



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

RAFAEL MARTINS LOURENÇO

**ESTUDO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO
DE PALMA (*Elaeis guineensis*) COM LAMA VERMELHA CALCINADA E
ALUMINA ATIVADA EM REATORES DE BANCADA E BATELADA**

BELÉM

2015

RAFAEL MARTINS LOURENÇO

ESTUDO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE PALMA (*Elaeis guineensis*) COM LAMA VERMELHA CALCINADA E ALUMINA ATIVADA EM REATORES DE BANCADA E BATELADA

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

Orientadores:

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

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

BELÉM

2015

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

Lourenço, Rafael Martins, 1985-

Estudo do processo de craqueamento termocatalítico do óleo de palma (*elaeis guineensis*) com lama vermelha calcinada e alumina ativada em reatores de bancada e batelada / Rafael Martins Lourenço. - 2015.

Orientador: Nélcio Teixeira Machado;

Coorientador: Luiz Eduardo Pizarro Borges.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém, 2015.

1. Craqueamento catalítico. 2. Biocombustíveis. 3. Óleos vegetais. 4. Óxido de alumínio. I. Título.

CDD 22. ed. 660.2995

RAFAEL MARTINS LOURENÇO

ESTUDO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE PALMA (*Elaeis guineensis*) COM LAMA VERMELHA CALCINADA E ALUMINA ATIVADA EM REATORES DE BANCADA E BATELADA

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

Linha de Pesquisa: Processos Orgânicos.

DATA DA AVALIAÇÃO: 29 / 05 / 2015

CONCEITO: APROVADO

BANCA EXAMINADORA

Nélio Teixeira Machado

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

Luiz Borges

Prof. D. Sc. Luiz Eduardo Pizarro Borges
(IME/RJ – Co-orientador)

José Antônio da Silva Souza

Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza
(PPGEQ/UFPA – Membro Interno)

Marcos Augusto Eger da Cunha

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

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

Dedico este trabalho:

Primeiramente, a Deus por ser tudo o que tenho, e o que sou, e em segundo plano, aos meus pais e a minha irmã por serem símbolos de companheirismo, amizade e alegria eterna em minha vida.

AGRADECIMENTOS

O meu primeiro agradecimento se estende a DEUS por ter me concedido o dom da vida, além de ter me dado força e coragem para seguir em frente na busca de um objetivo salutar: a minha tão sonhada Pós-Graduação em nível de Mestrado em Engenharia Química. Muito obrigado SENHOR por sempre teres sido a minha rocha inabalável!

O meu segundo agradecimento é direcionado com muita alegria para as três pessoas mais importantes da minha vida, as quais além de sempre terem transmitido bons exemplos para mim também representam a minha maior riqueza nesta Terra. A primeira delas é a minha heroína, a minha mãe, Maria Emília, mulher guerreira e valorosa, que honra o seu marido e os seus filhos com atitudes e gestos sempre tendo consigo um olhar de carinho e palavras sábias para nos exortar nas decisões que devemos tomar; a segunda pessoa é a minha amada irmã, Roberta Laura, a qual implantou em nosso seio familiar sentimentos tão nobres e fundamentais como o amor e a união, que nos ensinaram a valorizar o ser humano pelo que é e não pelo que tem. Eu também agradeço ao meu paizão, Roberto Luiz, pelos valores morais e noção de valorização da família, os quais me foram transmitidos ao longo da vida. Eu os amo!

Entre tantas pessoas que convivi ao longo dos 24 meses do Mestrado, eu agradeço o incentivo e as condições dadas pelo Orientador e Prof. Dr. -Ing. Nélio Teixeira Machado e pelo Co-orientador e Prof. D. Sc. Luiz Eduardo Pizarro Borges para o desenvolvimento e sucesso deste trabalho.

Eu também sou grato aos meus amigos Engenheiros Químicos e Engenheiras Químicas, respectivamente, Marcelo Costa Santos, Onésimo Amorim Corrêa, Silvio Alex Pereira da Mota, Janaina Guedes Eid e Marcilene Silva e também ao graduando em engenharia química, Elton Rodrigo Lopes de Lima, por sempre terem sido bons amigos e ajudado de alguma forma no desenvolvimento deste trabalho.

Deixo também os meus sinceros agradecimentos aos colaboradores do Laboratório THERMTEK: José Nanhum e José Ribamar pela ajuda e auxílio ministrados. Assim como, também, ao amigo e secretário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Sr. Ribamar, por todas às vezes em que foi atencioso no atendimento e diligente no esclarecimento de dúvidas pertinentes ao Mestrado.

Finalizando, eu agradeço a CAPES pelo apoio financeiro dado ao longo dessa jornada de pesquisa.

“Vós sois o sal da terra, e se o sal for insípido, com que se há de salgar? Para nada mais presta senão para ser lançado fora e ser pisado pelos homens. Vós sois a luz do mundo, não se pode esconder uma cidade edificada sobre um monte, nem se acende a candeia e se coloca debaixo do alqueire, mas no velador e assim dá luz a todos que estão na casa. Assim, resplandeça a vossa luz diante dos homens para que vejam as vossas boas obras e glorifiquem a vosso Pai, que está nos Céus (Mateus 5:13-16).”

RESUMO

No presente trabalho, visou-se estudar o processo de craqueamento termocatalítico do óleo de palma para a produção de biocombustíveis. No desenvolvimento desse estudo foram realizados craqueamentos nas Escalas de Bancada e Semipiloto. Inicialmente, foram realizados testes de craqueamento com catalisadores básicos (Lama Vermelha; Lama Vermelha Calcinada a 550°C; Lama Vermelha Calcinada a 800°C; Lama Vermelha Calcinada a 1000°C; Alumina Ativada (AA) com solução de NaOH a 20% e Alumina Ativada (AA) com solução de NaOH a 30%) e ácido (Alumina não ativada) na Escala de Bancada utilizando como matéria-prima o óleo de palma. Antes dos catalisadores mencionados serem utilizados nos craqueamentos termocatalíticos, eles foram submetidos às seguintes análises: Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR); Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Difração de Raios-X (DRX) e B.E.T com o intuito de caracterizá-los. Os resultados obtidos na Escala de Bancada mostraram que os Produtos Craqueados Brutos (PCB's) conseguidos nos craqueamentos termocatalíticos do óleo, utilizando como catalisadores 15% de Lama Vermelha Calcinada a 800 °C e 15% de AA com solução de NaOH a 20%, tiveram uma redução significativa nos seus Índices de Acidez (IA's) quando comparados com os IA's dos craqueamentos térmico e termocatalíticos realizados com os outros catalisadores. Na Escala Semipiloto foram desenvolvidos os craqueamentos termocatalíticos com os melhores resultados obtidos, na Escala de Bancada, entre as Lamas Vermelhas Calcinadas ou não em diferentes concentrações (15% de Lama Vermelha Calcinada a 800 °C) e entre as Aluminas Ativadas ou não em concentrações diversas (15% de AA com solução de NaOH a 20%) em relação aos IA's, além do craqueamento térmico que também foi reproduzido nessa escala. Parte dos produtos obtidos na Escala Semipiloto foi submetida à destilação em Escala de Bancada visando obter frações correspondentes às faixas: da gasolina, do querosene, do diesel leve e do diesel pesado. A análise de RMN de ¹³C, realizada sobre os dieseis dos craqueamentos térmico e termocatalítico com 15% de Lama Vermelha Calcinada a 800 °C comprovou que eles são formados basicamente por ácidos graxos de cadeias longas. Além disso, os GC-MS realizados na faixa de corte da gasolina (40°C-175°C) comprovaram que as três gasolinas analisadas apresentaram a formação de hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e naftênicos.

Palavras - Chaves: Óleo de Palma; Craqueamento Termocatalítico; Lama Vermelha Calcinada; Alumina Ativada.

ABSTRACT

In the present work was to study the thermal catalytic cracking process palm oil for biofuel production. In the development of this study were performed in crackings Bench and Semipilot. Initially, basic catalysts in cracking tests were performed (Red Mud; Red Mud Calcined at 550 ° C; Red Mud Calcined at 800C; Red Mud Calcined at 1000 ° C; Activated Alumina (AA) with NaOH 20% solution and Activated Alumina (AA) NaOH solution 30%) and acid (not activated alumina) in bench scale using as raw palm oil. Before the mentioned catalysts are used in thermal catalytics crackings, they were subjected to the following tests: Fourier Transform Infrared (FT-IR); Scanning Electron Microscopy (SEM); X-ray Diffraction (XRD) and BET in order to characterize them. The results of the bench scale showed that the cracked products Gross (PCB's) achieved in thermal catalytics oil crackings using as a catalyst 15% Red Mud Calcined at 800 ° C and 15% AA by NaOH 20% solution, had a significant reduction in their Acidity Index (IA's) compared to the IA's of heat and thermal catalytics crackings used with other catalysts. In Semipilot Scale the thermal catalytics crackings were developed with the best results obtained, Bench Scale, between the Red Mud's Calcined or not in different concentrations (15% of Red Mud Calcined 800 ° C) and between the Activated Aluminas or not at various concentrations (AA with 15% NaOH solution at 20%) compared to IA's, in addition to the thermal cracking which was also reproduced on the scale. Some of the products obtained in Semipilot Scale was submitted to distillation in Bench Scale to obtain fractions corresponding to the tracks: gasoline, kerosene, light diesel and heavy diesel. The RMN analysis of ¹³C, held on the heat crackings and diesel thermal catalytic with 15% Red Mud Calcined at 800 °C proves that they are basically formed from long chain fatty acids. Moreover, the GC-MS performed in the cut of gasoline range (40 °C-175 °C) showed that the three gasolines analyzed showed the formation of paraffinic hydrocarbons, olefinic and naphthenic.

Keywords: Palm Oil; Thermal Catalytic Cracking; Red Mud Calcined; Activated Alumina.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Óleo de palma.	25
Figura 2 - Mecanismo de transferência do hidrogênio gama.	32
Figura 3 - Mecanismo da beta-eliminação no craqueamento de triacilglicerídeos: (A) triglicerídeo; (A') intermediário instável; (B) ácidos carboxílicos; (C) ceteno; (D) acroleína.	33
Figura 4 - Representação dos processos de descarboxilação (A) e descarbonilação (B).	33
Figura 5 - Bauxita.	39
Figura 6 - O Espectro Eletromagnético.	41
Figura 7 - Refratômetro de Abbé.	47
Figura 8 - Viscosímetro Cannon-Fenske.	49
Figura 9 - (a) lama vermelha antes do pré-tratamento térmico, (b) lama vermelha depois do pré-tratamento térmico.	51
Figura 10 - Lama vermelha não cominuída.	52
Figura 11 - Ro Tap com o seu conjunto de peneiras.	52
Figura 12 - (a) lama vermelha calcinada a 800 °C, (b) lama vermelha calcinada a 1000 °C.	53
Figura 13 - (a) alumina ativada com solução de NaOH a 30% após processo de filtração (b) alumina ativada com solução de NaOH a 30% após a calcinação.	55
Figura 14 - Unidade em Escala de Bancada.	58
Figura 15 - (a) conjunto associado reator mais óleo de palma mais catalisador dentro da balança; (b) barra magnética.	59
Figura 16 - (a) vista lateral da Unidade Semipiloto; (b) vista frontal da Unidade Semipiloto.	64
Figura 17 - Aparato Experimental de Destilação Fracionada em Escala de Bancada.	70
Figura 18 - Gasolina obtida na destilação do craqueamento termocatalítico com 15% de alumina ativada com solução de NaOH a 20%.	71
Figura 19 - DP da destilação do produto craqueado, da Unidade Semipiloto, obtido com 15% de LV calcinada a 800°C.	72
Figura 20 - Material residual ou produto de fundo do processo de destilação.	73
Figura 21 - Difratoograma da LV calcinada a 550 °C.	75
Figura 22 - Difratoograma da LV calcinada a 800 °C.	76
Figura 23 - Difratoograma da AA com solução de NaOH a 20%.	77
Figura 24 - Difratoograma da AA com solução de NaOH a 30%.	77
Figura 25 - Difratoograma da alumina não ativada.	78

Figura 26 - (a) LV; (b) LV calc. a 550 °C; (c) LV calc. a 800 °C e (d) LV calc. a 1000 °C. .	79
Figura 27 - (a) alumina; (b) AA com solução de NaOH a 20% e (c) AA com solução de NaOH a 30%.....	80
Figura 28 - Espectros de FT-IR das LV's calcinadas e não calcinada.	81
Figura 29 - Espectros de FT-IR das aluminas ativadas e não ativada.	83
Figura 30 - Espectro de FT-IR do Craqueamento Térmico em Escala de Bancada.....	89
Figura 31 - Espectros de FT-IR dos Craqueamentos Termocatalíticos em Escala de Bancada.	90
Figura 32 - Espectro de FT-IR do Craqueamento Térmico em Escala Semipiloto.....	94
Figura 33 - Espectros de FT-IR dos Craqueamentos Termocatalíticos em Escala Semipiloto.	95
Figura 34 - Espectros de FT-IR das frações de gasolina.	99
Figura 35 - Espectros de FT-IR das frações de diesel pesado.....	100
Figura 36 - RMN de ¹³ C da gasolina obtida do craqueamento térmico.	102
Figura 37 - RMN de ¹ H da gasolina obtida do craqueamento térmico.	102
Figura 38 - RMN de ¹³ C da gasolina obtida com 15% de AA na solução de 20% de NaOH.	103
Figura 39 - RMN de ¹ H da gasolina obtida com 15% de AA na solução de 20% de NaOH.	103
Figura 40 - RMN de ¹³ C da gasolina obtida com 15% de LV calcinada a 800°C.	104
Figura 41 - RMN de ¹ H da gasolina obtida com 15% de LV calcinada a 800 °C.....	104
Figura 42 - RMN de ¹³ C do diesel obtido do craqueamento térmico.....	105
Figura 43 - RMN de ¹ H do diesel obtido do craqueamento térmico.....	105
Figura 44 - RMN de ¹³ C do diesel obtido com 15% de AA na solução de 20% de NaOH. .	106
Figura 45 - RMN de ¹ H do diesel obtido com 15% de AA na solução de 20% de NaOH....	106
Figura 46 - RMN de ¹³ C do diesel obtido com 15% de LV calcinada a 800 °C.	107
Figura 47 - RMN de ¹ H do diesel obtido com 15% de LV calcinada a 800 °C.	107
Figura 48 - Cromatograma da faixa de corte da gasolina obtida na Destilação do PCB originado no Craqueamento Térmico da Unidade Semipiloto.....	109
Figura 49 - Cromatograma da faixa de corte da gasolina obtida na Destilação do PCB originado no Craqueamento Termocatalítico do óleo de palma, com 15% de AA com solução de NaOH a 20%, na Unidade Semipiloto.....	112

