o filamento aquecia até à incandescência acendendo a chama-piloto do ponto de ignição com o diâmetro ajustado; monitorava-se a temperatura de 10 em 10 °C. O valor do ponto de fulgor era lido diretamente no aparelho.

3.7.4 Corrosividade em lâmina de cobre

A corrosividade ao cobre foi determinada a partir do ensaio em que uma lâmina de cobre previamente polida é submersa em 30 mL de combustível contido num tubo, que em seguida é submetido a 50 °C (banho de aquecimento) durante 3 h. Em seguida, a placa é lavada e comparada com lâminas 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 RANP nº 65/11, também é estabelecido o método ABNT NBR 14359. Os valores máximos aceitáveis são grau 1 de corrosão.

3.7.5 Curva de destilação

A determinação deste parâmetro foi realizada conforme o método ASTM D86, a qual se refere à destilação simples à pressão atmosférica de produtos de petróleo. Este método estabelece a temperatura máxima de 370 °C para a destilação dos 90 % da amostra. Esta análise foi realizada no Laboratório de Pesquisa e Ensaio de Combustíveis LAPEC/UFAM, o equipamento utilizado foi um destilador da marca HERZOG, modelo HDA 620.

A Figura 19 apresenta um fluxograma do desenvolvimento deste trabalho.

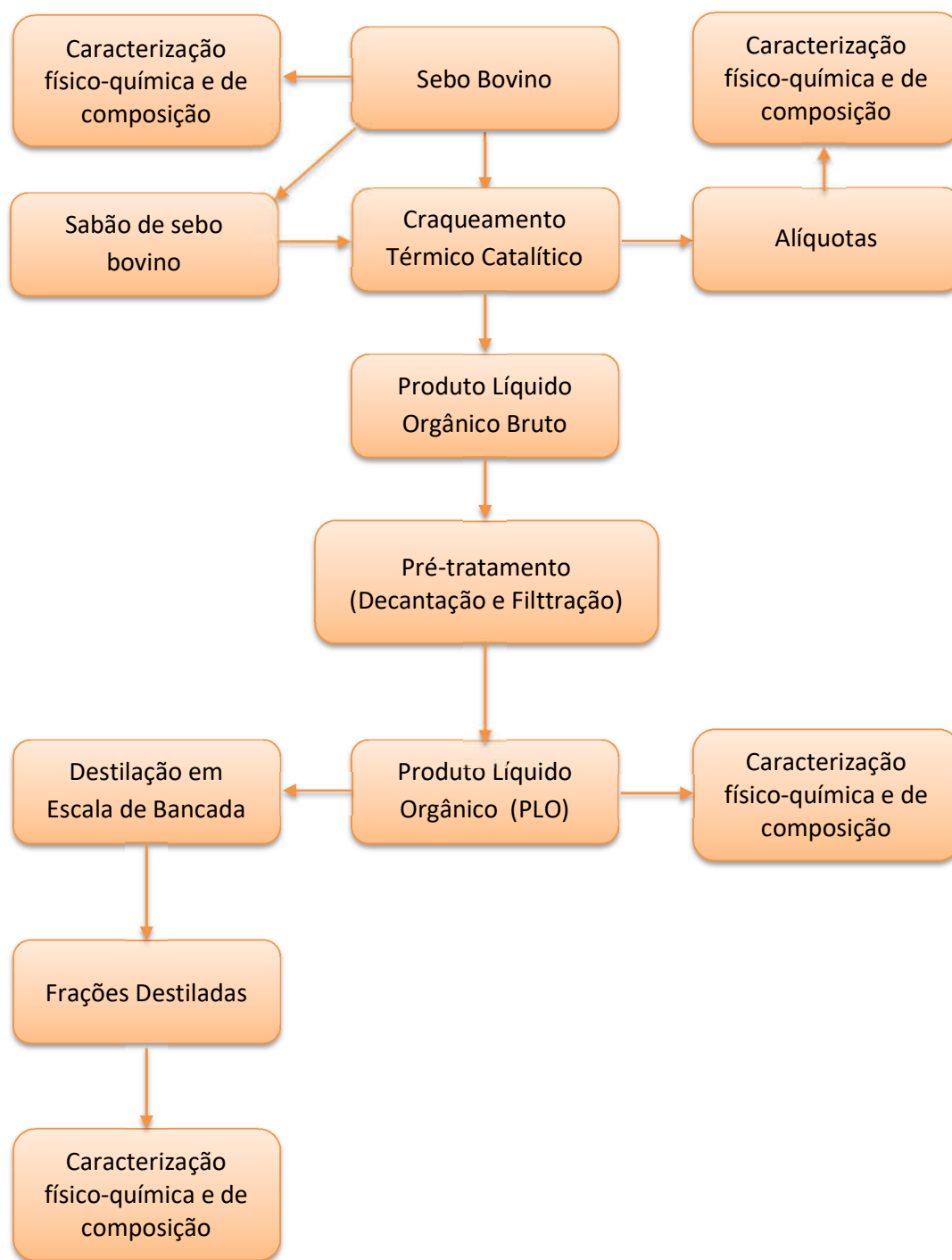


Figura 19 – Fluxograma do desenvolvimento do trabalho.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SEBO BOVINO

4.1.1 Características físico-químicas do sebo bovino

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos das análises físico-químicas para o sebo bovino. Os valores representam as médias aritméticas das triplicatas com seus respectivos desvios padrão.

Tabela 6 – Características físico-químicas do sebo bovino.

Análise	Unidades	Sebo bovino (Média ± Desvio padrão)
Índice de acidez	mg KOH/g amostra	32,83 ± 0,84
Índice de saponificação	mg KOH/g amostra	190,94 ± 0,30
Ponto de fusão	°C	47,0 ± 0,1
Viscosidade cinemática (50 °C)	mm ² /s	35,39 ± 0,01
Massa específica (20 °C)	g/cm ³	0,959 ± 0,001
Índice de refração (40 °C)	-	1,469 ± 0,004
Umidade	%	0,755 ± 0,035

Quando um óleo ou gordura é extraído de sua fonte, as existências de alguns ácidos orgânicos livres podem acarretar um certo teor de acidez nesses produtos, como podemos observar no sebo bovino, uma vez que, sua acidez foi de 32,83 mg KOH/g amostra. Essa análise é um parâmetro qualitativo de óleos e gorduras, os valores podem variar de acordo com as etapas envolvidas na cadeia de produção do mesmo. As condições de coleta, armazenamento e técnicas de extração se mal-empregadas afetam diretamente na qualidade da gordura. A vantagem do craqueamento quando comparado a reação de transesterificação é o uso de matérias-primas com alta acidez, não sendo portanto, uma limitação, uma vez que, para a transesterificação utiliza-se óleos vegetais ou gorduras animais com acidez de até 1 %.

O índice de saponificação indica indiretamente a quantidade em peso, de ácidos graxos, pois varia com a natureza dos mesmos, quanto maior o índice de saponificação menor será o peso molecular. O valor encontrado de 190,94 mg KOH/g amostra é um

pouco inferior ao reportado no trabalho de Freitas *et al* (2016), que encontrou um valor de 197,29 mg KOH/g amostra.

Seu ponto de fusão de 47 °C, confirma seu estado sólido a temperatura ambiente, e por esta razão a análise de viscosidade foi determinada a uma temperatura de 50 °C, obtendo um alto valor de 35,39 mm²/s, o que caracteriza a possível presença de ácidos graxos de cadeia longa em maior concentração. A alta viscosidade pode ocasionar entre outros problemas, a formação de depósitos de carbono nos bicos injetores, diminuição da durabilidade do motor e contaminação do óleo lubrificante, esta é uma das características que dificulta a utilização de óleos vegetais brutos como combustíveis diesel.

Freitas *et al* (2016), determinou em seu trabalho que a massa específica de sua amostra de sebo bovino a 20 °C foi de 0,906 g/cm³ e neste trabalho foi encontrado o valor de 0,959 g/cm³.

Em relação ao índice de refração, este é característico a cada tipo de óleo, aumenta com o tamanho da cadeia carbônica e também com o número de duplas ligações, mas também é afetado por outros fatores como o teor de ácidos graxos livres, oxidação e tratamento térmico. O índice de refração encontrado foi de 1,469.

4.1.2 Análise térmica (TG/DTG)

A Figura 20 apresenta as curvas termogravimétricas (TG) e termogravimétricas diferenciais (DTG) para o sebo bovino bruto.

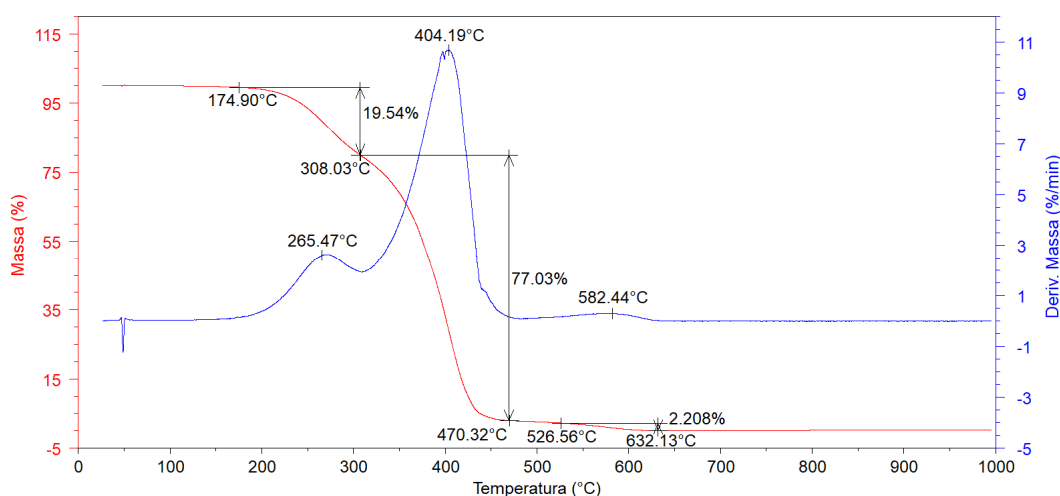


Figura 20 – Termograma do sebo bovino.

O sebo bovino mostrou-se estável à decomposição até a temperatura de aproximadamente 175 °C e a temperatura final da decomposição está em torno de 630 °C.

Por meio da derivada (DTG), é possível observar as etapas de decomposição. Foi possível verificar a faixa de temperatura de cada evento, assim como as respectivas temperaturas de pico. As perdas de massa estão relacionadas à composição de ácidos graxos e susceptibilidade destes a decomposição.

A Figura 20 nos permite verificar a ocorrência de três eventos de perda de massa. A primeira etapa ocorre no intervalo de temperatura de 174,90 a 308,03 °C, com pico da DTG igual a 265,47 °C, nesta primeira etapa ocorreu 19,54 % de perda de massa. Portanto a temperatura de início de degradação térmica (T_{onset}) é aproximadamente igual a 175 °C. Na segunda etapa ocorre a perda de 77,03 % entre as temperaturas de 308,03 a 470,32 °C, com o pico da DTG igual a 404,19 °C. E a terceira e última etapa ocorre no intervalo de temperatura de 526,56 a 632,13 °C, com o pico da DTG igual a 582,44 °C, com perda de massa de 2,21 %. Observa-se que a partir deste ponto restam aproximadamente 0,65 % de material, provavelmente este valor é referente a quantidade de mineral presente na amostra de sebo bovino.

Santos *et al.* (2002), analisaram o comportamento térmico de alguns óleos vegetais e verificaram a ocorrência de três eventos térmicos, onde, segundo os autores, estes correspondem às perdas de massa de ácidos graxos poliinsaturados, moinsaturados e saturados devido as respectivas estruturas serem mais ou menos resistentes a altas temperaturas.

A análise da estabilidade oxidativa por termogravimetria do sebo bovino foi estudado por Oliveira e Silva (2014) e observaram que a perda de massa ocorreu em quatro etapas, sendo a primeira iniciando a degradação em torno de 107 °C e a última etapa da degradação finalizando em 539 °C.

Silva *et al.* (2015), observaram na análise termogravimétrica do sebo bovino uma única perda de massa na faixa de 304 a 500 °C com uma perda de 97,2 %, com uma perda máxima em 422 °C.

4.1.3 Análise cromatográfica

A Tabela 7 apresenta o perfil em ácidos graxos do sebo bovino. Para efeito de identificação a Tabela em questão apresenta os ácidos graxos encontrados na amostra de sebo bovino, observa-se que a matéria-prima apresenta basicamente ácidos graxos de cadeia longa (> 12 carbonos) sendo identificados 13 ácidos graxos, havendo a predominância dos ácidos graxos palmítico (16:0), esteárico (18:0) e oleico (18:1), esses três representam aproximadamente 86 % do total de ácidos graxos. Observa-se que a amostra possui uma quantidade significativamente maior em ácidos graxos saturados, em torno de 62,86 %, enquanto que possui 37,14 % de ácidos graxos insaturados.

Tabela 7 – Perfil de ácidos graxos do sebo bovino.

Ácido graxo	Fórmula	Composição (%)
Laúrico (C12:0)	$C_{12}H_{24}O_2$	0,1591
Mirístico (C14:0)	$C_{14}H_{28}O_2$	1,7177
Pentadecílico (C15:0)	$C_{15}H_{30}O_2$	0,0187
Palmítico (C16:0)	$C_{16}H_{32}O_2$	29,4805
Palmitoléico (C16:1)	$C_{16}H_{30}O_2$	9,0189
Margárico (C17:0)	$C_{17}H_{34}O_2$	0,5273
Esteárico (C18:0)	$C_{18}H_{36}O_2$	30,4278
Oléico (C18:1)	$C_{18}H_{34}O_2$	26,3721
Linoléico (C18:2)	$C_{18}H_{32}O_2$	1,2207
Linolênico (C18:3)	$C_{18}H_{30}O_2$	0,2365
Nonadecílico (C19:0)	$C_{19}H_{38}O_2$	0,2379
Araquídico (C20:0)	$C_{20}H_{40}O_2$	0,2906
Erucato (C22:1)	$C_{22}H_{42}O_2$	0,2923
Total Saturado	-	62,86
Total Insaturado	-	37,14

4.1.4 Espectroscopia no infravermelho

A Figura 21 apresenta as bandas de vibrações obtidas do espectro na região de infravermelho da amostra de sebo bovino.

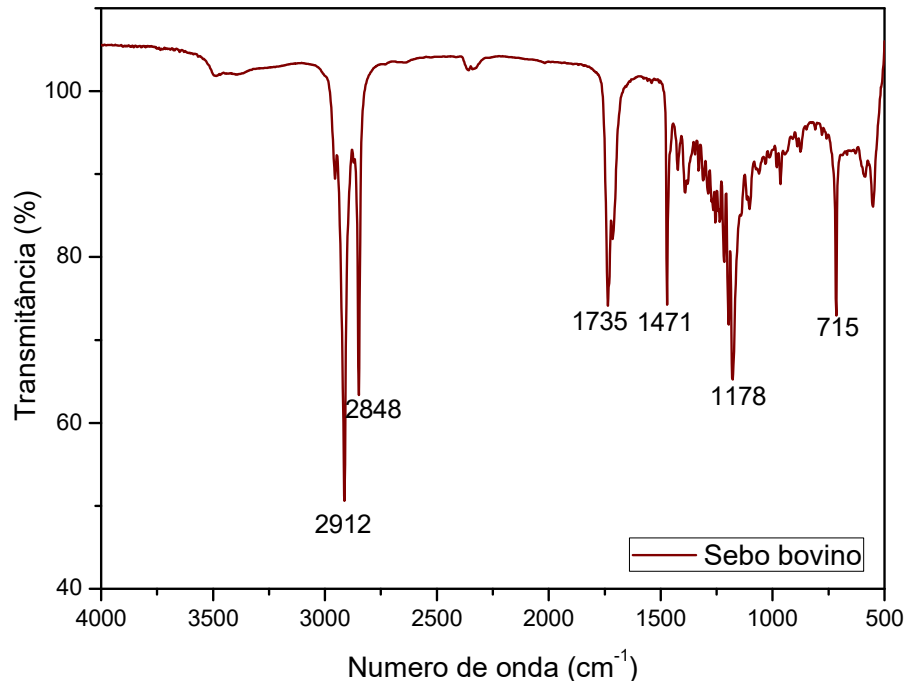


Figura 21 – Espectro na região do infravermelho do sebo bovino.

O espectro de infravermelho do sebo bovino apresenta concordância de bandas características aos grupos funcionais presentes na gordura (SILVERSTAIN *et al*, 2007).

A banda que aparece em 2908 cm^{-1} refere-se a vibrações de estiramentos assimétrico e simétrico de CH alifático. Em 1735 cm^{-1} aparece uma banda com forte intensidade atribuída ao estiramento da C = O do éster, e em 725 cm^{-1} tem a banda referente às deformações fora do plano do CH_2 .

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

4.2.1 Análise térmica diferencial (TG e DTG)

O item 4.2.1 até o item 4.2.4, que descrevem a caracterização do carbonato de sódio usado como catalisador nos ensaios experimentais, já foram discutidos por Santos (2015), o mesmo utilizou o carbonato de sódio como catalisador em seus experimentos de craqueamento, este mesmo carbonato de sódio foi utilizado no desenvolvimento deste trabalho.

A Figura 22 apresenta as curvas termogravimétricas (TG) e as termogravimétricas diferenciais (DTG) para o carbonato de sódio previamente seco em estufa.

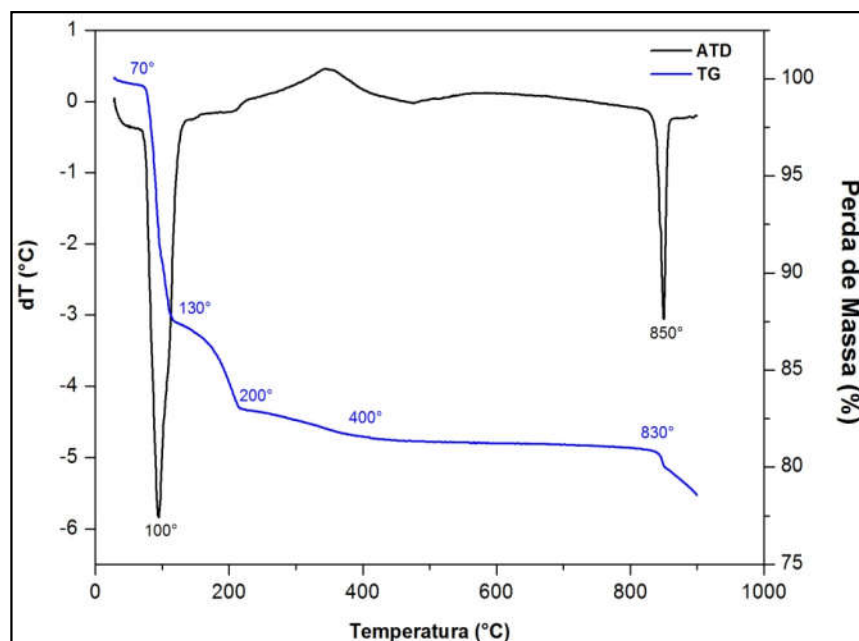
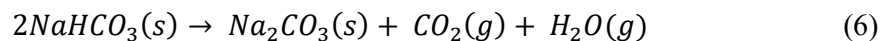


Figura 22 – Termograma do carbonato de sódio

Fonte: Santos (2015)

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, possivelmente associado à perda de umidade da amostra, justificado pela presença do pico endotérmico intenso na curva DTG. Percebe-se ainda 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 também estar associada à decomposição do bicarbonato de sódio (Equação 6) 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 DTG 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.



4.2.2 Difractometria de raios-x (DRX)

O difratograma do carbonato de sódio de grau comercial está representado na Figura 23.

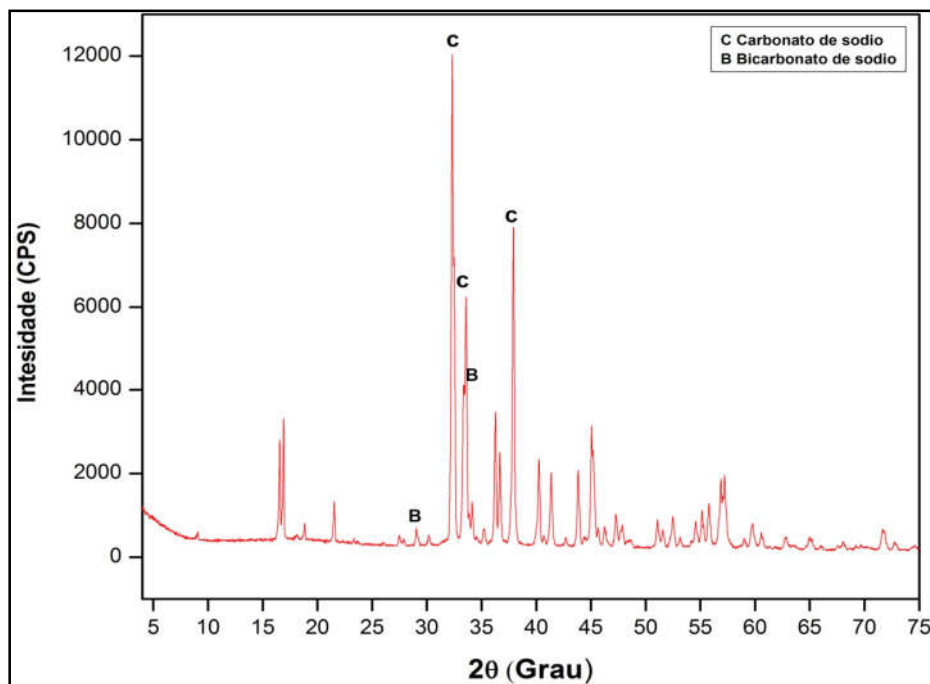


Figura 23 - Difrátograma do carbonato de sódio de grau comercial.

Fonte: Santos (2015).

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 pode ser observado, 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 boas concordâncias com o pico típico do carbonato de sódio relatado por Kaufhold *et al*, 2013.

4.2.3 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 24 apresenta a análise por infravermelho do catalisador carbonato de sódio.

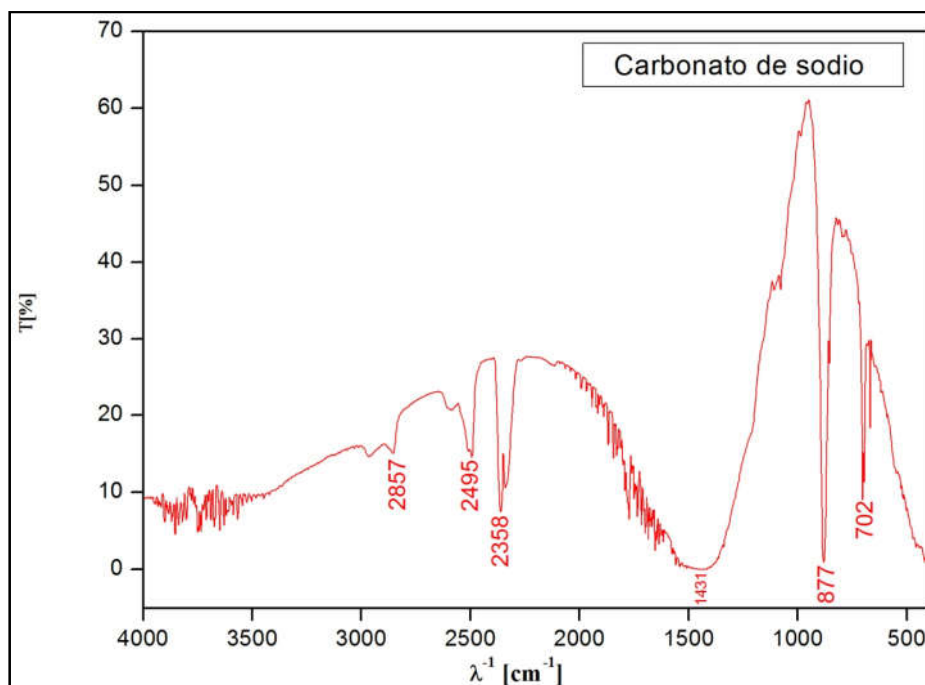


Figura 24 – Espectro de infravermelho do carbonato de sódio.

Fonte: Santos (2015).

O espectro obtido para o carbonato de sódio apresenta uma banda próxima de 2358 cm^{-1} referentes da deformação axial assimétrica do CO_2 , assim como uma banda característica de deformação simétrica do íon carboxilato (COO^-) na região de 1431 cm^{-1} , como característica da presença de carboxilatos metálicos, também relatado por (NAKAMOTO, 1986).

4.2.4 Espectroscopia de fluorescência de raios-x

A análise química do carbonato de sódio foi realizada para avaliar a pureza desse sal. A Tabela 8 mostra a composição elementar quantitativa do carbonato de sódio, após a secagem em mufla a 300 °C por duas horas, obtido por FRX.

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 98 % de sódio (Na_2CO_3), o

que caracteriza este material como de pureza elevada. A presença de algumas impurezas, como por exemplo, o SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO e a Ag foram encontrados, porém com composição não significativa.

Tabela 8 – Porcentagens em massa dos elementos através do método de fluorescência de Raios-x (FRX) do carbonato de sódio.

Elemento	Concentração (%massa)
SiO_2	1,22
CaO	0,19
Fe_2O_3	0,08
Na	98,09
Ag	0,39
Sn	0,03

Fonte: Santos (2015).

4.3 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO CATALÍTICO EM ESCALA PILOTO

Conforme descrito no item 3.4.2, foram realizados três experimentos de craqueamento térmico catalítico em escala piloto a uma temperatura de 450°C , sendo um com o sabão de sebo bovino e os outros dois com o sebo bovino bruto, variando o percentual de catalisador (5 e 10 %). A Tabela 9 apresenta os parâmetros operacionais e os rendimentos obtidos dos experimentos realizados.

Tabela 9 – Parâmetros operacionais e rendimentos dos experimentos de craqueamento térmico catalítico em escala piloto.

Parâmetros	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3 (sabão)
Teor de Na_2CO_3 (%)	10	5	5
Temperatura inicial de craqueamento ($^\circ\text{C}$)	66	69	97
Tempo inicial de craqueamento (min)	30	30	30

Continuação da Tabela 9.

Tempo total de processo (min)	120	120	120
Rendimento PLO (%)	66,5	64,76	56,8
Rendimento Coque (%)	7,7	4,4	11,37
Rendimento Gás (%)	23,6	30,16	23,54
Rendimento Água (%)	2,2	0,68	8,27

Em relação a influência da variação da porcentagem de catalisador, foram utilizados 10 % (experimento 1) e 5 % (experimento 2) de carbonato de sódio em relação a massa inicial de sebo bovino. Os resultados mostram que, ao elevar o percentual de catalisador a temperatura inicial de craqueamento em 30 minutos teve um decréscimo de 69 para 66 °C, obtendo um rendimento superior em PLO de 66,5 % contra 64,76 % do experimento 2.

Fazendo uma análise em relação ao tratamento da matéria-prima observa-se que o experimento 3 atingiu uma temperatura inicial de craqueamento, em 30 minutos, de 97 °C bem superior ao experimento 2 que foi de 69 °C. O experimento 3 obteve um rendimento em PLO menor que foi de 56,8 %, e o experimento 2 obteve um rendimento de 64,76 % . Este baixo rendimento do craqueamento térmico catalítico do sabão de sebo bovino deve-se ao fato de que a amostra continha 7,96 % ($\pm 0,15$) de umidade favorecendo um rendimento elevado em água (8,27 %), fato já esperado, uma vez que a reação de saponificação utilizou uma solução aquosa de hidróxido de sódio.

Mancio *et al* (2016) realizaram experimentos de craqueamento térmico catalítico no mesmo equipamento, usando o carbonato de sódio nas quantidades de 5, 10, 15 e 20 % e, temperatura de 450 °C e obtiveram rendimentos maiores com o aumento da quantidade de catalisador usado, mesmo comportamento pode ser observado neste trabalho quando se analisa o experimento 1 e 2.

4.4 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS PRODUTOS LÍQUIDOS ORGÂNICOS

Neste item serão apresentados e discutidos os resultados obtidos das análises realizadas nos produtos líquidos orgânicos (no final do processo) dos experimentos de craqueamento realizados em escala piloto.

A Tabela 10, apresenta os resultados da média das triplicatas com seus respectivos desvios padrão das características físico-químicas dos produtos obtidos no processo de craqueamento dos experimentos 1, 2 e 3. Os valores obtidos foram comparados com as especificações do óleo diesel de petróleo S10 conforme estabelece a Resolução N° 50, de 23.12.2013 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. A resolução citada, não estabelece limites para o índice de acidez, índice de refração e índice de saponificação, apenas determina que se anotem tais valores, porém as identificações de tais parâmetros são importantes para verificar a eficiência do processo de craqueamento.

Tabela 10 – Características físico-químicas dos produtos líquidos orgânicos.

Análises	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3 (Sabão)	Diesel S10
	(Catalisador) 10 %	(Catalisador) 5 %	(Catalisador) 5 %	ANP N° 50 de 2013
Índice de acidez (mg KOH/g amostra)	8,36 ± 0,27	27,68 ± 0,05	5,79 ± 0,10	Anotar
Índice de saponif. (mg KOH/g amostra)	68,46 ± 0,92	62, 03 ± 0,00	24,50 ± 0,06	-
Viscosidade (40 °C) (mm²/s)	3,445 ± 0,001	5,342 ± 0,001	2,410 ± 0,001	2,0 - 4,5 (40 °C – mm ² /s)
Massa específica (20 °C) (kg/m³)	1054 ± 0,001	1070 ± 0,001	1034 ± 0,001	815,0 a 850,0 (kg/m ³)
Índice de refração (40 °C)	1,452 ± 0,001	1,452 ± 0,015	1,444 ± 0,001	-
Corrosividade	1	1	1	1
Ponto de fulgor (°C)	36,0	31,0	30,0	38

Os dados mostram uma significativa redução do índice de acidez do produto líquido quando se utiliza uma quantidade maior de carbonato de sódio, este é um parâmetro muito importante pois o excesso de ácidos graxos livres pode tornar inviável a utilização do mesmo em motores, devido a redução da vida útil destes. No experimento 3 onde o sebo bovino passou por um processo de saponificação, o índice de acidez foi ainda menor dentre os três experimentos, isso mostra que a saponificação da matéria-prima, devido às características alcalinas presentes em sua composição, neutralizou os ácidos graxos do sebo, fazendo assim, com que o produto líquido orgânico obtivesse um baixo índice de acidez, indicando que este pré-tratamento, antes da reação de craqueamento, seria viável do ponto de vista da acidez do produto formado.

Comparando os dados obtidos do índice de acidez com a literatura, verificamos que o uso do catalisador teve a eficiência desejada, uma vez que Santos *et al* (2010) realizaram experimentos de craqueamento térmico de 350 a 400 °C de resíduos agroindustriais, entre eles o sebo bovino e, obtiveram um produto líquido orgânico com acidez de 87,07 mg KOH/g. Prado e Antoniosi Filho (2009) realizaram experimentos de craqueamento térmico e térmico catalítico do óleo de soja e obtiveram reduções significativas no índice de acidez de todos os produtos obtidos através do craqueamento catalítico em comparação com o craqueamento térmico e os valores de acidez determinados nas reações catalíticas variaram de 44,6 a 90,8 mg KOH/g. Mancio *et al* (2016) estudaram o efeito da concentração do carbonato de sódio (5, 10, 15 e 20 %) no craqueamento térmico catalítico a 450 °C e verificaram que com o aumento do teor de catalisador obtinham produtos com índice de acidez cada vez menores. Da mesma forma, Mota (2013) obteve resultados satisfatórios em seu experimento de craqueamento térmico catalítico usando o carbonato de sódio em duas concentrações (10 e 20 %) para o óleo de palma bruto observando a diminuição do índice de acidez de 8,98 mg KOH/g para 1,02 com 10 % de catalisador.

Os valores de saponificação obtidos nos experimentos estão dentro do que se espera para o produto líquido orgânico, esses valores devem ser mais baixos quando comparados ao índice de saponificação do sebo bovino e estão em consonância com os trabalhos de Mota *et al* (2017) e Santos *et al* (2017).

A viscosidade é um parâmetro muito importante na qualidade do combustível e pode ser diretamente relacionada com a pureza do produto obtido. A viscosidade do experimento 1 e do experimento 3 mostraram-se dentro da faixa estabelecida pela ANP e o experimento 2 apresentou-se acima desta faixa, provavelmente o experimento 2 possui

em sua composição quantidades mais elevadas de cadeias carbônicas superiores a 12 carbonos.

Os índices de refração não apresentaram variação significativa entre eles. Os valores determinados foram próximos ao trabalho de Suzuki *et al* (2008) para os derivados de petróleo como a querosene de 1,448 e o diesel de 1,460.

Os valores de corrosividade a lâmina de cobre dos experimentos, foram consoantes com a norma da ANP, caracterizando os produtos obtidos com baixa capacidade em causar corrosão em peças metálicas.

A norma da ANP já citada, estabelece um ponto de fulgor de no mínimo 38 °C para o Diesel S10, sendo assim, todas as amostras analisadas apresentaram especificações fora dos padrões evidenciando a presença de compostos voláteis e a necessidade de purificação do produto obtido. A destilação do PLO em frações semelhantes aos derivados do petróleo ou a formulação de misturas com o diesel de origem mineral seriam alternativas para adequar o produto obtido as normas estabelecidas pela ANP.

A partir das observações feitas a respeito da Tabela 10, constata-se que o experimento 2 em que foi utilizado 5 % de catalisador, além de reduzir razoavelmente a acidez do PLO, provavelmente converteu os produtos em misturas com maior teor de parafinas do que os outros dois experimentos, gerando resultados de densidade e viscosidade mais elevados.

4.5 ANÁLISE DOS ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS PRODUTOS LÍQUIDOS ORGÂNICOS

A Figura 25 apresenta os espectros de infravermelho dos produtos líquidos orgânicos obtidos nos processos de craqueamento térmico catalítico dos 3 experimentos comparando com o espectro de infravermelho do sebo bovino já abordado no item 4.1.4.