Figura 50 - Cromatograma da faixa de corte da gasolina obtida na Destilação do PCB originado no Craqueamento Termocatalítico do óleo de palma, com 15% de LV calcinada a 800 °C, na Unidade Semipiloto. 115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Ácidos graxos que ocorrem nos óleos e gorduras comestíveis.	23
Tabela 2 - Características de culturas oleaginosas no Brasil.	26
Tabela 3 - Características físico-químicas do óleo de palma.	27
Tabela 4 - Composição em ácidos graxos do óleo de palma.	28
Tabela 5 - Experimentos na Unidade de Escala de Bancada.	61
Tabela 6 - Experimentos na Unidade Semipiloto.	66
Tabela 7 - Resultados da caracterização físico-química do óleo de palma.	74
Tabela 8 - Área superficial específica (B.E.T) e volume total de poro das lamas vermelhas.	84
Tabela 9 - Área superficial específica (B.E.T) e volume total de poro das aluminas.	85
Tabela 10 - Parâmetros operacionais e resultados obtidos nos Craqueamentos em Escala de Bancada.	86
Tabela 11 - Parâmetros operacionais e resultados obtidos nos Craqueamentos em Escala Semipiloto.	92
Tabela 12 - Resultados das análises físico-químicas dos PCB's.	93
Tabela 13 - Análises físico-químicas realizadas sobre as gasolinas obtidas nos três processos de destilação.	97
Tabela 14 - Análises físico-químicas realizadas sobre os querosenes obtidos nos três processos de destilação.	97
Tabela 15 - Análises físico-químicas realizadas sobre os diesel pesados obtidos nos três processos de destilação.	98
Tabela 16 - Deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C verificados nas Figuras 36, 38, 40, 42, 44 e 46.	108
Tabela 17 - Deslocamentos químicos de RMN de ^1H verificados nas Figuras 37, 39, 41, 43, 45 e 47.	109
Tabela 18 - Tempos de retenção e identificação dos picos da faixa de corte da gasolina obtida na Destilação do PCB originado no Craqueamento Térmico da Unidade Semipiloto.	110
Tabela 19 - Composição dos compostos presentes na faixa da gasolina obtida na Destilação em Escala de Bancada do PCB gerado no Craqueamento Térmico da Unidade Semipiloto.	111
Tabela 20 - Tempos de retenção e identificação dos picos da faixa de corte da gasolina obtida na Destilação do PCB originado no Craqueamento Termocatalítico do óleo de palma, com 15% de AA com solução de NaOH a 20%, na Unidade Semipiloto.	113

Tabela 21 - Composição dos compostos presentes na faixa da gasolina obtida na Destilação em Escala de Bancada do PCB gerado no Craqueamento Termocatalítico do óleo de palma, com 15% de AA com solução de NaOH a 20%, na Unidade Semipiloto.	114
Tabela 22 - Tempos de retenção e identificação dos picos da faixa de corte da gasolina obtida na Destilação do PCB originado no Craqueamento Termocatalítico do óleo de palma, com 15% de LV calcinada a 800 °C, na Unidade Semipiloto.	116
Tabela 23 - Composição dos compostos presentes na faixa da gasolina obtida na Destilação em Escala de Bancada do PCB gerado no Craqueamento Termocatalítico do óleo de palma, com 15% de LV calcinada a 800 °C, na Unidade Semipiloto.	118

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	20
2.1 OBJETIVO GERAL.....	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1 COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA DOS ÓLEOS E GORDURAS.....	22
3.2 ÓLEO DE PALMA (<i>Elaeis guineensis</i>).....	24
3.3 DEFINIÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL.....	28
3.4 VANTAGENS NA UTILIZAÇÃO DOS BIOCOMBUSTÍVEIS	29
3.5 UTILIZAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS COMO BIOCOMBUSTÍVEIS	29
3.6 MÉTODOS PARA A PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS.....	30
3.6.1 Craqueamento térmico ou pirólise de triacilglicerídeos.....	31
3.6.2 Craqueamento termocatalítico.....	34
3.7 CATALISADOR	35
3.7.1 Catalisador básico: lama vermelha.....	36
3.7.2 Catalisador ácido: alumina.....	38
3.8 MÉTODOS DE ANÁLISE	40
3.8.1 Métodos analíticos utilizados na identificação composicional de biocombustíveis.....	40
3.8.1.1 Espectrometria na região do infravermelho.....	40
3.8.1.2 Espectrometria de RMN de ¹³ C e ¹ H.....	42
3.8.1.3 Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC-MS).....	43
4 MATERIAIS E MÉTODOS	44

4.1 MATERIAIS	44
4.1.1 Matéria-prima.....	44
4.1.2 Catalisadores básicos.....	44
4.1.3 Catalisador ácido.....	44
4.1.4 Reagentes químicos.....	44
4.2 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE PALMA BRUTO	45
4.2.1 Densidade.....	45
4.2.2 Índice de acidez (IA).....	46
4.2.3 Índice de refração.....	46
4.2.4 Índice de saponificação.....	48
4.2.5 Viscosidade cinemática.....	49
4.3 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DOS PRODUTOS CRAQUEADOS E DOS DESTILADOS	50
4.4 PRÉ-TRATAMENTO, COMINUIÇÃO E CALCINAÇÃO DA LAMA VERMELHA ..	50
4.5 ATIVAÇÃO QUÍMICA DA ALUMINA	53
4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES BÁSICOS E ÁCIDO.....	55
4.6.1 Difração de Raios-X (DRX).....	55
4.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	56
4.6.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	56
4.6.4 B.E.T.....	56
4.7 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO NA UNIDADE DE BANCADA.....	57
4.7.1 Aparato experimental.....	57
4.7.2 Procedimento experimental.....	58
4.8 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO NA UNIDADE SEMIPILOTO	62
4.8.1 Aparato experimental.....	63
4.8.2 Procedimento experimental.....	64
4.9 CÁLCULO DO RENDIMENTO DO PRODUTO CRAQUEADO BRUTO.....	66
4.10 DESTILAÇÃO DO PRODUTO CRAQUEADO BRUTO.....	67

4.10.1 Aplicação da destilação em escala de bancada associada às faixas de hidrocarbonetos trabalhadas	67
4.10.1.1 Destilação fracionada	68
5 RESULTADOS E DISCUSÕES	74
5.1 RESULTADOS DAS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE PALMA BRUTO	74
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	75
5.2.1 Difração de Raios-X (DRX).....	75
5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	78
5.2.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada Fourier (FT-IR).....	80
5.2.4 Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T).....	84
5.3 CRAQUEAMENTO TÉRMICO E TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE PALMA EM UM REATOR EM ESCALA DE BANCADA	85
5.4 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO E TERMOCATALÍTICO EM ESCALA SEMIPILOTO	91
5.5 PROCESSO DE DESTILAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA DOS PCB'S OBTIDOS NOS CRAQUEAMENTOS TÉRMICO E TERMOCATALÍTICOS EM ESCALA SEMIPILOTO	96
6 CONCLUSÃO	119
6.1 SUGESTÕES	121
REFERÊNCIAS	123
APÊNDICES	133

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a extensa utilização de energias originadas de fontes não renováveis, como o petróleo, vem contribuindo para o aumento dos níveis de poluição no meio ambiente, em todo o mundo, seja pela emissão de gases do efeito estufa, notadamente o gás carbônico, como também pelo descarte de resíduos e derramamentos, os quais eventualmente ocorrem na água e no solo (SILVA; FREITAS, 2008). Segundo Bonomi, Poço e Trielli (2006), o desenvolvimento de novas fontes alternativas e renováveis de energia se faz necessário para tentar diminuir os índices de poluição e dependência dos combustíveis fósseis.

De acordo com Maher e Bressler (2007), as mudanças sofridas tanto pelo planeta Terra como pela população mundial nas mais diversas áreas vêm possibilitando o surgimento de diversos foros de debate com o intuito de estabelecer novas diretrizes para tentar equacionar os problemas, que aparecem na atualidade, como aqueles relacionados às questões energéticas.

Devido à abertura desses debates, os quais geram pressões sobre a comunidade internacional no que tange à redução da emissão de poluentes, conjuntamente ligada aos fatores econômicos e sociais (SANTOS, 2007), como também a oscilação contínua do preço do barril de petróleo, o qual vem sendo comercializado com valores, cada vez mais, elevados (DEMIRBAS, 2007), encontrou-se nas oleaginosas, que são fontes de energia renovável, uma resposta favorável para a produção de biocombustíveis (biodiesel e bio-óleo).

Vale frisar que existem vários métodos para a conversão dos óleos vegetais em biocombustíveis, dos quais os mais comuns são: a transesterificação e os craqueamentos térmico e catalítico (SHEN; NCHARE, 2009).

No craqueamento térmico ou pirólise de triacilglicerídeos, ocorrerá a quebra das cadeias carbônicas dos triésteres de origem animal ou vegetal pelo aumento da temperatura, na ausência de catalisadores, seguida pelo aumento da agitação das partículas do sistema obtendo como resultado uma mistura de compostos constituída, em sua maioria, por hidrocarbonetos lineares (SANTOS *et al.*, 2009). Segundo Suarez *et al.* (2007), no craqueamento térmico de óleos e gorduras, o produto originado será rico em ácidos graxos e conseqüentemente apresentará uma elevada acidez. De acordo com Wang *et al.* (2001), a alta acidez do produto da pirólise provocará corrosões severas nas tubulações e nos equipamentos do processo.

Com o objetivo de solucionar a questão da elevada concentração de compostos oxigenados, a seletividade do produto requerido, assim como, atender as especificações exigidas pelos órgãos governamentais regulamentadores das normas para combustíveis de veículos automotivos, diversos estudos vem sendo desenvolvidos com foco na síntese de catalisadores (SANTOS *et al.*, 2009).

Sabendo que alguns tipos de catalisadores proporcionam vantagens para o processo de craqueamento (WILLIAMS; HORNE, 1995), resíduos de processos industriais como a lama vermelha, que apresenta uma elevada alcalinidade (PAN *et al.*, 2003), e é gerada a partir do refino da bauxita para a produção de alumina (Al_2O_3), passou a ser empregada no desenvolvimento de pesquisas para a investigação de sua atividade catalítica. De acordo com Idem, Katikaneni e Bakhshi (1997), os catalisadores com características básicas estão sendo muito empregados em processos industriais, porém isso não quer dizer que catalisadores ácidos (exemplo: alumina) não possam ser utilizados em processos como os de craqueamento.

Para que o processo de craqueamento seja colocado em operação é necessário primeiramente ter a disponibilidade da matéria-prima para se obter o biocombustível. Dentre as matérias-primas mais utilizadas destacam-se: a soja, a mamona, o amendoim, o tucumã, o algodão, o buriti e o dendê (SANTOS, 2007). De acordo com Villela (2009), a grande vantagem de se ter o óleo de dendê como matéria-prima básica, é que além dele ser produzido em larga escala, possui baixo custo de extração e alto rendimento de óleo bruto in natura por hectare.

Nesse contexto, o presente trabalho foi desenvolvido com a intenção de atender cinco pontos principais: o primeiro ponto foi investigar a produção dos biocombustíveis, mais especificamente o Produto Craqueado Bruto (PCB), através dos processos de craqueamento, térmico e termocatalítico, em diferentes Escalas (Bancada e Semipiloto) utilizando como matéria-prima o óleo de palma (*Elaeis guineensis*) e catalisadores como: a Lama Vermelha (LV) e a Alumina não ativada, assim como, as suas formas modificadas por calcinação (LV) e ativação com solução de NaOH (Alumina); o segundo ponto foi verificar as faixas de hidrocarbonetos (gasolina, querosene e diesel semelhantes aos derivados de petróleo), que poderiam ser obtidas pelo processo de Destilação Fracionada dos Produtos Craqueados Brutos (PCB's) originados nos craqueamentos; o terceiro ponto foi analisar de que forma os catalisadores, no geral, contribuíram para a obtenção dos produtos do craqueamento e da destilação; o quarto ponto foi realizar as análises físico-químicas e de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) nos PCB's e nos destilados, sendo que nos destilados também foram realizadas as análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e

Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas (GC-MS) e o quinto ponto foi realizar as análises de: Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR); Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Difração de Raios-X (DRX) e B.E.T nos catalisadores.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar o processo de craqueamento termocatalítico do óleo de palma (*Elaeis guineensis*) com catalisadores variados, em diferentes escalas de produção, visando a obtenção de um PCB, que ao passar pelo processo de destilação fracionada possa originar frações de hidrocarbonetos (gasolina, querosene e diesel) semelhantes aos derivados de petróleo e de acordo com as especificações estabelecidas pela ANP.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar as propriedades físico-químicas do óleo de palma (*Elaeis guineensis*);
- Realizar modificações nos catalisadores, que venham contribuir no processo de craqueamento termocatalítico, como calcinação na LV e ativação com percentuais distintos de NaOH (20% e 30% respectivamente) na Alumina;
- Realizar nos catalisadores as análises de: Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR); Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Difração de Raio-X (DRX) e B.E.T;
- Testar o processo de craqueamento nas Escalas de Bancada e Semipiloto;
- Analisar e comparar os melhores resultados de rendimento e das análises de índice de acidez dos craqueamentos térmico e termocatalítico do óleo de palma (*Elaeis guineensis*), obtidos em Escala de Bancada, para saber qual dos “ensaios” realizados serão reproduzidos na Escala Semipiloto;
- Investigar a eficiência dos catalisadores (LV; LV Calcinação a 550°C; LV Calcinação a 800°C; LV Calcinação a 1000°C; Alumina não ativada; Alumina Ativada (AA) com solução de NaOH a 20% e Alumina Ativada (AA) com solução de NaOH a 30%) empregados no processo de craqueamento termocatalítico do óleo de palma (*Elaeis guineensis*) nas Escalas de Bancada e Semipiloto para a obtenção de PCB's com baixos índices de acidez;
- Avaliar os rendimentos, as massas de gás não condensáveis e as massas de coque sem catalisador obtidas nos craqueamentos térmicos e termocatalíticos realizados nas Escalas de Bancada e Semipiloto;
- Investigar a influência da variável de processo teor de catalisador no decorrer dos craqueamentos termocatalíticos desenvolvidos nas Escalas de Bancada e Semipiloto;

- Analisar a eficácia do processo de Destilação Fracionada realizada em Escala de Bancada, com coluna de Vigreux de seis estágios, nos PCB's obtidos na Escala Semipiloto tanto no craqueamento térmico como nos craqueamentos termocatalíticos (do melhor resultado da LV sendo ela calcinada ou não e do melhor resultado da Alumina sendo ela ativada ou não) do óleo de palma (*Elaeis guineensis*) para a obtenção de faixas de hidrocarbonetos correspondentes: a gasolina, ao querosene e ao diesel;
- A única análise físico-química que será realizada sobre os PCB's obtidos na Escala de Bancada será o índice de acidez, devido a pequena quantidade de produto obtida. Além disso, a outra análise que deverá ser feita será o Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR);
- Realizar as análises físico-químicas de: densidade; viscosidade; índice de acidez; índice de saponificação e índice de refração nos PCB's obtidos na Escala Semipiloto, além da análise de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), a qual também é muito importante. Da mesma forma como para os PCB's, as análises citadas neste parágrafo também serão realizadas sobre os destilados com o acréscimo de mais duas, que são: a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e a Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas (GC-MS).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA DOS ÓLEOS E GORDURAS

De acordo com Faria *et al.* (2002), os óleos e as gorduras são substâncias de origem vegetal ou animal, as quais são insolúveis em água em temperaturas baixas ou moderadas e solúveis em solventes orgânicos. Segundo Oliveira (2005), a diferença entre os óleos e as gorduras é baseada na resolução n° 20/77 do CNNPA (Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos), que estabelece a temperatura de 20°C como sendo o limite inferior para o ponto de fusão das gorduras, ou seja, caso a substância esteja na fase líquida na temperatura ambiente, ela será classificada como óleo ao passo que se estiver no estado sólido será classificada como gordura.

Os óleos e as gorduras são caracterizados como sendo ésteres formados a partir da combinação de ácidos graxos e glicerol sendo estes ésteres, frequentemente, denominados de triglicerídeos ou triacilgliceróis. Eles também estão ligados à constituição da estrutura molecular, ou seja, um triacilglicerol resulta da substituição dos átomos de hidrogênio da hidroxila da molécula de glicerol por três grupos acila (VISENTAINER; FRANCO, 2006).

Para Moretto e Fett (1998), as unidades acila (ácidos graxos) representam cerca de 95% do peso molecular dos triacilgliceróis e além disso, as propriedades físicas, químicas e nutricionais dos óleos e gorduras dependem fundamentalmente da natureza, do número de átomos de carbono e da posição dos grupos acila presentes nas moléculas dos triacilgliceróis.

Embora os ácidos graxos ocorram em quantidades muito grandes como blocos construtivos dos lipídios naturais saponificáveis, eles aparecem apenas em traços na forma livre não esterificada. A cadeia hidrocarbônica de um ácido graxo poderá apresentar substituintes, como grupos metila (metil), hidroxila, epóxido, carbonila, ciclopropano, ciclopropeno, éteres, dentre outros (VISENTAINER; FRANCO, 2006).

Os ácidos graxos são ácidos de cadeia linear e quase na sua totalidade carboxílicos alifáticos, apresentando faixas de hidrocarbonetos de C₄ a C₂₂, sendo o constituinte C₁₈ o mais comum. Sabe-se também que mais de 1000 ácidos graxos são conhecidos, mas apenas 20 ou menos são encontrados em quantidades significativas nos óleos e gorduras de importância comercial (SHAHIDI, 2005).

Esses ácidos são representados genericamente pela fórmula R-COOH, onde R é uma cadeia hidrocarbônica qualquer e COOH representa o grupo carboxila, que é a junção dos grupos carbonila e hidroxila (MORETTO; FETT, 1998).

A Tabela 1 apresenta os ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras comestíveis.

Tabela 1 – Ácidos graxos que ocorrem nos óleos e gorduras comestíveis.

Símbolo Numérico	Fórmula	Nome Usual	Ponto de Fusão (°C)
Saturados			
C4 : 0	CH ₃ -(CH ₂) ₂ - COOH	Butírico	-5.3
C6 : 0	CH ₃ -(CH ₂) ₄ - COOH	Capróico	-3.2
C8 : 0	CH ₃ -(CH ₂) ₆ - COOH	Caprílico	16.5
C10 : 0	CH ₃ -(CH ₂) ₈ - COOH	Cáprico	31.6
C12 : 0	CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ - COOH	Láurico	44.8
C14 : 0	CH ₃ -(CH ₂) ₁₂ - COOH	Mirístico*	54.4
C16 : 0	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ - COOH	Palmítico*	62.9
C18 : 0	CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ - COOH	Esteárico*	70.1
C20 : 0	CH ₃ -(CH ₂) ₁₈ - COOH	Araquídico	76.1
C22 : 0	CH ₃ -(CH ₂) ₂₀ - COOH	Behênico	80.0
C24 : 0	CH ₃ -(CH ₂) ₂₂ - COOH	Lignocérico	84.2
Insaturados			
C16 : 1 (9)	-	Palmitoleico	0,0
C18 : 1 (9)	-	Oleico*	16,3
C18 : 1 (11)	-	Vacênico	39,5
C18 : 2 (9,12)	-	Linoleico*	5,0
C18 : 3	-	Linolênico	11,0

(9,12,15)	-		
C20 : 4			
(5,8,11,14)	-	Araquidônico	49,5

Fonte: MORETTO & FETT (1998).

Segundo Solomons (2002) e Gunstone (2004), os ácidos carboxílicos saturados possuem estrutura molecular que facilitam a formação de cristais e pontos de fusão relativamente elevados devido as atrações das forças de Van Der Waals serem fortes, além disso, os aumentos dos pontos de fusão estão diretamente ligados aos aumentos dos pesos moleculares das cadeias hidrocarbônicas. No entanto, de acordo com Barnwal e Sharma (2005) e Balat e Balat (2008), os pontos de fusão dos ácidos carboxílicos insaturados serão, geralmente, menores quando comparados com os pontos de fusão dos ácidos carboxílicos saturados, pois a configuração *cis* da ligação dupla dos ácidos insaturados possui conformação energética inferior as dos ácidos carboxílicos saturados, fato esse que interfere diretamente na estrutura cristalina do ácido e promove a redução das forças de atração de Van Der Waals entre as suas moléculas gerando assim pontos de fusão mais baixos.

3.2 ÓLEO DE PALMA (*Elaeis guineensis*)

Segundo Shreve e Jr. (2008), o óleo de palma é obtido a partir do fruto de uma palmeira nativa da costa ocidental da África, a qual apresenta uma maior facilidade de cultivo em regiões tropicais de clima quente e úmido, precipitação elevada e bem distribuída ao longo do ano.

No Brasil, a palmeira de onde se obtém o óleo de palma é conhecida como dendezeiro e foi introduzida no País durante o período colonial com a vinda dos escravos originários da África. De acordo com os relatos históricos, as sementes foram primeiramente plantadas, devido ao clima e as condições de solo propícias para o cultivo, nas regiões do litoral e do recôncavo baiano.

Com base nas informações disponibilizadas pela Embrapa (2011), o dendezeiro apresenta um maior destaque em relação às outras espécies oleaginosas comerciais por ser o de maior produtividade, por hectare, tanto que o óleo de palma obtido ganha, a cada novo dia, ampla utilização nas indústrias química, farmacêutica, alimentícia, além de ser potencialmente viável para a produção de biocombustíveis.

Dados do MAPA (2011), confirmam que a agroenergia foi responsável por cerca de 32% da energia ofertada no Brasil, o que colocava nessa época o País na liderança mundial do setor. Além disso, quase 48% do total da energia ofertada era obtida por meio de fontes renováveis como os biocombustíveis e é nesse contexto que o óleo de palma ganha muita importância, pois ele vem sendo amplamente utilizado para a obtenção desses combustíveis originados de fontes renováveis.

De acordo com o MAPA (2009), o dendezeiro é uma cultura perene cujo ciclo é de aproximadamente 25 anos e cuja colheita ocorre ao longo do ano com cada palmeira produzindo em média quatro cachos anualmente, os quais geralmente vão florir no verão e frutificar no inverno. Após o terceiro ano do plantio ocorre a 1ª colheita e do 7º ao 9º ano, a sua produção pode chegar até 25 toneladas de cachos/ano (cada cacho pode apresentar um tamanho variável entre 30 e 40 cm de comprimento e comportar de 1000 a 3000 frutos). Após este período, espera-se nos 10 anos subsequentes uma redução na produção em torno de 22 toneladas. O teor de óleo de palma é de 20 a 22% e do palmiste ao redor de 2%.

A Figura 1, mostra como é o aspecto do óleo obtido do fruto do dendezeiro.



Figura 1 - Óleo de palma.
Fonte: O AUTOR.

A Tabela 2 apresenta as características do óleo de palma e de outras culturas oleaginosas para fins energéticos.

Tabela 2 - Características de culturas oleaginosas no Brasil.

Espécie	Origem do óleo	Teor de óleo (%)	Rendimento (t óleo/ha)
Dendê	Amêndoa	22,0	3,0 – 6,0
Coco	Fruto	55,0 – 60,0	1,3 – 1,9
Babaçu	Amêndoa	66,0	0,1 – 0,3
Girassol	Grão	38,0 – 48,0	0,5 – 1,9
Colza / Canola	Grão	40,0 – 48,0	0,5 – 0,9
Mamona	Grão	45,0 – 50,0	0,5 – 0,9
Amendoim	Grão	40,0 – 43,0	0,6 – 0,8
Soja	Grão	18,0	0,2 – 0,4
Algodão	Grão	15,0	0,1 – 0,2

Fonte: NOGUEIRA *et al.* (2005).

Além do rendimento (t óleo/ha), segundo Junior e Muller (2004), a cultura do dendezeiro apresenta outras vantagens, tais como:

- a) É praticada com baixo nível de agressão ambiental, pois pode ser cultivada em solos de baixa fertilidade, estabelecendo rapidamente uma cobertura arbórea, protegendo-os contra a lixiviação e a erosão;
- b) Oferece as bases para a implantação de um mecanismo limpo de desenvolvimento, devido a sua extraordinária capacidade de retenção de carbono, uma vez que, um hectare de dendezal com 15 anos de idade fixa aproximadamente treze toneladas de carbono por ano;
- c) Caracteriza-se como uma atividade economicamente viável, a qual assegura bons preços nos mercados nacional e internacional.

A Tabela 3, a seguir, evidencia as principais características físico-químicas do óleo de palma.

Tabela 3 - Características físico-químicas do óleo de palma.

Propriedades	Valores e Unidades
Massa Específica (50°C / 20°C)	0,891 - 0,899 (g/cm ³)
Índice de Refração (40°C)	1,454 - 1,456
Índice de Iodo	50 – 60 (g I ₂ /100g)
Índice de Saponificação	190 – 209 (mg KOH/g)
Ponto de Fusão	33 – 40 (°C)
Índice de Acidez para o Óleo de Palma Virgem (máximo tolerável)	10 (mg KOH/g)

Fonte: RDC N° 270, de 22/09/2005, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA.

Segundo O'Brien (1998), os óleos vegetais apresentam variações em suas propriedades físico-químicas sendo que essas variações acontecem em decorrência às diferenças existentes quanto a proporção dos ácidos graxos. A variação nas quantidades de ácidos graxos acontece tanto com espécies diferentes como também na mesma espécie, quando acontecer na mesma espécie se levará em consideração fatores como: condições climáticas do cultivo; tipo de solo; estação do ano; maturidade; saúde e variações genéticas da planta e ainda as condições microbiológicas das sementes.

De acordo com a Resolução N° 270 da ANVISA, o óleo de palma apresenta a seguinte composição em ácidos graxos conforme a Tabela 4.

Tabela 4 - Composição em ácidos graxos do óleo de palma.

Ácidos Graxos	Nomenclatura	g/100g
C 12:0	Láurico	< 0,4
C 14:0	Mirístico	0,5 – 2,0
C 16:0	Palmítico	35,0 – 47,0
C 16:1	Palmitoleico	< 0,6
C 18:0	Esteárico	3,5 – 6,5
C 18:1	Oleico	36,0 – 47,0
C 18:2	Linoleico	6,5 – 15,0
C 18:3	Linolênico	< 0,5
C 20:0	Araquídico	< 1,0

Fonte: RDC Nº 270, de 22/09/2005, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA.