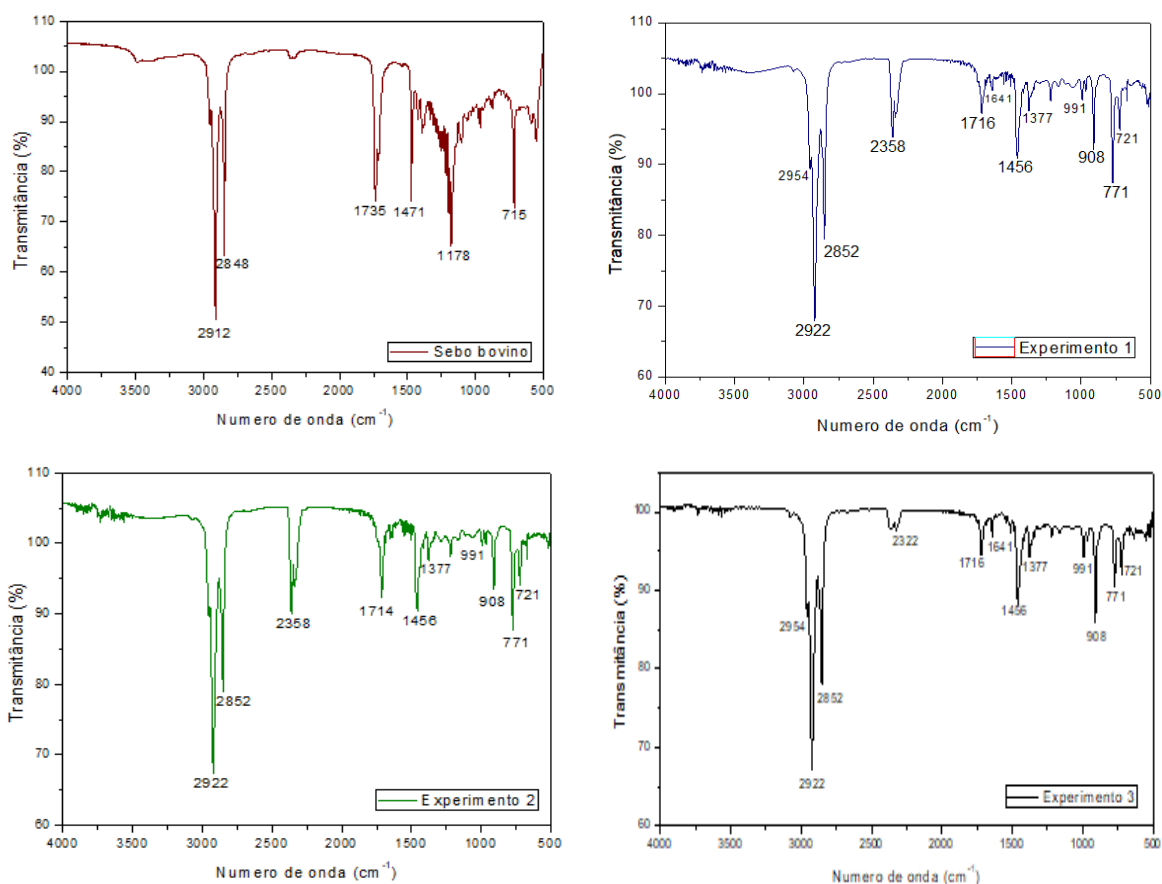


Figura 25 – Espectros de infravermelho dos produtos líquidos orgânicos e do sebo bovino.

Para uma melhor análise dos espectros de infravermelho dos produtos líquidos orgânicos dos três experimentos é importante comparar com o espectro de infravermelho do sebo bovino, com o intuito de observar a transformação da matéria-prima em PLO através da presença e/ou ausência de determinados grupos funcionais.

Observa-se que a amostra de sebo bovino apresenta uma intensa banda em 1735 cm^{-1} , característica das carbonilas presentes nos ésteres de triglicerídeos e essa mesma banda não foi observada nos três experimentos, isso mostra a eficiência do processo de craqueamento térmico catalítico, ou seja, a transformação da matéria-prima triglicerídica em um produto rico em compostos de hidrocarbonetos lineares.

Os espectros de infravermelho dos produtos líquidos orgânicos praticamente apresentam bandas nas mesmas regiões, com intensidades variadas, ocorrendo a formação dos mesmos compostos, mas em diferentes concentrações.

De acordo com os espectros acima dos produtos líquidos orgânicos (experimentos 1, 2 e 3), nota-se a presença de uma banda de deformação axial da carbonila (C=O) que pode ser observada na faixa de 1705 a 1725. Esta banda foi encontrada no experimento 1 e 3 em 1716 cm^{-1} e no experimento 2 em 1714 cm^{-1} .

Nos experimentos 1 e 3 pode-se visualizar a presença de um estiramento referente a vibração de C=C de olefinas próximo a 1640 cm^{-1} e modos vibracionais característicos de olefinas encontrados pelas bandas de deformações angular fora do plano ($\text{CH}=\text{CH}_2$) em 991 cm^{-1} (exp. 1, 2 e 3), assim como a absorção em 908 cm^{-1} nos três experimentos, característicos de duplas ligações com hidrogênios terminais ($\text{CH}=\text{CH}_2$). Pode-se ainda observar, nos experimentos, os picos em 2954 cm^{-1} atribuído ao estiramento antissimétrico do grupo CH_3 , o pico em 2922 cm^{-1} atribuído ao estiramento antissimétrico do grupo CH_2 , o pico em 2852 cm^{-1} associado ao estiramento simétrico dos grupos CH_2 .

Em 1456 – 1457 cm^{-1} há absorção do balanço – $(\text{CH}_2)_n$ e como aparece um banda na região de 721-725 cm^{-1} ocorre uma deformação angular de cadeia com $n > 3$ e em 1377 cm^{-1} a absorção é característico de um balanço simétrico CH_3 (guarda-chuva).

4.6 CURVA DE DESTILAÇÃO DOS PRODUTOS LÍQUIDOS ORGÂNICOS

A determinação da curva de destilação dos produtos líquidos orgânicos dos três experimentos, forneceu os dados apresentados na Tabela 11, que puderam ser comparados com valores estabelecidos pela Resolução da ANP nº 50, de 23.12.13, cuja resolução regulamenta as especificações do óleo diesel S10 de uso rodoviário.

Tabela 11 – Dados da curva de destilação dos produtos líquidos orgânicos dos experimentos 1, 2 e 3 conforme a ASTM D86.

Volume (%)	Temp. (°C) Exp. 1 (10 %)	Temp. (°C) Exp. 2 (5 %)	Temp. (°C) Exp. 3 (sabão)	Temp. (°C) Diesel	ANP
0	87	115	190	141	-
10	245	256	251	181	180
20	257	263	260	203	-
30	264	269	266	221	-
40	269	276	272	237	-
50	275	281	277	252	245 a 295

Continuação da Tabela 11.

60	281	289	283	267	-
70	288	298	289	282	-
80	295	312	300	299	-
90	309	-	-	317	-

A Tabela 11 está apresentada na forma gráfica (Figura 26), onde pode-se observar o comportamento dos produtos líquidos orgânicos em relação a temperatura.

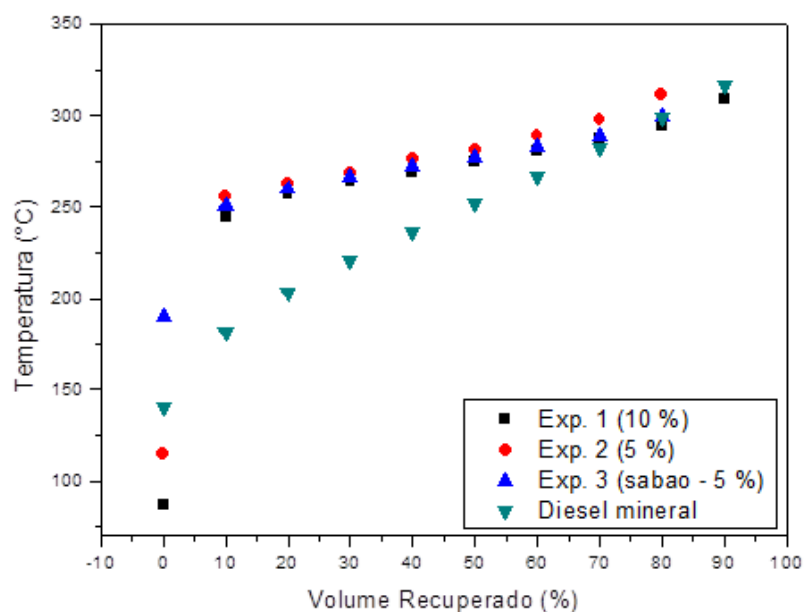


Figura 26 – Curvas de destilação para os produtos líquidos orgânicos dos experimentos 1, 2 e 3.

O fato dos produtos craqueados cataliticamente terem ficado acima da curva do diesel de petróleo no início da destilação indica uma considerável concentração de hidrocarbonetos pesados de cadeia longa. Verifica-se que entre os três experimentos, o experimento 2, que utilizou 5 % de catalisador, apresentou valores mais elevados de temperatura de ebulição, esta análise é corroborada pelas análises físico-químicas já discutidas, onde o experimento 2 obteve valores de viscosidade, massa específica e índice de acidez mais elevados do que os outros dois experimentos.

4.7 COMPOSIÇÃO DOS PRODUTOS LÍQUIDOS ORGÂNICOS

4.7.1 Experimento 1 (10 % de Na₂CO₃)

O cromatograma do produto obtido no processo de craqueamento térmico catalítico do experimento 1 com 10 % de Na₂CO₃ está apresentado na Figura 27, apresentando 22 picos majoritários.

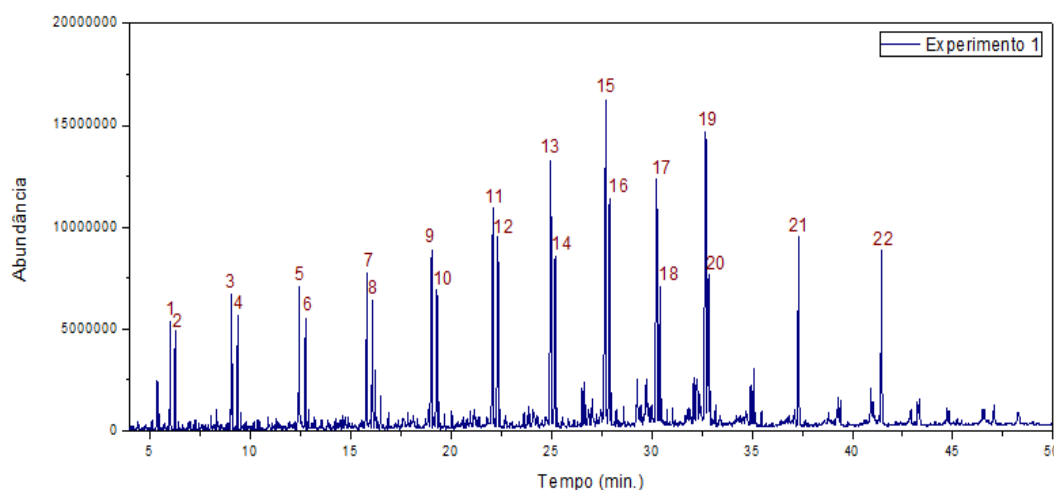


Figura 27 – Cromatograma do Experimento 1 com 10 % de Na₂CO₃.

Os picos majoritários foram identificados de acordo com o banco de dados do software, com tempo de retenção variando de 6,014 a 41,459 minutos e deu origem a Tabela 12 com 22 compostos. A tabela além da composição percentual, também apresenta a fórmula molecular, o CAS Number e o tempo de retenção dos respectivos compostos identificados.

Tabela 12 – Compostos identificados no espectro de massas do produto líquido orgânico do craqueamento do sebo bovino com 10 % de catalisador (Exp. 1).

Pico	Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
1	6,014	1-Octeno	C ₈ H ₁₆	111-66-0	1,923
2	6,258	Octano	C ₈ H ₁₈	111-65-9	1,831
3	9,076	1-Noneno	C ₉ H ₁₈	124-11-8	2,615
4	9,367	Nonano	C ₉ H ₂₀	111-84-2	2,143

Continuação da Tabela 12.

5	12,448	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	872-05-9	3,079
6	12,745	Decano	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	2,158
7	15,812	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	821-95-4	4,180
8	16,097	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	2,905
9	19,034	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	112-41-4	4,647
10	19,298	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	3,006
11	22,089	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	2437-56-1	5,821
12	22,337	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	4,827
13	24,976	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1120-36-1	7,710
14	25,184	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	3,960
15	27,707	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	13360-61-7	11,078
16	27,897	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9	6,084
17	30,246	Ceteno	C ₁₆ H ₃₂	629-73-2	7,226
18	30,413	Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	544-76-3	3,294
19	32,692	1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	18435-45-5	9,344
20	32,833	Heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	629-78-7	2,936
21	37,328	2-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	2922-51-2	5,181
22	41,459	2-Nonadecanone	C ₁₉ H ₃₈ O	629-66-3	4,052

Para uma melhor análise da Tabela 12 foi construído um gráfico (Figura 28) com a distribuição das frações de cadeias carbônicas obtidas apartir da identificação dos 22 compostos.

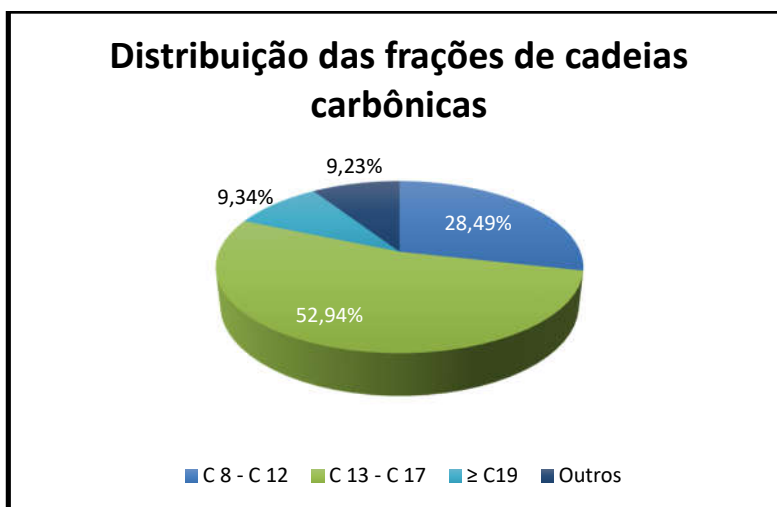


Figura 28 – Distribuição das frações de cadeias carbônicas do experimento 1 usando 10 % de Na₂CO₃.

A figura mostra a maior quantidade de compostos carbônicos com estrutura molecular distribuído entre 13 e 17 carbonos. Vale ressaltar que a amostra de sebo bovino é constituída aproximadamente por 40,76 % de ácidos graxos com cadeias de 13 a 17 carbonos e 59,08 % de ácidos graxos com cadeias acima de 18 carbonos. Dessa forma, constata-se a eficiência do processo na quebra das moléculas pesadas com mais de 18 carbonos da amostra de sebo bovino. A figura também apresenta a fração denominada como outros (9,23 %) que representa a presença de compostos oxigenados que conferem a acidez no produto líquido.

A Tabela 13 apresenta a composição percentual em hidrocarbonetos e compostos oxigenados do produto líquido obtido no experimento 1, de acordo com os compostos identificados no cromatograma e a composição quantitativa dos compostos apresentados na Tabela 12.

Tabela 13 – Composição dos compostos presentes no produto líquido do experimento 1 usando 10 % de Na_2CO_3 .

Compostos	Composição (%)
Parafinas	33,15
Olefinas	57,62
Total de Hidrocarbonetos	90,77
Cetonas	9,23
Total de compostos oxigenados	9,23

A partir dos resultados da tabela acima, constatou-se uma efetiva desoxigenação do produto líquido orgânico resultante do processo de craqueamento térmico catalítico com o uso do carbonato de sódio como catalisador a 10 %, devido a baixa presença de compostos oxigenados presentes das classes das cetonas (9,23 %), o que é evidenciado pela baixa acidez do produto líquido orgânico que foi de 8,36 mg KOH/g.

4.7.2 Experimento 2 (5 % de Na_2CO_3)

O cromatograma do produto obtido no processo de craqueamento térmico catalítico do experimento 2 com 5 % de Na_2CO_3 está apresentado na Figura 29, indicando 22 picos majoritários.

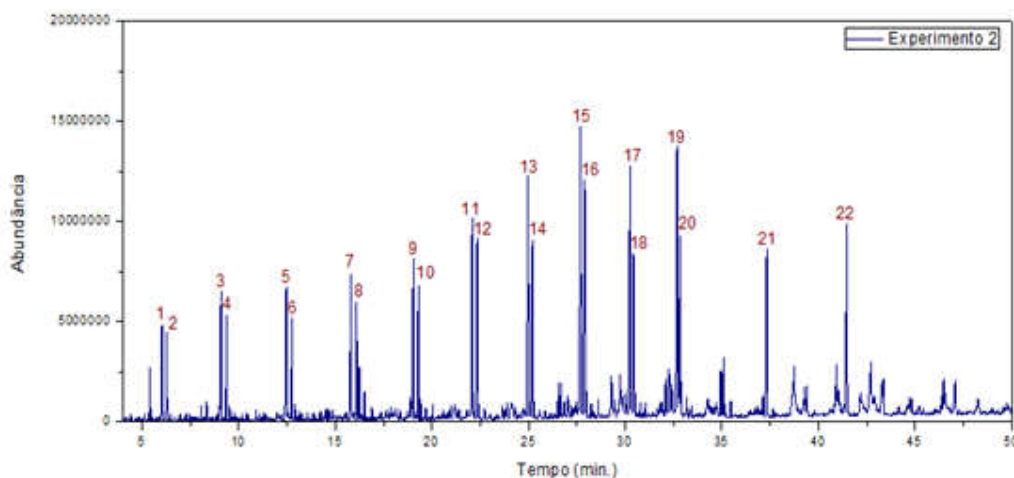


Figura 29 – Cromatograma do Experimento 2 com 5 % de Na_2CO_3 .

Os picos majoritários que foram identificados de acordo com o banco de dados do software, com tempo de retenção variando de 6,025 a 41,470 minutos deu origem a Tabela 14. A tabela além da composição percentual, também apresenta a fórmula molecular, o CAS Number e o tempo de retenção dos respectivos compostos identificados.

Tabela 14 – Compostos identificados no espectro de massas do produto líquido orgânico do craqueamento do sebo bovino com 5 % de catalisador (Exp. 2).

Pico	Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
1	6,025	1-Octeno	C_8H_{16}	111-66-0	1,763
2	6,268	Octano	C_8H_{18}	111-65-9	1,714
3	9,081	1-Noneno	C_9H_{18}	124-11-8	2,528
4	9,372	Nonano	C_9H_{20}	111-84-2	1,905
5	12,448	1-Deceno	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	872-05-9	3,190
6	12,747	Decano	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	124-18-5	2,102
7	15,812	1-Undeceno	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}$	821-95-4	3,760
8	16,096	Undecano	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	1120-21-4	2,603
9	19,033	1-Dodeceno	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	112-41-4	4,182
10	19,298	Dodecano	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	112-40-3	3,092
11	22,086	1-Trideceno	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}$	2437-56-1	5,467
12	22,336	Tridecano	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	629-50-5	4,852
13	24,971	1-Tetradeceno	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}$	1120-36-1	6,962

Continuação da Tabela 14

14	25,188	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	4,239
15	27,698	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	13360-61-7	9,325
16	27,901	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9	6,717
17	30,249	Ceteno	C ₁₆ H ₃₂	629-73-2	7,163
18	30,422	Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	544-76-3	3,875
19	32,689	1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	18435-45-5	8,671
20	32,842	Heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	629-78-7	5,172
21	37,328	2-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	2922-51-2	5,276
22	41,470	2-Nonadecanone	C ₁₉ H ₃₈ O	629-66-3	5,442

A Figura 30 apresenta um gráfico com a distribuição das frações de cadeias carbônicas obtidas a partir do experimento realizado com 5 % de carbonato de sódio.

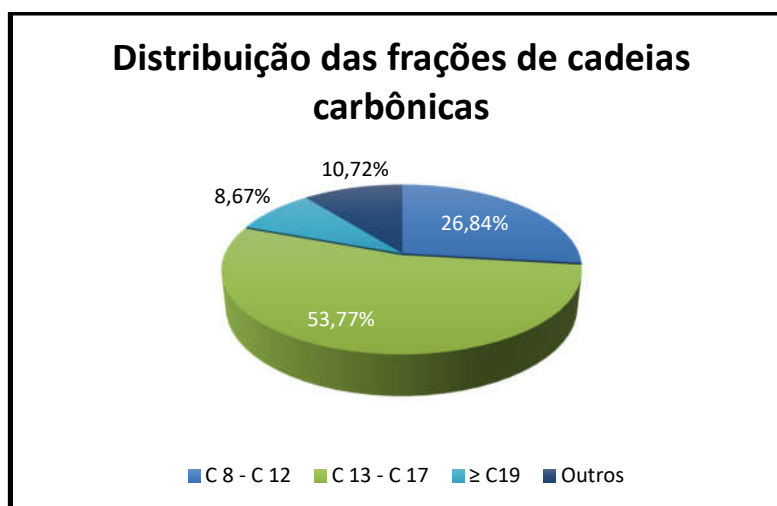


Figura 30 – Distribuição das frações de cadeias carbônicas do experimento 2 usando 5 % de Na₂CO₃.

Analisando a figura acima e comparando com o experimento 1 (10 % de Na₂CO₃), observa-se que as distribuições das frações carbônicas são semelhantes, pois também foi identificado um elevado percentual (53,77 %) de compostos de hidrocarbonetos na faixa de C13 a C17. No entanto, apresentou um leve aumento na quantidade de compostos oxigenados ratificando o valor de índice de acidez (27,68 mg KOH/g) que foi maior que o do experimento 1 (8,36 mg KOH/g), desta forma constata-se que o uso de 5 % de

catalisador não apresentou a mesma eficiência na desoxigenação do produto quando usado a 10 %.

A Tabela 15 apresenta a composição percentual em hidrocarbonetos e compostos oxigenados do produto líquido do experimento 2 de acordo com os compostos identificados no cromatograma e a composição quantitativa apresentados na Tabela 14.

Tabela 15 – Composição dos compostos presentes no produto líquido do experimento 2 usando 5 % de Na_2CO_3 .

Compostos	Composição (%)
Parafinas	36,27
Olefinas	53,01
Total de Hidrocarbonetos	89,28
Cetonas	10,72
Total de compostos oxigenados	10,72

A partir dos resultados da tabela acima, constatou-se uma efetiva transformação da matéria-prima em virtude de uma elevada concentração de hidrocarbonetos presentes no produto líquido orgânico (89,28 %) tendo em sua composição apenas parafinas e olefinas. Também em sua composição ocorre a presença de compostos oxigenados das classes das cetonas.

4.7.3 Experimento 3 (sabão com 5 % de Na_2CO_3)

O cromatograma do produto obtido no processo de craqueamento térmico catalítico do experimento 3 com sabão de sebo bovino com 5 % de Na_2CO_3 está apresentado na Figura 31 e apresenta 22 picos majoritários.

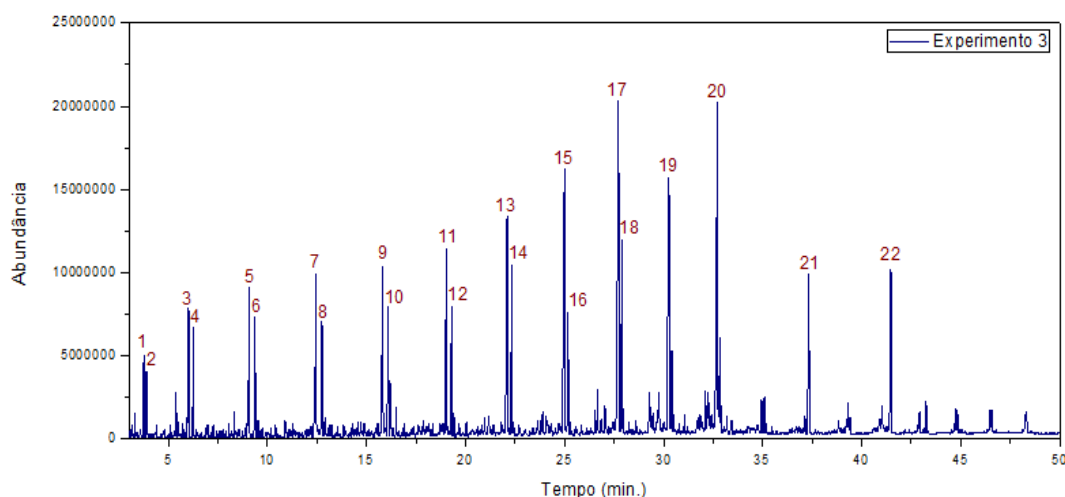


Figura 31 – Cromatograma do Experimento 3 (saponificado com 5 % de Na_2CO_3).

Os picos majoritários que foram identificados de acordo com o banco de dados do software, com tempo de retenção variando de 3,769 a 41,472 minutos deu origem a Tabela 16. A tabela além da composição percentual, também apresenta a fórmula molecular, o CAS Number e o tempo de retenção dos respectivos compostos identificados.

Tabela 16 – Compostos identificados no espectro de massas do produto líquido orgânico do craqueamento do sabão de sebo bovino com 5 % de catalisador (Exp. 3).

Pico	Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
1	3,769	1-Hepteno	C_7H_{14}	592-76-7	2,112
2	3,898	Heptano	C_7H_{16}	142-82-5	1,685
3	6,023	1-Octeno	C_8H_{16}	111-66-0	2,436
4	6,263	Octano	C_8H_{18}	111-65-9	2,151
5	9,087	1-Noneno	C_9H_{18}	124-11-8	3,095
6	9,375	Nonano	C_9H_{20}	111-84-2	2,196
7	12,460	1-Deceno	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	872-05-9	3,720
8	12,753	Decano	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	124-18-5	2,411
9	15,824	1-Undeceno	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}$	821-95-4	4,797
10	16,103	Undecano	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	1120-21-4	2,907
11	19,046	1-Dodeceno	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	112-41-4	5,100
12	19,303	Dodecano	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	112-40-3	2,815
13	22,100	1-Trideceno	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}$	2437-56-1	6,032

Continuação da Tabela 16.

14	22,343	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	4,344
15	24,991	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1120-36-1	8,022
16	25,182	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	2,601
17	27,726	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	13360-61-7	11,341
18	27,901	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9	4,570
19	30,265	Ceteno	C ₁₆ H ₃₂	629-73-2	7,889
20	32,722	1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	18435-45-5	12,002
21	37,336	2-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	2922-51-2	4,050
22	41,472	2-Nonadecanone	C ₁₉ H ₃₈ O	629-66-3	3,723

A Figura 32 apresenta um gráfico com a distribuição das frações de cadeias carbônicas obtidas a partir do experimento realizado com sabão de sebo bovino com 5 % de carbonato de sódio.

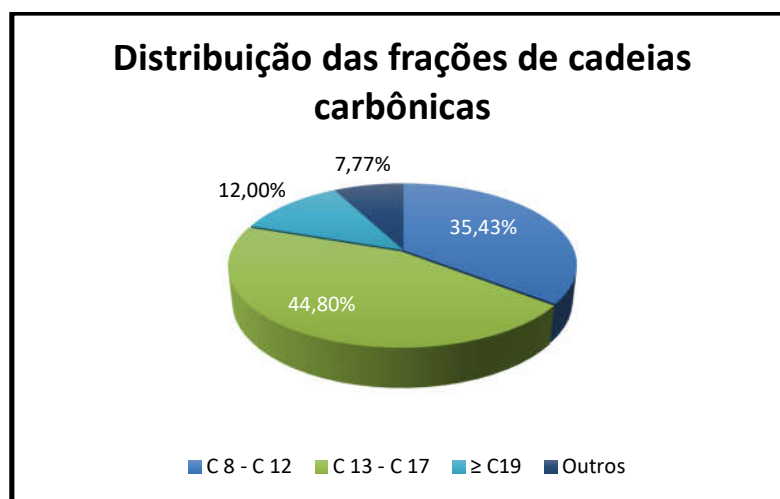


Figura 32 – Distribuição das frações de cadeias carbônicas do experimento 3 usando sabão de sebo bovino com 5 % de Na₂CO₃.

Para uma melhor discussão da figura acima, é interessante comparar os resultados obtidos com os resultados do experimento 2, onde foi usado a mesma quantidade de catalisador (5 %), porém com a amostra bruta. Verifica-se, que a quantidade de compostos com carbonos variando de C8 – C12, ou seja, de compostos mais leves (35,43 %), é superior à do experimento 2 (26,84 %), sendo assim, espera-se que após o processo de

destilação este experimento obtenha rendimento superiores de biogasolina do que o experimento 2.

Da mesma forma que os experimento 1 e 2, o experimento 3 apresentou em sua composição, uma quantidade maior de compostos de cadeia carbônica variando de 13 a 17 carbonos (44,80 %). Ainda em comparação ao experimento 2, observa-se que este apresenta um menor valor na fração denominada de outros, o que representa a quantidade de oxigenados (7,77 %), ou seja, a saponificação da amostra favoreceu na qualidade do produto final, logo, este tratamento seria indicado para favorecer a desoxigenação do produto craqueado.

A Tabela 17 apresenta a composição percentual em hidrocarbonetos e compostos oxigenados do produto líquido do experimento 3 de acordo com os picos identificados no cromatograma e a composição quantitativa apresentados na Tabela 16.

Tabela 17 – Composição dos compostos presentes no produto líquido do experimento 3 usando sabão de sebo bovino com 5 % de Na_2CO_3 .

Compostos	Composição (%)
Parafinas	25,68
Olefinas	66,55
Total de Hidrocarbonetos	92,23
Cetonas	7,77
Total de compostos oxigenados	7,77

Fazendo uma comparação entre os experimentos da composição dos produtos líquidos orgânicos, podemos constatar que, os dados cromatográficos indicam uma semelhança entre eles, porém observa-se que, o uso do catalisador em concentrações mais altas e a saponificação da matéria-prima favorecem positivamente na desoxigenação dos produtos craqueados. O aumento da concentração de catalisador no favorecimento da desoxigenação do produto também foi observado por Mancio *et al* (2016) onde utilizaram o carbonato de sódio nas concentrações de 5, 10, 15 e 20 % e obtiveram a menor acidez com 15 % de catalisador utilizado.

Observou-se que o percentual de carbonos na faixa de C8 – C12 representou um índice mais expressivo para o experimento 3 que atingiu um patamar de 35 %. A faixa de carbonos C8 – C12 constitui no principal referencial da gasolina e representa hidrocarbonetos com teores de carbonos com características de combustíveis mais leves.

Em relação à faixa de C13 – C17, os experimentos 1 e 2 apresentaram índices maiores atingindo 52,94 % e 53,77 %, respectivamente. Compostos de cadeias maiores são os principais constituintes do diesel.

As maiores quantidades de hidrocarbonetos foram encontradas no experimento 3 (92,23 %), seguido do experimento 1 (90,77 %) e por fim o experimento 2 com 89,28 %.

4.8 DESTILAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA DOS PRODUTOS LÍQUIDOS ORGÂNICOS

4.8.1 Rendimentos das frações obtidas na destilação

O processo de destilação em escala de bancada dos produtos líquidos orgânicos foram realizados, com o objetivo de obter frações correspondentes a faixa da gasolina (40 °C – 175 °C), querosene (175 °C – 235 °C) e diesel leve (235 °C – 305 °C) de acordo com as faixas de temperatura dos derivados do petróleo (SZKLO e ULLER, 2008).

A Figura 33 mostra os rendimentos obtidos no processo de destilação em escala de bancada dos produtos líquidos orgânicos.

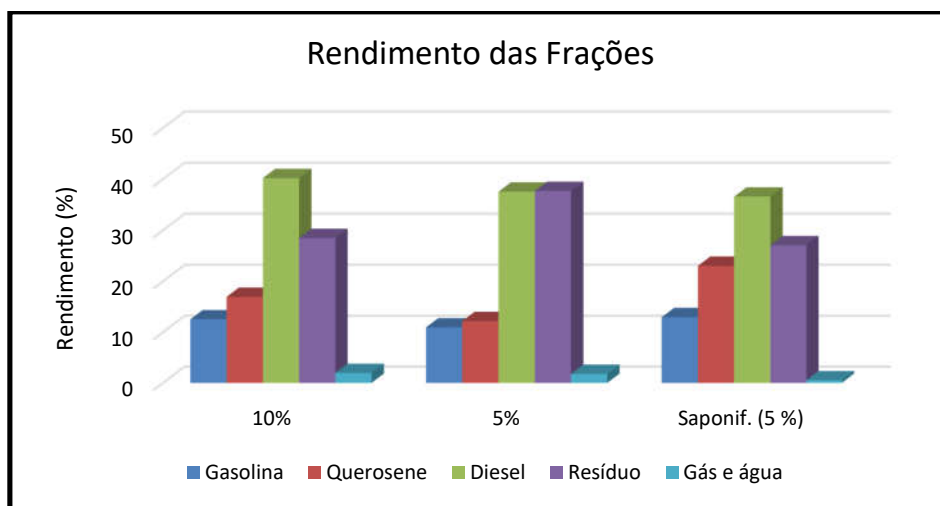


Figura 33 – Rendimentos das frações em cada faixa de destilação.

As frações correspondentes às faixas de gasolina e querosene apresentaram os menores rendimentos nos três produtos obtidos, indicando uma baixa quantidade de

misturas constituídas por cadeias carbônicas mais leves nos produtos líquidos orgânicos obtidos.

Observa-se que ao aumentar a quantidade de catalisador de 5 para 10 % houve um aumento no rendimento de 60,6 % para 69,6 %, respectivamente, indicando que o aumento na concentração de carbonato de sódio favorece o rendimento das frações, o que foi observado também por Mancio (2015).

Os experimentos 1 (12,51 %) e 3 (12,92 %) obtiveram percentuais semelhantes de frações de cadeias leves com temperatura de destilação correspondentes de 40 a 175 °C semelhante a gasolina de petróleo, seguido do experimento 1 (10,93 %). Comparando com a composição dos produtos líquidos orgânicos, já discutidos no item 4.7, verifica-se uma conformidade, uma vez que o experimento 3 foi o que apresentou em sua composição mais compostos de cadeias leves (35,43 %), seguido do experimento 1 com 28,49 %.

Os 3 experimentos obtiveram um maior rendimento para as frações na faixa de destilação de 235 a 305 °C, estes resultados indicam que o craqueamento térmico catalítico do sebo bovino bruto e saponificado usando o carbonato de sódio favorece a formação de hidrocarbonetos pesados ou de cadeias longas, independente da porcentagem utilizada de catalisador empregada neste trabalho. Estes resultados estão em consonância com os dados obtidos da cromatografia gasosa dos produtos líquidos orgânicos, uma vez que apresentou valores superiores a 55 % de cadeias superiores a 13 carbonos nos três experimentos.