3.3 DEFINIÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL

O biocombustível é todo combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil e está regulamentado no Brasil pela lei 11.097 de 13 de Janeiro de 2005, a qual determina que a ANP, entidade integrante da Administração Federal Indireta, submetida ao regime autárquico especial, é tida como o órgão regulador da indústria do petróleo, gás natural, seus derivados e biocombustíveis e está vinculada ao Ministério de Minas e Energia.

De acordo com a notícia divulgada pelo MAPA (2011), o Brasil ocupa um lugar de destaque como líder mundial no setor de agroenergia e isso se deve muito aos biocombustíveis, os quais segundo a notícia são derivados de biomassa renovável e podem substituir, parcial ou totalmente, os combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia. Com isso se observa a aceitação e a aplicação do conteúdo da lei.

Vale destacar também que na referida lei, nota-se a ausência de uma restrição quanto à rota tecnológica utilizada para a obtenção dos biocombustíveis sendo possível dessa forma obtê-los pelos processos de transesterificação e craqueamentos, térmico e termocatalítico, conforme serão vistos no subitem 3.6.

3.4 VANTAGENS NA UTILIZAÇÃO DOS BIOCOMBUSTÍVEIS

De acordo com Bueno, Esperancini e Takitane (2009), o Brasil apresenta na sua matriz energética uma configuração privilegiada em termos de sustentabilidade, visto que 45% do consumo energético é atendido por fontes renováveis e nesse contexto ganham destaque uma grande variedade de espécies vegetais (mamona, dendê, girassol, babaçu, amendoim, pinhão-manso, soja e entre outras), que são fontes para a produção de biocombustíveis.

Segundo Mittelbach e Tritthart (1988), Costa Neto *et al.* (2000) e MAPA (2011), as utilizações dos biocombustíveis apresentam as seguintes vantagens:

- a) Têm facilidade no transporte e no armazenamento devido aos seus menores riscos de explosão;
- b) Os seus usos como combustíveis proporcionam ganhos ambientais para todo o planeta, pois colaboram para a diminuição da poluição e do efeito estufa;
- c) São combustíveis produzidos a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais;
- d) Lançam na atmosfera quando queimados menores quantidades de poluentes como: monóxido de carbono (48%); material particulado (47%), que penetra nos pulmões e hidrocarbonetos (67%);
- e) Apresentam baixa toxidez;
- f) São fontes limpas e renováveis de energia.

O pesquisador Pianovski (2002), ao fazer uma comparação entre as vantagens técnicas relacionadas às utilizações dos biocombustíveis frente ao diesel, observou que os primeiros possuem em média um ponto de combustão (149°C) maior do que o do diesel (51°C), característica essa que normalmente implica em: equipamentos mais seguros; aumento da vida útil dos motores devido o seu poder lubrificante; não exigência de armazenamento especial e um maior índice de cetano, o que compensa o seu menor poder calorífico frente ao diesel mineral.

3.5 UTILIZAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS COMO BIOCOMBUSTÍVEIS

Conforme Ramos *et al.* (2003), a investigação da aplicação dos óleos vegetais para a produção de biocombustíveis está sendo cada vez maior, pois muitos deles possibilitam uma série de vantagens como: geração descentralizada de energia; apoio à agricultura familiar criando melhores condições de vida em regiões carentes; valorização de potencialidades

regionais e alternativas para dirimir problemas econômicos e sócio ambientais de difícil solução.

A utilização dos óleos vegetais para a produção de biocombustíveis não é tão recente, haja vista, que no início dos anos 80 houve um grande impulso no lançamento do Programa de Óleos Vegetais (FERRÉS, 2010).

De acordo Ramos *et al.* (2003), a utilização de óleos vegetais virgens como combustíveis alternativos esbarrou em algumas limitações relacionadas a problemas como: a ocorrência de excessivos depósitos de carbono no motor; a obstrução nos filtros de óleo e bicos injetores; a diluição parcial do combustível no lubrificante; o comprometimento da durabilidade do motor e um aumento considerável em seus custos de manutenção.

Segundo Pramila (2007), esses problemas estão relacionados à alta viscosidade e a baixa volatilidade dos óleos vegetais in natura, que após longos períodos de utilização nos motores podem ocasionar nesses: 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 ou entupimento dos sistemas de injeção.

Para contornar esses problemas foi necessário desenvolver uma metodologia de transformação química do óleo para que suas propriedades se tornassem mais adequadas ao seu uso como combustível (SHAY, 1993). Em meados da década de 70 surgiram as primeiras propostas de modificação dos óleos vegetais, através da reação de transesterificação, cujos objetivos eram: melhorar a qualidade de ignição; reduzir o seu ponto de fluidez e ajustar os seus índices de viscosidade e densidade específica (MA; HANNA, 1999).

De acordo com Knothe (2005), a determinação de qual óleo será utilizado para a produção dos biocombustíveis dependerá muito dos interesses e da potencialidade de cada região, pois fatores como: clima, geografia e economia são muito importantes de serem avaliados, previamente, antes de qualquer decisão ser tomada.

3.6 MÉTODOS PARA A PRODUÇÃO DE BIOCMBUSTÍVEIS

Os principais métodos conhecidos atualmente para a produção de biocombustíveis, a partir dos óleos vegetais, são: a transesterificação, que é uma reação entre os triglicerídeos presentes nos óleos vegetais ou gorduras animais com um álcool, que geralmente é o metanol ou o etanol, na presença de um catalisador originando como produto o biodiesel e a glicerina (MA; HANNA, 1999) e os craqueamentos (GUSMÃO, 1989), que podem ser: o térmico ou o termocatalítico (LUZ JÚNIOR, 2010).

3.6.1 Craqueamento térmico ou pirólise de triacilglicerídeos

O processo de craqueamento térmico ou pirólise dos óleos vegetais ou gorduras animais consiste na transformação, em elevadas temperaturas (300°C a 700 °C), dos seus constituintes em diversos tipos de hidrocarbonetos e compostos oxigenados (LUZ JÚNIOR, 2010) sendo que as substâncias obtidas podem estar presentes em quatro fases distintas que são: gasosa, líquida orgânica, aquosa e coque (WILLIAMS; HORNE, 1995).

De acordo Quirino *et al.* (2009), o aumento da temperatura na reação de craqueamento térmico proporcionará uma maior agitação nas partículas do sistema fazendo com que o processo vibracional das diversas ligações químicas presentes também aumente. Quando a energia cinética dos átomos envolvidos em uma ligação química supera a energia potencial que os mantêm unidos, dá-se início ao processo de degradação térmica conhecida como craqueamento de triglicerídeos (MELO, 2010).

Vale salientar, que o mecanismo reacional da pirólise foi inicialmente proposto por Chang e Wan (1947) e confirmado, mais recentemente, por Gusmão (1989). Estudos detalhados desse processo revelaram que a reação de craqueamento pode ocorrer em duas etapas distintas e consecutivas. Na primeira etapa, chamada de craqueamento primário, são formados principalmente ácidos carboxílicos decorrentes do rompimento da ligação C-O da parte glicéridica e o resto da cadeia do óleo ou gordura e na segunda etapa, chamada de craqueamento secundário, ocorre a desoxigenação dos produtos formados no craqueamento primário (RIBEIRO, 2006).

Para explicar o processo de craqueamento primário foram propostos dois mecanismos distintos, por Quirino (2006), que são: a transferência de um hidrogênio gama e a eliminação de um hidrogênio beta. No mecanismo de transferência do hidrogênio gama, cada uma das três cadeias do triglicerídeo são passíveis de eliminar um alceno terminal (verificados dentre os produtos da reação) gerando como subproduto uma molécula de “triacetin”, a qual não foi verificada dentre os produtos da Figura 2 devido provavelmente ao efeito da degradação térmica ocorrida em altas temperaturas.

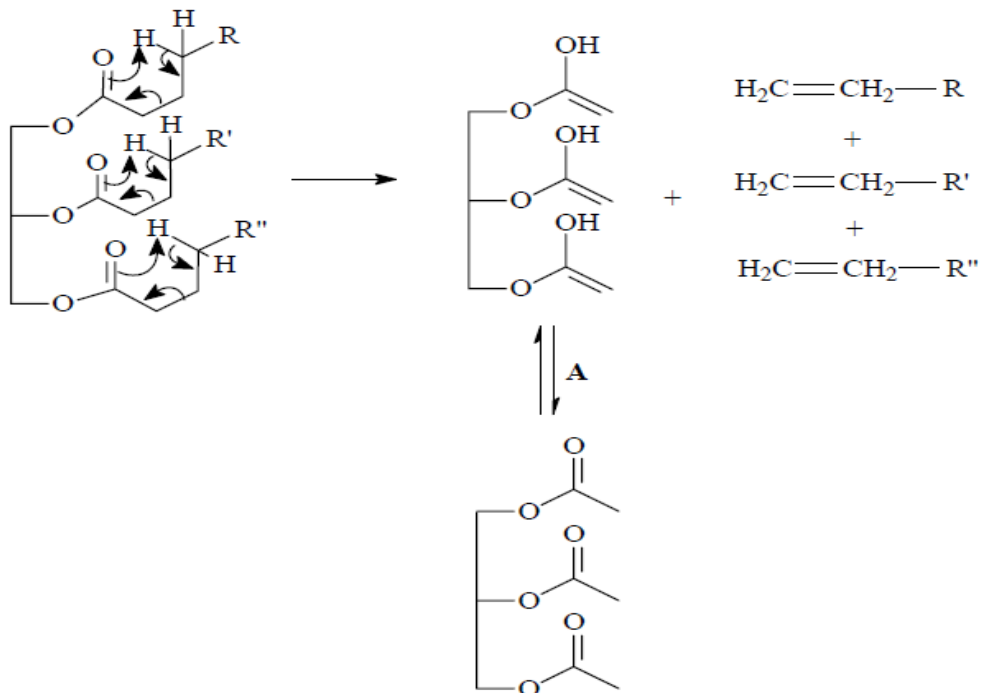


Figura 2 - Mecanismo de transferência do hidrogênio gama.
 Fonte: QUIRINO, 2006.

No caso da eliminação do hidrogênio beta, uma estrutura intermediária de seis membros fornece a estabilidade para a rota reacional considerada. O hidrogênio na posição beta em relação à primeira cadeia do triglicerídeo, por ser mais ácido que os demais, interage com os pares de elétrons do oxigênio do grupo acila da cadeia formando o intermediário já citado. Posteriormente, uma sequência de duas eliminações betas nas cadeias de um triacilglicerídeo e um rearranjo no final resultam em dois ácidos carboxílicos de cadeia longa, uma molécula de acroleína e uma molécula de ceteno (Figura 3).

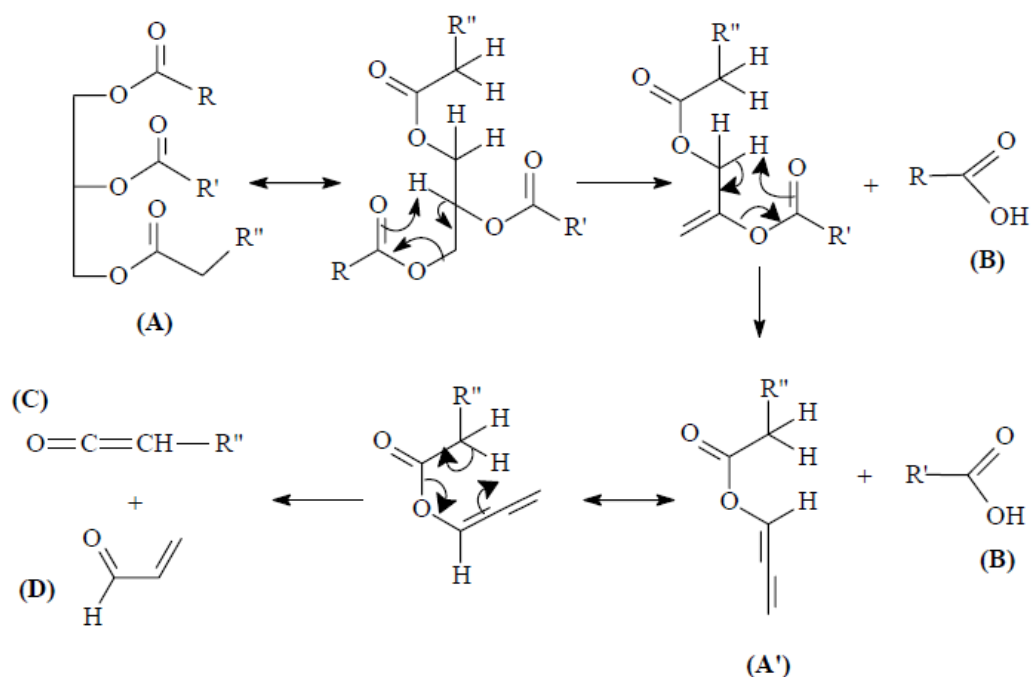


Figura 3 - Mecanismo da beta-eliminação no craqueamento de triacilglicerídeos: (A) triglicerídeo; (A') intermediário instável; (B) ácidos carboxílicos; (C) ceteno; (D) acroleína.

Fonte: QUIRINO, 2006.

Como dito anteriormente, os ácidos carboxílicos formados durante o craqueamento primário serão desoxigenados no craqueamento secundário, o qual pode ocorrer por duas rotas distintas: a descarboxilação e a descarbonilação. De acordo com Suarez *et al.* (2007), os produtos obtidos na descarboxilação são: alcanos e dióxido de carbono (Figura 4A), enquanto que na descarbonilação são: água, alcenos e monóxido de carbono (Figura 4B).

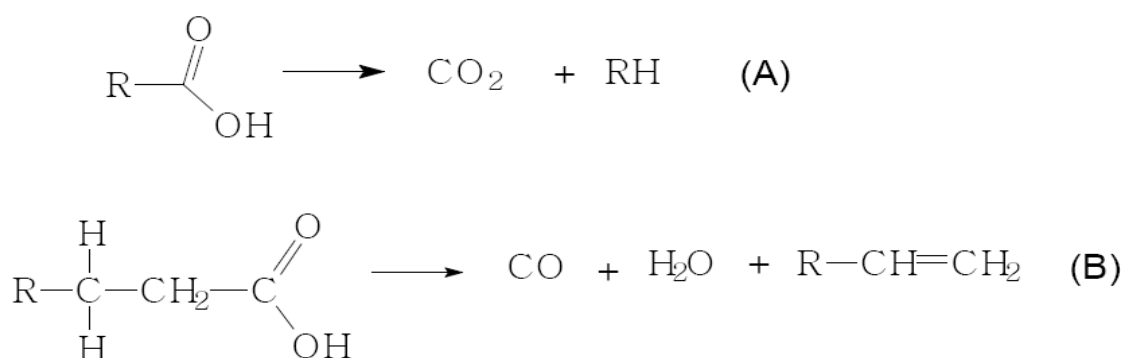


Figura 4 - Representação dos processos de descarboxilação (A) e descarbonilação (B).

Fonte: SUAREZ *et al.* 2007.

Segundo Quirino *et al.* (2009), o tamanho e o grau de insaturação dos compostos orgânicos obtidos durante a etapa de craqueamento vão depender das cadeias de carbono dos triglicerídeos, dos óleos e das gorduras, e das reações consecutivas dos produtos formados,

além disso, a composição dos produtos formados, durante um processo simples de pirólise, comprova que os dois mecanismos de craqueamento secundário acontecem simultaneamente.

3.6.2 Craqueamento termocatalítico

O craqueamento termocatalítico é caracterizado pelo uso de catalisadores na reação, a fim de proporcionar o favorecimento de determinadas rotas reacionais e conseqüentemente alterar a composição final dos produtos (WILLIAMS; HORNE, 1995).

De acordo com Maher e Bressler (2007), diversos catalisadores têm sido estudados para a produção de hidrocarbonetos a partir de óleos, e gorduras, e dentre os principais catalisadores ativos para o craqueamento se destacam: as zeólitas, os óxidos metálicos, as argilas pilarizadas, carbonato de cálcio, sílica, alumina e a mistura desses.

Entre as zeólitas utilizadas no craqueamento termocatalítico de biomassa se destacam: a HZSM-5 pelo fato de apresentar uma elevada acidez (grande número de sítios ácidos de Bronsted e Lewis) acoplada a uma alta seletividade (rede de canais internos com diâmetro bem definido), o que ocasiona a formação de hidrocarbonetos lineares de cadeia curta, cíclicos alifáticos e principalmente aromáticos (benzeno, tolueno e xileno) e a Al-MCM-41, que é tida como um catalisador mesoporoso cuja atividade tem mostrado seletividade para a produção de olefinas, seguida da minimização de frações gasosas e da maximização da fração líquida (IDEM; KATIKANENI; BAKHSHI, 1997).

No caso da alumina, ela merece ser abordada de uma forma mais abrangente para a produção dos biocombustíveis, pois apesar dela ser considerada um catalisador ácido com insolubilidade em água e normalmente gerar produtos com uma elevada acidez (SILVA, 2010), ela pode apresentar pontos relevantes para o processo de craqueamento desde que associada a outros materiais (LIDE, 2003).

Devido, a rota catalítica básica vir se apresentando como uma alternativa interessante para as reações químicas, especialmente para a obtenção de produtos líquidos levemente ácidos nas reações de isomerização e craqueamento (MAHER; BRESSLER, 2007), catalisadores ácidos como a alumina, que também é conhecida como óxido de alumínio (Al_2O_3) e pode se apresentar em diferentes formas cristalográficas (ABREU, 2011), onde a fase mais estável e resistente termicamente (BAGWELL; MESSING, 1996) é chamada de α -alumina, vem sendo submetida a processos de ativação com solução de NaOH em diferentes concentrações com o fim de adquirir caráter básico (AUTA *et al.*, 2013) e assim colaborar na diminuição dos índices de acidez dos produtos do craqueamento.

Vale frisar que o primeiro estudo de catalisadores heterogêneos básicos, relatado por Pines, Veseley e Ipatieff. (1955), foi realizado com sódio metálico disperso em alumina na reação de migração da ligação dupla de alcenos. Posteriormente, Hattori (1995) também considerou a forte tendência do sódio em se dispersar sobre a alumina agindo como catalisador heterogêneo básico.

Dentre os diversos catalisadores encontrados na natureza ou até mesmo aqueles sintetizados em laboratório, os catalisadores a base de sílica e alumina, Hematita (Fe_2O_3) e Sílica (SiO_2), são os que apresentam maior utilização em processos químicos industriais devido as suas altas capacidades de troca de cátion (BRECK,1974). Além disso, Idem, Katikaneni e Bakhshi (1997) avaliaram como a basicidade dos catalisadores, MgO e CaO, afetava a distribuição dos produtos formados.

É importante mencionar também que a partir do processo de refino da bauxita para a produção da alumina, um resíduo com atividade catalítica básica é gerado e o seu nome é lama vermelha. A lama vermelha, que apresenta em sua composição óxidos insolúveis de ferro, quartzo, aluminossilicatos de sódio, carbonatos e aluminatos de cálcio e dióxido de titânio (HIND; BHARGAVA; GROCOTT, 1999), vem sendo empregada na atualidade na rota tecnológica de craqueamento termocatalítico, por alguns pesquisadores como Mota (2013), porém pesquisas continuam sendo feitas no sentido de otimizar a sua aplicabilidade na obtenção de produtos craqueados e frações de hidrocarbonetos semelhantes aos derivados de petróleo.

Segundo Prado (2009), observa-se através dos estudos do craqueamento termocatalítico, dos óleos vegetais, que o rendimento e a distribuição final dos produtos são fortemente dependentes das variáveis operacionais, tais como: temperatura de reação; pressão; tipo de reator; tempo de residência; composição da matéria prima e também das características dos catalisadores utilizados (tipos de centros ácidos; força e distribuição dos sítios ácidos; tamanho e estrutura dos poros; forma seletiva e área superficial). Com base, no controle e na otimização dessas variáveis de processo é possível obter uma seletividade junto aos produtos craqueados.

3.7 CATALISADOR

Segundo Silva Filho, Alves e Da Motta (2007), catalisador é toda substância que aumenta a velocidade de uma reação, diminui a energia de ativação necessária para os

reagentes atingirem o complexo ativado e, além disso, pode apresentar as seguintes características:

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

Os estudos desenvolvidos, com vários tipos de catalisadores, servem para identificar quais deles são viáveis para serem introduzidos em um processo com a finalidade de aumentar o rendimento do produto final e a seletividade das reações químicas. De acordo com Fogler (2009), um produto final pode ser obtido por uma rota tecnológica diferente com uma menor barreira de energia, mediante o uso de um catalisador, assim podendo proporcionar alterações no rendimento como também na seletividade da reação.

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

A existência de uma grande área interfacial é quase sempre tida como fundamental para que a reação catalítica possa se desenvolver na interface sólido-fluido com uma significativa velocidade de reação. Alguns catalisadores apresentam estruturas porosas internas, que facilitam o andamento da reação. Por esse motivo, os materiais que apresentam poros são chamados de peneiras moleculares, que podem ser substâncias naturais como determinadas argilas e zeólitas ou totalmente sintéticas como aluminossilicatos cristalinos (FOGLER, 2009).

3.7.1 Catalisador básico: lama vermelha

Um dos maiores problemas ambientais com relação à indústria do alumínio é o descarte do resíduo da bauxita, denominado de lama vermelha. Esse resíduo insolúvel gerado durante a etapa de clarificação do Processo Bayer de produção da alumina é constituído por partículas muito finas tendo como principal característica uma elevada alcalinidade e alta área superficial (SILVA FILHO; ALVES; DA MOTTA, 2007).

De acordo com Hind, Bhargava e Grocott (1999), as partículas finas que formam a lama vermelha correspondem a 95% do seu peso total apresentando expressividade menor do

que 44 μm , além de uma área superficial compreendida entre 13 a 22 m^2g^{-1} e pH variando de 10 a 13.

Com base em estudos realizados por Wang, Ang e Tadé (2008), apesar da lama vermelha ser um resíduo caústico, ela não é considerada propriamente um material tóxico, porém um alto volume de geração produzido pode ocasionar problemas ambientais, em virtude disso é necessário que esse material residual seja contido em barragens. De acordo com Santora, Costaldi e Melis (2006), as barragens também são conhecidas como lagoas de disposição, as quais são construídas em locais adequados e com técnicas de elevado custo impossibilitando assim a ocorrência da lixiviação de seus componentes e a consequente contaminação dos corpos d'água da superfície e das águas subterrâneas.

A qualidade da jazida da bauxita utilizada influencia diretamente na quantidade de lama vermelha gerada, bem como o teor de sólidos com que esta é lançada, que está diretamente ligado ao tipo de disposição adotada (seca ou úmida). Métodos conhecidos como disposição seca produzem uma menor quantidade de lama vermelha que os de disposição úmida. Levando-se em consideração esses parâmetros, pode-se afirmar que não existe uma proporção exata entre a quantidade de alumina produzida e a quantidade de lama vermelha gerada (AGRAWAL; SAHU; PANDEY, 2004).

Entretanto, Nunn (1998) afirma que uma típica refinaria gera entre meia a duas toneladas de lama vermelha seca por tonelada de alumina produzida. No entanto, na literatura são mais comuns as referências a valores entre uma a duas toneladas de lama vermelha por tonelada de alumina produzida (BRUNORI *et al.*, 2005).

Enfim, a quantidade de lama vermelha produzida é muito grande, e a sua disposição deve prever uma grande área, contribuindo assim com um custo adicional e permanente ao processo de produção do alumínio (KAHANE; NGUYEN; SCHWARZ, 2002).

Segundo Garcia (2012), a indústria do alumínio possui grande interesse no desenvolvimento de processos industriais que possam consumir satisfatoriamente o resíduo do Processo Bayer eliminando a preocupação com o meio ambiente e reduzindo os custos do processo (armazenamento da lama).

Vale frisar que a composição química da lama vermelha varia extensamente e depende da natureza da bauxita e da técnica empregada no processo Bayer em cada planta industrial. Esse aspecto impõe ao resíduo da bauxita um leque de características e comportamentos diferenciados fazendo até mesmo com que a lama vermelha da mesma refinaria não apresente características homogêneas (GARCIA, 2012).

Normalmente, a lama vermelha retém todo o ferro, titânio e sílica presentes na bauxita, além do alumínio que não foi extraído durante o refino, combinado com o sódio sob a forma de um silicato hidratado de alumínio e sódio de natureza zeolítica (McCONCHIE; CLARK; DAVIES-McCONCHIE, 2002).

Adicionalmente, óxidos de V, Ga, P, Mn, Mg, Zn, Th, Cr, Nb podem estar presentes como elementos-traços (PRADHAN *et al.*, 1996). As fases minerais mais comuns são a hematita (α -Fe₂O₃), a goetita (α -FeOOH), a magnetita (Fe₃O₄), a boemita (γ -AlOOH), o quartzo (SiO₂), a sodalita (Na₄Al₃Si₃O₁₂Cl) e a gipsita (CaSO₄.2H₂O), com menor presença de calcita (CaCO₃) e gibsita [Al(OH)₃] (YALÇIN; SEVINÇ, 2000).

De acordo Silva (2008) e Wang, Ang e Tadó (2008), as alternativas encontradas para o solucionamento dos problemas causados pela enorme produção de lama vermelha foram o desenvolvimento de tecnologias como: neutralização ácida; lavagem com a água do mar; tratamento térmico e a combinação desses que visam a sua reutilização.

Segundo Silva (2008), a lama vermelha já vem sendo utilizada em diversas aplicações como: adsorvente para tratamento de água e gases; material de construção (tijolo); cimento e concreto; suporte ou catalisador; na recuperação de metais (Fe, Al, Ga, V, Ti); em pigmentos e tintas e na correção de solos.

Vale frisar, que a lama vermelha sem tratamento não apresenta bom rendimento como adsorvedor, porém quando ativada por tratamento térmico ou químico sofre aumento na sua área específica e passa a apresentar propriedades de adsorção promissoras, constituindo-se em um adsorvedor de baixo custo, quando comparada com outros adsorvedores como: a sílica-gel, o carvão ativado e as peneiras moleculares, os quais são tidos de elevado custo para o tratamento de efluentes (SILVA FILHO; ALVES; DA MOTTA, 2007).

Portanto, ao se encontrar aplicações para a lama vermelha se estabelece um conceito de autossustentabilidade para a indústria de mineração e metalurgia.

3.7.2 Catalisador ácido: alumina

A partir da bauxita (Figura 5), a alumina pode ser produzida. Segundo dados da European Aluminium Association (2008), em todo o mundo são necessárias de 4 a 5 toneladas de bauxita para produzir duas toneladas de alumina.



Figura 5 - Bauxita.
Fonte: CBA, 2008.

De acordo com a ABAL (2009), a bauxita que é uma rocha residual, constituída por um ou vários hidróxidos de alumínio, pode ser encontrada em três principais grupos climáticos: o mediterrâneo, o tropical e o subtropical e nesse contexto climático, o Brasil se enquadra como a terceira maior reserva mundial de bauxita com um potencial na ordem de 2,5 bilhões de toneladas concentrada, sobretudo, na região Norte do país.