O Experimento 2 foi o que obteve o maior rendimento em resíduo (37,64 %), este resultado também pode ser validado pela cromatografia, já que a composição do experimento em questão mostrou um percentual de 10,72 % de compostos pesados, com valores acima de 19 carbonos na cadeia.

4.8.2 Características físico-químicas das frações destiladas

As Tabelas 18, 19 e 20 apresentam os resultados referentes as características físico-químicas das frações destiladas provenientes dos produtos líquidos orgânicos dos experimentos 1, 2 e 3, respectivamente. Estas frações foram analisadas de acordo com as normas descritas em materiais e métodos. As análises de viscosidade e acidez descritas estão representadas pelas médias das triplicatas seguidas do desvio padrão.

Tabela 18 – Características das frações destiladas para o experimento 1 com 10 % de Na₂CO₃.

Exp. 1 (10 %)			
Análises	Gasolina (40 – 175 °C)	Querosene (175 – 235 °C)	Diesel (235 – 305 °C)
Índice de acidez (mg KOH/g amostra)	6,33 ± 0,15	8,86 ± 0,36	15,43 ± 0,64
Viscosidade (40 °C) (cSt)	0,680 ± 0,09	1,50 ± 0,03	3,23 ± 0,01
Massa específica (20 °C) (kg/m ³)	969	1006	1042
Índice de refração (40 °C)	1,426	1,442	1,452

Tabela 19 – Características das frações destiladas para o experimento 2 com 5 % de Na₂CO₃.

Exp. 2 (5 %)			
Análises	Gasolina (40 – 175 °C)	Querosene (175 – 235 °C)	Diesel (235 – 305 °C)
Índice de acidez (mg KOH/g amostra)	13,11 ± 0,39	25,45 ± 0,44	33,52 ± 0,08
Viscosidade (40 °C) (cSt)	1,26 ± 0,01	1,88 ± 0,01	3,73 ± 0,01
Massa específica (20 °C) (kg/m ³)	977	1007	1051
Índice de refração (40 °C)	1,425	1,442	1,452

Tabela 20 – Características das frações destiladas para o experimento 3 saponificado com 5 % de Na₂CO₃.

Exp. 3 – Sabão (5 %)			
Análises	Gasolina (40 – 175 °C)	Querosene (175 – 235 °C)	Diesel (235 – 305 °C)
Índice de acidez (mg KOH/g amostra)	4,65 ± 0,12	5,02 ± 0,15	5,63 ± 0,01
Viscosidade (40 °C) (cSt)	1,28 ± 0,01	1,77 ± 0,00	3,07 ± 0,00
Massa específica (20 °C) (kg/m ³)	968	1009	1039
Índice de refração (40 °C)	1,426	1,441	1,452

Ao analisar as Tabelas para as frações destiladas na faixa de temperatura de 40 a 175 °C, correspondente a bio-gasolina, pode-se dizer que os mesmos estão condizentes com dados encontrados na literatura, como o de Mota (2013), que realizou o craqueamento térmico catalítico do óleo de palma, porém usando o carbonato de sódio a um percentual de 20 % e após seu processo de destilação em bancada obteve valores de viscosidade, acidez e massa específica de 0,72 mm²/s, 1,11 mg KOH/g e 690 kg/m³, respectivamente, na mesma faixa de temperatura. Já Santos (2015) utilizou a borra de neutralização do óleo de palma com 5 % de carbonato de sódio e obteve valores de viscosidade, acidez e massa específica de 0,5 mm²/s, 2,67 mg KOH/g e 720 kg/m³, respectivamente.

Em relação as frações destiladas na faixa de temperatura de 175 a 235 °C, correspondente ao bio-querosene, verificou-se que nenhuma análise apresentou resultados dentro dos limites estabelecidos na Resolução ANP N° 37 de 1/12/2009 – DOU 2/12/2009, a qual estabelece que a massa específica a 20 °C do querosene de aviação deve estar entre 771 a 836 kg/m³ e acidez de 0,015 mg KOH/g. Resultados semelhantes foram relatados por Mota (2013), Mancio (2015) e Santos (2015), ambos utilizaram em seus experimentos o carbonato de sódio como catalisador e verificaram que, os resultados das análises mencionadas neste trabalho apresentaram especificações fora do padrão da ANP.

Quanto a faixa de 235 a 305 °C, correspondente ao diesel leve, comparando com a Resolução ANP N° 50, de 23/12/2013 – DOU 24/12/2013, para o diesel derivado de petróleo S10, verifica-se que todos os experimentos apresentaram valores de massa específica acima dos padrões da resolução que é de 815 a 850 kg/m³, no entanto valores do índice de acidez dos três experimentos atenderam as especificações da mesma resolução que é na faixa de 2 a 4,5 mm²/s.

Em relação a viscosidade, observou-se o aumento do valor à medida que a faixa de destilação aumentava de 40 – 175 °C para 235 – 305 °C, justifica-se tal comportamento com a presença de cada vez maior de hidrocarbonetos com elevada massa molecular. De acordo com Knothe (2005), a viscosidade aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com o aumento do grau de saturação, o mesmo comportamento pode ser observado para a massa específica e satisfaz as considerações que Lôbo *et al* (2009) relataram em seu trabalho, que quanto maior o comprimento da cadeia carbônica, maior será a massa específica, no entanto, este valor decrescerá quanto maior for o número de insaturações presentes na molécula.

4.8.3 Infravermelho das frações destiladas

A Figura 34 apresenta os espectros de infravermelho da fração destilada na faixa da gasolina (40 – 175 °C) para os três experimentos.

As bandas que são encontradas nos espectros de infravermelho obtidos na faixa da gasolina (40-175 °C), praticamente são as mesmas nos três experimentos ao longo do comprimento de onda.

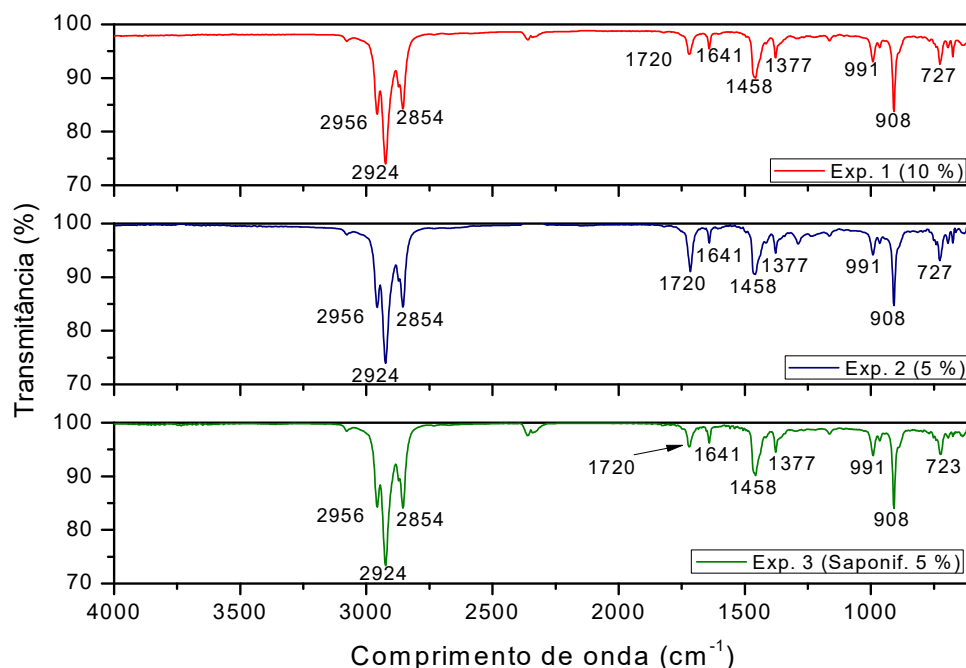


Figura 34 – Espectros de infravermelho na faixa da gasolina (40 – 175 °C) dos experimentos 1,2 e 3.

Observa-se que nos três experimentos aparece uma banda de absorção em 1720 cm^{-1} e com uma maior incidência no experimento 2, atribui-se esta absorção ao grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$) proveniente de cetonas.

Em ambos experimentos, existem três picos que podem ser observados nos espectros que indicam a presença de um grupo CH_2 . O primeiro pico em 2924 cm^{-1} é atribuído ao estiramento antissimétrico dos grupos CH_2 . Em 2854 cm^{-1} temos o segundo pico, este é atribuído ao estiramento simétrico dos grupos CH_2 . E finalmente, o terceiro pico que representa o balanço do grupo CH_2 que é encontrado em 1458 cm^{-1} , também chamado como “balanço da tesoura”.

Existem dois picos que correspondem a presença de um grupo CH_3 . Em 2956 cm^{-1} evidencia a presença de um estiramento antissimétrico do grupo CH_3 . Em 1377 cm^{-1} há absorção do balanço simétrico CH_3 .

A absorção que se observa em 1641 cm^{-1} é referente a um estiramento a vibração $\text{C}=\text{C}$ de olefinas e modos vibracionais característicos de olefinas encontrados pelas bandas de deformação angular fora do plano ($\text{CH}=\text{CH}_2$) em 991 cm^{-1} e absorção em 908 cm^{-1} característicos de dupla ligação com hidrogênios terminais ($\text{CH}=\text{CH}_2$).

A Figura 35 apresenta os espectros de infravermelho da faixa do querosene ($175 - 235\text{ }^\circ\text{C}$) para os três experimentos.

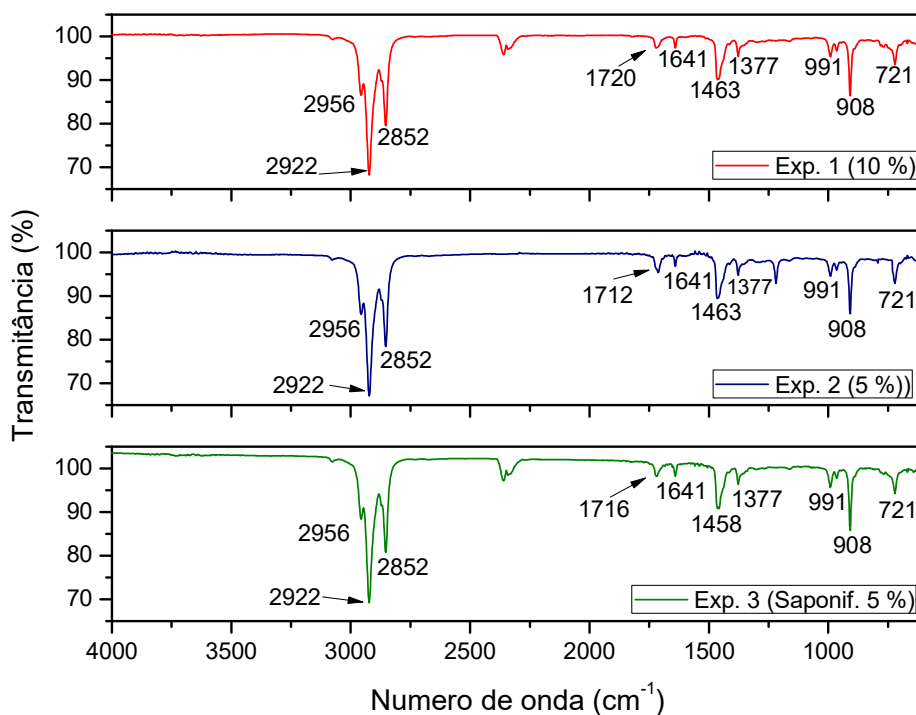


Figura 35 – Espectros de infravermelho na faixa do querosene ($175 - 235\text{ }^\circ\text{C}$) dos experimentos 1,2 e 3.

De acordo com estes espectros na faixa do querosene, pode-se verificar o mesmo comportamento do que foi visto para os espectros na faixa da gasolina. Uma menor incidência do grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$) indicando a presença de cetonas, devido à ausência de uma banda de deformação axial larga ($3400\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$). A presença de grupos CH_2 e

CH₃, bem como a presença de estiramentos de vibrações C=C de olefinas e bandas de deformações angulares fora do plano de CH=CH₂.

A Figura 36 apresenta os espectros de infravermelho da faixa do diesel (235 - 305 °C) para os três experimentos.

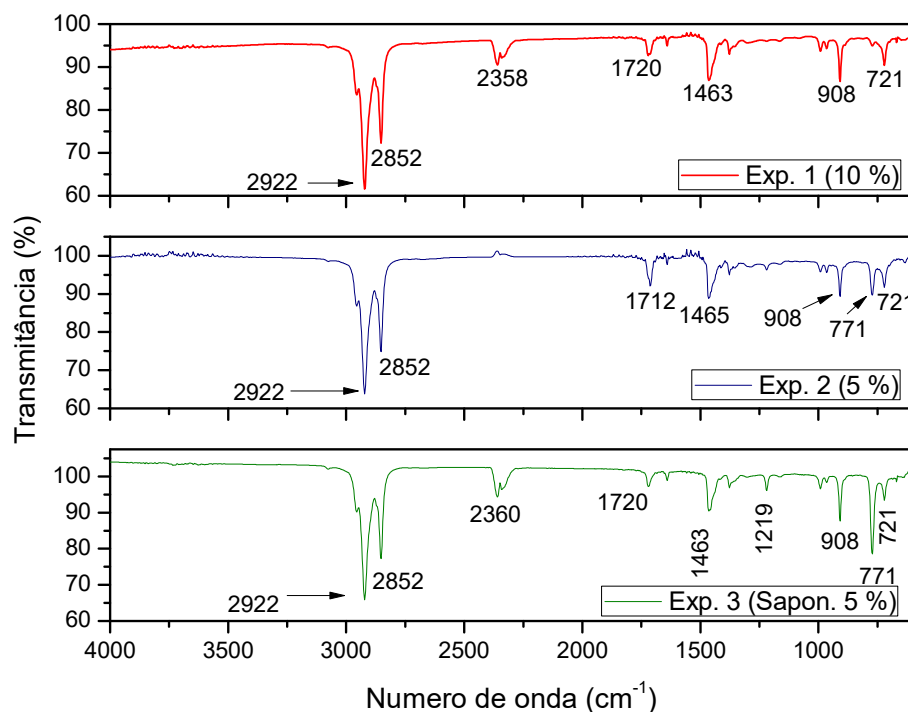


Figura 36 – Espectros de infravermelho na faixa do diesel (235 – 305 °C) dos experimentos 1,2 e 3.

Nos espectros das frações de diesel dos experimentos 1, 2 e 3 também foram observados a presença de carbonila como indicativo de compostos oxigenados entre 1712-1720 cm⁻¹. Também foram observadas bandas características de hidrocarbonetos visualizados próximo de 2922 e 2852 cm⁻¹, assim como bandas próximas de 1463-1465 cm⁻¹ também indicando ligações de hidrocarbonetos.

4.9 COMPOSIÇÃO DAS FRAÇÕES DESTILADAS

4.9.1 Composição das frações destiladas na faixa da gasolina (40 – 175 °C) dos três experimentos

No Anexo A, as Figuras A.1, A.2 e A.3 apresentam os cromatogramas das frações destiladas na faixa da gasolina (40 – 175 °C) do experimento 1 (10 % de Na₂CO₃), experimento 2 (5 % de Na₂CO₃) e experimento 3 (sabão com 5 % de Na₂CO₃), respectivamente.

De acordo com os cromatogramas obtidos do experimento 1 (Figura A.1) e do experimento 2 (Figura A.2), observa-se a predominância de 14 picos majoritários presentes nesta fração, indicados pelos respectivos picos do tempo de retenção de cada substância. Já o experimento 3 (Figura A.3) apresentou a predominância de 12 compostos presentes nesta fração, indicados pelos respectivos picos do tempo de retenção de cada um.

Nas Tabelas 21, 22 e 23 são apresentados os tempos de retenção, quantidade e identificação dos compostos das frações destiladas na faixa da gasolina (40 – 175 °C) dos experimentos 1, 2 e 3, respectivamente, os quais foram detectados no espectro de massas e identificados de acordo com banco de dados do software utilizado para análise.

Tabela 21 – Tempos de retenção, quantidade e identificação dos compostos da fração destilada na faixa da gasolina (40 – 175 °C) do experimento 1 (10 % de Na₂CO₃).

Pico	Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Quantidade (%)
1	3,505	Benzeno	C ₆ H ₆	71-43-2	1,560
2	3,967	1-Hepteno	C ₇ H ₁₄	592-76-7	7,476
3	4,121	Heptano	C ₇ H ₁₆	142-82-5	6,882
4	5,650	Tolueno	C ₇ H ₈	108-88-3	3,508
5	6,301	1-Octeno	C ₈ H ₁₆	111-66-0	11,332
6	6,552	Octano	C ₈ H ₁₈	111-65-9	11,079
7	9,424	1-Noneno	C ₉ H ₁₈	124-11-8	15,934
8	9,718	Nonano	C ₉ H ₂₀	111-84-2	11,022
9	12,823	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	872-05-9	10,992
10	13,125	Decano	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	7,001

Continuação da Tabela 21.

11	16,200	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	821-95-4	5,720
12	16,487	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	3,934
13	19,433	3-Dodeceno (z)	C ₁₂ H ₂₄	112-41-4	2,160
14	19,700	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	1,400

Tabela 22 – Tempos de retenção, quantidade e identificação dos compostos da fração destilada na faixa da gasolina (40 – 175 °C) do experimento 2 (5 % de Na₂CO₃).

Pico	Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
1	3,480	Benzeno	C ₆ H ₆	71-43-2	1,104
2	3,939	1-Hepteno	C ₇ H ₁₄	592-76-7	4,477
3	4,092	Heptano	C ₇ H ₁₆	142-82-5	3,968
4	5,617	Tolueno	C ₇ H ₈	108-88-3	4,120
5	6,265	1-Octeno	C ₈ H ₁₆	111-66-0	10,406
6	6,515	Octano	C ₈ H ₁₈	111-65-9	9,848
7	9,392	1-Noneno	C ₉ H ₁₈	124-11-8	18,266
8	9,685	Nonano	C ₉ H ₂₀	111-84-2	12,069
9	12,794	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	872-05-9	13,273
10	13,096	Decano	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	8,181
11	16,172	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	821-95-4	6,303
12	16,461	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	4,346
13	19,408	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	112-41-4	2,047
14	19,676	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	1,590

Tabela 23 – Tempos de retenção, quantidade e identificação dos compostos da fração destilada na faixa da gasolina (40 – 175 °C) do experimento 3 (Sabão - 5 % de Na₂CO₃).

Pico	Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
1	3,938	1-Hepteno	C ₇ H ₁₄	592-76-7	3,325
2	4,091	Heptano	C ₇ H ₁₆	142-82-5	2,565
3	5,617	Tolueno	C ₇ H ₈	108-88-3	1,921
4	6,264	1-Octeno	C ₈ H ₁₆	111-66-0	10,040
5	6,515	Octano	C ₈ H ₁₈	111-65-9	7,817

Continuação da Tabela 23.

6	9,395	1-Noneno	C ₉ H ₁₈	124-11-8	19,702
7	9,686	Nonano	C ₉ H ₂₀	111-84-2	12,234
8	12,801	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	872-05-9	17,380
9	13,100	Decano	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	9,633
10	16,175	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	821-95-4	8,349
11	16,462	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	4,682
12	19,409	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	112-41-4	2,353

Analisando as tabelas acima, constata-se que foram obtidos hidrocarbonetos com número de carbonos variando de 6 a 12 átomos. A distribuição de carbonos apresentou semelhança a faixa de gasolina automotiva, de acordo com Farah (2012), a gasolina é constituída por hidrocarbonetos contendo de 4 a 12 átomos de carbono.

Nas Tabelas 24, 25 e 26 pode-se observar as principais substâncias presentes nas bio-gasolinas obtidas das destilações, referentes ao teor de hidrocarbonetos. Dentre os hidrocarbonetos encontram-se as parafinas, olefinas e aromáticos.

Tabela 24 – Composição dos compostos presentes na faixa da gasolina (40 – 175 °C) do experimento 1 (10 % de Na₂CO₃).

Compostos	Composição (%)
Parafinas	41,32
Olefinas	53,61
Aromáticos	5,07
Total de Hidrocarbonetos	100

Tabela 25 – Composição dos compostos presentes na faixa da gasolina (40 – 175 °C) do experimento 2 (5 % de Na₂CO₃).

Compostos	Composição (%)
Parafinas	40,01
Olefinas	54,77
Aromáticos	5,22
Total de Hidrocarbonetos	100

Tabela 26 – Composição dos compostos presentes na faixa da gasolina (40 – 175 °C) do experimento 3 (sabão com 5 % de Na₂CO₃).

Compostos	Composição (%)
Parafinas	36,93
Olefinas	61,15
Aromáticos	1,92
Total de Hidrocarbonetos	100

Pode-se dizer que as bio-gasolinas obtidas das frações destiladas dos 3 experimentos são ricas em hidrocarbonetos. Observa-se que os perfis cromatográficos apresentam similaridade em suas composições, apresentando tempos de retenção semelhantes, distinguindo entre si apenas em seus teores.

De acordo com os resultados mostrados, verifica-se que no experimento 1 e 2 aproximadamente 95 % dos compostos são constituídos por hidrocarbonetos alifáticos e 98 % no experimento 3, já os hidrocarbonetos aromáticos representam apenas 5 % nos experimentos 1 e 2 e, 1,9 % no experimento 3. Importante enfatizar que dos compostos identificados majoritariamente nenhum pertence a classe dos oxigenados, mostrando que a desoxigenação do processo foi eficiente.

Segundo a resolução da ANP N° 40 de 25/10/2013 a quantidade máxima de hidrocarbonetos olefinicos tem que ser 25 %, os hidrocarbonetos aromáticos de 35 %, onde a quantidade máxima exigida de benzeno é de 1 %. De acordo com a norma apenas a quantidade de benzeno está dentro dos padrões estabelecidos.

De acordo com Idem *et al* (1996), um fator que influencia bastante na composição do biocombustível é a composição da matéria-prima, segundo os autores, óleos e gorduras com elevada quantidade de ácidos graxos insaturados e com cadeias carbônicas relativamente pequenas favorecem a obtenção da fração gasolina com elevado teor de aromáticos, as insaturações facilitam o craqueamento da cadeia carbônica e as reações de ciclização e posterior aromatização.

4.9.2 Composição das frações destiladas na faixa do querosene (175 – 235 °C) dos três experimentos

No Anexo B, as Figuras B.1, B.2 e B.3 apresentam os cromatogramas das frações destiladas na faixa do querosene (175 – 235 °C) do experimento 1 (10 % de Na₂CO₃),

experimento 2 (5 % de Na₂CO₃) e experimento 3 (sabão com 5 % de Na₂CO₃), respectivamente.

De acordo com o cromatograma obtido do experimento 1, observa-se a predominância de 16 picos majoritários indicados pelos respectivos tempos de retenção e nos experimentos 2 e 3 há a predominância de 18 picos majoritários.

Nas Tabela 27, 28 e 29 são apresentados os tempos de retenção, quantidade e identificação dos compostos das frações destiladas na faixa do querosene (175 – 235 °C) dos experimentos 1, 2 e 3, respectivamente, os quais foram detectados no espectro de massas e identificados de acordo com banco de dados do software utilizado para análise.

Tabela 27 – Tempos de retenção, quantidade e identificação dos compostos da fração destilada na faixa do querosene (175 – 235 °C) do experimento 1 (10 % de Na₂CO₃).

Pico	Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
1	9,382	1-Noneno	C ₉ H ₁₈	124-11-8	1,364
2	9,675	Nonano	C ₉ H ₂₀	111-84-2	1,200
3	12,789	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	872-05-9	4,863
4	13,093	Decano	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	3,511
5	16,182	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	821-95-4	9,810
6	16,470	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	6,893
7	16,616	5-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	4941-53-1	2,772
8	16,897	Ciclopropano, 1-pentil-2-propil	C ₁₁ H ₂₂	41977-33-7	1,659
9	19,424	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	112-41-4	12,204
10	19,690	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	8,218
11	22,485	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	2437-56-1	12,039
12	22,731	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	10,028
13	25,369	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1120-36-1	9,568
14	25,589	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	5,181
15	28,090	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	13360-61-7	6,793
16	28,292	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9	3,899

Tabela 28 – Tempos de retenção, quantidade e identificação dos compostos da fração destilada na faixa do querosene (175 – 235 °C) do experimento 2 (5 % de Na₂CO₃).

Pico	Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
1	9,377	1-Noneno	C ₉ H ₁₈	124-11-8	0,933
2	9,669	Nonano	C ₉ H ₂₀	111-84-2	0,796
3	12,783	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	872-05-9	4,082
4	13,087	Decano	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	3,096
5	16,178	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	821-95-4	8,733
6	16,466	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	6,581
7	16,612	5-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	4941-53-1	2,441
8	16,893	Cyclopropano, 1-pentil-2-propil	C ₁₁ H ₂₂	41977-33-7	1,365
9	19,422	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	112-41-4	10,902
10	19,688	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	8,510
11	22,485	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	2437-56-1	11,625
12	22,734	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	10,721
13	25,368	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1120-36-1	9,232
14	25,591	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	6,116
15	28,089	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	13360-61-7	6,489
16	28,294	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9	4,911
17	30,662	Ceteno	C ₁₆ H ₃₂	629-73-2	2,139
18	30,846	Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	544-76-3	1,326

Tabela 29 – Tempos de retenção, quantidade e identificação dos compostos da fração destilada na faixa do querosene (175 – 235 °C) do experimento 3 (Sabão com 5 % de Na₂CO₃).

Pico	Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
1	9,383	1-Noneno	C ₉ H ₁₈	124-11-8	0,430
2	9,676	Nonano	C ₉ H ₂₀	111-84-2	0,410
3	12,794	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	872-05-9	4,286
4	13,096	Decano	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	2,849
5	16,192	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	821-95-4	10,898
6	16,478	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	7,090

Continuação da Tabela 29.

7	16,620	5-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	4941-53-1	2,240
8	16,900	Ciclopropano, 1-pentil-2-propil	C ₁₁ H ₂₂	41977-33-7	1,439
9	19,433	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	112-41-4	13,753
10	19,695	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	7,511
11	22,493	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	2437-56-1	12,469
12	22,736	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	8,640
13	25,375	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1120-36-1	10,251
14	25,590	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	3,261
15	28,094	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	13360-61-7	7,713
16	28,294	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9	3,020
17	30,664	Ceteno	C ₁₆ H ₃₂	629-73-2	2,343
18	33,110	1-Heptadeceno	C ₁₇ H ₃₄	6765-39-5	1,398

Analizando as tabelas acima, verifica-se que foram obtidos hidrocarbonetos nos tempos de retenção de 9,38 minutos a 33,11 minutos, representando cadeias de 9 a 17 carbonos.

Foi possível obter nas frações de querosene (175 – 235 °C) hidrocarbonetos de cadeias mais longas que os da gasolina com números de carbonos variando de 9 a 17 átomos, o que torna esta fração obtida do processo de destilação muito semelhante ao querosene derivado de petróleo, conforme a literatura em números de carbonos (THOMAS *et al.*, 2004; SZKLO e ULLER, 2008). Santos (2015) obteve compostos com cadeias carbônicas variando de C9 a C13 para a mesma faixa de destilação em bancada.

Nas Tabelas 30, 31 e 32 pode-se observar as principais substâncias presentes nos bio-querosenes obtidos das destilações, referentes ao teor de hidrocarbonetos. Dentre os hidrocarbonetos encontram-se as parafinas, olefinas e naftênicos.

Tabela 30 – Composição dos compostos presentes na faixa do querosene (175 – 235 °C) do experimento 1 (10 % de Na₂CO₃).

Compostos	Composição (%)
Parafinas	38,93
Olefinas	59,41
Naftênicos	1,66
Total de Hidrocarbonetos	100

Tabela 31 – Composição dos compostos presentes na faixa do querosene (175 – 235 °C) do experimento 2 (5 % de Na₂CO₃).

Compostos	Composição (%)
Parafinas	42,06
Olefinas	56,58
Naftênicos	1,36
Total de Hidrocarbonetos	100

Tabela 32 – Composição dos compostos presentes na faixa do querosene (175 – 235 °C) do experimento 3 (sabão com 5 % de Na₂CO₃).

Compostos	Composição (%)
Parafinas	32,78
Olefinas	65,78
Naftênicos	1,44
Total de Hidrocarbonetos	100

Os perfis cromatográficos dos três bio-querosenes apresentam similaridade em suas composições, apresentando tempos de retenção semelhantes, distinguindo entre si apenas em seus teores. Pode-se dizer que os bio-querosenes obtidos das frações destiladas dos 3 experimentos são ricos em hidrocarbonetos das classes das parafinas, olefinas e naftênicos.

Os hidrocarbonetos olefínicos são os que apresentam uma maior concentração nos bio-querosenes, 59,4 % para o experimento 1, 56,6 % para o experimento 2 e com um leve aumento o experimento 3 com 65,7 %. Importante mencionar que dos compostos identificados nenhum pertencem as classes dos oxigenados que contribuem para a instabilidade química e outras características físicas indesejáveis para um biocombustível.

Estes resultados são compatíveis quando comparados com Santos (2015) que obteve percentuais maiores de olefinas (49,76 %) do que parafinas (30,55 %).

4.9.3 Composição das frações destiladas na faixa do diesel (235 – 305 °C) dos três experimentos

No Anexo C, as Figuras C.1, C.2 e C.3 apresentam os cromatogramas das frações destiladas na faixa do diesel (235 – 305 °C) do experimento 1 (10 % de Na₂CO₃), experimento 2 (5 % de Na₂CO₃) e experimento 3 (sabão com 5 % de Na₂CO₃), respectivamente.

De acordo com os cromatogramas obtidos nos experimentos (Figuras C.1, C.2 e C.3) observam-se a predominância de 15 picos majoritários indicados pelos respectivos tempos de retenção.

Nas Tabela 33, 34 e 35 são apresentados os tempos de retenção, quantidade e identificação dos compostos das frações destiladas na faixa do diesel (235 – 305 °C) dos experimentos 1, 2 e 3, respectivamente, os quais foram detectados no espectro de massas e identificados de acordo com banco de dados do software utilizado para análise.

Tabela 33 – Tempos de retenção, quantidade e identificação dos compostos da fração destilada na faixa do diesel (235 – 305 °C) do experimento 1 (10 % de Na₂CO₃).

Pico	Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
1	19,406	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	112-41-4	0,917
2	19,674	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	0,900
3	22,472	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	2437-56-1	3,459
4	22,720	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	3,614
5	25,369	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1120-36-1	8,329
6	25,591	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	5,155
7	28,105	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	13360-61-7	15,195
8	28,306	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9	9,940
9	30,674	Ceteno	C ₁₆ H ₃₂	629-73-2	11,075
10	30,856	Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	544-76-3	6,133
11	33,121	8-Heptadeceno	C ₁₇ H ₃₄	2579-04-6	14,261
12	33,283	Heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	629-78-7	8,617

Continuação da Tabela 33.

13	35,574	Octadecano	C ₁₈ H ₃₈	593-45-3	2,623
14	37,808	2-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	2922-51-2	7,015
15	41,968	2-Nonadecanone	C ₁₉ H ₃₈ O	629-66-3	2,769

Tabela 34 – Tempos de retenção, quantidade e identificação dos compostos da fração destilada na faixa do diesel (235 – 305 °C) do experimento 2 (5 % de Na₂CO₃).

Pico	Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
1	19,410	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	112-41-4	1,015
2	19,678	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	1,044
3	22,476	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	2437-56-1	3,397
4	22,724	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	3,855
5	25,371	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1120-36-1	7,495
6	25,596	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	5,802
7	28,103	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	13360-61-7	12,709
8	28,310	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9	11,166
9	30,676	Ceteno	C ₁₆ H ₃₂	629-73-2	10,755
10	30,861	Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	544-76-3	7,325
11	33,119	1-Heptadeceno	C ₁₇ H ₃₄	2579-04-6	12,051
12	33,289	Heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	629-78-7	10,380
13	35,578	Octadecano	C ₁₈ H ₃₈	593-45-3	2,439
14	37,809	2-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	2922-51-2	7,095
15	41,963	2-Nonadecanone	C ₁₉ H ₃₈ O	629-66-3	3,471

Tabela 35 – Tempos de retenção, quantidade e identificação dos compostos da fração destilada na faixa do diesel (235 – 305 °C) do experimento 3 (sabão com 5 % de Na₂CO₃).

Pico	Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
1	19,410	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	112-41-4	1,027
2	19,677	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	0,751
3	22,478	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	2437-56-1	3,816
4	22,724	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	3,249
5	25,378	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1120-36-1	9,346

Continuação da Tabela 35.

6	25,593	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	3,368
7	28,118	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	13360-61-7	17,650
8	28,310	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9	8,016
9	30,686	Ceteno	C ₁₆ H ₃₂	629-73-2	13,255
10	30,857	Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	544-76-3	3,208
11	33,137	1-Heptadeceno	C ₁₇ H ₃₄	6765-39-5	19,847
12	33,286	Heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	629-78-7	5,862
13	35,577	Octadecano	C ₁₈ H ₃₈	593-45-3	1,704
14	37,813	2-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	2922-51-2	6,350
15	41,969	2-Nonadecanone	C ₁₉ H ₃₈ O	629-66-3	2,551

De acordo com as tabelas, verifica-se que foram identificados os compostos nos intervalos dos tempos de retenção no intervalo de 19,40 minutos a 41,96 minutos, representando cadeias com C12 a C19. Apesar de apresentar hidrocarbonetos de cadeias curtas, caraterísticos das gasolinas e querosene, há uma predominância de cadeias no intervalo de C15 a C17.

Nas Tabelas 36, 37 e 38 pode-se observar as principais substâncias presentes nos diesel obtidos das destilações. Observa-se que nesta fração ocorre a presença de compostos oxigenados.

Tabela 36 – Composição dos compostos presentes na faixa do diesel (235 – 305 °C) do experimento 1 (10 % de Na₂CO₃).

Compostos	Composição (%)
Parafinas	36,98
Olefinas	53,23
Total de Hidrocarbonetos	90,22
Cetonas	9,78
Total de Oxigenados	9,78

Tabela 37 – Composição dos compostos presentes na faixa do diesel (235 – 305 °C) do experimento 2 (5 % de Na₂CO₃).

Compostos	Composição (%)
Parafinas	42,01
Olefinas	47,42
Total de Hidrocarbonetos	89,83
Cetonas	10,57
Total de Oxigenados	10,57

Tabela 38 – Composição dos compostos presentes na faixa do diesel (235 – 305 °C) do experimento 3 (sabão com 5 % de Na₂CO₃).