A qualidade da bauxita que envolve o grau de impurezas presentes depende do local e da forma em que ocorreu o processo de bauxitização. As bauxitas costumam ser classificadas, pelo tipo de hidróxido de alumínio presente, em: gibbsíticas, diásporas e boemíticas sendo a classificação realizada por difração de raios-X e análise térmica diferencial (MANFROI, 2009).

No Brasil, a bauxita é basicamente do tipo gibbsítica, enquanto que na Europa é predominantemente do tipo diáspora, já no restante do mundo são compostas principalmente de gibbsita e uma pequena quantidade de boemita e/ou diáspora. Segundo Aquino (2007), as bauxitas do leste europeu e chinês geralmente contém boemita e diáspora, enquanto que as bauxitas do Suriname, Índia e Estados Unidos são predominantemente compostas de gibbsita.

Para a produção da alumina a partir da bauxita é utilizado o processo Bayer, que foi desenvolvido e patenteado por Karl Josef Bayer em 1888. Esse processo se tornou a chave fundamental do sistema de produção da indústria do alumínio no mundo e continua sendo o mais econômico dos meios de obtenção de alumina, que por sua vez, é utilizada em grande escala para a produção de alumínio metálico (HIND; BHARGAVA; GROCOTT, 1999; IAI, 2008).

O óxido de alumínio (Al_2O_3), que também é popularmente conhecido como alumina e apresenta temperatura de fusão de 2053 °C (LIDE, 2003) pode passar por diferentes fases na calcinação até atingir a fase α , a qual é considerada a mais estável termicamente. As sequências de transformações na estrutura cristalina podem variar em função: do precursor

utilizado; do tamanho das partículas do material original; da presença de impurezas; da história e condições da temperatura de sinterização (tempo e temperatura) que afetam notadamente a temperatura na qual ocorre cada transformação; do estado de aglomeração ou agregação das partículas e dos tamanhos dessas (nano, submicro ou nanopartículas) (BAGWELL; MESSING, 1996) sendo também a própria rota de síntese muito influente.

As fases intermediárias anteriores à α -alumina são denominadas de aluminas de transição (SHACKELFORD, 2005). Segundo Bodaghi (2008), Wang (2007), Levin e Brandon (1998), as partículas dessas mais de 15 fases metaestáveis ($\gamma, \delta, \kappa, \rho, \eta, \theta, \chi$, etc) são intrinsecamente nanocristalinas, existem na natureza, e podem ser facilmente sintetizadas por vários métodos. A síntese usual para a fase alfa é o tratamento térmico em altas temperaturas das aluminas intermediárias. Esse aquecimento é acompanhado pelo aumento no tamanho da partícula (ABREU, 2011).

As aluminas de transição constituem uma importante classe de materiais e podem ser usadas em catálise como suporte ou catalisador propriamente dito (SILVA, 2010). A estrutura cristalográfica da alumina determina as propriedades de sua superfície, assim, a γ - Al_2O_3 é, por exemplo, predominantemente utilizada na reforma e nos processos de hidrotratamento, enquanto que a δ - Al_2O_3 e a θ - Al_2O_3 são utilizadas como catalisadores automotivos (CARRE *et al.*, 2010). As propriedades texturais apresentadas pelas aluminas têm possibilitado a diversificação do seu uso também no craqueamento de materiais graxos (SILVA, 2010).

3.8 MÉTODOS DE ANÁLISE

3.8.1 Métodos analíticos utilizados na identificação composicional de biocombustíveis

3.8.1.1 Espectrometria na região do infravermelho

A radiação infravermelha (IR), que é conhecida como radiação quente, corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético (Figura 6) situada entre as regiões do visível e das micro-ondas. A porção de maior utilidade para o químico orgânico está situada entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRIL, 1994).

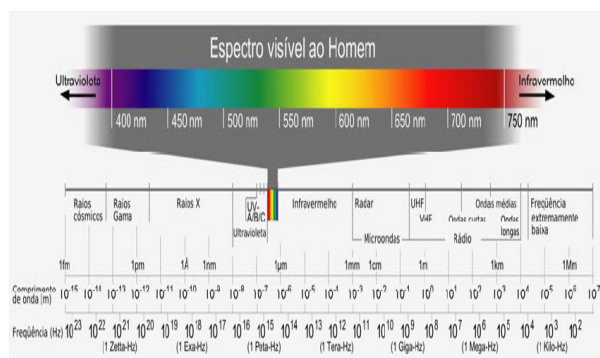


Figura 6 - O Espectro Eletromagnético.

A espectroscopia na região do infravermelho (IV) é uma técnica de inestimável importância na análise orgânica qualitativa, amplamente utilizada nas áreas da química de produtos naturais, síntese e transformações orgânicas, bem como, no controle e acompanhamento de reações e processos de separação (LOPES; FASCIO, 2004).

A radiação no infravermelho em frequências inferiores a 100 cm^{-1} , aproximadamente, converte-se quando absorvida por uma molécula orgânica, em energia de rotação molecular. Enquanto que na faixa aproximada de 10.000 cm^{-1} a 100 cm^{-1} , converte-se em energia de vibração molecular. As bandas de vibração-rotação que ocorrem entre 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} serão as bandas utilizadas para identificar os grupos. A frequência ou o comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

As posições das bandas no espectro podem ser representadas em números de onda ($\bar{\nu}$), cuja unidade é o cm^{-1} (essa unidade é proporcional à energia de vibração) e os instrumentos modernos são lineares em centímetros inversos (cm^{-1}) e em comprimento de onda (λ), que possui o micrômetro (μm) como unidade. Os números de onda e os comprimentos de onda são inversos e estão relacionados na Equação 1.

$$\text{cm}^{-1} = \frac{10^6}{\mu\text{m}} \quad (1)$$

As intensidades das bandas podem ser expressas como transmitância (T) e absorbância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante que nela incide, enquanto a absorbância é o logaritmo decimal do inverso da transmitância (Equação 2). Podem ser

utilizados termos semiquantitativos (F= forte, m= médio, f= fraco) para indicar as intensidades (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

$$A = \log_{10}\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2)$$

O espectro de infravermelho pode ser determinado para amostras sólidas, líquidas, gasosas ou em solução (DYER, 1969).

Muitos pesquisadores fizeram uso da espectrometria de infravermelho ao longo dos seus trabalhos como, por exemplo, Litani-barzilai *et al.* (1997), que ao utilizar a espectrometria no infravermelho próximo (NIR) conseguiu determinar a composição química de 325 amostras de gasolina.

3.8.1.2 Espectrometria de RMN de ^{13}C e ^1H

A técnica de RMN de ^1H e de ^{13}C é muito utilizada na Química através do dissolvimento de uma substância, que será analisada, a partir de um solvente apropriado. Segundo Silva (2011), em uma substância química, pequenas diferenças entre os ambientes magnéticos de seus núcleos podem gerar diferenças significativas no espectro de ressonância.

Na Química Orgânica, utiliza-se principalmente o RMN de ^1H e de ^{13}C para determinar a estrutura dos compostos presentes em uma substância. De acordo Silva (2011), a análise por RMN de ^1H é mais facilmente obtida que a de RMN de ^{13}C , pois os núcleos de hidrogênio-próteo são abundantes, enquanto que os núcleos de ^{13}C presentes nas moléculas apresentam apenas 1,11% da abundância natural do carbono. A sensibilidade total do ^{13}C é de apenas 1,6% da sensibilidade do ^1H sendo assim existe a necessidade de uma maior quantidade de amostra ou tempo de análise para a obtenção de um espectro de RMN de ^{13}C . O ^{12}C , mais abundante na natureza, não apresenta o fenômeno da ressonância.

A análise do espectro de RMN de ^{13}C , associada com a análise do espectro de RMN de ^1H , permite que se determine: a fórmula molecular, a fórmula estrutural e até mesmo a espacial de uma substância. Em se tratando de moléculas de estrutura complexa, os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C podem ser obtidos simultaneamente, de modo correlacionado, dando origem a categoria do RMN em duas dimensões (2D ^1H - ^1H e ^1H - ^{13}C) (CHAVES, 2006).

O RMN de ^{13}C e ^1H pode ser aplicado: na análise estrutural de compostos orgânicos e inorgânicos; na indústria do petróleo; nos polímeros; em estudos de interações moleculares;

na indústria farmacêutica; no controle de qualidade de fármacos; na bioquímica e nos estudos da estrutura (enovelamento) de proteínas e peptídeos em solução.

Existem estudos publicados, como o desenvolvido por Meusinger, Fischer e Moros (1999), utilizando o espectro de RMN de ^1H para determinar os teores de hidrocarbonetos: parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos presentes na gasolina. Segundo Farah (2012), a gasolina que é um combustível destinado aos veículos a combustão interna, que operam segundo o ciclo Otto é constituída por hidrocarbonetos: parafínicos, normais e ramificados; olefínicos, normais e ramificados; aromáticos e naftênicos entre 4 e 12 átomos de carbono.

3.8.1.3 Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC-MS)

Uma das técnicas mais exploradas na área da química analítica envolvendo os biocombustíveis é a cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas, pois ela é utilizada para realizar a separação e a identificação dos componentes presentes nos produtos líquidos após serem volatilizados.

Segundo Harris (2012) é no cromatógrafo gasoso que ocorrerá a separação dos componentes presentes na amostra por fatores associados que são: a interação diferencial entre a fase estacionária (líquida) e a fase móvel (gasosa ou gás de arraste) e a temperatura da coluna da fase estacionária, a qual auxiliará na volatilização das partes formadoras do líquido com base nos seus pontos de ebulição. Após a volatilização, os componentes presentes na amostra serão transportados pelo gás de arraste ao longo da coluna cromatográfica para posteriormente serem analisados no espectrômetro de massas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Matéria-prima

Nos processos de Craqueamento Térmico e Termocatalítico foi utilizado como matéria-prima o óleo de palma bruto (*Elaeis guineensis*), o qual foi fornecido pela empresa AGROPALMA, que fica localizada no Município de Moju no Estado do Pará.

4.1.2 Catalisadores básicos

Os catalisadores básicos heterogêneos utilizados nos experimentos de Craqueamento Termocatalítico em Escala de Bancada e Semipiloto foram:

- I. Lama vermelha sem passar por calcinação e lamas vermelhas calcinadas por um tempo de 4 horas nas temperaturas de 550, 800 e 1000°C respectivamente;
- II. Aluminas Ativadas (AA) com soluções de 20% e 30% de NaOH, respectivamente, e calcinadas a 500 °C por 2 horas.

A empresa Hydro Alunorte localizada no Município de Barcarena no Estado do Pará foi quem forneceu a lama vermelha não calcinada e a alumina para ser ativada.

4.1.3 Catalisador ácido

O catalisador ácido utilizado nos experimentos de Craqueamento Termocatalítico em Escala de Bancada foi a alumina não ativada, a qual foi fornecida pela empresa Hydro Alunorte localizada no Município de Barcarena no Estado do Pará.

4.1.4 Reagentes químicos

- Etanol hidratado (Vetec, RJ, Brasil, min 95 %);
- Etanol Absoluto (Vetec, RJ, Brasil, min 99,5 %).

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

4.2 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE PALMA BRUTO

As análises realizadas nos Laboratórios de Operações de Separação (LAOS/FEQ/UFPA) e no THERMTEK/ FEQ/UFPA tiveram como objetivo a caracterização físico-química do óleo de palma bruto fazendo uso das seguintes análises: Densidade, Índice de acidez, Índice de refração, Índice de saponificação e Viscosidade cinemática.

4.2.1 Densidade

A densidade absoluta foi determinada segundo o método oficial AOCS Cc 10c-95, o qual estabelece a massa por unidade de volume de óleos e gorduras contida em um picnômetro calibrado em uma determinada temperatura.

Esse método é aplicável para gorduras animais e vegetais e óleos que não depositam cristais na temperatura de determinação, dessa forma, a densidade pode ser feita diretamente sobre as amostras de teste (líquidos à temperatura ambiente).

Para a realização do procedimento experimental, utilizou-se uma balança de precisão (QUIMIS, Q – 500L210C) e um picnômetro de 10 mL do qual se obteve de imediato os seguintes dados: volume vazio (estabelecido pelo fabricante) e as massas quando vazio e cheio de amostra.

A análise foi realizada em duplicata e depois se tirou uma média aritmética para a identificação do resultado. A Equação 3 foi utilizada para determinar a densidade absoluta (massa específica), que é expressa em g/cm³.

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

Onde:

ρ - densidade absoluta

m_2 - massa do picnômetro cheio

m_1 - massa do picnômetro vazio

v- volume do picnômetro

4.2.2 Índice de acidez (IA)

A acidez foi determinada pelo método titulométrico, utilizando-se uma solução alcoólica de KOH (13,013g de KOH para 1000 mL de álcool etílico 95%) e uma solução indicadora de fenolftaleína 1%, a qual também foi preparada com álcool etílico 95%. Esse método é uma adaptação do método oficial AOCS Ca 5 -40 (AOCS, 1988).

Nesse procedimento experimental foram pesados 5g de amostra em um erlenmeyer de 50 mL com o auxílio de uma balança de precisão (QUIMIS, Q- 500 L210C). Em seguida foi adicionado nesse erlenmeyer, 10 ml de N-hexano para diluir a amostra. Após a diluição, adicionou-se ao conjunto amostra e N-hexano 3 gotas de fenolftaleína tendo como passo seguinte, o início da titulação da amostra com a solução alcoólica de KOH (o KOH estava em uma bureta volumétrica) até a viragem da cor da mistura (mudança para a cor rosa). Por fim, anotou-se o volume de KOH gasto na titulação.

O cálculo para a determinação do índice de acidez foi realizado de acordo a Equação 4.

$$IA = \frac{m'_{KOH} \times V_{KOH} \times 56,11}{m_a} \quad (4)$$

Onde:

m'_{KOH} - molaridade da solução de KOH ;

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

m_a - Massa da amostra (g).

4.2.3 Índice de refração

O índice de refração foi determinado de acordo o método oficial AOCS Cc 7-25 (1997). Segundo esse método, o índice de refração de uma substância é a razão entre a

velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz na substância. Para medições práticas, as escalas de instrumentos padrões indicam índices de refração em relação ao ar, em vez de vácuo.

Ainda de acordo com o método adotado, o índice de refração de cada tipo de óleo é caracterizado dentro de certos limites e está relacionado, principalmente, com o seu grau de insaturação, mas também pode ser afetado por outros fatores, tais como: o teor de ácidos graxos livres, oxidação e tratamento térmico.

O procedimento experimental realizado na análise partiu de um ajuste prévio do Refratômetro de Abbé (Figura 7) com água destilada ($n_D^{20} = 1,333$).



Figura 7 - Refratômetro de Abbé.
Fonte: O AUTOR.

Após o ajuste prévio mencionado anteriormente e enxuto os prismas com um papel absorvente, fez-se circular uma corrente de água de 40 °C pelo aparelho e se esperou a estabilização da temperatura.

Depois de constatar que os prismas estavam completamente limpos e secos, colocou-se duas gotas da amostra no prisma inferior e abaixou-se o prisma superior até o travamento total.

A amostra ficou de 1 a 2 minutos entre os prismas, até ser lida, para que atingisse a temperatura do aparelho. Em seguida, o refratômetro foi ajustado para a direção da luz com o intuito de obter uma melhor precisão nos resultados, tanto que, a leitura da amostra foi realizada em triplicata.

4.2.4 Índice de saponificação

O Índice de saponificação foi determinado segundo o método oficial AOCS Cd 3-25 (1997), que é aplicável a todos os óleos e as gorduras.

No início do procedimento experimental foram pesados 2 g de amostra em um becker de 50 mL com o auxílio de uma balança de precisão (QUIMIS, Q – 500L210C). Os dois gramas contidos no becker foram transferidos para um erlenmeyer de 250 mL, no qual foi acrescentado 25 mL de uma solução alcoólica de KOH (40 g de KOH em 1 litro de álcool etílico a 99,5 %) com o auxílio de uma pipeta volumétrica.

Em seguida, conectou-se o erlenmeyer de 250 mL ao condensador do aparelho, que auxilia no processo de saponificação. Após terem sido conectados, o conteúdo existente no interior do erlenmeyer foi levado a ebulição suavemente, sob refluxo, devido a ação da placa aquecedora (QUIMIS, Q-308.26) com controle de temperatura.

Depois de 1 hora de iniciado o processo, a placa aquecedora foi desligada e se deu um tempo para que o erlenmeyer fosse desacoplado do condensador. Depois que o erlenmeyer já tinha sido desacoplado e estava frio, adicionou-se nele cerca de 1 mL de fenolftaleína (1% em álcool etílico 95%) e titulou-se a mistura com HCl 0,5 N. Por fim, anotou-se o volume de HCL gasto na titulação.

O mesmo procedimento realizado para a amostra também foi realizado para a determinação do branco, que ocorreu de forma simultânea.

O Índice Saponificação foi calculado pela Equação 5, cuja unidade é dada em mg KOH/g de amostra.

$$IS = \frac{(V_B - V_a) \cdot N \cdot 56,1}{m_a} \quad (5)$$

Onde:

V_B – volume de ácido clorídrico gasto na titulação do branco, mL;

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

N – normalidade da solução do ácido clorídrico;

m_a – massa da amostra, g.

4.2.5 Viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática, a qual se caracteriza como uma propriedade que tem o seu valor aumentado com o aumento do tamanho das cadeias dos ácidos graxos e que diminui com o aumento do número de insaturações, foi determinada segundo a norma ASTM D 445 (2006).

O procedimento experimental foi baseado na utilização de um viscosímetro Cannon-Fenske (SCHOTT GERATE, Modelo N° 520 23), conforme mostrado na Figura 8, o qual foi programado para operar na temperatura de 40 °C e realizar três leituras dos tempos de escoamento da amostra.



Figura 8 - Viscosímetro Cannon-Fenske.
Fonte: O AUTOR.

Após a estabilização da temperatura em 40 °C foi acoplado ao viscosímetro um tubo capilar N° 300 ($\varnothing = 1,26$ mm), no qual foi injetado uma certa quantidade de amostra com o auxílio de um conta gotas.

Antes de serem iniciadas as leituras dos tempos de escoamento da amostra, o tubo capilar contendo ela ficou por um tempo de 4 minutos em contato direto dentro do aparelho com o banho termostático, para que houvesse uma estabilização da temperatura da amostra, e só a partir daí se iniciou o processo.

Foram feitas as contagens do tempo de escoamento em triplicata e a partir dos resultados se obteve a média aritmética dos mesmos.

A partir da média dos tempos de escoamento, obteve-se o cálculo da viscosidade através da Equação 6 representada abaixo:

$$v = K (t - e) \quad (6)$$

Onde:

v – viscosidade cinemática (mm^2/s);

K – constante característica do viscosímetro;

t – tempo de escoamento da amostra (s);

e – correção da energia cinética para o valor de t (vale zero).

4.3 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DOS PRODUTOS CRAQUEADOS E DOS DESTILADOS

A única análise físico-química realizada em todos os produtos do craqueamento em Escala de Bancada foi o índice de acidez devido a pequena quantidade obtida. O índice de acidez realizado nos produtos em Escala de Bancada serviu como parâmetro de escolha para decidir qual foi o melhor craqueamento termocatalítico com LV não calcinada ou calcinada e o melhor craqueamento termocatalítico com alumina não ativada ou ativada, que seriam e foram reproduzidos na Unidade Semipiloto, além do craqueamento térmico. Em quase todos os produtos craqueados obtidos em Escala Semipiloto foram realizadas as mesmas análises físico-químicas mencionadas para o óleo de palma bruto, com exceção do produto craqueado obtido com 15% de LV calcinada a 800 °C, o qual devido a sua consistência não foi possível ser feita a identificação da sua densidade. Para os destilados dos produtos obtidos na Unidade Semipiloto também nem todas as análises foram realizadas como é o caso do querosene onde só foram feitos o índice de acidez e o índice de refração.

4.4 PRÉ-TRATAMENTO, COMINUIÇÃO E CALCINAÇÃO DA LAMA VERMELHA

Antes do início dos procedimentos experimentais de Craqueamentos Termocatalíticos em Escala de Bancada e Semipiloto utilizando lama vermelha, a qual foi doada em certa quantidade pela empresa Hydro Alunorte para o THERMTEK/ FEQ/UFPA, a mesma foi colocada em uma bandeja retangular para ser submetida a um pré-tratamento térmico, o qual consistiu em uma secagem em estufa (MARCA: FABBE) durante 29 horas na temperatura de 110 °C com o objetivo de eliminar o excesso de água contido na sua estrutura.

A Figura 9 mostra o aspecto visual da lama vermelha antes (a) e depois (b) do processo de pré-tratamento térmico na estufa.

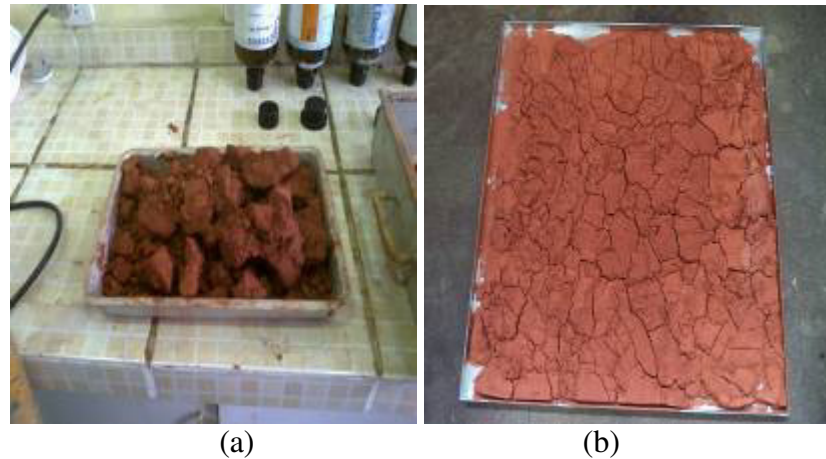


Figura 9 - (a) lama vermelha antes do pré-tratamento térmico, (b) lama vermelha depois do pré-tratamento térmico.

Fonte: O AUTOR.

Após, o pré-tratamento térmico a lama vermelha foi submetida ao processo de cominuição, o qual foi realizado em um moinho (marca CIMAQS e série nº005) contendo bolas de diversos tamanhos (grandes, médias e pequenas) e diâmetros. O total de bolas utilizadas no moinho foram 80, dentre as quais: 29 eram grandes, 19 médias e 32 pequenas. A partir daí foram feitas as leituras dos diâmetros de três bolas de cada tamanho e obteve-se uma média em relação ao limite inferior e superior do diâmetro das bolas utilizadas, que foi de 15,83 a 36,5 mm. Essas bolas foram utilizadas no moinho com o intuito de reduzir a granulometria da lama e conseqüentemente aumentar a sua superfície de contato.

A figura 10 serve para mostrar a lama vermelha não cominuída no moinho de bolas.



Figura 10 - Lama vermelha não cominuída.
Fonte: O AUTOR.

Depois da cominuição, a lama vermelha foi submetida a um processo de peneiramento utilizando peneiras de 60, 100, 150 e 200 mesh, além de um fundo recolhedor. Essas peneiras foram arrumadas em cima de um Ro Tap (marca PRODUTEST, voltagem de 220 V e 60 ciclos) conforme a Figura 11.



Figura 11 - Ro Tap com o seu conjunto de peneiras.
Fonte: O AUTOR.

Após o peneiramento, que foi repetido várias vezes até se obter uma quantidade significativa de lama vermelha, essa foi guardada em frascos de vidro e armazenada em dessecadores “recheados” de sílica-gel para posteriormente ser empregada nos processos de craqueamento termocatalítico em Escala de Bancada e talvez em Escala Semipiloto e outra parte foi calcinada em diferentes temperaturas.

A calcinação foi realizada, pois segundo Garcia (2012), ela geralmente produz efeitos positivos na utilização da lama vermelha, que é um resíduo multicomponente, em alguns processos, pois garante que em determinadas faixas de temperatura certos componentes são eliminados.

Neste trabalho, a lama vermelha foi calcinada nas temperaturas de 550, 800 e 1000 °C em um forno mufla (marca QUIMIS e série 09075662) para posteriormente ser empregada nos processos de craqueamento termocatalítico do óleo de palma. Após passar pelo processo de calcinação nas diferentes faixas de temperatura mencionadas, as lamas modificadas termicamente foram guardadas em frascos de vidro e armazenadas em dessecadores da mesma forma como a lama vermelha não calcinada com o intuito de evitar a absorção de água, pois tanto as lamas calcinadas como a não calcinada apresentam um grande caráter higroscópico.

A Figura 12 mostra a lama vermelha calcinada a 800 °C guardada no frasco de vidro (a) e a lama vermelha calcinada a 1000 °C já armazenada no dessecador.



Figura 12 - (a) lama vermelha calcinada a 800 °C, (b) lama vermelha calcinada a 1000 °C.

Fonte: O AUTOR.

4.5 ATIVAÇÃO QUÍMICA DA ALUMINA

O processo de ativação química das aluminas, com 20 e 30% de solução de NaOH, utilizadas neste trabalho foi desenvolvido conforme método proposto por Auta *et al.* (2013) no seu artigo. Segundo o autor mencionado, primeiramente é necessário produzir uma solução de soda cáustica com a concentração que se quer ativar a alumina.

Posteriormente, 10 gramas da alumina não ativada, a qual foi fornecida pela empresa Hydro Alunorte, serão pesados em uma Balança Eletrônica para laboratório (modelo AL-500; precisão de 0,016 gramas e marca marte) e misturados com 30 mL da solução de NaOH preparada (essa relação da quantidade de massa de alumina com o volume da solução de NaOH preparada é estabelecida no artigo). O próximo passo foi homogeneizar a mistura por um tempo de 2 horas em um agitador Fisatom com as seguintes descrições: modelo 753A; voltagem de 115 V; série 563921 e potência de 900 W.

Após a agitação por 2 horas foram realizadas as filtrações das misturas em funis comuns utilizando papel filtro. Em seguida, foram realizadas as secagens das aluminas ativadas, com solução de NaOH a 20 e a 30%, na temperatura de 110 °C em estufa do tipo ICAMO (modelo nº3) por um período de 6 horas.

O próximo passo foi retirar as aluminas da estufa e alocá-las em uma mufla do tipo EDG (modelo 3P-S 3000) para serem calcinadas na temperatura de 500 °C por um período de 2 horas e assim finalizar as suas ativações.

Após o processo de calcinação das aluminas ativadas com solução de NaOH a 20 e a 30%, os excessos de hidróxido de sódio presentes nas suas superfícies foram eliminados através da lavagem com água destilada tendo como fundamentação o monitoramento do pH realizado com o papel de tornassol (indicador ácido-base, marca macherey-nagel e ph fixo de 0 a 14), haja vista, que antes das aluminas ativadas terem sido lavadas, os valores dos seus potenciais hidrogeniônicos eram de 12 e 13, respectivamente, e após a lavagem reduziram para 10.

Por fim, as aluminas ativadas foram submetidas novamente a secagem em estufa, por 6 horas na temperatura de 110 °C, com a finalidade de remover a água dos seus poros. Logo após, essa última secagem, os catalisadores foram colocados em recipientes distintos de vidro e depois alocados em um dessecador à vácuo.