Compostos	Composição (%)
Parafinas	26,16
Olefinas	64,94
Total de Hidrocarbonetos	91,1
Cetonas	8,90
Total de Oxigenados	8,90

Verifica-se nas tabelas acima que os componentes presentes nas frações destiladas foram classificados em dois grandes grupos: os hidrocarbonetos, sendo as parafinas e as olefinas os principais constituintes e os compostos oxigenados que são representados pelas cetonas.

Os resultados mostram que as maiores quantidades encontradas foram das olefinas nos três experimentos, sendo o experimento 3 com o maior percentual (64,94 %), consequentemente este experimento apresentou o menor rendimento em parafinas que foi de 26,16 %.

Como já era de se esperar, é possível verificar que esta fração de diesel (235-305°C) possui mais compostos de hidrocarbonetos de cadeia longa (C₁₂-C₁₉) pertencentes a classe das parafinas e olefinas. Também nesta fração, encontram-se em sua composição dois compostos oxigenados (C₁₇H₃₄O e C₁₉H₃₈O) que pertencem ao grupo das cetonas. A presença destes oxigenados em baixas quantidades refletem um ponto positivo do diesel obtido após destilação, pois os oxigenados conferem elevação da acidez e corrosividade, contribuindo para a instabilidade termo-oxidativa

Mota (2014) obteve após destilação na fração do diesel (235 – 305 °C) uma quantidade de oxigenados de 8,62 % e 91,38 % de hidrocarbonetos, o mesmo utilizou o óleo de palma bruto com 20 % de carbonato de sódio em sua reação de craqueamento.

4.9.4 Composição dos resíduos das destilações dos três experimentos

No Anexo D, as Figuras D.1, D.2 e D.3 apresentam os cromatogramas dos resíduos obtidos após as destilações dos experimento 1 (10 % de Na₂CO₃), experimento 2 (5 % de Na₂CO₃) e experimento 3 (sabão com 5 % de Na₂CO₃), respectivamente.

De acordo com o cromatograma obtido do experimento 2, observa-se a predominância de 5 picos majoritários indicados pelos respectivos tempos de retenção e nos experimentos 1 e 3 há a predominância de 8 picos majoritários.

Nas Tabelas 39, 40 e 41 são apresentados os tempos de retenção, quantidade e identificação dos compostos dos resíduos após as destilações dos experimentos 1, 2 e 3, respectivamente, os quais foram detectados no espectro de massas e identificados de acordo com banco de dados do software utilizado para análise.

Tabela 39 – Tempos de retenção, quantidade e identificação dos compostos do resíduo após destilação do experimento 1 (10 % de Na₂CO₃).

Pico	Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
1	33,272	Heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	629-78-7	3,694
2	35,577	Octadecano	C ₁₈ H ₃₈	593-45-3	2,689
3	37,806	2-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	2922-51-2	20,550
4	39,810	3-Octadecanone	C ₁₈ H ₃₆ O	18261-92-2	6,883
5	41,968	2-Nonadecanone	C ₁₉ H ₃₈ O	821-95-4	38,617
6	43,905	Pentadecano, 2-fenil	C ₂₁ H ₃₆	4534-66-1	8,462
7	45,375	5-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	4941-53-1	6,820
8	47,681	Benzeno, (1-metilhexadecil)	C ₂₃ H ₄₀	55125-25-2	12,285

Tabela 40 – Tempos de retenção, quantidade e identificação dos compostos do resíduo após destilação do experimento 2 (5 % de Na₂CO₃).

Pico	Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
1	33,272	Heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	629-78-7	4,338
2	37,802	2-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	2922-51-2	7,103
3	41,961	2-Nonadecanone	C ₁₉ H ₃₈ O	821-95-4	40,570
4	43,903	Pentadecano, 2-fenil	C ₂₁ H ₃₆	4534-66-1	13,081
5	47,676	Benzeno, (1-metilhexadecil)	C ₂₃ H ₄₀	55125-25-2	34,908

Tabela 41 – Tempos de retenção, quantidade e identificação dos compostos do resíduo após destilação do experimento 3 (sabão com 5 % de Na₂CO₃).

Pico	Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
1	37,806	2-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	2922-51-2	15,062
2	41,545	Palmítico ácido vinil éster	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	693-38-9	6,964
3	41,972	2-Nonadecanone	C ₁₉ H ₃₈ O	821-95-4	37,517
4	43,795	3-Eicosanone	C ₂₀ H ₄₀ O	2955-56-8	8,813
5	45,282	16-Hentriacontanone	C ₃₁ H ₆₂ O	502-73-8	8,763
6	45,374	Octadecanóico ácido, etenil éster	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	111-63-7	8,956
7	47,137	Octadecanóico ácido, 2-propenil éster	C ₂₁ H ₄₀ O ₂	6289-31-2	8,211
8	48,971	18-Pentatriacontanone	C ₃₅ H ₇₀ O	504-53-0	5,714

Analisando as tabelas acima, verifica-se que os compostos foram identificados nos tempos de retenção no intervalo de 33,27 minutos a 48,97 minutos, representando cadeias de 17 a 35 carbonos.

Nas Tabelas 42, 43 e 44 pode-se observar as principais substâncias presentes nos resíduos após as destilações.

Tabela 42 – Composição dos compostos presentes no resíduo após destilação do experimento 1 (10 % de Na₂CO₃).

Compostos	Composição (%)
Parafinas	6,38
Olefinas	6,82
Aromáticos	20,75
Total de Hidrocarbonetos	33,95
Cetonas	66,05
Total de Oxigenados	66,05

Tabela 43 – Composição dos compostos presentes no resíduo após destilação do experimento 2 (5 % de Na₂CO₃).

Compostos	Composição (%)
Parafinas	4,34
Aromáticos	47,99
Total de Hidrocarbonetos	52,33
Cetonas	47,67
Total de Oxigenados	47,67

Tabela 44 – Composição dos compostos presentes no resíduo após destilação do experimento 3 (sabão com 5 % de Na₂CO₃).

Compostos	Composição (%)
Cetonas	75,87
Éster	24,13
Total de Oxigenados	100

Como era de se esperar, os compostos que foram identificados pela cromatografia gasosa nos resíduos obtidos após destilação em bancada são constituídos na sua maioria por compostos oxigenados de cadeia longa. O experimento 1 apresentou 66 % e o experimento 2 apresentou 47,67 % de oxigenados, ambos das classes das cetonas, já o experimento 3 sua composição é totalmente de compostos oxigenados divididos em cetonas (75,87 %) e ésteres (24,13 %).

Esses dados nos mostram a eficiência do processo de destilação, onde o objetivo é obter frações semelhantes às frações dos derivados de petróleo (gasolina, querosene e

diesel), ou seja, frações ricas em hidrocarbonetos alifáticos, consequentemente um resíduo com predominância de compostos oxigenados de cadeia longa, que são indesejáveis nos biocombustíveis por promoverem características físico-químicas desfavoráveis.

4.10 ESTUDO DO COMPORTAMENTO REACIONAL DO CRAQUEAMENTO TÉRMICO CATALÍTICO EM ESCALA PILOTO

No decorrer dos processos de craqueamento térmico catalítico em escala piloto foram retiradas amostras dos experimentos em intervalos de 10 minutos até um total de 10 amostras, como já visto, a primeira amostra foi retirada com 30 minutos de reação, tempo este em que foi observado a formação de produto líquido, e a última com 120 minutos de reação.

Estas amostras foram coletadas e tratadas como descritas no item 3.5. Foram identificadas as características físico-químicas através das análises de índice de acidez, índice de saponificação, índice de refração, viscosidade e massa específica. Assim como

4.10.1 Características físico-químicas do experimento 1 (450 °C e 10 % de Na₂CO₃)

A Tabela 45 apresenta os resultados das características físico-químicas referentes as 10 amostras coletadas em intervalos de 10 minutos.

Tabela 45 – Características físico-químicas das amostras coletadas no experimento 1.

Tempo (min)	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
Temperatura (°C)	66	102	162	188	214	290	356	380	408	437
Índice de acidez (mg KOH/g)	7,69	8,49	9,73	35,30	36,34	12,4	9,35	5,38	4,08	4,67
Índice de saponificação (mg KOH/g)	26,58	23,27	31,81	70,56	62,60	21,89	12,63	11,31	14,06	15,97
Índice de refração	1,454	1,457	1,460	1,457	1,458	1,457	1,460	1,459	1,454	1,455
Viscosidade (mm ² /s)	1,85	1,72	2,46	5,50	5,31	3,02	2,85	2,72	2,45	2,46

Continuação da Tabela 45.

Massa específica (g/cm ³)	0,804	0,803	0,824	0,841	0,835	0,805	0,795	0,800	0,805	0,806
---	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

A Figura 37 apresenta o comportamento do índice de acidez e da temperatura em relação ao tempo de reação do experimento 1 (10 % de Na₂CO₃).

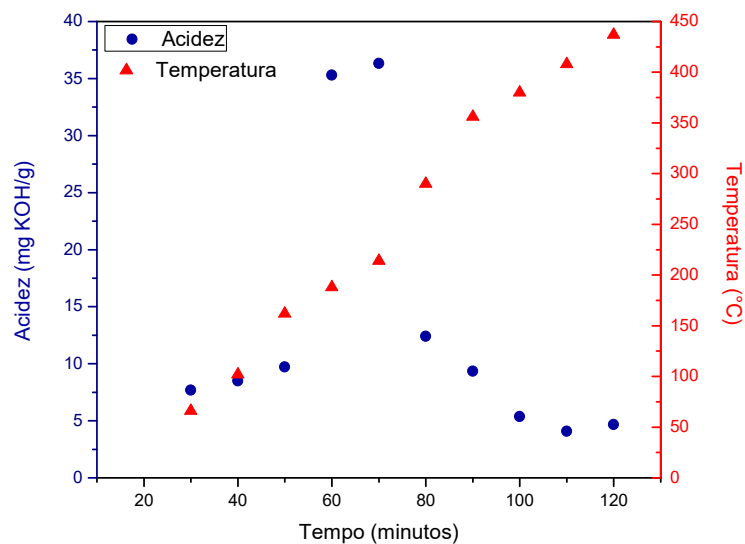


Figura 37 – Comportamento do índice de acidez e da temperatura em relação ao tempo de reação do experimento 1 (10 % de Na₂CO₃).

A Figura 38 mostra o comportamento da massa de PLO e da temperatura em função do tempo de reação do experimento 1 (10 % de Na₂CO₃).

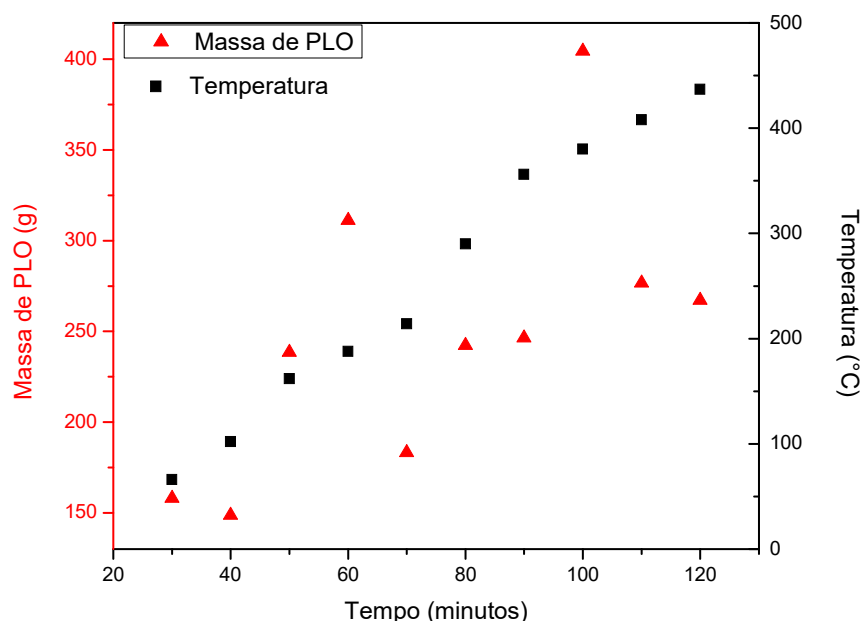


Figura 38 – Comportamento da massa de PLO e da temperatura em relação ao tempo de reação do experimento 1 (10 % de Na_2CO_3).

Analisando a Tabela 45 e a Figura 37 observa-se que o índice de acidez apresentou um valor de 7,69 mg KOH/g no início da coleta com 30 minutos de reação, observa-se que o índice de acidez aumenta até os 70 minutos chegando a 36,34 mg KOH/g demonstrando que nesse intervalo de tempo ocorre predominantemente o craqueamento primário, ou seja, ocorre a clivagem dos triglicerídeos, provavelmente a quantidade de espécies ácidas foi aumentada, ocasionando uma elevação no índice de acidez. A partir de 80 minutos, quando a temperatura está a 290 °C, fica evidente o decréscimo da acidez até atingir 4,67 mg KOH/g no último ponto coletado, é possível que a partir deste ponto o catalisador tenha atuado de forma mais eficiente no processo de desoxigenação.

Comportamento semelhante ao do índice de acidez pode ser visto também para a viscosidade, índice de saponificação e massa específica. Inicialmente a viscosidade apresenta um valor de 1,85 mm^2/s , depois ocorre uma elevação até o tempo de 60 minutos (5,50 mm^2/s) e a partir deste tempo uma diminuição chegando nos pontos finais de coleta com 2,4 mm^2/s . Da mesma forma o índice de saponificação inicialmente apresenta um valor de 26,58 mg KOH/g em 60 minutos alcança 70,56 mg KOH/g e no ultimo ponto atinge um valor de 15,97 mg KOH/g. Como mencionado para o índice de acidez,

inicialmente ocorre o craqueamento primário, nesta primeira etapa ocorre a formação de compostos com cadeias maiores e depois na segunda etapa a formação de compostos de cadeia menores.

Lhamas (2013), realizou teste semelhante ao deste trabalho, utilizou o óleo de palma como matéria-prima e realizou a reação de craqueamento catalítico a 440 °C com o carbonato de cálcio a 5; 7,5 e 10 % em relação a massa da matéria-prima e observou o mesmo comportamento analisado neste trabalho, que foi o aumento do índice de acidez até um determinado tempo e depois a redução desta acidez.

De acordo com a Figura 38 verifica-se uma oscilação na massa de PLO com o decorrer do tempo de reação. Apresentando uma maior produção de PLO no tempo de 100 minutos com uma temperatura de 380 °C.

4.10.2 Características físico-químicas do experimento 2 (450 °C e 5 % de Na₂CO₃)

A Tabela 46 apresenta os resultados das características físico-químicas referentes as 10 amostras coletadas em intervalos de 10 minutos.

Tabela 46 – Características físico-químicas das amostras coletadas no experimento 2.

Tempo (min)	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
Temperatura (°C)	69	105	201	238	274	306	394	405	421	455
Índice de acidez (mg KOH/g)	14,82	10,53	11,73	84,2	57,43	17,56	5,78	5,30	5,89	5,95
Índice de saponificação (mg KOH/g)	41,58	27,80	28,31	94,20	66,79	18,43	8,22	7,01	9,44	10,01
Índice de refração	1,446	1,448	1,453	1,453	1,453	1,455	1,455	1,450	1,450	1,456
Viscosidade (mm ² /s)	3,24	2,30	2,29	6,58	4,88	3,77	3,6	2,50	2,00	2,62
Massa específica (g/cm ³)	*	*	0,97	1,1	*	*	*	1,05	1,05	*

* sem amostra suficiente.

A Figura 39 apresenta o comportamento do índice de acidez e da temperatura em relação ao tempo de reação do experimento 2 (5 % de Na_2CO_3).

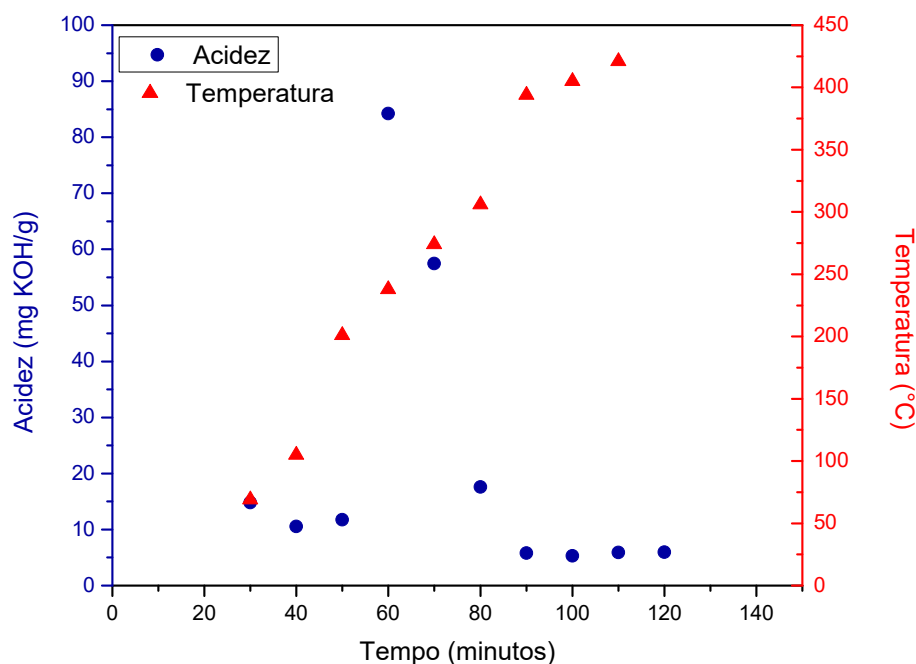


Figura 39 – Comportamento do índice de acidez e da temperatura em relação ao tempo de reação do experimento 2 (5 % de Na_2CO_3).

De acordo com a Tabela 46 e a Figura 39 verifica-se que o comportamento da acidez deste experimento apresentou semelhanças ao do experimento 1 (10 % de Na_2CO_3). Iniciou com acidez de 14,82 mg KOH/g em 30 minutos, atingiu um valor máximo no tempo de 60 minutos de 84,3 mg KOH/g e em seguida um decréscimo até 5,95 mg KOH/g em 120 minutos. Pode-se dizer que a partir de 90 minutos o processo de desoxigenação manteve-se constante. O uso de apenas 5 % de catalisador (metade do experimento 1) mostra a eficiência do processo de desoxigenação quando usado em uma quantidade maior, observa-se que o comportamento é semelhante porém com valores de acidez bem superiores ao do experimento 1.

As análises de índice de saponificação, viscosidade e massa específica seguem o comportamento do índice de acidez, quando a acidez atinge seu valor máximo em 60 minutos, a viscosidade apresenta um valor de 6,58 mm^2/s , a saponificação de 94,20 mg

KOH/g e a massa específica de 1,1 g/cm³, ambas análises atingem seus maiores valores neste mesmo tempo.

Essas análises também justificam que o experimento 2 (5 % de Na₂CO₃) apresentou valores de ponto de ebulição maiores que o experimento 1 (10 % de Na₂CO₃) na curva de destilação. Fica evidente a composição de cadeias maiores no experimento em que foi usado uma quantidade menor de catalisador.

4.10.3 Características físico-químicas do experimento 3 (sabão de sebo bovino, 450 °C com 5 % de Na₂CO₃)

A Tabela 47 apresenta os resultados das características físico-químicas referentes as 10 amostras coletadas em intervalos de 10 minutos.

Tabela 47 – Características físico-químicas das amostras coletadas no experimento 3.

Tempo (min)	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
Temperatura (°C)	97	105	153	226	312	330	333	343	352	358
Índice de acidez (mg KOH/g)	6,57	7,00	7,65	7,61	7,98	7,72	7,15	5,07	5,14	4,80
Índice de saponificação (mg KOH/g)	5,06	6,31	11,42	13,80	14,99	13,89	7,43	1,24	1,25	2,43
Índice de refração	1,456	1,458	1,456	1,453	1,453	1,452	1,453	1,444	1,444	1,445
Viscosidade (cSt)	2,79	2,31	2,64	2,68	2,51	2,52	2,54	2,54	2,43	3,20
Massa específica (g/cm ³)	*	*	1,07	1,07	1,07	*	*	1,04	*	1,04

* sem amostra suficiente.

A Figura 40 apresenta o comportamento do índice de acidez e da temperatura em relação ao tempo de reação do experimento 3 (sabão com 5 % de Na_2CO_3).

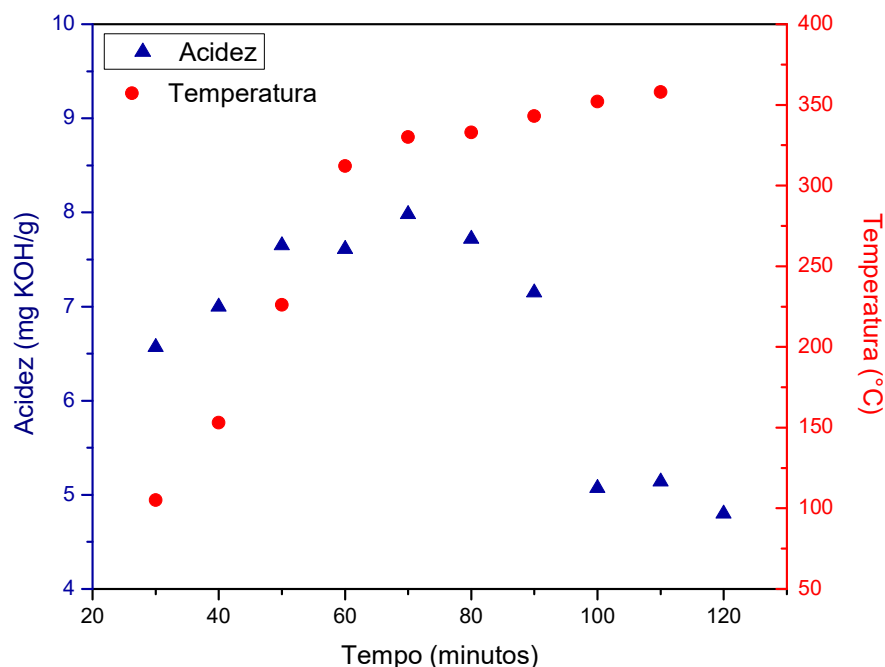


Figura 40 – Comportamento do índice de acidez e da temperatura em relação ao tempo de reação do experimento 3 (sabão com 5 % de Na_2CO_3).

Os resultados para o índice de acidez de todas as amostras coletadas ao longo da reação mostram uma baixa variação dos valores entre si. Como neste experimento a matéria-prima foi saponificada, ou seja, os ésteres foram hidrolisados formando sais de ácidos graxos (sabão), presume-se que a etapa de quebra dos triglicerídeos no processo de craqueamento ocorreu de forma reduzida, facilitando o processo de desoxigenação.

Santos (2015), utilizou o sabão de palma como matéria-prima para a reação de craqueamento e utilizou o carbonato de sódio (15 %) como catalisador a uma temperatura de 440 °C e obteve resultados semelhantes ao deste trabalho em relação a acidez. Foram coletadas dez amostras ao longo da reação e obteve valores relativamente baixos de acidez com pouca variação entre eles.

4.11 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS COLETADAS

Nesta seção apresentam-se as composições químicas das amostras coletadas ao longo do tempo nas reações de craqueamento térmico catalítico do sebo bovino em escala piloto. Como já mencionado, as amostras foram coletadas em intervalos de 10 minutos, perfazendo um total de 10 amostras, sendo a primeira amostra coletada com 30 minutos de reação.

4.11.1 Experimento 1 (10 % de Na₂CO₃)

No Anexo E, nas Figuras E.1 até E.10 estão apresentados os cromatogramas obtidos das 10 amostras coletadas ao longo da reação.

De acordo com os cromatogramas obtidos nas amostras coletadas no experimento 1 (Anexo E) observa-se a predominância de 24 a 28 picos majoritários e que foram identificados pelos seus respectivos tempos de retenção.

No Anexo F, as Tabelas de F.1 a F.10 apresentam os tempos de retenção, a quantidade e a identificação dos compostos presentes nas amostras coletadas do experimento 1 que foram detectados no espectro de massas e identificados de acordo com banco de dados do software utilizado para análise.

A Tabela 48 mostra, em termos percentuais, os grupos funcionais identificados a partir dos compostos descritos nas tabelas apresentadas no Anexo F. Nos 10 pontos coletados observa-se a presença de hidrocarbonetos (HC) pertencentes as classes das olefinas (olef.), parafinas (paraf.) e aromáticos (arom.) e os compostos oxigenados (oxig.).

Tabela 48 – Grupos funcionais presentes nas amostras coletadas do experimento 1 (10 % de Na₂CO₃).

Tempo (min.)	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
Temp. (°C)	66	102	162	188	214	290	356	380	408	437
Olef. (%)	65,26	64,55	63,40	57,20	45,88	48,24	64,14	58,00	57,89	56,77
Paraf. (%)	25,86	25,01	25,31	22,18	30,75	41,17	24,80	33,57	32,40	34,42
Arom. (%)	5,08	6,25	5,31	2,70	2,26	2,14	4,77	-	-	1,12

Continuação da Tabela 48.

HC. (%)	96,20	95,82	94,03	82,08	78,89	91,55	93,70	91,58	90,29	92,32
Oxig. (%)	3,80	4,18	5,97	17,92	21,11	8,45	6,30	8,42	9,71	7,68

Em relação aos compostos oxigenados, observa-se que a maior presença está no tempo de 70 minutos (21,11 %). No início da reação há uma quantidade de 3,8 % de oxigenados, este valor aumenta com o decorrer da reação até atingir 21,11 % no tempo de 70 minutos então, ocorre um decréscimo até 7,68 % no último ponto coletado. A análise da composição química das amostras coletadas valida a análise de acidez, que mostrou que no tempo de 70 minutos apresentou um maior índice de acidez. Importante mencionar que os compostos oxigenados identificados são das classes das cetonas com 17 e 19 carbonos, identificados como 2-Heptadecanone e 2-Nonadecanone, respectivamente, evidenciando mais uma vez a eficiência do carbonato de sódio a 10 % no processo de desoxigenação.

Observa-se que as olefinas são os compostos presentes em maior quantidade em todas as amostras coletadas e o percentual de hidrocarboneto na maioria dos pontos atinge valores superiores a 90 %, mostrando que o processo obteve um alto rendimento em hidrocarbonetos.

4.11.2 Experimento 2 (5 % de Na_2CO_3)

No Anexo G, as Figuras G.1 a G.10 apresentam os cromatogramas obtidos das 10 amostras coletadas ao longo da reação. De acordo com os cromatogramas observa-se a predominância de 20 a 28 picos majoritários e que foram identificados pelos seus respectivos tempos de retenção.

No Anexo H, as Tabelas H.1 a H.10 apresentam os tempos de retenção, a quantidade e a identificação dos compostos presentes nas amostras coletadas do experimento 2 com 5 % de Na_2CO_3 , os quais foram detectados no espectro de massas e identificados de acordo com banco de dados do software utilizado para análise, verificando cada tempo de retenção.

A Tabela 49 apresenta, em termos percentuais, os grupos funcionais identificados a partir dos compostos descritos nas tabelas apresentadas no Anexo H. Nos 10 pontos

coletados observa-se a presença de grupos funcionais das classes das olefinas (olef.), parafinas (paraf.), aromáticos (arom.) e grupos oxigenados (oxig.).

Tabela 49 – Grupos funcionais presentes nas amostras coletadas do experimento 2 (5 % de Na₂CO₃).

Tempo (min.)	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
Temp. (°C)	69	105	201	238	274	306	394	405	421	455
Olef. (%)	64,90	66,99	62,86	39,28	40,47	47,03	52,29	57,52	55,66	54,24
Paraf. (%)	29,01	29,70	27,37	27,84	29,39	45,55	39,88	33,14	36,36	38,19
Arom. (%)	1,03	1,59	4,82	-	-	-	-	-	1,00	0,55
HC (%)	94,95	98,29	95,05	67,12	69,86	92,58	92,17	90,66	93,03	92,98
Oxig. (%)	5,05	1,71	4,95	32,88	30,14	7,42	7,83	9,34	6,97	7,02

Olef. = olefinas; Paraf. = parafinas; Arom. = aromáticos; HC. = hidrocarbonetos; Oxig. = oxigenados.

Neste experimento, assim como o experimento 1, nos pontos coletados com 60 e 70 minutos observa-se uma maior presença de compostos de grupos oxigenados corroborando com a análise do índice de acidez, onde mostrou nestes tempos valores superiores de índice de acidez. Em comparação ao experimento 1 onde se utilizou 10 % de catalisador, neste ensaio a quantidade de oxigenados nestes pontos é bem superior e, além da presença dos compostos já mencionados no experimento 1, neste percebe-se a presença de dois picos que foram identificados como sendo o ácido n-hexadecanóico e o ácido octadecanóico. Provavelmente a quantidade de catalisador utilizado, que foi de 5 %, não atuou de forma eficiente como o experimento 1 com 10 % de catalisador.

Assim como no experimento 1, há a presença de compostos aromáticos, mas em pequenas quantidades, os hidrocarbonetos variam de 79,28 a 89,99 % da composição total com exceção dos pontos onde os oxigenados apresentam quantidades elevadas que são de 59,86 e 64,69 % nos tempos de 60 e 70 minutos respectivamente.

4.11.3 Experimento 3 (sabão com 5 % de Na₂CO₃)

No Anexo I, nas Figuras I.1 a I.10 estão apresentados os cromatogramas obtidos a partir das 10 amostras coletadas ao longo do tempo de reação do experimento 3.

No Anexo J, as Tabelas J.1 a J.10 apresentam os compostos identificados das 10 amostras coletadas durante o processo de craqueamento térmico catalítico do sabão de sebo bovino com 5 % de Na₂CO₃, os quais foram detectados no espectro de massas e identificados de acordo com banco de dados do software utilizado para análise, verificando cada tempo de retenção.

A Tabela 50 apresenta, em termos percentuais, os grupos funcionais identificados a partir dos compostos apresentados nas tabelas do Anexo J. Nos 10 pontos coletados observa-se a presença de grupos funcionais das classes das olefinas (olef.), parafinas (paraf.), aromáticos (arom.) e grupos oxigenados (oxig.).

Tabela 50 – Grupos funcionais presentes nas amostras coletadas do experimento 3 (sabão com 5 % de Na₂CO₃)

Tempo (min.)	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
Temp. (°C)	97	105	153	226	312	330	333	343	352	358
Olef. (%)	65,72	69,04	62,79	63,77	62,94	66,80	65,10	66,10	67,91	66,52
Paraf. (%)	22,28	21,73	21,35	25,85	21,65	21,67	23,04	27,95	25,32	23,48
Arom. (%)	4,14	4,57	5,97	5,63	6,52	6,14	5,92	2,27	-	-
Naft. (%)	-	-	0,952	-	-	-	-	-	-	-
HC. (%)	92,14	95,34	91,07	95,26	91,11	94,61	94,06	96,32	93,24	90,00
Oxig. (%)	7,86	4,66	8,93	4,74	8,89	5,39	5,94	3,68	6,76	10,00

Olef. = olefinas; Paraf. = parafinas; Arom. = aromáticos; Naft. = Naftênicos; HC. = hidrocarbonetos; Oxig. = oxigenados.

Como já mencionado, o processo de craqueamento do experimento 3 utilizou o sabão de sebo bovino com 5 % de catalisador. Observa-se que ao longo do experimento que ocorre uma pequena oscilação na quantidade de hidrocarbonetos formados, verifica-se que, ao longo do processo a composição de hidrocarbonetos é elevada.

De acordo com a Tabela 50, constata-se que houve uma eficiente transformação da matéria-prima, uma vez que ao longo do tempo de reação a quantidade de hidrocarbonetos apresentou-se elevada, em torno de 90 %.

Comparando estes resultados com os outros dois experimentos, pode-se concluir que o processo de craqueamento utilizando sabão é mais eficiente do ponto de vista de formação de compostos oxigenados. Observa-se que este experimento obteve baixas concentrações de compostos oxigenados, o desejável, quando comparado aos outros dois experimentos. Estes compostos oxigenados são representados principalmente pelo grupo das cetonas. Nos pontos 3, 5 e 7 aparecem compostos identificados como sendo dos grupos dos álcoois, porém representam aproximadamente 40 a 45 % do total dos oxigenados presentes.

É importante frisar que os hidrocarbonetos identificados nos três experimentos são compostos também característicos do diesel derivado do petróleo.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

De acordo com os dados obtidos no desenvolvimento deste trabalho, é possível concluir que:

1 – Analisando os rendimentos obtidos em produtos líquidos orgânicos (PLO) do craqueamento térmico catalítico na unidade piloto conclui-se que os mesmos foram satisfatórios. Verificando os rendimentos obtidos nos experimentos 1 (66,5 %) e 2 (64,76 %) em que foram utilizados o sebo bovino bruto, conclui-se que com o uso do carbonato de sódio em quantidades maiores ocorre um aumento no rendimento de produto e a saponificação da matéria-prima (experimento 3) antes da reação ocasiona um menor rendimento (56,8 %), uma vez que a saponificação é realizada com uma solução aquosa, havendo a necessidade de retirar esta umidade antes do processo com o intuito de obter maiores rendimentos.

2 – Apesar do experimento 3 (sabão de sebo bovino) ter apresentado um menor rendimento, o mesmo apresentou características físico-químicas mais favoráveis com um produto menos oxigenado e viscosidade dentro dos padrões da ANP. No entanto, ambos experimentos apresentaram baixos ponto de fulgor, muito abaixo do que prevê a norma da ANP N. 50 para o diesel S10, mostrando a necessidade de realizar a destilação do material para obter frações semelhantes ao combustível de petróleo ou então o mesmo ser usado em misturas com o diesel de origem mineral.

3 – Os resultados obtidos da composição química mostram que ambos experimentos obtiveram rendimentos em hidrocarbonetos próximo dos 90 %, e que a saponificação do material favoreceu a formação de um produto rico em hidrocarbonetos olefinicos (66,55 %) e menores compostos oxigenados (7,77 %).

4 – Em relação a obtenção das frações de hidrocarbonetos a partir do processo de destilação em escala de bancada utilizando uma coluna tipo Vigrex, observou-se que os maiores rendimentos foram obtidos no intervalo de temperatura referente ao diesel (235 a 305 °C) de todos experimentos e que as menores frações foram referentes a temperatura da gasolina (40 – 175 °C).

5 – Os resultados obtidos das análises cromatográficas das frações destiladas mostram que o processo de destilação é uma etapa fundamental no melhoramento da qualidade do biocombustível, uma vez que as frações da gasolina e do querosene apresentaram 100 %

de hidrocarbonetos e que a composição do resíduo foi predominantemente de oxigenados, mostrando a eficiência do processo de destilação.

6 – Em relação as amostras coletadas ao longo do tempo dos experimentos 1 e 2, que utilizaram o sebo bovino bruto, é possível verificar um aumento no índice de acidez e formação de oxigenados até em 60/70 minutos indicando a ocorrência do craqueamento primário e em seguida, até o final da reação, um decréscimo nestes valores evidenciando a desoxigenação dos compostos, ou seja, o craqueamento secundário. Este comportamento já não foi observado no experimento 3, que utilizou o sabão de sebo bovino, e sim uma oscilação na produção destes compostos.

7 – A conversão do sebo bovino através do craqueamento térmico catalítico representa uma alternativa promissora para a produção de combustíveis renováveis a partir desta rota tecnológica. O sebo bovino é um resíduo oriundo da indústria da carne, apesar de não ser considerado como fonte renovável de energia, quando comparado com as oleaginosas, este é um resíduo industrial, com baixo valor econômico e nem sempre é descartado de maneira correta no meio ambiente.

Sugestões de trabalhos futuros

Fazer um estudo da viabilidade econômica e energética do processo de craqueamento térmico catalítico na escala piloto com o sebo bovino bruto e saponificado.

Utilizar o biocombustível produzido em testes em motor diesel, tanto puro como misturados com o diesel S10, assim como testes no motor com as frações destiladas, com o intuito de verificar os aspectos relacionados ao desempenho mecânico de gases gerados.

Continuidade deste trabalho utilizando a banha de porco e a gordura de frango no craqueamento térmico catalítico e fazer uma comparação entre os biocombustíveis produzidos por resíduos animais.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis>>. Acesso em: 11 set. 2017.
- ALEME, H. G. **Determinação de Parâmetros Físico-químicos do Óleo Diesel a Partir de Curvas de Destilação Utilizando Técnicas Quimiométricas**, Tese (Doutorado em Química) UFMG, MG, Brasil, 2011.
- ALENCAR, J. W.; ALVES P. B.; CRAVEIRO A. A. Pyrolysis of Tropical Vegetable Oils. **J. Agric. Food Chem.** n° 31, p. 1268 – 1270, 1983.
- ALMEIDA, H. S.; CORRÊA, O. A; EID, J. G., *et al.* Performance of Thermochemical Conversion of Fat, Oils, and Grease into Kerosene-like Hydrocarbons in Different Production Scales. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.** n. 120, p. 126 – 143, 2016.
- ALMEIDA, H. S.; CORRÊA, O. A; FERREIRA, C. C., *et al.* Diesel-like hydrocarbon fuels by catalytic cracking of fat, oils, and grease (FOG) from grease traps. **Journal of the Energy Institute.** n. 90, p. 337 – 354, 2017.
- ALMEIDA, H. S.; CORRÊA, O. A; EID, J. G., *et al.* Production of biofuels by thermal catalytic cracking of scum from grease traps in pilot scale. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.** n. 118, p. 20 – 33, 2016.
- ALPTEKIN, E., CANAKCI, M. Determination of the density and the viscosities of biodiesel– diesel fuel blends. **Renewable Energy**, v. 33, p. 2623–2630, 2008.
- ANDRADE FILHO, M., **Aspectos Técnicos e Econômicos da Produção de Biodiesel: o caso do sebo bovino como matéria-prima**. Dissertação de Mestrado em Energia. Universidade Salvador, BA, Brasil, 2007.
- AOCS – American Oil Chemist’s Society, **Official Methods and recommended Practices of the American Oil Chemist’s Society**, AOCS Press, Champaign, 2004.
- AQUINO NETO, F. R.; NUNES, D. S. S. **Cromatografia: princípios básicos e técnicas afins**. Rio de Janeiro: Interciência, 2003.

- BAHADUR, N. P.; BOOCOCH, D. G. B.; KONAR, S. K. Liquid Hydrocarbons from Catalytic Pyrolysis of Sewage Sludge Lipid and Canola Oil: Evaluation of Fuel Properties. **Energy & Fuels**, v. 9, p. 248-256, 1995.
- BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2º Ed. Tradução de Maria Angeles Lobo Recio e Luiz Carlos Marques Carrera. Porto Alegre: Boojman, 2002. 622 p.
- BALAT, M.; BALAT, H. A Critical Review of Biodiesel as Vehicular Fuel. **Energy Conversion and Management**, 49 (10):2 727-2 741, 2008.
- BARTLE, K. D.; MYERS, P. History of gas chromatography. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 21, n. 9/10, 2002.
- BEHAR, M. Motores Diesel. 4ª ed., São Paulo: Editora Hemus, 1978.
- BLISKA, F. M. M.; GONÇALVES, J. R. **Estudo da cadeia produtiva de carne bovina no Brasil**. In: Castro, A. M. G. *et al.* (Edi) Cadeias Produtivas e Sistemas Naturais: prospecção tecnológica. Brasília, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), p. 157-183, 1998.
- BLOCK, J. M.; ARELLANO, D. B., **Temas Selectos em Aceites y Grasas**. v. 1, São Paulo, Blucher, 2009.
- BOCKISH, M. **Composition, Structure, Physical data, and Chemical Reactions of Fats and Oils, their Derivatives, and their Associates**. In M. Bockish (Ed.), Fats and Oils Handbook, p. 53-120, USA: AOCS, 1998.
- BP. Statistical Review of World Energy. Disponível em <https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review-2017/bp-statistical-review-of-world-energy-2017-full-report.pdf>>. Acesso em 11 set. 2017.
- BUENO, C. R. F.; FREITAS, S. M.; NACHILUK, K.; Produções e Aplicações do Sebo Bovino. **Textos para Discussão**, n. 32, 2012.
- BURTON, K. W. C.; NICKLESS, G. **Optimization Via Simplex. Part I. Background, definitions and a simple application**. v. 1, n. 2, p. 135-149, 1987.
- BUZETZKI, K.; K. SIDOROVÁ, K.; CVENGROSOVÁ, Z.; CVENGROS, J. Effects of oil type on products obtained by cracking of oils and fats. **Fuel Processing Technology**, n. 92, p. 2041 – 2047, 2011.

- CALDAS, J. N.; LACERDA, A. I.; VELOSO, E.; ASCHOAL, L. C. M. **Internos de Torres: Pratos e Recheios**. Editora Interciência, Petrobras, 2. ed. Rio de Janeiro, RJ, 2007.
- CAMOLESI, V. J. **Caracterização do querosene através da espectroscopia de infravermelho próximo**. 2009. 101 f. Dissertação (Dissertação em Engenharia). Universidade de São Paulo. São Paulo. 2009.
- CAMPOS, A. C.; LEONTSINIS, E. **Petróleo e derivados**. Rio de Janeiro: Técnica, 1989.
- CANAKCI, M.; SANLI, H. Biodiesel Production from Various Feedstocks and Their Effects on the Fuel Properties. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 35, p. 431-441, 2008.
- CARDOSO, J. J. F.; COSTA, A. A.; ALMEIDA, M. A. P.; MELO, C. K.; CARDIAS, H. T. C. **Caracterização do biodiesel metílico produzido a partir de óleo babaçu e suas misturas com o diesel de petróleo**. In: I CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DO BIODIESEL, Brasília, p. 302 – 307, 2006.
- CHANG, C. C.; WAN, S. W. Chinas motor fuels from tung oil. **Ind. Eng. Chem**, v. 39 n. 12, p. 1543–1548, 1947.
- CHANG, W. H.; TYE, C. T. Catalytic cracking of used palm oil using composite zeolite, Malays. **J. Anal. Sci.** n. 17 v. 1, 176 e 184, 2013.
- CHARUSIRI, W.; VITIDSANT. T. Kinetic Study of Used Vegetable Oil to Liquid Fuels over Sulfated Zirconia. **Energy Fuels**, v. 19, n. 5, p. 1783–1789, 2005.
- CIOLA, R. **Fundamentos da cromatografia a gás**. São Paulo: Edgard Blucher, 1985.
- COLLINS, H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos da cromatografia**, p.15. Campinas: Editora Unicamp, 2006.
- DANDIK, L.; AKSOY, H. A. Pyrolysis of used sunflower oil in the presence of sodium carbonate by using fractionating pyrolysis reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 57, pp.81-92, 1998.
- DEMIRBAS, A. Competitive liquid biofuels from biomass. **Applied Energy**, v. 88, 17-28, 2011.

- DERMIBAS, A. Biodiesel Production Via Non-catalytic SCF Method and Biodiesel Fuel Characteristics. **Energy Conversion and Management**, v. 47 (15-16): 2 271-2 282, 2006.
- DERMIBAS, A. **Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines**. Springer-Verlag: London, 1 ed. V. 1, United Kingdom, 205 p. 2008.
- DERMIBAS, A. Diesel fuel from vegetable oil via transesterification and soap pyrolysis. **Energy Sources**. n. 24, vol. 9, p. 835 – 841, 2002.
- 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.
- DOLL, K. M.; SHARMA, B. K.; SUAREZ, P. A. Z.; ERHAN, S. Z. Comparing Biofuels Obtained from Pyrolysis, of Soybean Oil or Soapstock, with Tradicional Soybean Biodiesel: Density, Kinematic Viscosity and Surface Tensions. **Energy & Fuels**. n. 22, p. 2061 – 2066, 2008.
- FARAH, M. A. **Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, v. 22, n. 5, p. 724-731, 1999.
- FORTES, I. C. P.; BAUGH, P. J. Study of calcium soap pyrolysates derived from Macauba fruit – Derivation and analysis by GC/MS and CI-MS. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**. n. 29, vol. 2, p. 153 – 167, 1994.
- FREITAS, R. C. V.; SANTOS, A. L.; KUNRATH, N. F.; *et al.*, Produção de diesel vegetal a partir do craqueamento térmico do sabão de sebo bovino. **Enciclopédia Biosfera**. V. 13, n. 23, p. 1657, 2016.
- GEANKOPLIS, C. J.; **Transport Process Principles (Includes Unit Operations)**. Fourth Edition, USA, Prentice Hall, 2003.
- GIANNELOS, P. N.; ZANNIKOS, F.; STOURNAS, S., *et al*, Tobacco seed oil as an alternative diesel fuel: physical and chemical properties, **Industrial Crops and Products**, v. 16, 1-9, 2002.

- GRUBER, L. D. A.; DAMASCENO, F. C.; CARAMÃO, E. B.; JACQUES, R. A.; GELLER, A. M.; de CAMPOS, M. C. V. Ácidos Naftênicos no Petróleo. **Química Nova**, V. 35, No. 7, pp. 1423-1433, 2012.
- GUNSTONE, F. D. **The Chemistry of Oils and Fats. Sources, Composition, Properties and Uses**. Boca Ranton: CRC press, 2004.
- GUNSTONE, F. D., **Oils and Fats in the Food Industry**. Wiley-Backwell, Chichester, cap. 1, p. 1-10, 2008.
- GURR, M. I.; HARWOOD, J. L.; FRAYN, K. N. **Lipid Biochemistry: an Introduction**. Blackwell Science, Oxford, 5 ed., 320 p., 2002.
- HIGMAN, E. B.; SCHMELTZ, I.; HIGMAN, H. C.; CHORTZ, O. T. Studies on thermal degradation of naturally occurring materials. Products from pyrolysis of tricyclerides at 400 degrees. **J. Agric. Food Chem.** n. 21, vol. 2, p. 202 – 204, 1973.
- HSU, H. L.; OSBURN, J. O.; GROVE, C. S. Pyrolysis of the calcium salts of fatty acids. **Ind. Eng. Chem.** n. 42, vol. 10, p. 2141 – 2145, 1950.
- IDEM, R. O.; KATIKANENI, S. P. R.; BAKHSHI, N. N. Thermal Cracking of Canola Oil: Reaction Products in the Presence and Absence of Steam. **Energy & Fuels**. nº 10, p. 1150 – 1162, 1996.
- KAUFHOLD, S., EMMERICH, K., DOHRMANN, R., STEUDEL, A., UFER, K., Comparison of methods for distinguishing sodium carbonate activated from natural sodium bentonites. **Applied. Clay Sci.** 86, 23–37, 2013.
- KNOTHE, G. **Perspectivas históricas dos combustíveis baseados em óleos vegetais**. Revista A & G, v. 47, n. 2, 2001.
- KNOTHE, G.; GERPEN, V.; KRAHL, J. **The Biodiesel Handbook**. American Oil Chemist's Society Press. EUA, 328 p., 2005.
- KNOTHE; G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, V. 86 (10), p. 1059-1070, 2005.
- KRAUSE, L. C., **Desenvolvimento do processo de produção de biodiesel de origem animal**. Tese de Doutorado em Química. Instituto de Química, UFRGS, Rio Grande do Sul, RS, Brasil, 2008.
- LANÇAS, F. M. **Cromatografia em fase gasosa**. São Carlos: Acta, 1993.

- LANDIS, P. S.; CRAVER, R. H.; BARTON, D. E. Pyrolysis Studies with Jojoba Oil. **J. Agric. Food Chem.** n° 40, p. 456 – 457, 1992.
- LHAMAS, D. E. L. **Estudo do processo de craqueamento termocatalítico do óleo de palma (*Elaeis guineensis*) e do óleo de buriti (*Mauritia flexuosa* L.) para produção de biocombustível.** 2013. 219 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais). Universidade de Federal do Pará. Belém. 2013.
- LIEW, M. Y.; SALMIATION, A.; WAN, A. K. G.; YUNUS, R. **Catalytic Pyrolysis of Waste Chicken Fats using Zeolite Catalysts,, in: Developments in Sustainable Chemical and Bioprocess Technology**, Springer US, p. 73 – 79, 2013.
- 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.
- LORA, E. E. S.; VENTURINI, O. J., **Biocombustíveis.** V.1, Rio de Janeiro, Interciência, 2012.
- MA, F.; HANNA, M. A., Biodiesel Production. A Review, **Bioresource Tecnology**, v. 70, n. 1, p. 1-15, 1999.
- MAHER, K. D.; BRESSLER, D. C., Pyrolysis of Triglyceride Materials for the Production of Renewable Fuels and Chemicals. **Bioresource Tecnology.** 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, 595-601, 2003.
- MANCIO, A. A. **Produção, Fracionamento e Desacidificação de Biocombustíveis Obtidos Via Craqueamento Térmico Catalítico de Óleos Vegetais.** Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais). Universidade de Federal do Pará. Belém. 2015.
- MANCIO, A. A.; COSTA, K. M. B.; FERREIRA, C. C. *et al.* Thermal Catalytic Cracking of Crude Palm Oil at Pilot Scale: Effect of the Percentage of Na₂CO₃ on the Quality of Biofuels. **Industrial Crops and Products.** n. 91, p. 32-43, 2016.
- MANCIO, A. A.; COSTA, K. M. B.; FERREIRA, C. C. *et al.* Process analysis of physicochemical properties and chemical composition of organic liquid products

obtained by thermochemical conversion of palm oil. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. n. 123, p. 284 – 295, 2017.

- MANCIO, A. A.; MOTA, S. A. P.; BORGES, L. E. P. *et al.* Obtenção de gasolina verde por destilação fracionada de produtos líquidos orgânicos oriundos do craqueamento térmico-catalítico usando diferentes porcentagens de catalisador. **Scientia Plena**. n. 01, v. 13, 2017.

- MARZZOCO, A.; TORRES, B. B. **Bioquímica básica**. 2 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1999. 360 p.

- MORETTO, E; FETT, R.; **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos**, 1º Ed., Varela: São Paulo, 1998.

- MOTA, M. F. B. **Implantação de um sistema de destilação atmosférica de petróleo no labpetro-ufes e estudos quimiométricos de frações**. 155 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Espírito Santo. 2008.

- MOTA, S. A. P. **Craqueamento Termo-catalítico de óleos vegetais em diferentes escalas de produção**. 332 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais). Universidade de Federal do Pará. Belém. 2013.

- MOTA, S. A. P.; MANCIO, A. A.; BORGES, L. E. P. *et al.* Production and characterization of green gasoline obtained by thermal catalytic cracking of crude palm oil (*Elaeis guineensis*, Jacq.) in a pilot plant. **Scientia Plena**. n. 1, v. 13, 2017.

- MOTA, S. A. P.; MANCIO, A. A.; LHAMAS, D. E. L.; *et al.* Production of Green Diesel by Thermal Catalytic Cracking of Crude palm Oil (*Elaeis guineensis* Jacq.) in a Pilot Plant. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. V. 110, p. 1-11, 2014.

- MOURA, K. R. M., **Otimização do Processo de Produção de Biodiesel Metílico do Sebo Bovino Aplicando um Delineamento Composto Central Rotacional (dccb) e a Avaliação da Estabilidade Térmica**. Tese de Doutorado em Química, UFPB, PB, Brasil, 2008.

- MUHLEN, C. V.; ZINI, C. A.; CARAMÃO, E. B. *et al.* Caracterização de amostras petroquímicas e derivados utilizando cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GCxGC). **Química Nova**, vol. 29, n. 4, p. 765-775, 2006.

- NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds** (4th ed.). New York: John Wiley & Sons, 1986.

- NAWAR, W. **Lipids**. En: O. R. Fennema, Editor, Food Chemistry (3 rd ed.), Marcel Dekker Inc., New York, p. 225-319, 1996.
- 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.
- NICHOLS, D. S.; SANDERSON K. **The Nomenclature, Structure, and Properties of Food Lipids**. En: Sirorski ZE y Kolakowska A. Chemical and Functional Properties of Food Lipids. CRC Press, Boca Raton, cap. 3, p. 29-60, 2003.
- O'KEEFE, S. F., **Nomenclature and Classification of Lipids**. En: Akoh CC y Min D (Eds). Food Lipids. Marcel Dekker, Inc. New York, cap. 1, 2002.
- OLIVEIRA, L. E.; SILVA, M. L. C. P. Análise da estabilidade oxidativa por termogravimetria (TGA) do sebo bovino e óleo visceral de Tilápia para a produção de biodiesel de 2º geração. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, XX – COBEQ 2014, Florianópolis-SC. **Anais**. Florianópolis: ABEQ, 2014. 1 CD-ROM.
- OLIVEIRA, F. S.; TEIXEIRA, L. S. G.; ARAÚJO, M. C. U.; KORN, M. Screening analysis to detect adulterations in Brazilian gasoline samples using distillation curves. **Fuel**. v. 83, p. 917-923, 2004.
- ONG, Y. K.; BHATIA, S., The current status and perspectives of biofuel production via catalytic cracking of edible and non-edible oils. **Energy**, n. 35, p. 111-119, 2009.
- PANDEY, J. D., VYAS, V., JAIN, P., DUBEY, G. P., TRIPATHI, N., DEY, R., Speed of Sound, Viscosity and Refractive Index of Multicomponent Systems, **Journal of Molecular Liquids**, v.81, pp. 123-133, 1999.
- PASSOS, C. N.; ARAÚJO, M. A.; BRASIL, N. I.; CAMARGO, P. R. C. **Processos de Refino**. Apostila Técnica, Petrobras. Rio de Janeiro, 1999.
- PINHO, D. M. M.; SUAREZ, P. A. Z., Do Óleo de Amendoim ao Biodiesel- Histórico e Política Brasileira para o Uso Energético de Óleos e Gorduras. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, 2017.
- PRADO, C. M. R.; ANTONIOSI FILHO, N. R. Production and characterization of the biofuels obtained bt termal cracking and thermal catalytic cracking of vegetable oils. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. n. 86, p. 338 347, 2009.

- PUTUN, A. E.; APAYDIN, E.; PUTUN, E. Bio-oil production from pyrolysis and steam pyrolysis of soybean-cake: product yields and composition. **Energy**. n° 27, p. 703 – 1713, 2002.
- RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z., A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 2-15, 2013.
- RAMOS, A. C. da S. **Asfaltenos em petróleos brasileiros: Agregação em solventes aromáticos, desenvolvimento de aditivos e estabilização de emulsões**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). UNICAMP, SP. Faculdade de Engenharia Química, 2001.
- RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K. *et al*, **Biodiesel – Um Projeto de Sustentabilidade Econômica e Sócio-ambiental para o Brasil**. Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento, ed. 31, p. 28-37, 2003.
- RATTI, G. **Curso de Fluorescência de Raios X**, São Paulo: EPUSP/LCT, 2008.
- RATTON, A. R. **Produção de hidrocarbonetos a partir do craqueamento de resíduos provenientes de caixa de gordura**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências em Química) – Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2012.
- RIAZI, M. R. **Characterization and properties of petroleum fractions**. ASTM Stock Number: MNL 50, First Edition, USA, Philadelphia, PA, 2005.
- ROSE, D. P.; CONNOLLY, J. M. **Omega-3 fatty acids as cancer chemopreventive agents**. *Pharmacol. Ther.*, New York, v.83, p.217-244, 1999.
- SANTOS, A. L. F., Produção de Bio-óleo a partir do Craqueamento Térmico de Gorduras Residuais Derivadas de Biomassa Animal e Vegetal. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química). Universidade de Brasília. Brasília – DF. 2007.
- SANTOS, A. L. F.; MARTINS, D. U.; IHA, O. K. *et al*. Agro-industrial residues as low-price feedstock for diesel-like fuel production by thermal cracking. **Bioresource Technology**. n. 101, p. 6157 – 6162, 2010.
- SANTOS, J. C. O.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. *et al*. Thermal stability and kinetic Study on Thermal Decomposition of Commercial Edible Oils by Thermogravimetry. **Journal of Food Science**. v. 67, n. 4, 2002.

- SANTOS, M. C., **Estudo do Processo de Craqueamento Termocatalítico da Borra de Neutralização do Óleo de Palma Para Produção de Biocombustível**. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais). Universidade de Federal do Pará. Belém. 2015.
- SANTOS, M. C.; LOURENÇO, R. M.; ABREU, D. H.; *et al.*, Gasoline-like Hydrocarbons by Catalytic Cracking of Soap Phase Residue of Neutralization Process of Palm Oil (*Elaeis guineensis* Jacq.). **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. n. 71, p. 106-119, 2017.
- SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2º Edição Revisada. Vol. 1, São Paulo: Editora EDGARD BLÜCHER LTDA, 1989.
- SÃO PAULO. **Guia técnico ambiental de graxas**, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), 80 p., 2006.
- SCRIMGEOUR, C., **Chemistry on Fatty Acids**, En: Shahidi, F. (Ed.) Bailey's Industrial and Fat Products. 6 ed. John Wiley & Sons, cap.1, p. 1-41, 2005.
- SEIFI, H.; SADRAMELI, S. M. Bound cleavage at carboxyl group-glycerol backbone position in thermal cracking of the triglycerides in sunflower oil. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. n. 121, p. 1 – 10, 2016.
- SENSOZ, S.; KAYNAR, I. Bio-oil production from soybean (*Glycine max* L.); fuel properties of Bio-oil. **Industrial Crops and Products**. nº 23 p. 99–105, 2006.
- SHAY, E. G., Diesel fuel from vegetable-oils - status and opportunities, **Biomass Bioenergy**, v. 4, n. 3, p. 227-242, 1993.
- SILVA, R. M. **Craqueamento Termocatalítico de óleos vegetais e gorduras**. 2010. 189 f. Tese (Doutorado em Química). Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro. 2010.
- SILVA, A. A. L.; SANTOS, A. G. D.; SOUZA, L. D.; *et al.*, Síntese e Caracterização de Biodiesel de Sebo Bovino e de sua Mistura B10. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**. v. 7, n. 1, 2015.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

- SPEIGHT, James G. The **Chemistry and Technology of Petroleum**. 4th ed. Boca Ranton: CRC press, 2006.
- SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R., Triglycerides – Based Diesel Fuels. Renewable and Sustainable. **Energy Reviews**, v. 4, p. 111-113, 2000.
- 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.
- SZKLO, A.; ULLER, V. C. **Fundamentos do Refino de Petróleo: Tecnologia e Economia**. 2ª Edição revisada. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2008.
- KRAIEM, T.; HASSEN-TRABELSI, A. B.; NAOUI, S. *et al.* Characterization of the liquid products obtained from Tunisian waste fish fats using the pyrolysis process. **Fuel Processing Technology** n. 138, 404 – 412, 2015.
- TAMUNAIDU, P.; BHATIA, S. Catalytic Cracking of Palm Oil for the Production of Biofuels: Optimization Studies. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 18, p. 3593-3601, 2007.
- TAPANES, N. D. L. C. O. *et al.*, Biodiesel no Brasil: matérias primas e tecnologias de produção. **Acta Scientiae & Technicae**, Rio de Janeiro, v. 1, n. 1, p. 119-125, 2013.
- TEIXEIRA, G. A. A., **Avaliação do Tempo de Vida Útil de Biodiesel Metílico Obtido a partir da Mistura de Sebo Bovino e Óleos de Soja e Babaçu**. Tese de Doutorado em Química, UFPB, PB, Brasil, 2010.
- THOMAS, J. E.; *et al.* **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2º Ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2004.
- TRIGIA, A. A.; CORREIA, C. A.; VEROTTI FILHO, C. *et al.* Fundamentos de Engenharia de Petróleo, Editora Interciência, 2ª Edição, Rio de Janeiro, 2001.
- UZUN, B. B.; PUTUN, A. E.; PUTUN, E., Fast pyrolysis of soybean cake: Product yields and compositions. **Bioresource Technology**. nº. 97, p. 569 – 576, 2006.

- VOLLHARDT, K. P. C.; SCHORE, N. E. **Química orgânica: estrutura e função**. 4. Edição. Bookman: Porto Alegre, 2004.
- VONGHIA, E.; BOOCOCK, D. G. B.; KONAR, S. K.; *et al.* Pathways for the Deoxygenation of Triglycerides to Aliphatic Hydrocarbons over Activated Alumina. **Energy & Fuels**. n° 9, p. 1090 – 1096, 1995.
- WIGGERS, V. R.; MEIER, H. F.; WISNIEWSKI Jr, A; BARROS, A. A. C.; MACIEL, M. R. W. Biofuels from continuous fast pyrolysis of soybean oil: A pilot plant study. **Bioresource Technology**. v. 100, p. 6570–6577, 2009.
- ZÍLIO, E. L.; PINTO, U. B. **Identificação e distribuição dos principais grupos de compostos presentes nos petróleos brasileiros**. Rio de Janeiro, jan./mar. 2002, v. 45, n. 1, 21-25 p.

ANEXOS

ANEXO A

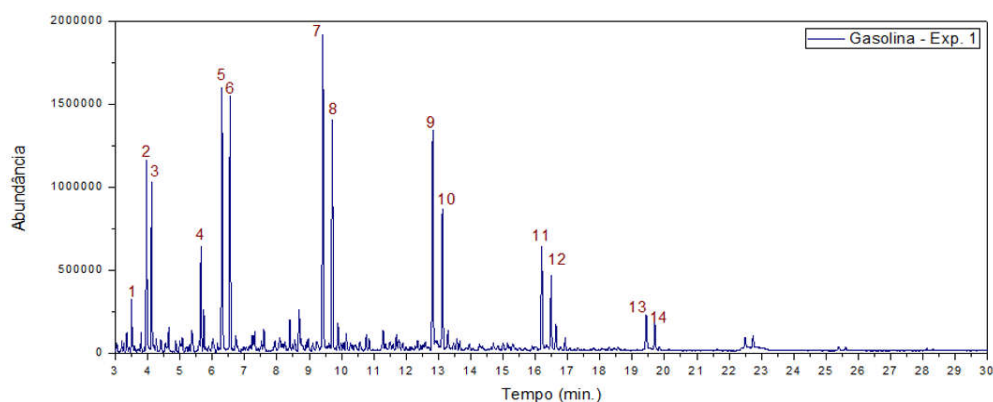


Figura A.1 – Cromatograma da fração destilada na faixa da gasolina (40 – 175 °C) do experimento 1 (10 % de Na_2CO_3)

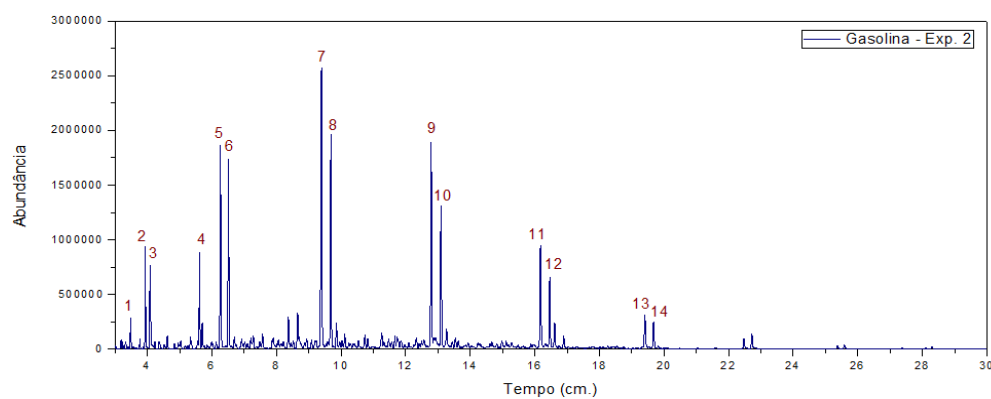


Figura A.2 – Cromatograma da fração destilada na faixa da gasolina (40 – 175 °C) do experimento 2 (5 % de Na_2CO_3)

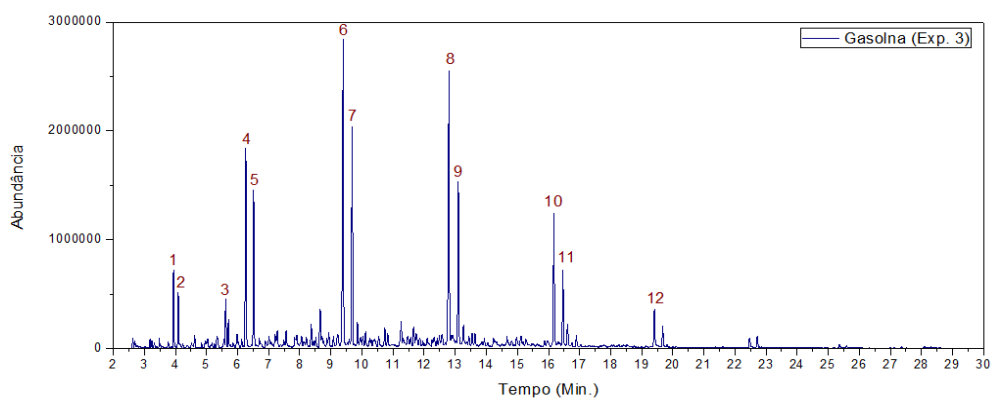


Figura A.3 – Cromatograma da fração destilada na faixa da gasolina (40 – 175 °C) do experimento 3 (sabão com 5 % de Na_2CO_3)

ANEXO B

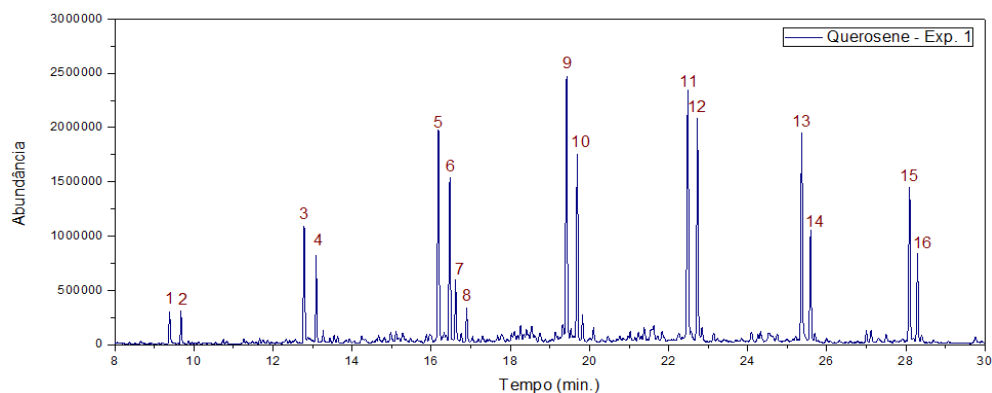


Figura B.1 – Cromatograma da fração destilada na faixa do querosene (175 – 235 °C) do experimento 1 (10 % de Na_2CO_3)

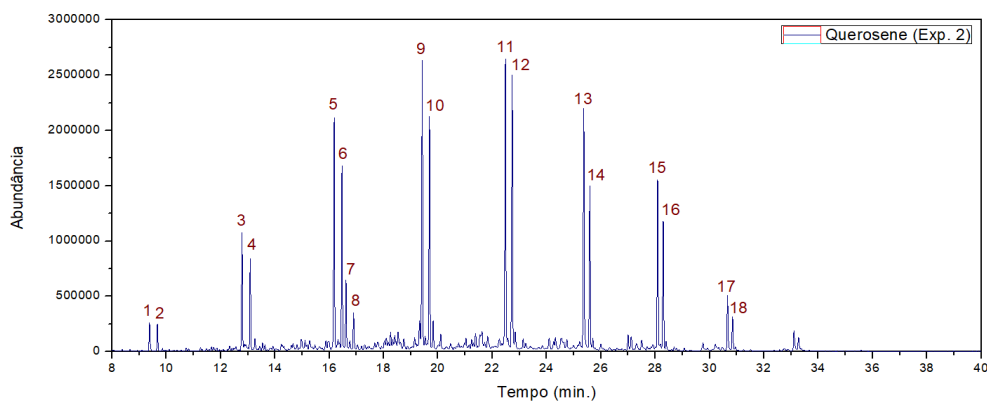


Figura B.2 – Cromatograma da fração destilada na faixa do querosene (175 – 235 °C) do experimento 2 (5 % de Na_2CO_3)

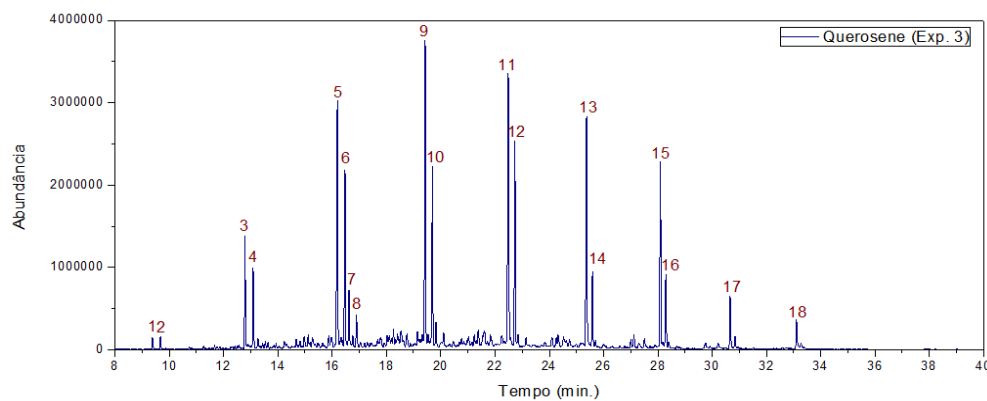


Figura B.3 – Cromatograma da fração destilada na faixa do querosene (175 – 235 °C) do experimento 3 (sabão com 5 % de Na_2CO_3)

ANEXO C

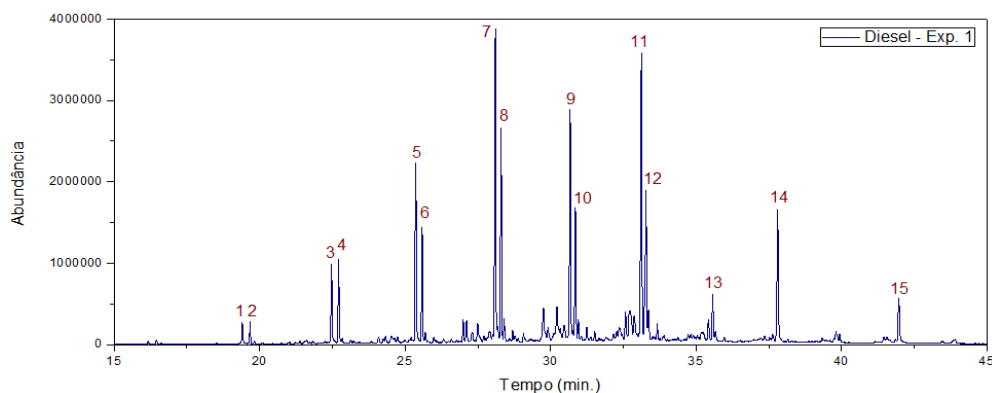


Figura C.1 – Cromatograma da fração destilada na faixa do diesel (235 – 305 °C) do experimento 1 (10 % de Na_2CO_3)

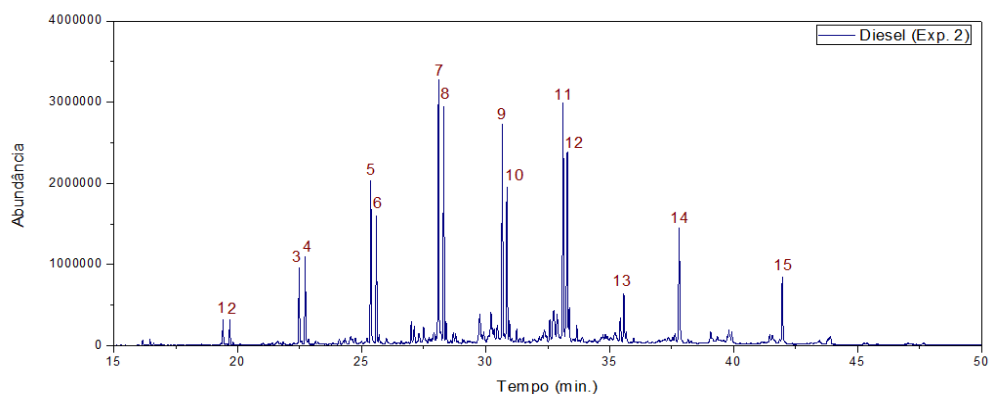


Figura C.2 – Cromatograma da fração destilada na faixa do diesel (235 – 305 °C) do experimento 2 (5 % de Na_2CO_3)

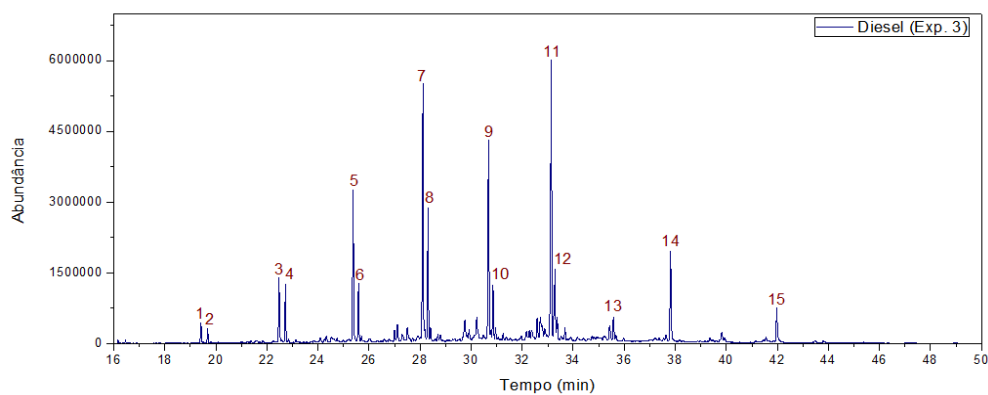


Figura C.3 – Cromatograma da fração destilada na faixa do diesel (235 – 305 °C) do experimento 3 (sabão com 5 % de Na_2CO_3).

ANEXO D

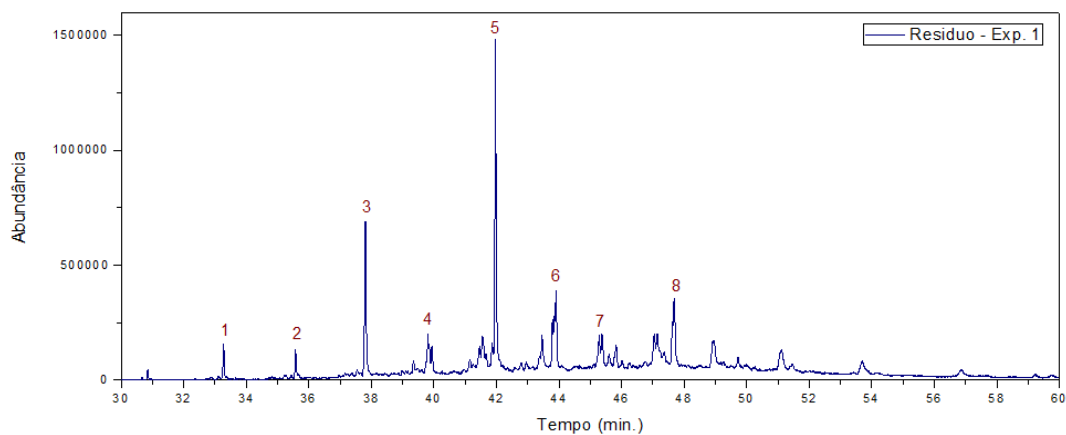


Figura D.1 – Cromatograma da resíduo do experimento 1 (10 % de Na_2CO_3).

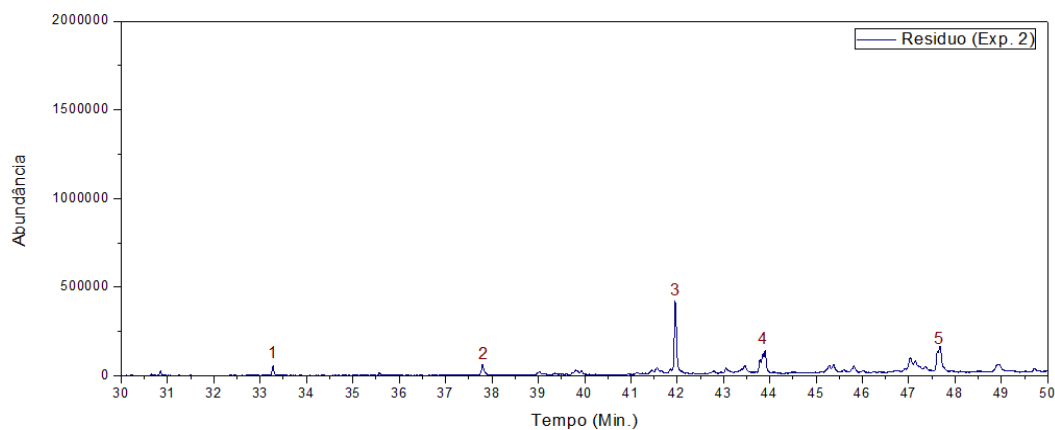


Figura D.2 – Cromatograma da resíduo do experimento 2 (5 % de Na_2CO_3).

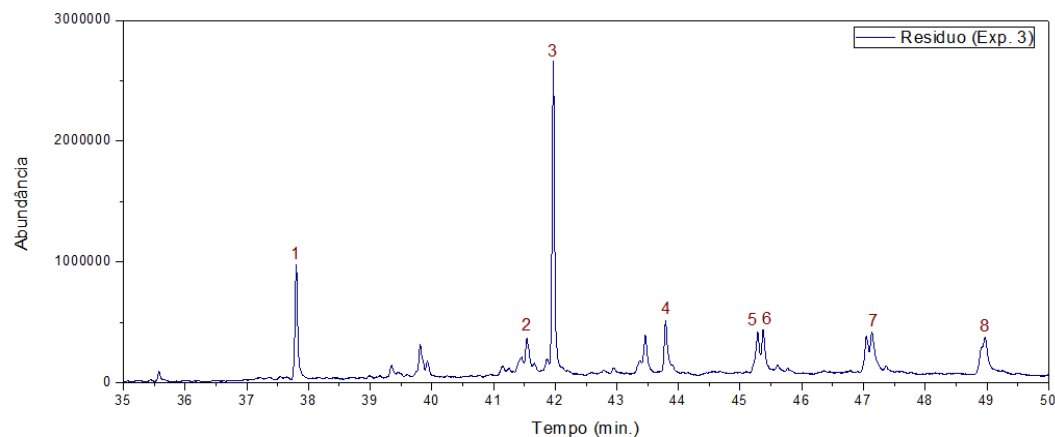


Figura D.3 – Cromatograma da resíduo do experimento 3 (sabão com 5 % de Na_2CO_3).

ANEXO E

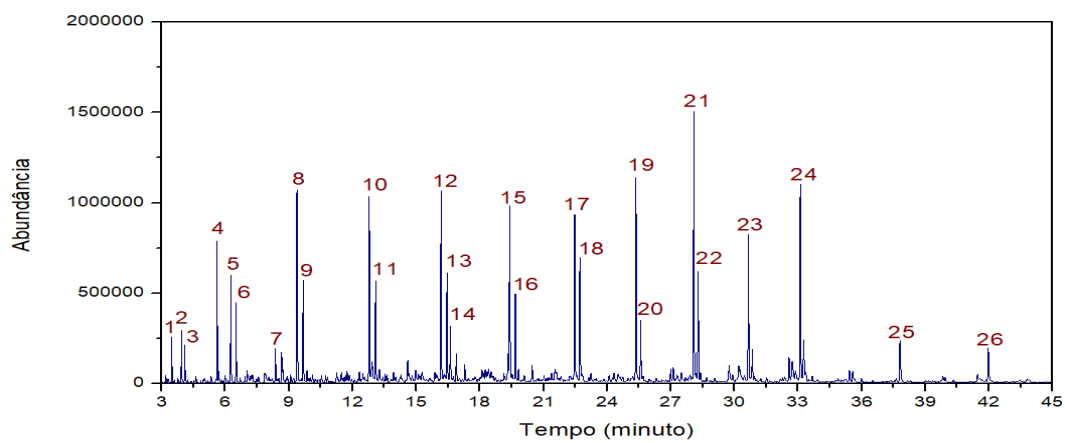


Figura E.1 – Cromatograma do ponto 3 (Exp. 1).

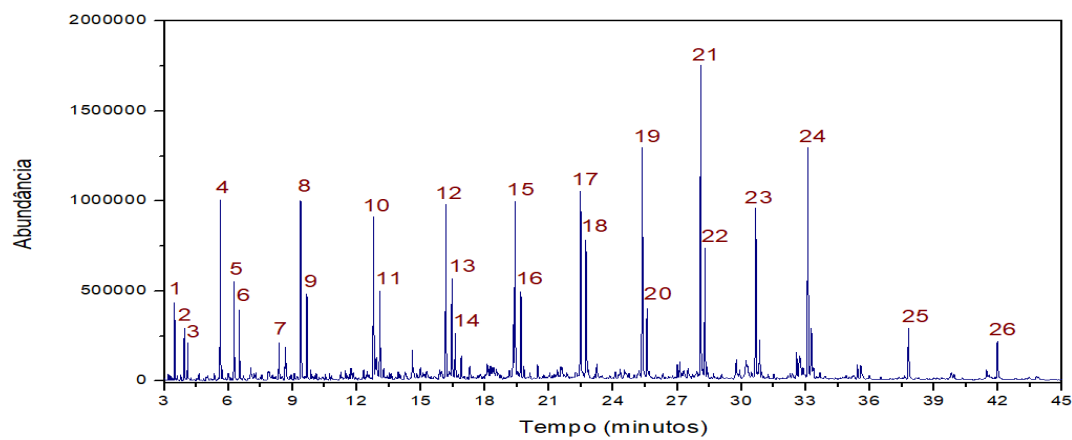


Figura E.2 – Cromatograma do ponto 4 (Exp. 1).

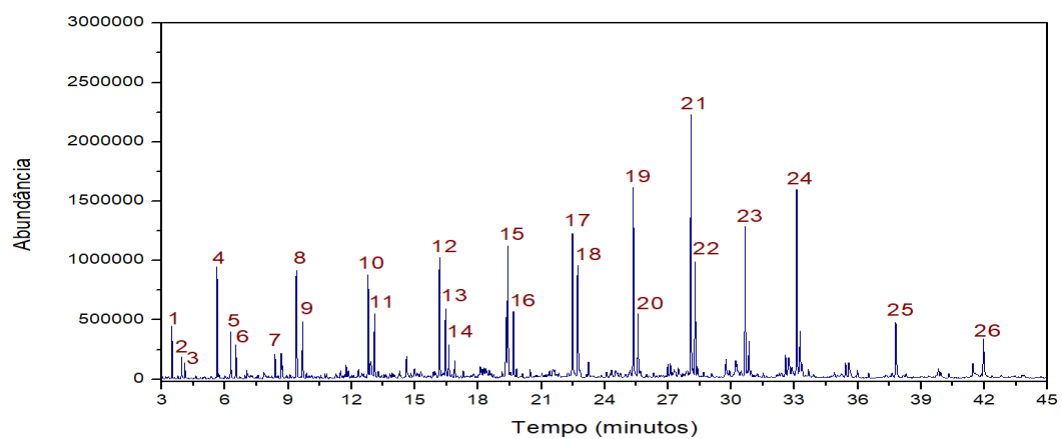


Figura E.3 – Cromatograma do ponto 5 (Exp. 1).

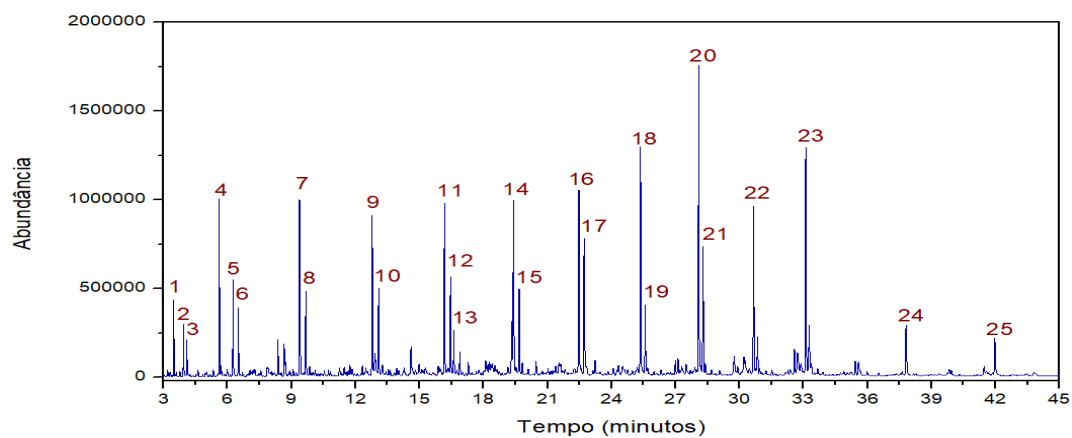


Figura E.4 – Cromatograma do ponto 6 (Exp. 1).

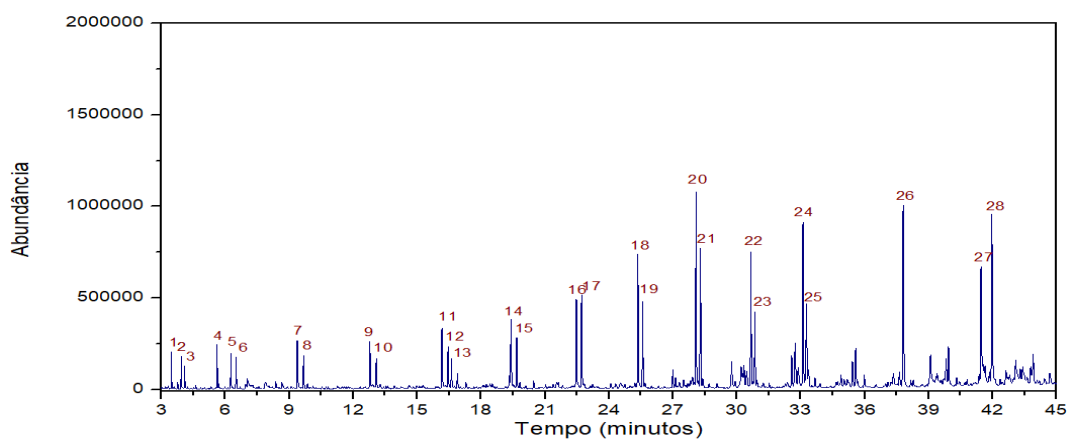


Figura E.5 – Cromatograma do ponto 7 (Exp. 1).

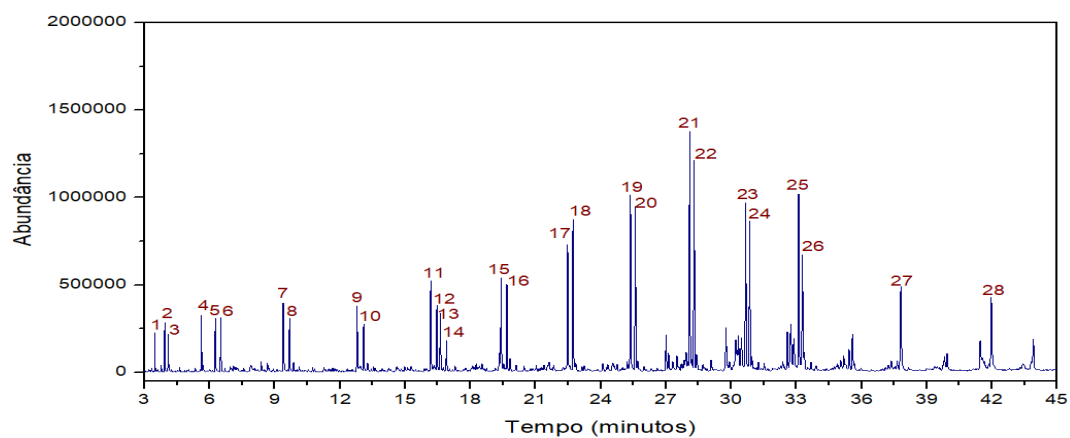


Figura E.6 – Cromatograma do ponto 8 (Exp. 1).

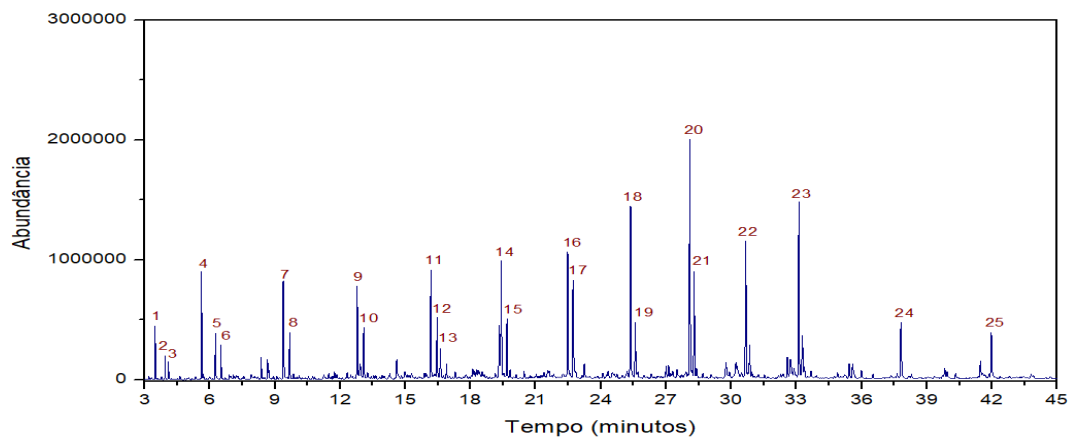


Figura E.7 – Cromatograma do ponto 9 (Exp. 1).

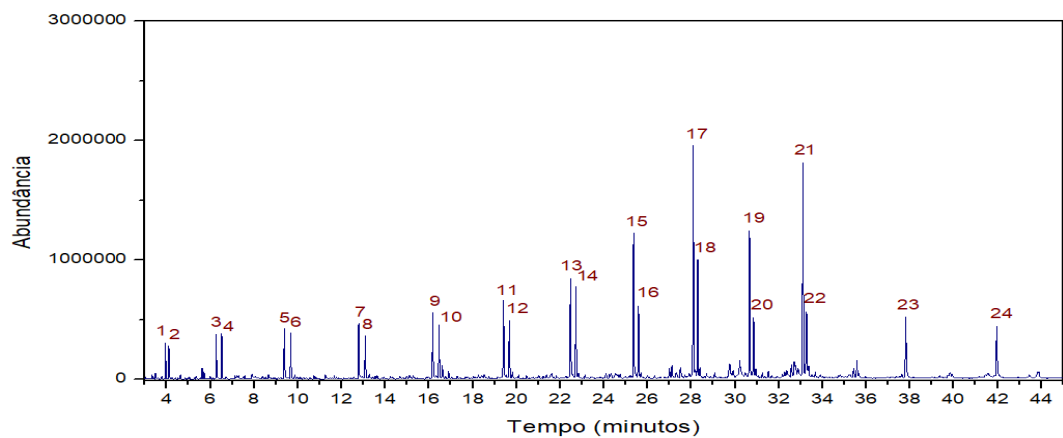


Figura E.8 – Cromatograma do ponto 10 (Exp. 1).

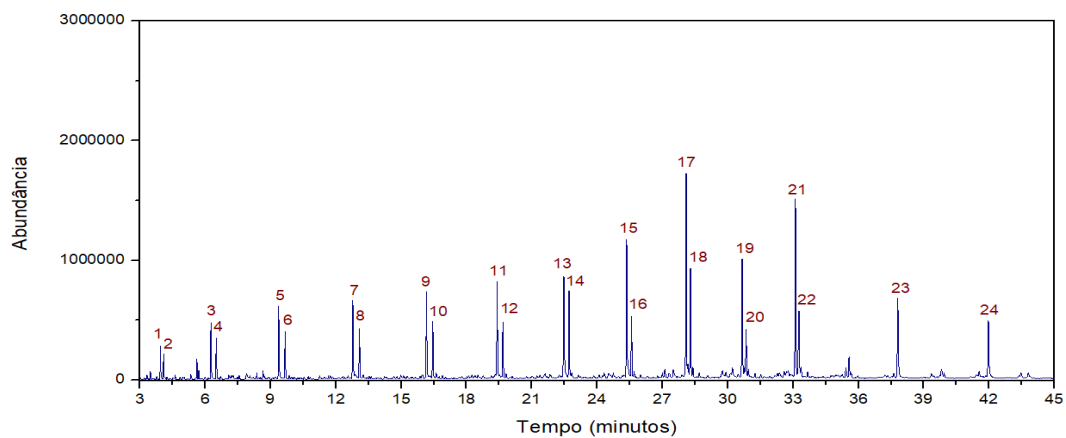


Figura E.9 – Cromatograma do ponto 11 (Exp. 1).

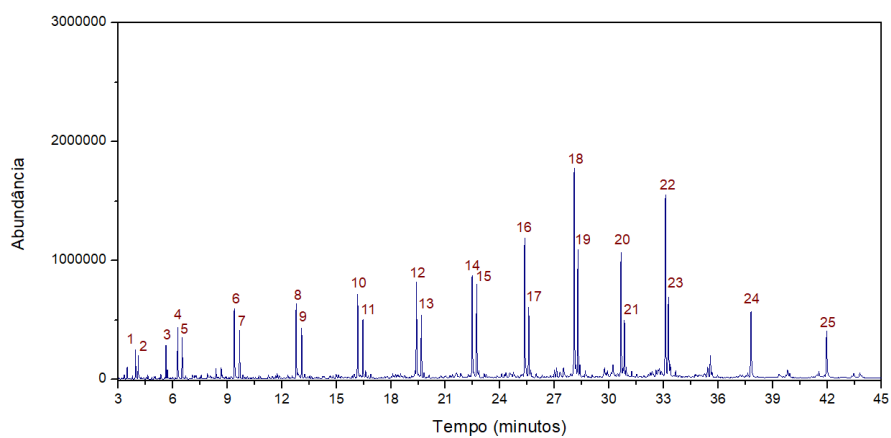


Figura E.10 – Cromatograma do ponto 12 (Exp. 1).

ANEXO F

Anexo F.1 – Compostos identificados no espectro de massas do produto líquido orgânico do ponto 3 (Exp.1).

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
1	3,480	Benzeno	C ₆ H ₆	71-43-2	0,839
2	3,938	1-Hepteno	C ₇ H ₁₄	592-76-7	1,192
3	4,092	Heptano	C ₇ H ₁₆	142-82-5	0,886
4	5,617	Tolueno	C ₇ H ₈	108-88-3	3,261
5	6,262	1-Octeno	C ₈ H ₁₆	111-66-0	2,690
6	6,512	Octano	C ₈ H ₁₈	111-65-9	2,133
7	8,368	Etilbenzeno	C ₈ H ₁₀	100-41-4	0,983
8	9,381	1-Noneno	C ₉ H ₁₈	124-11-8	6,476
9	9,675	Nonano	C ₉ H ₂₀	111-84-2	2,878
10	12,787	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	872-05-9	5,830
11	13,089	Decano	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	3,259
12	16,173	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	821-95-4	6,239
13	16,459	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	3,494
14	16,611	5-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	4941-53-1	1,935
15	19,411	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	112-41-4	6,168
16	19,676	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	2,928
17	22,473	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	2437-56-1	5,845
18	22,718	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	4,364
19	25,361	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1120-36-1	6,929
20	25,582	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	2,103
21	28,088	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	13360-61-7	9,430
22	28,289	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9	3,817
23	30,662	Ceteno	C ₁₆ H ₃₂	629-73-2	5,279
24	33,106	1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	18435-45-5	7,245
25	37,808	2-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	2922-51-2	2,088
26	41,965	2-Nonadecanone	C ₁₉ H ₃₈ O	629-66-3	1,708

Anexo F.2 – Compostos identificados no espectro de massas do produto líquido orgânico do ponto 4 (Exp.1).

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
1	3,491	Benzeno	C ₆ H ₆	71-43-2	1,428
2	3,944	1-Hepteno	C ₇ H ₁₄	592-76-7	1,162
3	4,094	Heptano	C ₇ H ₁₆	142-82-5	0,867
4	5,627	Tolueno	C ₇ H ₈	108-88-3	3,852
5	6,271	1-Octeno	C ₈ H ₁₆	111-66-0	2,351
6	6,519	Octano	C ₈ H ₁₈	111-65-9	1,788
7	8,374	Etilbenzeno	C ₈ H ₁₀	100-41-4	0,972
8	9,384	1-Noneno	C ₉ H ₁₈	124-11-8	5,886
9	9,678	Nonano	C ₉ H ₂₀	111-84-2	2,257
10	12,788	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	872-05-9	4,790
11	13,090	Decano	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	2,672
12	16,172	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	821-95-4	5,419
13	16,458	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	3,038
14	16,611	5-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	4941-53-1	1,500
15	19,410	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	112-41-4	5,881
16	19,676	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	2,800
17	22,472	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	2437-56-1	6,153
18	22,717	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	4,926
19	25,361	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1120-36-1	7,356
20	25,580	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	2,361
21	28,088	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	13360-61-7	10,382
22	28,288	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9	4,306
23	30,658	Ceteno	C ₁₆ H ₃₂	629-73-2	5,819
24	33,102	1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	18435-45-5	7,852
25	37,799	2-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	2922-51-2	2,392
26	41,956	2-Nonadecanone	C ₁₉ H ₃₈ O	629-66-3	1,789

Anexo F.3 – Compostos identificados no espectro de massas do produto líquido orgânico do ponto 5 (Exp. 1).

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
1	3,491	Benzeno	C ₆ H ₆	71-43-2	1,309
2	3,944	1-Hepteno	C ₇ H ₁₄	592-76-7	0,678
3	4,094	Heptano	C ₇ H ₁₆	142-82-5	0,508
4	5,627	Tolueno	C ₇ H ₈	108-88-3	3,159
5	6,271	1-Octeno	C ₈ H ₁₆	111-66-0	1,553
6	6,519	Octano	C ₈ H ₁₈	111-65-9	1,218
7	8,374	Etilbenzeno	C ₈ H ₁₀	100-41-4	0,846
8	9,384	1-Noneno	C ₉ H ₁₈	124-11-8	4,759
9	9,678	Nonano	C ₉ H ₂₀	111-84-2	1,975
10	12,788	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	872-05-9	4,024
11	13,090	Decano	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	2,493
12	16,172	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	821-95-4	4,766
13	16,458	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	2,775
14	16,611	5-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	4941-53-1	1,363
15	19,410	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	112-41-4	5,611
16	19,676	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	2,773
17	22,472	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	2437-56-1	6,178
18	22,717	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	5,979
19	25,361	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1120-36-1	8,058
20	25,580	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	2,711
21	28,088	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	13360-61-7	11,364
22	28,288	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9	4,882
23	30,658	Ceteno	C ₁₆ H ₃₂	629-73-2	6,575
24	33,102	1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	18435-45-5	8,472
25	37,799	2-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	2922-51-2	3,332
26	41,956	2-Nonadecanone	C ₁₉ H ₃₈ O	629-66-3	2,639

Anexo F.4 – Compostos identificados no espectro de massas do produto líquido orgânico do ponto 6 (Exp. 1).

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
1	3,485	Benzeno	C ₆ H ₆	71-43-2	0,973
2	3,944	1-Hepteno	C ₇ H ₁₄	592-76-7	0,671
3	4,097	Heptano	C ₇ H ₁₆	142-82-5	0,466
4	5,621	Tolueno	C ₇ H ₈	108-88-3	1,726
5	6,265	1-Octeno	C ₈ H ₁₆	111-66-0	1,095
6	6,515	Octano	C ₈ H ₁₈	111-65-9	0,909
7	9,380	1-Noneno	C ₉ H ₁₈	124-11-8	2,525
8	9,674	Nonano	C ₉ H ₂₀	111-84-2	1,209
9	12,784	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	872-05-9	2,277
10	13,087	Decano	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	1,403
11	16,169	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	821-95-4	3,078
12	16,457	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	1,865
13	16,611	5-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	4941-53-1	1,171
14	19,408	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	112-41-4	3,914
15	19,675	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	2,177
16	22,470	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	2437-56-1	4,934
17	22,717	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	4,776
18	25,359	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1120-36-1	7,370
19	25,582	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	3,247
20	28,087	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	13360-61-7	11,427
21	28,291	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9	6,136
22	30,663	Ceteno	C ₁₆ H ₃₂	629-73-2	7,903
23	33,105	1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	18435-45-5	10,832
24	37,803	2-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	2922-51-2	9,859
25	41,961	2-Nonadecanone	C ₁₉ H ₃₈ O	629-66-3	8,057

Anexo F.5 – Compostos identificados no espectro de massas do produto líquido orgânico do ponto 7 (Exp. 1).

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
1	3,480	Benzeno	C ₆ H ₆	71-43-2	0,935
2	3,938	1-Hepteno	C ₇ H ₁₄	592-76-7	0,972
3	4,091	Heptano	C ₇ H ₁₆	142-82-5	0,710
4	5,618	Tolueno	C ₇ H ₈	108-88-3	1,324
5	6,262	1-Octeno	C ₈ H ₁₆	111-66-0	1,183
6	6,512	Octano	C ₈ H ₁₈	111-65-9	1,111
7	9,380	1-Noneno	C ₉ H ₁₈	124-11-8	2,126
8	9,674	Nonano	C ₉ H ₂₀	111-84-2	1,237
9	12,784	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	872-05-9	1,941
10	13,087	Decano	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	1,263
11	16,169	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	821-95-4	2,662
12	16,456	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	1,778
13	16,610	5-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	4941-53-1	1,273
14	19,408	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	112-41-4	3,188
15	19,675	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	2,130
16	22,471	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	2437-56-1	4,045
17	22,717	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	4,109
18	25,360	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1120-36-1	5,707
19	25,583	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	3,769
20	28,087	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	13360-61-7	8,684
21	28,290	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9	6,084
22	30,662	Ceteno	C ₁₆ H ₃₂	629-73-2	6,022
23	30,846	Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	544-76-3	3,457
24	33,103	1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	18435-45-5	8,079
25	33,271	Heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	629-78-7	5,101
26	37,805	2-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	2922-51-2	10,786
27	41,963	2-Nonadecanone	C ₁₉ H ₃₈ O	629-66-3	10,323

Anexo F.6 – Compostos identificados no espectro de massas do produto líquido orgânico do ponto 8 (Exp. 1).

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
1	3,483	Benzeno	C ₆ H ₆	71-43-2	0,807
2	3,940	1-Hepteno	C ₇ H ₁₄	592-76-7	1,181
3	4,094	Heptano	C ₇ H ₁₆	142-82-5	0,946
4	5,620	Tolueno	C ₇ H ₈	108-88-3	1,332
5	6,265	1-Octeno	C ₈ H ₁₆	111-66-0	1,406
6	6,514	Octano	C ₈ H ₁₈	111-65-9	1,508
7	9,382	1-Noneno	C ₉ H ₁₈	124-11-8	2,411
8	9,676	Nonano	C ₉ H ₂₀	111-84-2	1,583
9	12,787	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	872-05-9	2,186
10	13,090	Decano	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	1,591
11	16,173	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	821-95-4	3,078
12	16,460	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	2,230
13	16,614	5-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	4941-53-1	2,082
14	16,896	5-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	4941-53-1	1,064
15	19,410	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	112-41-4	3,403
16	19,679	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	3,013
17	22,474	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	2437-56-1	4,563
18	22,723	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	5,348
19	25,364	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1120-36-1	6,222
20	25,589	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	5,921
21	28,090	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	13360-61-7	8,668
22	28,295	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9	7,580
23	30,665	Ceteno	C ₁₆ H ₃₂	629-73-2	6,288
24	30,851	Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	544-76-3	5,572
25	33,108	1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	18435-45-5	6,755
26	33,275	Heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	629-78-7	4,817
27	37,808	2-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	2922-51-2	4,545
28	41,966	2-Nonadecanone	C ₁₉ H ₃₈ O	629-66-3	3,902

Anexo F.7 – Compostos identificados no espectro de massas do produto líquido orgânico do ponto 9 (Exp. 1).

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
1	3,486	Benzeno	C ₆ H ₆	71-43-2	1,441
2	3,944	1-Hepteno	C ₇ H ₁₄	592-76-7	0,777
3	4,098	Heptano	C ₇ H ₁₆	142-82-5	0,604
4	5,623	Tolueno	C ₇ H ₈	108-88-3	3,327
5	6,266	1-Octeno	C ₈ H ₁₆	111-66-0	1,594
6	6,515	Octano	C ₈ H ₁₈	111-65-9	1,277
7	9,381	1-Noneno	C ₉ H ₁₈	124-11-8	4,905
8	9,675	Nonano	C ₉ H ₂₀	111-84-2	1,820
9	12,786	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	872-05-9	3,960
10	13,088	Decano	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	2,316
11	16,173	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	821-95-4	4,775
12	16,459	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	2,766
13	16,611	5-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	4941-53-1	1,403
14	19,413	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	112-41-4	5,596
15	19,677	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	2,706
16	22,474	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	2437-56-1	6,106
17	22,720	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	5,545
18	25,364	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1120-36-1	8,175
19	25,583	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	2,816
20	28,092	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	13360-61-7	11,558
21	28,292	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9	4,948
22	30,664	Ceteno	C ₁₆ H ₃₂	629-73-2	6,553
23	33,108	1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	18435-45-5	8,737
24	37,806	2-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	2922-51-2	3,572
25	41,965	2-Nonadecanone	C ₁₉ H ₃₈ O	629-66-3	2,723

Anexo F.8 – Compostos identificados no espectro de massas do produto líquido orgânico do ponto 10 (Exp.1).

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
1	3,943	1-Hepteno	C ₇ H ₁₄	592-76-7	1,197
2	4,097	Heptano	C ₇ H ₁₆	142-82-5	1,170
3	6,266	1-Octeno	C ₈ H ₁₆	111-66-0	1,610
4	6,515	Octano	C ₈ H ₁₈	111-65-9	1,715
5	9,382	1-Noneno	C ₉ H ₁₈	124-11-8	2,262
6	9,675	Nonano	C ₉ H ₂₀	111-84-2	1,881
7	12,785	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	872-05-9	2,584
8	13,089	Decano	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	1,952
9	16,170	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	821-95-4	3,173
10	16,458	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	2,521
11	19,409	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	112-41-4	3,861
12	19,676	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	2,801
13	22,472	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	2437-56-1	5,049
14	22,719	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	4,536
15	25,363	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1120-36-1	7,406
16	25,584	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	3,653
17	28,092	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	13360-61-7	11,655
18	28,294	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9	6,021
19	30,664	Ceteno	C ₁₆ H ₃₂	629-73-2	7,715
20	30,846	Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	544-76-3	3,200
21	33,109	1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	18435-45-5	11,494
22	33,272	Heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	629-78-7	4,124
23	37,811	2-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	2922-51-2	4,449
24	41,967	2-Nonadecanone	C ₁₉ H ₃₈ O	629-66-3	3,969

Anexo F.9 – Compostos identificados no espectro de massas do produto líquido orgânico do ponto 11 (Exp. 1).

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
1	3,940	1-Hepteno	C ₇ H ₁₄	592-76-7	1,161
2	4,094	Heptano	C ₇ H ₁₆	142-82-5	0,905
3	6,261	1-Octeno	C ₈ H ₁₆	111-66-0	2,100
4	6,510	Octano	C ₈ H ₁₈	111-65-9	1,553
5	9,376	1-Noneno	C ₉ H ₁₈	124-11-8	3,155
6	9,670	Nonano	C ₉ H ₂₀	111-84-2	1,940
7	12,780	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	872-05-9	3,780
8	13,085	Decano	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	2,278
9	16,167	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	821-95-4	4,336
10	16,455	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	2,785
11	19,408	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	112-41-4	4,908
12	19,673	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	2,833
13	22,471	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	2437-56-1	5,705
14	22,716	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	4,351
15	25,359	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1120-36-1	6,955
16	25,581	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	3,084
17	28,088	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	13360-61-7	10,302
18	28,288	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9	5,638
19	30,660	Ceteno	C ₁₆ H ₃₂	629-73-2	6,192
20	30,845	Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	544-76-3	2,511
21	33,106	1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	18435-45-5	9,295
22	33,269	Heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	629-78-7	4,527
23	37,807	2-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	2922-51-2	5,467
24	41,966	2-Nonadecanone	C ₁₉ H ₃₈ O	629-66-3	4,240

Anexo F.10 – Compostos identificados no espectro de massas do produto líquido orgânico do ponto 12 (Exp. 1).

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
1	3,939	1-Hepteno	C ₇ H ₁₄	592-76-7	0,984
2	4,093	Heptano	C ₇ H ₁₆	142-82-5	0,840
3	5,617	Tolueno	C ₇ H ₈	108-88-3	1,124
4	6,261	1-Octeno	C ₈ H ₁₆	111-66-0	1,982
5	6,509	Octano	C ₈ H ₁₈	111-65-9	1,549
6	9,375	1-Noneno	C ₉ H ₁₈	124-11-8	3,180
7	9,668	Nonano	C ₉ H ₂₀	111-84-2	1,968
8	12,778	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	872-05-9	3,511
9	13,082	Decano	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	2,215
10	16,165	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	821-95-4	3,971
11	16,452	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	2,754
12	19,404	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	112-41-4	4,652
13	19,671	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	2,994
14	22,466	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	2437-56-1	5,629
15	22,713	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	4,626
16	25,356	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1120-36-1	7,005
17	25,578	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	3,550
18	28,085	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	13360-61-7	10,300
19	28,287	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9	6,237
20	30,658	Ceteno	C ₁₆ H ₃₂	629-73-2	6,272
21	30,841	Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	544-76-3	2,923
22	33,103	1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	18435-45-5	9,283
23	33,268	Heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	629-78-7	4,769
24	37,807	2-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	2922-51-2	4,491
25	41,966	2-Nonadecanone	C ₁₉ H ₃₈ O	629-66-3	3,192

ANEXO G

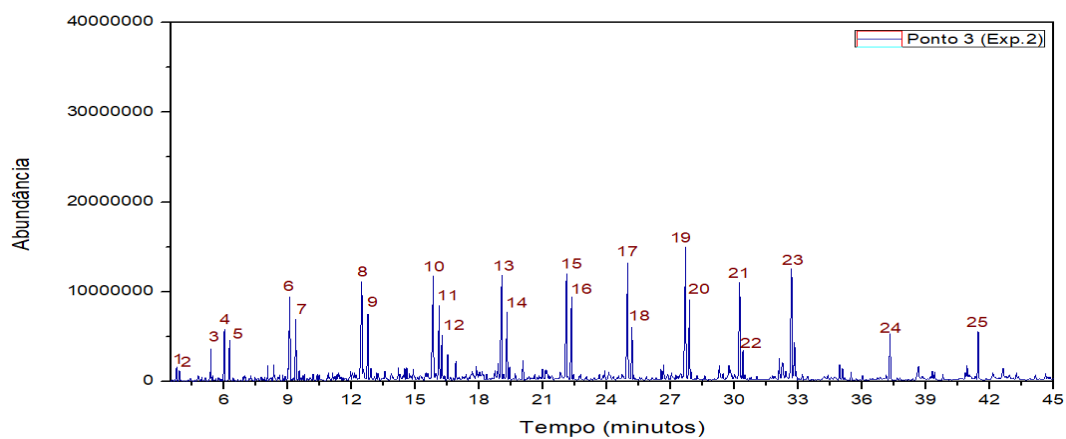


Figura G.1 – Cromatograma do ponto 3 (Exp. 2).

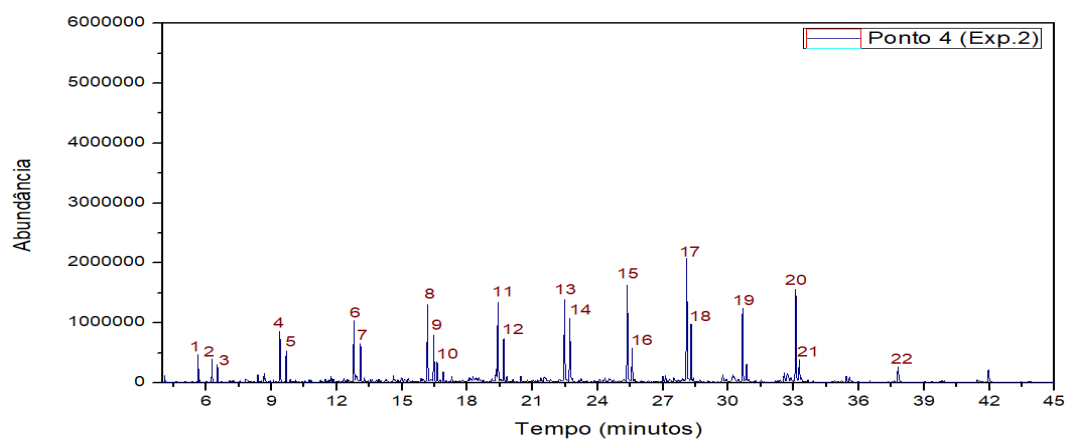


Figura G.2 – Cromatograma do ponto 4 (Exp. 2).

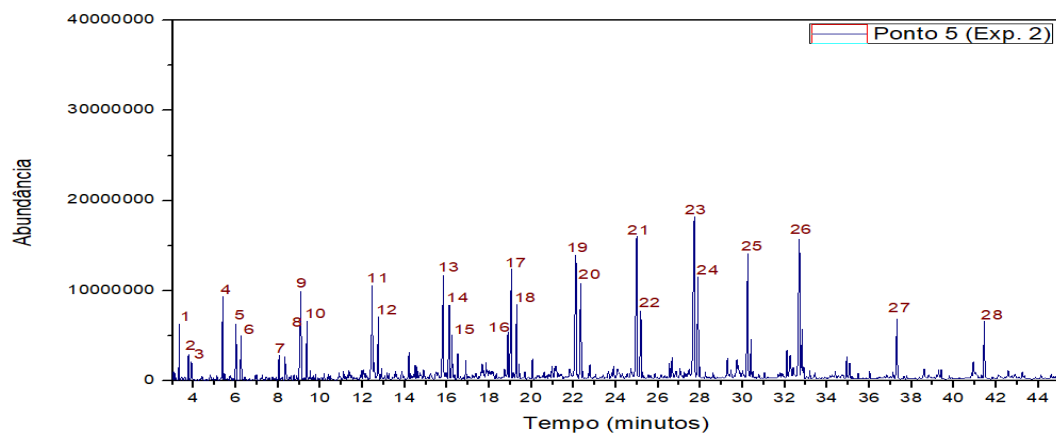


Figura G.3 – Cromatograma do ponto 5 (Exp. 2).

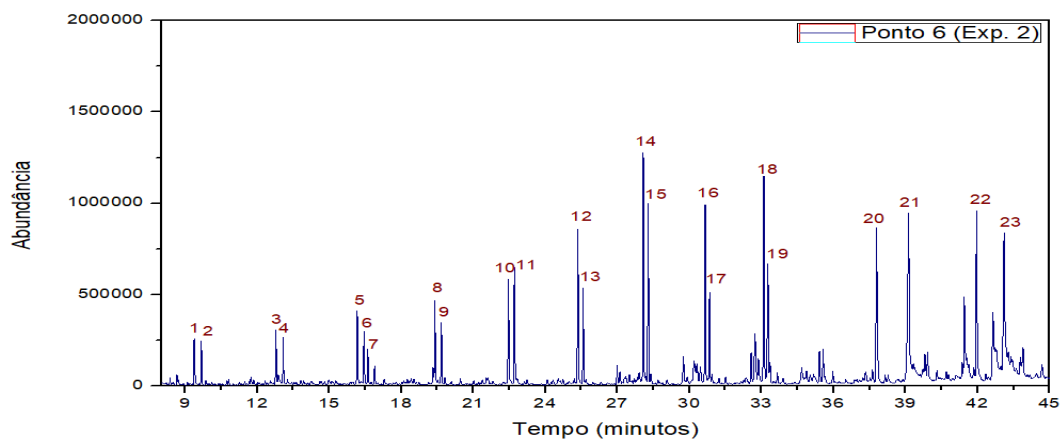


Figura G.4 – Cromatograma do ponto 6 (Exp. 2).

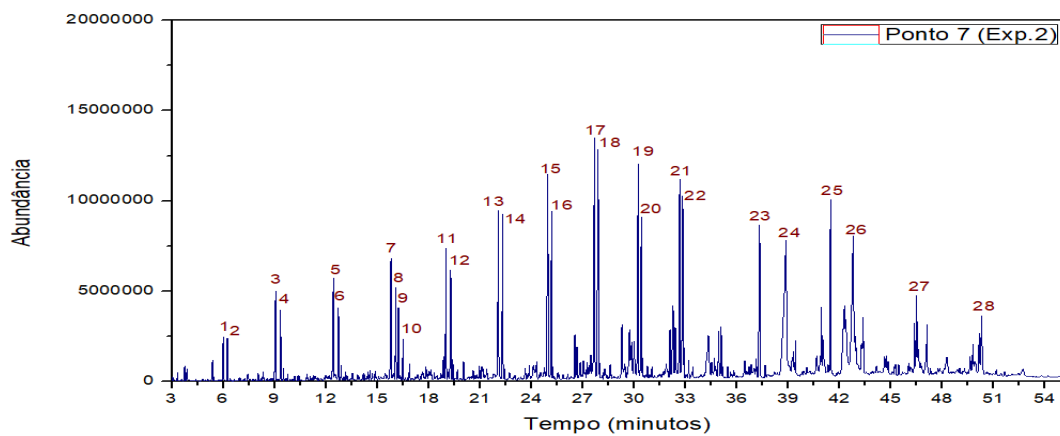


Figura G.5 – Cromatograma do ponto 7 (Exp. 2).

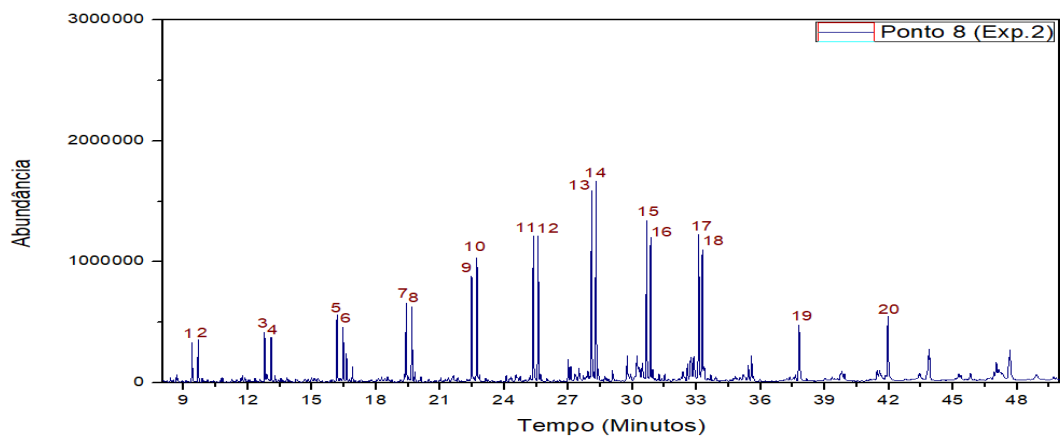


Figura G.6 – Cromatograma do ponto 8 (Exp. 2).

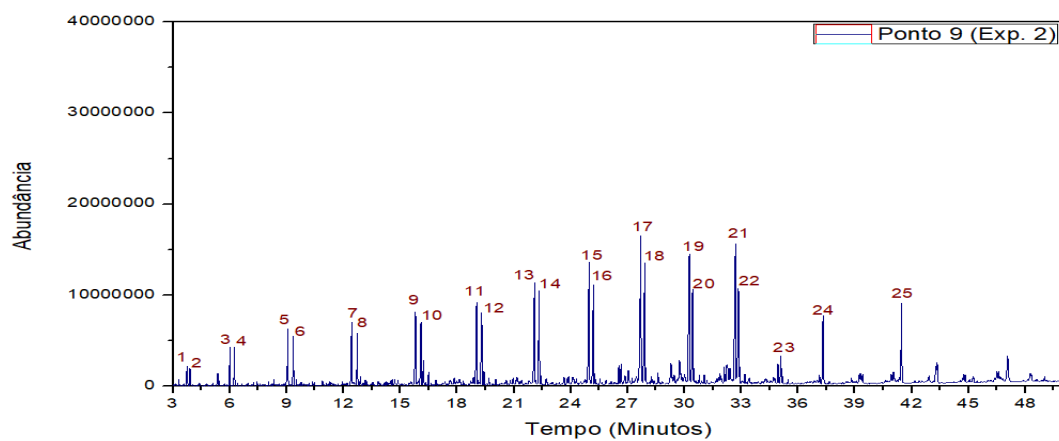


Figura G.7 – Cromatograma do ponto 9 (Exp. 2).

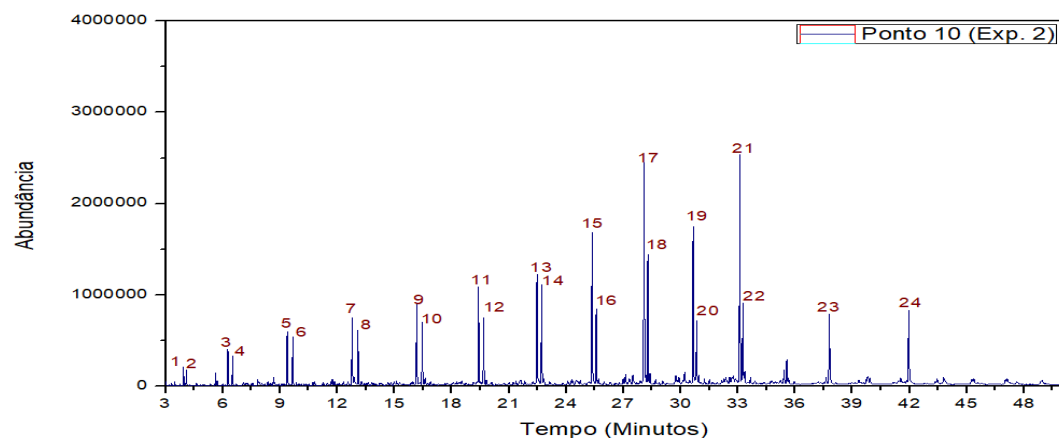


Figura G.8 – Cromatograma do ponto 10 (Exp. 2).

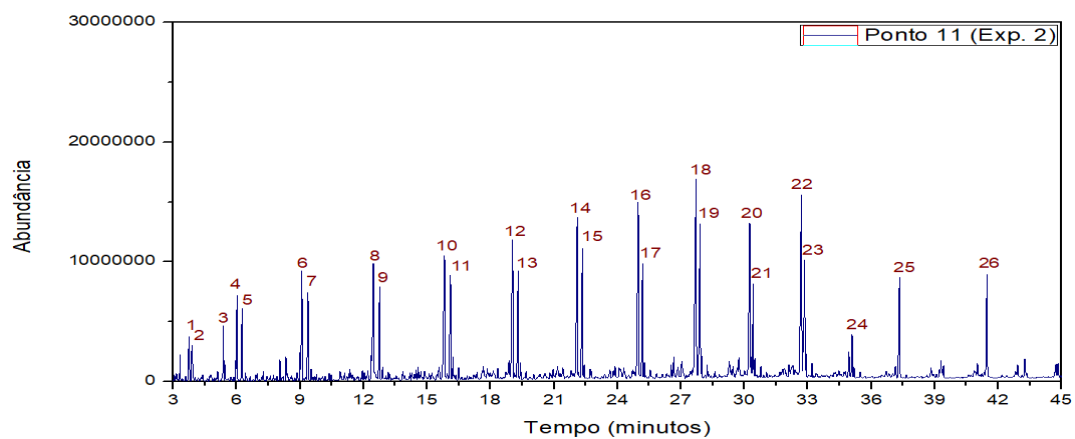


Figura G.9 – Cromatograma do ponto 11 (Exp. 2).

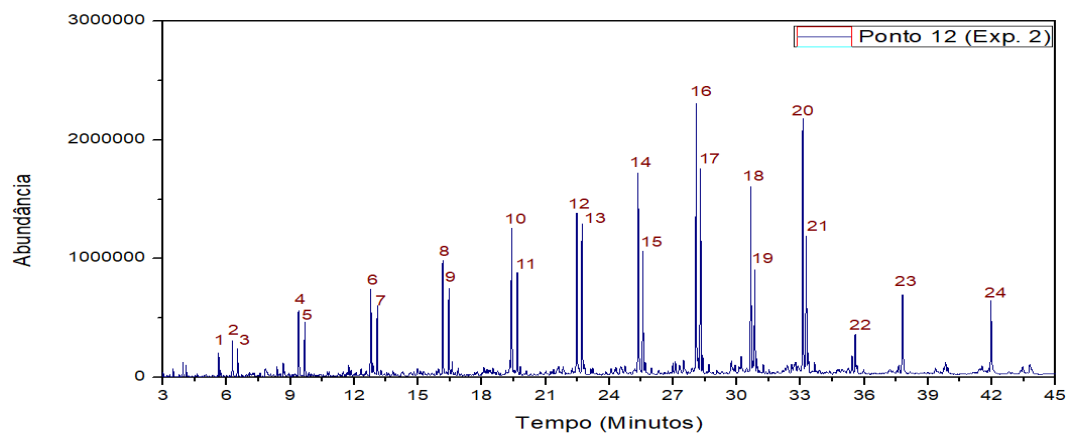


Figura G.10 – Cromatograma do ponto 12 (Exp. 2).

ANEXO H

Tabela H.1 – Compostos identificados no espectro de massas do produto líquido orgânico do ponto 3 (Exp.2).

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
1	3,760	1-Hepteno	C ₇ H ₁₄	592-76-7	0,809
2	3,889	Heptano	C ₇ H ₁₆	142-82-5	0,661
3	5,370	Tolueno	C ₇ H ₈	108-88-3	1,035
4	6,011	1-Octeno	C ₈ H ₁₆	111-66-0	2,405
5	6,251	Octano	C ₈ H ₁₈	111-65-9	1,794
6	9,086	1-Noneno	C ₉ H ₁₈	124-11-8	4,138
7	9,371	Nonano	C ₉ H ₂₀	111-84-2	2,802
8	12,470	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	872-05-9	5,976
9	12,757	Decano	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	3,260
10	15,834	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	821-95-4	7,026
11	16,109	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	4,085
12	16,241	5-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	4941-53-1	2,141
13	19,049	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	112-41-4	6,865
14	19,302	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	3,545
15	22,094	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	2437-56-1	6,687
16	22,334	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	4,830
17	24,971	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1120-36-1	7,263
18	25,167	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	2,515
19	27,692	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	13360-61-7	8,990
20	27,877	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9	4,149
21	30,232	Ceteno	C ₁₆ H ₃₂	629-73-2	5,628
22	30,390	Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	544-76-3	1,367
23	32,673	1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	18435-45-5	6,976
24	37,305	2-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	2922-51-2	2,610
25	41,444	2-Nonadecanone	C ₁₉ H ₃₈ O	629-66-3	2,444

Tabela H.2 – Compostos identificados no espectro de massas do produto líquido orgânico do ponto 4 (Exp. 2).

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
1	5,625	Tolueno	C ₇ H ₈	108-88-3	1,591
2	6,269	1-Octeno	C ₈ H ₁₆	111-66-0	1,520
3	6,517	Octano	C ₈ H ₁₈	111-65-9	1,264
4	9,383	1-Noneno	C ₉ H ₁₈	124-11-8	4,376
5	9,677	Nonano	C ₉ H ₂₀	111-84-2	2,361
6	12,788	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	872-05-9	5,066
7	13,090	Decano	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	3,048
8	16,173	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	821-95-4	6,395
9	16,459	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	3,702
10	16,610	5-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	4941-53-1	1,698
11	19,411	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	112-41-4	6,692
12	19,676	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	3,606
13	22,473	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	2437-56-1	7,200
14	22,719	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	5,513
15	25,361	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1120-36-1	8,471
16	25,580	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	2,959
17	28,088	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	13360-61-7	10,841
18	28,288	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9	4,853
19	30,659	Ceteno	C ₁₆ H ₃₂	629-73-2	6,447
20	33,103	1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	18435-45-5	8,292
21	33,265	Heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	629-78-7	2,393
22	37,801	2-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	2922-51-2	1,711

Tabela H.3 – Compostos identificados no espectro de massas do produto líquido orgânico do ponto 5 (Exp. 2).

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
1	3,326	Benzeno	C ₆ H ₆	71-43-2	1,329
2	3,763	1-Hepteno	C ₇ H ₁₄	592-76-7	1,214
3	3,892	Heptano	C ₇ H ₁₆	142-82-5	0,897
4	5,382	Tolueno	C ₇ H ₈	108-88-3	2,246
5	6,016	1-Octeno	C ₈ H ₁₆	111-66-0	2,041
6	6,256	Octano	C ₈ H ₁₈	111-65-9	1,506
7	8,049	Etilbenzeno	C ₈ H ₁₀	100-41-4	0,638
8	8,335	p- Xileno	C ₈ H ₁₀	106-42-3	0,610
9	9,086	1-Noneno	C ₉ H ₁₈	124-11-8	4,574
10	9,373	Nonano	C ₉ H ₂₀	111-84-2	2,012
11	12,469	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	872-05-9	4,517
12	12,757	Decano	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	2,444
13	15,835	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	821-95-4	5,304
14	16,111	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	3,164
15	16,244	5-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	4941-53-1	1,595
16	18,894	Naftaleno	C ₁₀ H ₈	91-20-3	1,874
17	19,056	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	112-41-4	5,794
18	19,309	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	2,995
19	22,106	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	2437-56-1	6,542
20	22,350	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	5,034
21	24,992	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1120-36-1	7,940
22	25,183	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	2,817
23	27,717	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	13360-61-7	10,348
24	27,900	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9	4,627
25	30,255	Ceteno	C ₁₆ H ₃₂	629-73-2	6,376
26	32,697	1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	18435-45-5	6,616
27	37,319	2-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	2922-51-2	2,626
28	41,455	2-Nonadecanone	C ₁₉ H ₃₈ O	629-66-3	2,320

Tabela H.4 – Compostos identificados no espectro de massas do produto líquido orgânico do ponto 6 (Exp. 2).

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
1	9,381	1-Noneno	C ₉ H ₁₈	124-11-8	1,440
2	9,674	Nonano	C ₉ H ₂₀	111-84-2	1,179
3	12,782	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	872-05-9	1,563
4	13,085	Decano	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	1,471
5	16,166	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	821-95-4	2,437
6	16,454	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	1,743
7	16,607	5-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	4941-53-1	1,170
8	19,404	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	112-41-4	2,773
9	19,672	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	1,962
10	22,466	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	2437-56-1	3,532
11	22,714	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	3,942
12	25,356	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1120-36-1	5,268
13	25,578	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	3,094
14	28,081	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	13360-61-7	7,657
15	28,287	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9	6,133
16	30,656	Ceteno	C ₁₆ H ₃₂	629-73-2	6,185
17	30,841	Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	544-76-3	3,278
18	33,099	1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	18435-45-5	7,257
19	33,266	Heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	629-78-7	5,039
20	37,797	2-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	2922-51-2	6,211
21	39,128	Acido n-Hexadecanóico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	57-10-3	10,434
22	41,955	2-Nonadecanone	C ₁₉ H ₃₈ O	629-66-3	7,915
23	43,106	Ácido Octadecanóico	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	57-11-4	8,316

Tabela H.5 – Compostos identificados no espectro de massas do produto líquido orgânico do ponto 7 (Exp. 2).

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
	6,003	1-Octeno	C ₈ H ₁₆	111-66-0	0,726
	6,247	Octano	C ₈ H ₁₈	111-65-9	0,746
1	9,062	1-Noneno	C ₉ H ₁₈	124-11-8	1,472
2	9,352	Nonano	C ₉ H ₂₀	111-84-2	1,163
3	12,434	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	872-05-9	1,957
4	12,732	Decano	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	1,323
5	15,801	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	821-95-4	2,757
6	16,085	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	1,826
7	16,231	5-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	4941-53-1	1,375
8	16,501	5-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	4941-53-1	0,718
9	19,022	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	112-41-4	2,930
10	19,290	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	2,337
11	22,078	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	2437-56-1	3,862
12	22,717	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	3,982
13	24,963	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1120-36-1	5,224
14	25,188	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	4,007
15	27,688	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	13360-61-7	6,605
16	27,901	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9	6,123
17	30,243	Ceteno	C ₁₆ H ₃₂	629-73-2	5,342
18	30,425	Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	544-76-3	3,785
19	32,673	1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	18435-45-5	5,172
20	32,844	Heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	629-78-7	4,094
21	37,334	2-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	2922-51-2	4,023
22	38,890	Ácido n-Hexadecanóico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	57-10-3	12,504
23	41,479	2-Nonadecanone	C ₁₉ H ₃₈ O	629-66-3	4,445
24	42,816	Ácido Octadecanóico	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	57-11-4	9,173
25	46,501	Heptacos-1ene-	C ₂₇ H ₅₄	15306-27-1	0,997
26	50,299	9-Hexacoseno	C ₂₆ H ₅₂	71502-22-2	1,333

Tabela H.6 – Compostos identificados no espectro de massas do produto líquido orgânico do ponto 8 (Exp. 2).

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
1	9,384	1-Noneno	C ₉ H ₁₈	124-11-8	1,707
2	9,677	Nonano	C ₉ H ₂₀	111-84-2	1,537
3	12,786	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	872-05-9	2,172
4	13,091	Decano	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	1,928
5	16,171	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	821-95-4	2,867
6	16,459	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	2,389
7	19,409	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	112-41-4	3,519
8	19,676	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	3,286
9	22,471	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	2437-56-1	5,084
10	22,719	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	5,737
11	25,360	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1120-36-1	6,920
12	25,586	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	6,732
13	28,086	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	13360-61-7	9,301
14	28,292	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9	9,671
15	30,660	Ceteno	C ₁₆ H ₃₂	629-73-2	7,885
16	30,847	Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	544-76-3	7,112
17	33,101	1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	18435-45-5	7,573
18	33,271	Heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	629-78-7	7,160
19	37,799	2-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	2922-51-2	3,602
20	41,955	2-Nonadecanone	C ₁₉ H ₃₈ O	629-66-3	3,816

Tabela H.7 – Compostos identificados no espectro de massas do produto líquido orgânico do ponto 9 (Exp. 2).

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
1	3,762	1-Hepteno	C ₇ H ₁₄	592-76-7	0,927
2	3,897	Heptano	C ₇ H ₁₆	142-82-5	0,914
3	6,007	1-Octeno	C ₈ H ₁₆	111-66-0	1,279
4	6,251	Octano	C ₈ H ₁₈	111-65-9	1,433
5	9,067	1-Noneno	C ₉ H ₁₈	124-11-8	1,988
6	9,359	Nonano	C ₉ H ₂₀	111-84-2	1,743
7	12,439	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	872-05-9	2,561
8	12,740	Decano	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	2,039
9	15,807	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	821-95-4	3,574
10	16,093	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	2,795
11	19,032	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	112-41-4	4,163
12	19,302	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	3,447
13	22,089	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	2437-56-1	5,425
14	22,341	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	5,026
15	24,975	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1120-36-1	6,973
16	25,197	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	5,068
17	27,705	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	13360-61-7	9,319
18	27,911	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9	7,015
19	30,256	Ceteno	C ₁₆ H ₃₂	629-73-2	7,558
20	30,436	Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	544-76-3	4,777
21	32,696	1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	18435-45-5	8,523
22	32,851	Heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	629-78-7	4,237
23	35,091	Octadecano	C ₁₈ H ₃₈	593-45-3	1,387
24	37,325	2-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	2922-51-2	3,829
25	41,467	2-Nonadecanone	C ₁₉ H ₃₈ O	629-66-3	4,001

Tabela H.8 – Compostos identificados no espectro de massas do produto líquido orgânico do ponto 10 (Exp.2).

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
1	3,940	1-Hepteno	C ₇ H ₁₄	592-76-7	0,677
2	4,091	Heptano	C ₇ H ₁₆	142-82-5	0,538
3	6,266	1-Octeno	C ₈ H ₁₆	111-66-0	1,311
4	6,514	Octano	C ₈ H ₁₈	111-65-9	1,159
5	9,380	1-Noneno	C ₉ H ₁₈	124-11-8	2,281
6	9,674	Nonano	C ₉ H ₂₀	111-84-2	1,826
7	12,784	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	872-05-9	2,986
8	13,088	Decano	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	2,290
9	16,169	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	821-95-4	3,710
10	16,457	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	2,710
11	19,408	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	112-41-4	4,557
12	19,676	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	3,063
13	22,471	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	2437-56-1	5,481
14	22,718	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	4,514
15	25,360	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1120-36-1	7,014
16	25,582	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	3,517
17	28,089	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	13360-61-7	10,493
18	28,291	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9	6,185
19	30,662	Ceteno	C ₁₆ H ₃₂	629-73-2	7,633
20	30,845	Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	544-76-3	3,131
21	33,108	1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	18435-45-5	11,375
22	33,270	Heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	629-78-7	4,206
23	37,801	2-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	2922-51-2	4,368
24	41,957	2-Nonadecanone	C ₁₉ H ₃₈ O	629-66-3	4,975

Tabela H.9 – Compostos identificados no espectro de massas do produto líquido orgânico do ponto 11 (Exp. 2).

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
1	3,764	1-Hepteno	C ₇ H ₁₄	592-76-7	1,578
2	3,893	Heptano	C ₇ H ₁₆	142-82-5	1,203
3	5,375	Tolueno	C ₇ H ₈	108-88-3	1,000
4	6,020	1-Octeno	C ₈ H ₁₆	111-66-0	1,928
5	6,260	Octano	C ₈ H ₁₈	111-65-9	1,901
6	9,086	1-Noneno	C ₉ H ₁₈	124-11-8	2,885
7	9,375	Nonano	C ₉ H ₂₀	111-84-2	2,251
8	12,460	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	872-05-9	3,534
9	12,758	Decano	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	2,637
10	15,826	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	821-95-4	4,913
11	16,110	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	3,263
12	19,048	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	112-41-4	5,275
13	19,311	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	3,404
14	22,101	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	2437-56-1	5,887
15	22,347	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	4,666
16	24,985	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1120-36-1	7,004
17	25,193	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	3,701
18	27,711	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	13360-61-7	9,076
19	27,908	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9	5,536
20	30,253	Ceteno	C ₁₆ H ₃₂	629-73-2	5,857
21	30,424	Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	544-76-3	2,864
22	32,699	1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	18435-45-5	7,729
23	32,850	Heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	629-78-7	3,507
24	35,093	Octadecano	C ₁₈ H ₃₈	593-45-3	1,428
25	37,332	2-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	2922-51-2	3,642
26	41,467	2-Nonadecanone	C ₁₉ H ₃₈ O	629-66-3	3,331

Tabela H.10 – Compostos identificados no espectro de massas do produto líquido orgânico do ponto 12 (Exp. 2).

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
1	5,626	Tolueno	C ₇ H ₈	108-88-3	0,554
2	6,268	1-Octeno	C ₈ H ₁₆	111-66-0	1,015
3	6,516	Octano	C ₈ H ₁₈	111-65-9	0,846
4	9,381	1-Noneno	C ₉ H ₁₈	124-11-8	2,265
5	9,675	Nonano	C ₉ H ₂₀	111-84-2	1,601
6	12,784	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	872-05-9	3,032
7	13,088	Decano	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	2,225
8	16,168	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	821-95-4	4,151
9	16,457	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	2,955
10	19,408	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	112-41-4	5,205
11	19,675	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	3,484
12	22,472	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	2437-56-1	6,192
13	22,718	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	5,187
14	25,361	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1120-36-1	6,850
15	25,584	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	4,533
16	28,088	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	13360-61-7	9,069
17	28,292	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9	7,164
18	30,661	Ceteno	C ₁₆ H ₃₂	629-73-2	7,035
19	30,845	Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	544-76-3	3,814
20	33,105	1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	18435-45-5	9,425
21	33,271	Heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	629-78-7	4,815
22	35,571	Octadecano	C ₁₈ H ₃₈	593-45-3	1,563
23	37,802	2-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	2922-51-2	3,638
24	41,959	2-Nonadecanone	C ₁₉ H ₃₈ O	629-66-3	3,384

ANEXO I

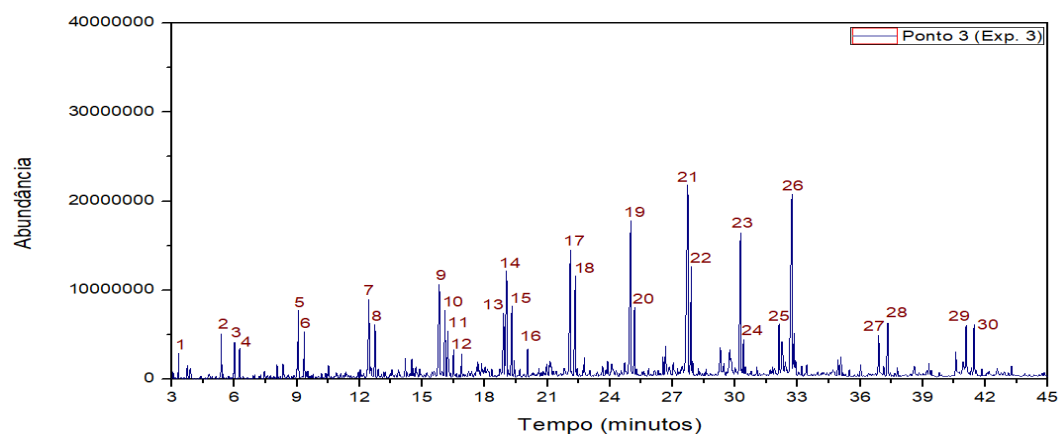


Figura I.1 – Cromatograma do ponto 3 (Exp. 3).

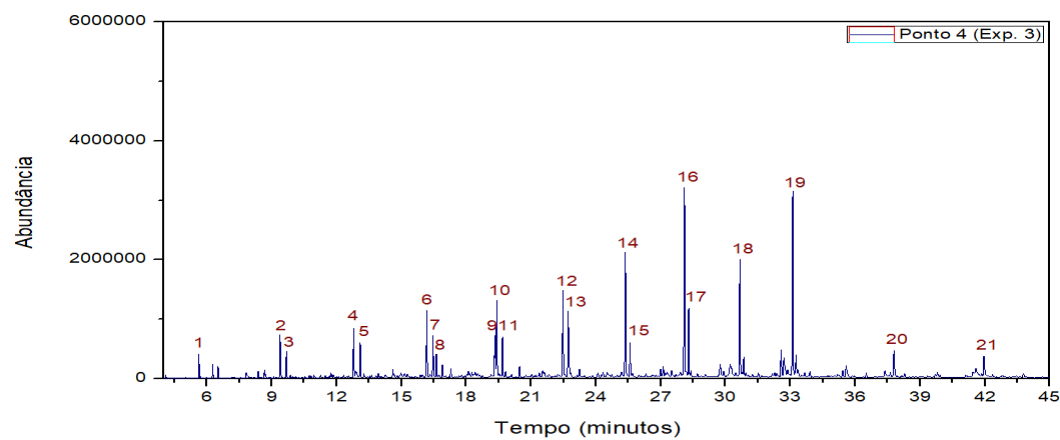


Figura I.2 – Cromatograma do ponto 4 (Exp. 3).

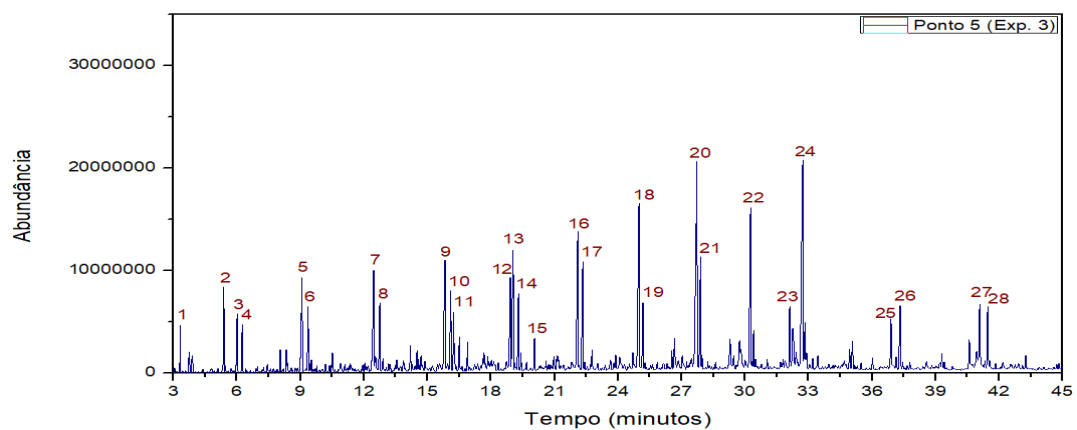


Figura I.3 – Cromatograma do ponto 5 (Exp. 3).

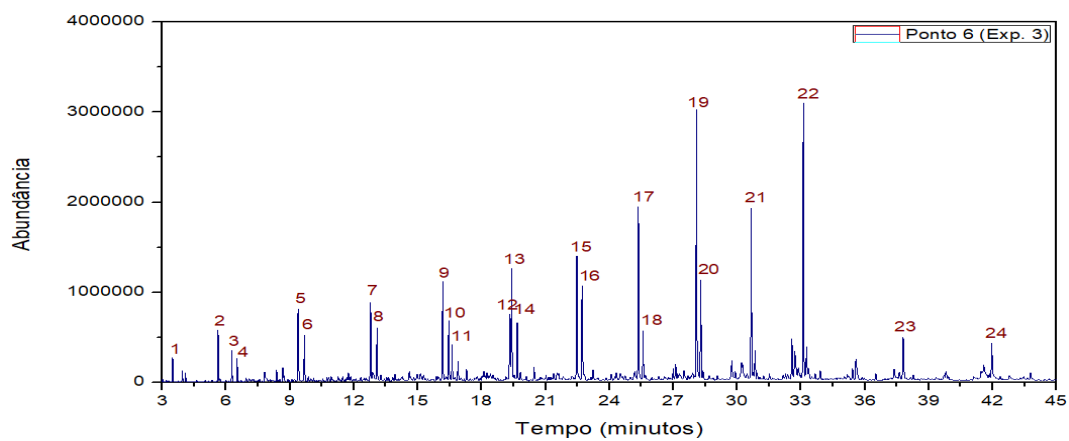


Figura I.4 – Cromatograma do ponto 6 (Exp. 3).

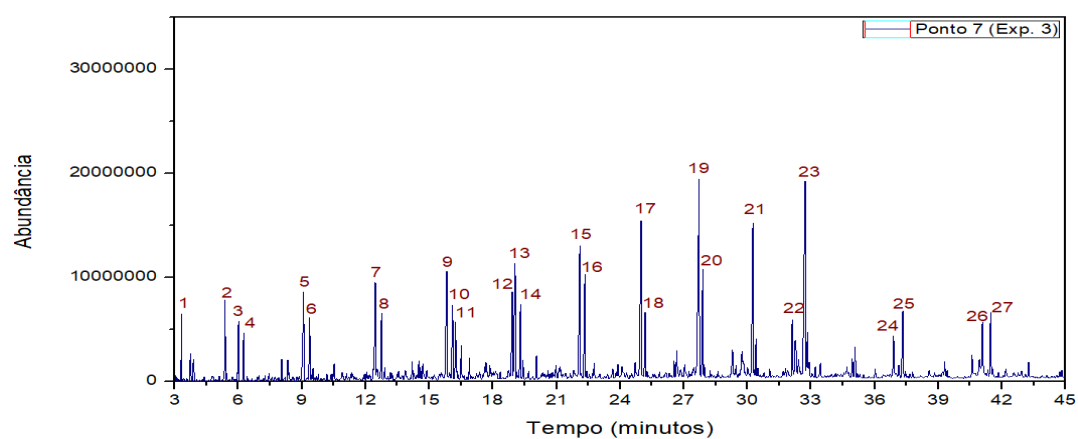


Figura I.5 – Cromatograma do ponto 7 (Exp. 3).

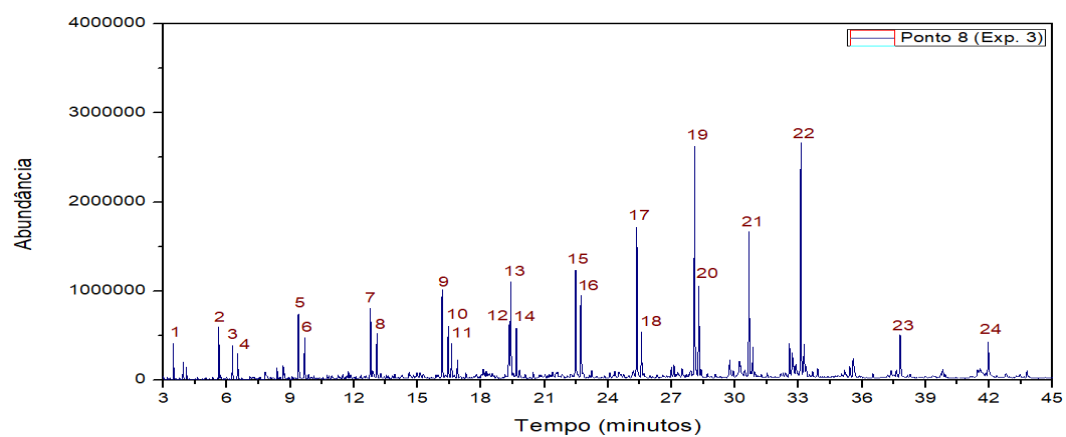


Figura I.6 – Cromatograma do ponto 8 (Exp. 3).

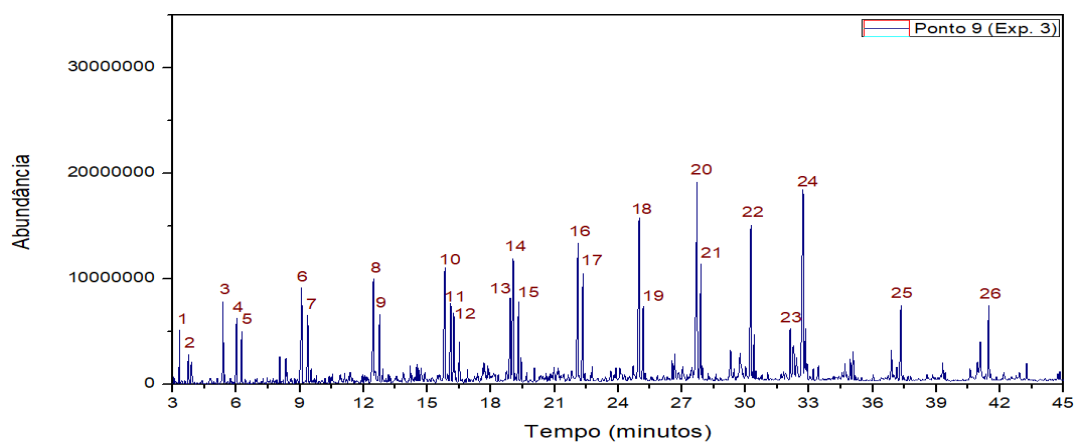


Figura I.7 – Cromatograma do ponto 9 (Exp. 3).

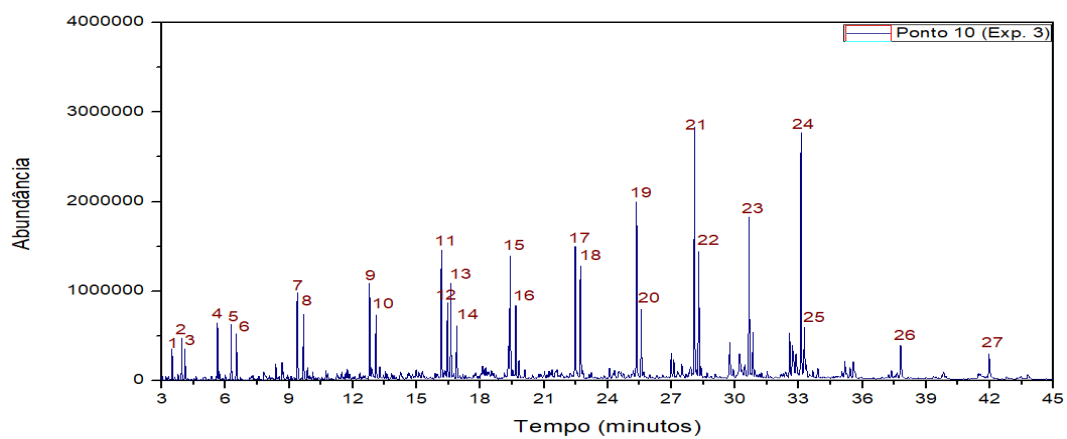


Figura I.8 – Cromatograma do ponto 10 (Exp. 3).

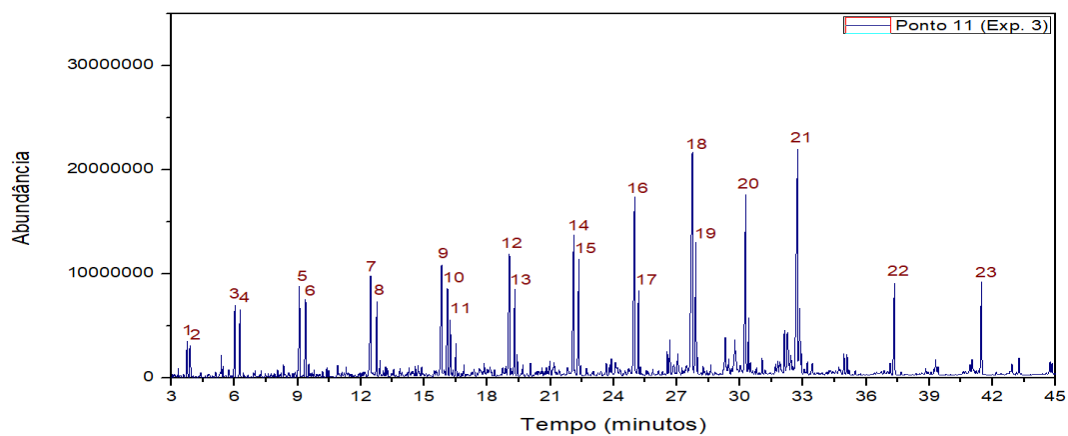


Figura I.9 – Cromatograma do ponto 11 (Exp. 3).

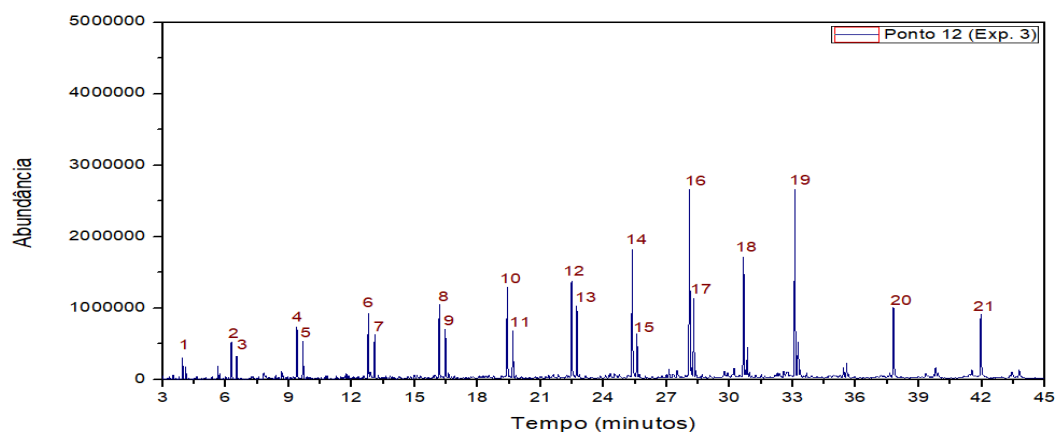


Figura I.10 – Cromatograma do ponto 12 (Exp. 3).

ANEXO J

Tabela J.1 – Compostos identificados no espectro de massas do produto líquido orgânico do ponto 3 (Exp.3).

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
1	3,325	Benzeno	C ₆ H ₆	71-43-2	0,537
2	5,373	Tolueno	C ₇ H ₈	108-88-3	1,033
3	6,007	1-Octeno	C ₈ H ₁₆	111-66-0	1,026
4	6,249	Octano	C ₈ H ₁₈	111-65-9	0,908
5	9,072	1-Noneno	C ₉ H ₁₈	124-11-8	2,488
6	9,360	Nonano	C ₉ H ₂₀	111-84-2	1,356
7	12,451	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	872-05-9	2,969
8	12,743	Decano	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	1,812
9	15,824	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	821-95-4	4,336
10	16,102	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	2,606
11	16,242	5-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	4941-53-1	1,485
12	16,509	5-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	4941-53-1	0,932
13	18,903	Naftaleno	C ₁₀ H ₈	91-20-3	2,567
14	19,051	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	112-41-4	5,037
15	19,305	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	2,704
16	19,420	3-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	7239-23-8	0,499
17	22,107	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	2437-56-1	6,204
18	22,350	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	5,067
19	25,000	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1120-36-1	8,360
20	25,185	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	2,469
21	27,736	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	13360-61-7	12,173
22	27,907	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9	4,316
23	30,267	Ceteno	C ₁₆ H ₃₂	629-73-2	7,519
24	30,406	Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	544-76-3	1,047
25	32,110	1,7 - Hexadecadieno	C ₁₆ H ₃₀	125110-62-5	1,994
26	32,724	1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	18435-45-5	10,696
27	36,890	1-Hexadecanol	C ₁₆ H ₃₄ O	36653-82-4	1,554
28	37,318	2-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	2922-51-2	2,408
29	41,080	1-Hexadecanol	C ₁₆ H ₃₄ O	36653-82-4	1,913
30	41,458	2-Nonadecanone	C ₁₉ H ₃₈ O	629-66-3	1,988

Tabela J.2 – Compostos identificados no espectro de massas do produto líquido orgânico do ponto 4 (Exp.3).

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
1	5,627	Tolueno	C ₇ H ₈	108-88-3	1,193
2	9,383	1-Noneno	C ₉ H ₁₈	124-11-8	3,058
3	9,678	Nonano	C ₉ H ₂₀	111-84-2	1,616
4	12,788	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	872-05-9	3,152
5	13,091	Decano	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	2,199
6	16,174	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	821-95-4	4,606
7	16,462	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	2,759
8	16,614	5-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	4941-53-1	1,617
9	19,326	Naftaleno	C ₁₀ H ₈	91-20-3	3,382
10	19,412	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	112-41-4	5,472
11	19,678	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	2,731
12	22,475	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	2437-56-1	6,241
13	22,721	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	4,975
14	25,365	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1120-36-1	8,792
15	25,583	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	2,573
16	28,095	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	13360-61-7	13,840
17	28293	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9	4,874
18	30,663	Ceteno	C ₁₆ H ₃₂	629-73-2	8,395
19	33,111	1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	18435-45-5	13,868
20	37,796	2-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	2922-51-2	2,487
21	41,956	2-Nonadecanone	C ₁₉ H ₃₈ O	629-66-3	2,170

Tabela J.3 – Compostos identificados no espectro de massas do produto líquido orgânico do ponto 5 (Exp.3).

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
1	3,328	Benzeno	C ₆ H ₆	71-43-2	0,836
2	5,382	Tolueno	C ₇ H ₈	108-88-3	1,774
3	6,015	1-Octeno	C ₈ H ₁₆	111-66-0	1,481
4	6,256	Octano	C ₈ H ₁₈	111-65-9	1,291
5	9,083	1-Noneno	C ₉ H ₁₈	124-11-8	2,127
6	9,370	Nonano	C ₉ H ₂₀	111-84-2	1,782
7	12,460	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	872-05-9	3,450
8	12,751	Decano	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	2,156
9	15,828	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	821-95-4	4,605
10	16,104	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	2,670
11	16,244	5-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	4941-53-1	1,622
13	18,912	Naftaleno	C ₁₀ H ₈	91-20-3	3,363
14	19,048	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	112-41-4	4,755
15	19,302	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	2,514
16	20,054	Ciclododeceno	C ₁₂ H ₂₂	1486-75-5	0,952
17	22,102	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	2437-56-1	5,679
18	22,342	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	4,574
19	24,992	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1120-36-1	7,590
20	25,177	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	2,287
21	27,728	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	13360-61-7	11,349
22	27,899	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9	4,075
23	30,264	Ceteno	C ₁₆ H ₃₂	629-73-2	7,137
25	32,111	1,7 - Hexadecadieno	C ₁₆ H ₃₀	125110-62-5	2,056
26	32,724	1 - Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	18435-45-5	10,944
27	36,893	1-Hexadecanol	C ₁₆ H ₃₄ O	36653-82-4	1,771
28	37,320	2-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	2922-51-2	2,498
29	41,082	1-Hexadecanol	C ₁₆ H ₃₄ O	36653-82-4	2,393
30	41,458	2-Nonadecanone	C ₁₉ H ₃₈ O	629-66-3	2,271

Tabela J.4 – Compostos identificados no espectro de massas do produto líquido orgânico do ponto 6 (Exp.3).

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
1	3,492	Benzeno	C ₆ H ₆	71-43-2	0,649
2	5,628	Tolueno	C ₇ H ₈	108-88-3	1,499
3	6,272	1-Octeno	C ₈ H ₁₆	111-66-0	1,008
4	6,519	Octano	C ₈ H ₁₈	111-65-9	0,968
5	9,384	1-Noneno	C ₉ H ₁₈	124-11-8	3,254
6	9,680	Nonano	C ₉ H ₂₀	111-84-2	1,724
7	12,789	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	872-05-9	3,255
8	13,091	Decano	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	2,199
9	16,174	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	821-95-4	4,426
10	16,461	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	2,601
11	16,613	3-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	821-97-6	1,689
12	19,326	Naftaleno	C ₁₀ H ₈	91-20-3	3,487
13	19,412	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	112-41-4	5,323
14	19,677	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	2,702
15	22,474	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	2437-56-1	5,936
16	22,720	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1120-36-1	4,377
17	25,363	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	8,615
18	25,582	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	2,264
19	28,093	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	13360-61-7	12,843
20	28,290	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	626-62-9	4,778
21	30,662	Ceteno	C ₁₆ H ₃₂	629-73-2	7,890
22	33,109	1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	18435-45-5	13,774
23	37,795	2-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	2922-51-2	2,579
24	41,955	2-Nonadecanone	C ₁₉ H ₃₈ O	629-66-3	2,160

Tabela J.5 – Compostos identificados no espectro de massas do produto líquido orgânico do ponto 7 (Exp.3).

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
1	3,324	Benzeno	C ₆ H ₆	71-43-2	1,338
2	5,379	Tolueno	C ₇ H ₈	108-88-3	1,795
3	6,015	1-Octeno	C ₈ H ₁₆	111-66-0	1,668
4	6,256	Octano	C ₈ H ₁₈	111-65-9	1,402
5	9,084	1-Noneno	C ₉ H ₁₈	124-11-8	2,250
6	9,371	Nonano	C ₉ H ₂₀	111-84-2	1,842
7	12,461	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	872-05-9	3,584
8	12,752	Decano	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	2,164
9	15,829	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	821-95-4	4,652
10	16,107	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	2,738
11	16,248	3-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	821-97-6	1,807
12	18,915	Naftaleno	C ₁₀ H ₈	91-20-3	3,392
13	19,051	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	112-41-4	5,003
14	19,305	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	2,614
15	22,102	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	2437-56-1	5,739
16	22,342	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	4,524
17	24,991	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1120-36-1	7,426
18	25,179	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	2,328
19	27,725	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	13360-61-7	10,967
20	27,897	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	626-62-9	4,040
21	30,262	Ceteno	C ₁₆ H ₃₂	629-73-2	7,214
22	32,114	1,7-Hexadecadieno	C ₁₆ H ₃₀	125110-62-5	2,003
23	32,719	1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	18435-45-5	10,624
24	36,892	1-Hexadecanol	C ₁₆ H ₃₄ O	36653-82-4	1,473
25	37,324	2-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	2922-51-2	2,813
26	41,081	1-Hexadecanol	C ₁₆ H ₃₄ O	36653-82-4	2,126
27	41,462	2-Nonadecanone	C ₁₉ H ₃₈ O	629-66-3	2,476

Tabela J.6 – Compostos identificados no espectro de massas do produto líquido orgânico do ponto 8 (Exp.3).

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
1	3,485	Benzeno	C ₆ H ₆	71-43-2	1,086
2	5,622	Tolueno	C ₇ H ₈	108-88-3	1,916
3	6,266	1-Octeno	C ₈ H ₁₆	111-66-0	1,395
4	6,514	Octano	C ₈ H ₁₈	111-65-9	1,111
5	9,381	1-Noneno	C ₉ H ₁₈	124-11-8	3,437
6	9,677	Nonano	C ₉ H ₂₀	111-84-2	1,887
7	12,786	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	872-05-9	3,404
8	13,089	Decano	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	2,160
9	16,172	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	821-95-4	4,255
10	16,459	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	2,511
11	16,613	5-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	4941-53-1	1,789
12	19,323	Naftaleno	C ₁₀ H ₈	91-20-3	3,142
13	19,410	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	112-41-4	4,862
14	19,677	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	2,586
15	22,472	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	2437-56-1	5,926
16	22,718	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	4,208
17	25,362	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1120-36-1	7,835
18	25,582	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	2,388
19	28,091	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	13360-61-7	12,554
20	28,290	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	626-62-9	4,823
21	30,661	Ceteno	C ₁₆ H ₃₂	629-73-2	7,974
22	33,107	1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	18435-45-5	13,365
23	37,798	2-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	2922-51-2	2,831
24	41,462	2-Nonadecanone	C ₁₉ H ₃₈ O	629-66-3	2,555

Tabela J.7 – Compostos identificados no espectro de massas do produto líquido orgânico do ponto 9 (Exp.3).

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
1	3,323	Benzeno	C ₆ H ₆	71-43-2	1,014
2	3,761	1-Hepteno	C ₇ H ₁₄	592-76-7	1,147
3	5,378	Tolueno	C ₇ H ₈	108-88-3	1,816
4	6,016	1-Octeno	C ₈ H ₁₆	111-66-0	1,799
5	6,257	Octano	C ₈ H ₁₈	111-65-9	1,543
6	9,087	1-Noneno	C ₉ H ₁₈	124-11-8	3,563
7	9,373	Nonano	C ₉ H ₂₀	111-84-2	1,964
8	12,466	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	872-05-9	3,672
9	12,757	Decano	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	2,228
10	15,836	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	821-95-4	5,090
11	16,112	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	2,857
12	16,255	5-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	4941-53-1	2,086
13	18,913	Naftaleno	C ₁₀ H ₈	91-20-3	3,091
14	19,054	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	112-41-4	5,161
15	19,310	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	2,744
16	22,106	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	2437-56-1	6,016
17	22,346	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	4,676
18	24,993	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1120-36-1	7,555
19	25,184	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	2,628
20	27,725	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	13360-61-7	10,388
21	27,902	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	626-62-9	4,402
22	30,261	Ceteno	C ₁₆ H ₃₂	629-73-2	6,885
23	32,111	1,7-Hexadecadieno	C ₁₆ H ₃₀	125110-62-5	1,780
24	32,715	1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	18435-45-5	9,956
25	37,329	2-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	2922-51-2	3,144
26	41,464	2-Nonadecanone	C ₁₉ H ₃₈ O	629-66-3	2,795

Tabela J.8 – Compostos identificados no espectro de massas do produto líquido orgânico do ponto 10 (Exp.3).

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
1	3,492	Benzeno	C ₆ H ₆	71-43-2	0,717
2	3,943	1-Hepteno	C ₇ H ₁₄	592-76-7	1,251
3	4,093	Heptano	C ₇ H ₁₆	142-82-5	0,953
4	5,628	Tolueno	C ₇ H ₈	108-88-3	1,557
5	6,271	1-Octeno	C ₈ H ₁₆	111-66-0	1,589
6	6,518	Octano	C ₈ H ₁₈	111-65-9	1,501
7	9,386	1-Noneno	C ₉ H ₁₈	124-11-8	3,321
8	9,679	Nonano	C ₉ H ₂₀	111-84-2	2,179
9	12,788	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	872-05-9	3,426
10	13,091	Decano	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	2,337
11	16,174	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	821-95-4	4,970
12	16,460	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	2,818
13	16,615	5-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	4941-53-1	3,680
14	16,894	5-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	4941-53-1	2,001
15	19,410	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	112-41-4	4,884
16	19,677	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	2,862
17	22,472	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	2437-56-1	5,377
18	22,719	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	4,618
19	25,362	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1120-36-1	7,332
20	25,582	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	2,886
21	28,091	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	13360-61-7	10,818
22	28,291	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	626-62-9	5,173
23	30,660	Ceteno	C ₁₆ H ₃₂	629-73-2	6,904
24	33,107	1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	18435-45-5	10,544
25	33,266	Heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	629-78-7	2,626
26	37,799	2-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	2922-51-2	2,070
27	41,963	2-Nonadecanone	C ₁₉ H ₃₈ O	629-66-3	1,607

Tabela J.9 – Compostos identificados no espectro de massas do produto líquido orgânico do ponto 11 (Exp.3).

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
1	3,760	1-Hepteno	C ₇ H ₁₄	592-76-7	1,237
2	3,892	Heptano	C ₇ H ₁₆	142-82-5	1,202
3	6,016	1-Octeno	C ₈ H ₁₆	111-66-0	1,936
4	6,259	Octano	C ₈ H ₁₈	111-65-9	1,874
5	9,087	1-Noneno	C ₉ H ₁₈	124-11-8	2,805
6	9,377	Nonano	C ₉ H ₂₀	111-84-2	2,209
7	12,465	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	872-05-9	3,547
8	12,760	Decano	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	2,309
9	15,834	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	821-95-4	4,430
10	16,115	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	2,937
11	16,249	5-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	4941-53-1	1,577
12	19,055	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	112-41-4	4,948
13	19,313	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	2,870
14	22,108	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	2437-56-1	5,924
15	22,354	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	4,449
16	25,001	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1120-36-1	8,348
17	25,191	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	2,579
18	27,742	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	13360-61-7	12,160
19	27,914	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	626-62-9	4,895
20	30,280	Ceteno	C ₁₆ H ₃₂	629-73-2	8,281
21	32,741	1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	18435-45-5	12,720
22	37,336	2-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	2922-51-2	3,477
23	41,471	2-Nonadecanone	C ₁₉ H ₃₈ O	629-66-3	3,287

Tabela J.10 – Compostos identificados no espectro de massas do produto líquido orgânico do ponto 12 (Exp.3).

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Composição (%)
1	3,945	1-Hepteno	C ₇ H ₁₄	592-76-7	1,062
2	6,268	1-Octeno	C ₈ H ₁₆	111-66-0	1,886
3	6,518	Octano	C ₈ H ₁₈	111-65-9	1,246
4	9,384	1-Noneno	C ₉ H ₁₈	124-11-8	3,052
5	9,678	Nonano	C ₉ H ₂₀	111-84-2	1,934
6	12,787	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	872-05-9	3,916
7	13,090	Decano	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	2,422
8	16,171	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	821-95-4	4,649
9	16,458	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	2,814
10	19,409	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	112-41-4	5,351
11	19,675	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	2,843
12	22,472	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	2437-56-1	6,106
13	22,716	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	4,377
14	25,360	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1120-36-1	8,191
15	25,580	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	2,857
16	28,089	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	13360-61-7	12,181
17	28,288	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	626-62-9	4,987
18	30,660	Ceteno	C ₁₆ H ₃₂	629-73-2	7,836
19	33,106	1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	18435-45-5	12,294
20	37,800	2-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	2922-51-2	5,205
21	41,957	2-Nonadecanone	C ₁₉ H ₃₈ O	629-66-3	4,792