A Figura 13, abaixo, mostra a diferença existente entre o aspecto visual da alumina, que foi misturada com solução de NaOH a 30% e em seguida foi filtrada em funil simples com o auxílio de um papel filtro (a), do aspecto da mesma alumina após ter passado pelo processo de calcinação (b).

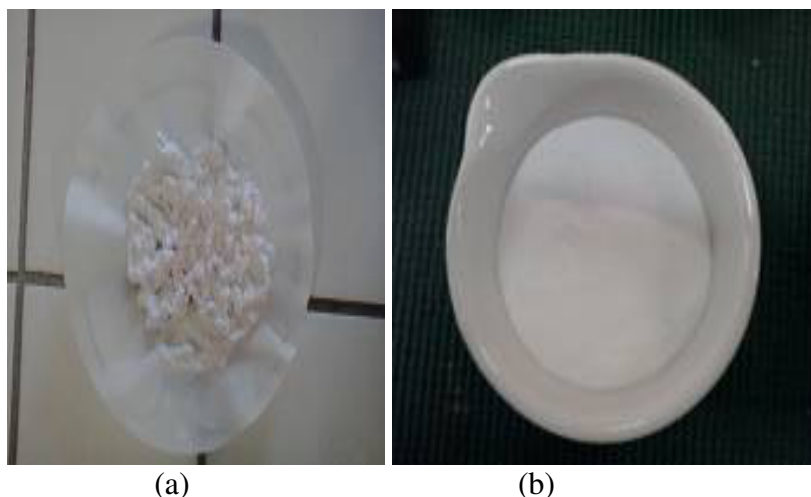


Figura 13 - (a) alumina ativada com solução de NaOH a 30% após processo de filtração (b) alumina ativada com solução de NaOH a 30% após a calcinação.

Fonte: O AUTOR.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES BÁSICOS E ÁCIDO

As caracterizações dos catalisadores básicos (LV, LV calcinada a 550 °C, LV calcinada a 800 °C, LV calcinada a 1000 °C, alumina ativada com solução de NaOH a 20% e alumina ativada com solução de NaOH a 30%) e ácido (alumina não ativada) utilizados ao longo dos processos de craqueamento termocatalítico do óleo de palma seguiram o seguinte conjunto de análises e metodologias abaixo.

4.6.1 Difração de Raios-X (DRX)

A Difração de Raios-X (DRX) consiste na incidência de um feixe de Raios-X em um material e na detecção do feixe difratado. Em um material onde os átomos estão arranjados periodicamente, o DRX ocorrerá nas direções de espalhamento que satisfazem a lei de Bragg.

O equipamento de Difração de Raios-X que foi utilizado para a caracterização mineralógica dos catalisadores (básicos e ácido) foi o Difratômetro de Raios-X para amostras em pó de 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 de 0,154 nm), o qual é equipado com o software X'Pert Data Collector, (versão 2.1a). O intervalo de varredura utilizado foi para valores de 2θ .

No método do pó, a identificação dos materiais é obtida por meio da comparação do difratograma com padrões difratométricos de fases individuais disponibilizadas pelo ICDD, que

significa International Center for Diffraction Data. Com a utilização do método do pó é possível também calcular os parâmetros da célula unitária e avaliar o grau de cristalinidade do material analisado.

4.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de caracterização microestrutural, que se baseia na varredura de uma região da superfície da amostra analisada por um feixe de elétrons tendo como resultado a geração de uma imagem. O MEV é um tipo de técnica que permite obter excelentes definições de imagem devido ao pequeno ângulo de incidência e ao pequeno comprimento de onda utilizado.

No MEV, o sinal emitido de maior interesse corresponde aos Raios-X resultantes do bombardeamento do feixe de elétrons sobre a amostra. Para a geração das imagens dos catalisadores utilizados neste trabalho, fez-se uso de um microscópio eletrônico de varredura do tipo Zeiss e modelo LEO 1430.

4.6.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A análise desenvolvida para a obtenção dos espectros de absorção na região do infravermelho dos catalisadores, baseou-se na utilização de um espectrofotômetro FT-IR (Marca: Shimadzu; Modelo: Prestige 21). As amostras sólidas foram adicionadas entre as placas de KBr, onde sofreram uma leve pressão durante a análise visando garantir a uniformidade da película formada. A resolução espectral utilizada foi de 16 cm^{-1} e a faixa de varredura foi de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.6.4 B.E.T

Um equipamento Autosorb Quantachrome (Modelo: Nova 1200) foi usado para determinar a área superficial específica e o volume total de poro dos catalisadores. Esse equipamento calcula a área da superfície total da amostra (área superficial) através do nitrogênio adsorvido em m^2 , a partir do volume de gás adsorvido em função da pressão

relativa. A área superficial é então medida e dividida pela massa total da amostra testada em gramas, a fim de se obter a área superficial específica (m^2/g).

Para o caso do volume total de poro esse é calculado através do volume de gás adsorvido para uma pressão relativa próxima da saturação, levando-se em consideração o modelo de B.E.T a partir de isotermas de adsorção.

4.7 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO NA UNIDADE DE BANCADA

Os experimentos de Craqueamento na Unidade de Bancada foram realizados no Laboratório Gen. Pedro Américo de Araújo Jr., o qual fica localizado no Instituto Militar de Engenharia (IME) no Rio de Janeiro. Nessa unidade foram realizados craqueamentos térmico e termocatalíticos.

4.7.1 Aparato experimental

A Unidade de Craqueamento em Escala de Bancada é constituída por um reator de vidro borossilicato apresentando formato cilíndrico e capacidade volumétrica de 100 ml, além de dimensões de 15 cm de altura e 4,0 cm de diâmetro interno.

O reator foi inserido em um forno cilíndrico com uma resistência cerâmica e potência de 800 W, vale frisar que a resistência e a potência estavam conectadas ao controlador digital de temperatura e taxa de aquecimento (THERMA, Modelo TH90DP202-000) por meio de um termopar do tipo K (Ecil, Modelo: QK.2). O sistema foi montado sobre uma placa de agitação magnética (IKA C-MAG, modelo HS 7) com controle de frequência.

Em seguida, o reator foi acoplado a um condensador de vidro borossilicato por meio de uma conexão em forma de “Y”. O condensador utilizado estava interligado a um sistema de resfriamento constituído por um banho termostático com controle digital de temperatura.

Em uma das extremidades (orifício) da conexão em forma de “Y” utilizada, uso-se para a alimentação no reator o gás de arraste (N_2), o qual se encontrava contido num cilindro com válvula reguladora de pressão em dois estágios, a uma vazão de $0,04 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Os produtos condensados foram recolhidos em um balão de vidro borossilicato de 50 ml. Porém, os produtos gasosos não condensáveis e o gás de arraste foram conduzidos para fora do aparato montado por uma abertura (válvula) na curva alonga, a qual estava acoplada

entre o condensador e o balão de coleta, para serem posteriormente sugados pelo sistema de exaustão.

A Figura 14 ilustra a unidade de Craqueamento em Escala de Bancada.



Figura 14 - Unidade em Escala de Bancada.

Fonte: O AUTOR.

4.7.2 Procedimento experimental

As reações de craqueamento térmico e termocatalítico em Escala de Bancada foram realizadas utilizando como matéria-prima o óleo de palma. É importante destacar que antes do início de qualquer craqueamento, sempre se fez uso de uma balança analítica (Modelo: AL – 500; Marca: Marte) para mensurar as massas dos reatores de vidro de borossilicato (vazios e contendo o óleo de palma mais a barra magnética – craqueamento térmico – ou, então, contendo os dois já citados anteriormente mais o catalisador para o caso dos craqueamentos termocatalíticos) utilizados nos procedimentos, assim como dos recipientes recolhedores (balões de coleta) dos produtos craqueados quando vazios.

Naturalmente, pelo que foi comentado acima, da etapa inicial de pesagem se pode extrair (além das massas dos reatores, utilizados em cada procedimento, e dos recipientes recolhedores) também as massas dos catalisadores, da matéria-prima e das barras magnéticas utilizadas nos processos, que serão fundamentais no final de tudo para os cálculos: do rendimento, do coque produzido e da massa de gás gerada.

A Figura 15, mostra o conjunto associado reator mais óleo de palma mais catalisador dentro da balança (a) e a barra magnética, separadamente, a qual será depositada no conjunto citado (b).

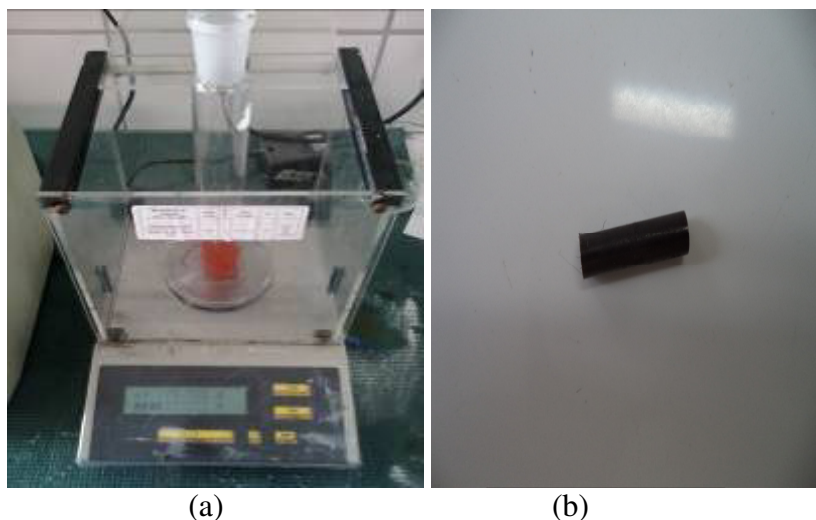


Figura 15 – (a) conjunto associado reator mais óleo de palma mais catalisador dentro da balança; (b) barra magnética.

Fonte: O AUTOR.

Após, a etapa inicial de pesagem, para cada procedimento experimental, o reator contendo a matéria-prima, a barra magnética e o catalisador foi inserido em um forno cilíndrico com resistência cerâmica, onde o controle da temperatura foi realizado com o auxílio de um termopar “preso” na sua parede. Vale ressaltar que a barra magnética foi utilizada para proporcionar uma agitação e homogeneização eficiente entre o sistema constituído pelo óleo de palma e o catalisador.

Foi dada uma ênfase maior ao craqueamento termocatalítico, pois foram realizados neste trabalho 24 craqueamentos desse tipo, enquanto que só foi realizado um do tipo térmico. Porém, a metodologia aplicada para ambos os craqueamentos é basicamente a mesma, a não ser quanto a utilização do catalisador.

Sendo assim, o aparato experimental foi montado com o acoplamento do reator no condensador como já mencionado anteriormente por meio de uma conexão em forma de “Y”. Na saída do condensador uma alonga, com uma válvula na lateral, foi colocada para interligá-lo ao balão de coleta.

Após, toda a montagem do aparato, o banho termostático interligado ao condensador foi ligado e deu-se um tempo para que a temperatura programada nele, 20 °C, fosse atingida e estabilizada. Durante o tempo dessa estabilização, o controlador foi programado para que parâmetros tão importantes do processo como: temperatura de operação (*set-point*); taxa de aquecimento e tempo reacional fossem estabelecidos e atingidos.

A temperatura de operação trabalhada e setada para cada experimento variou,

enquanto que a taxa de aquecimento estabelecida foi de 10 °C/min. Após essas definições e a estabilização da temperatura do banho, o processo de craqueamento foi iniciado, ligando-se também a placa de agitação magnética seguida da liberação do fluxo de gás N₂ (0,04 NL.min⁻¹).

Destaca-se, que o tempo reacional não é apenas o tempo em que o sistema leva para atingir a temperatura setada, fazendo uso da taxa de aquecimento, a partir da temperatura ambiente. Mas também, o tempo em que continua acontecer o processo após a temperatura programada ter sido atingida.

A quantidade de matéria-prima utilizada para cada reação foi de aproximadamente 40 gramas. Ao longo dos processos de craqueamento parte das suas frações gasosas formadas sofreram condensação (produtos craqueados) e foram recolhidas nos seus respectivos balões de coleta, enquanto que outras partes (gases não condensáveis e gás de arraste) foram lançadas para o meio externo e absorvidas pelo sistema de exaustão. As correntes líquidas condensadas, que foram recolhidas nos balões de coleta de 250 ml foram pesadas para a obtenção do rendimento de cada processo. No final de cada craqueamento também houve a formação de coque e cada reator com coque obtido foi pesado.

No processo de craqueamento termocatalítico foram utilizados como catalisadores: LV; LV calcinada a 550 °C; LV calcinada a 800 °C; LV calcinada a 1000 °C; alumina não ativada; alumina ativada com solução de NaOH a 20% e alumina ativada com solução de NaOH a 30%.

No sentido de avaliar melhor a influencia dos catalisadores calcinados e não calcinado, assim como dos ativados (aluminas com solução de NaOH) e não ativado (alumina sem solução de NaOH), na obtenção de produtos craqueados menos ácidos e com maior rendimento, testes de craqueamento foram realizados com esses catalisadores fazendo uso do óleo de palma. Desse modo, procurou-se avaliar nos experimentos a influência de parâmetros de processo como: tipo e teor de catalisador e temperaturas de craqueamento conforme mostrado na Tabela 5.

Tabela 5 - Experimentos na Unidade de Escala de Bancada.

Matéria prima	Tipo de Craqueamento	Catalisador	Temperatura de Craqueamento (°C)
Óleo de palma	Térmico	-	450
Óleo de palma	Termocatalítico	2,5 % de LV	450
Óleo de palma	Termocatalítico	5% de LV	450
Óleo de palma	Termocatalítico	2,5 % de LV calcinada a 550°C	450
Óleo de palma	Termocatalítico	5 % de LV calcinada a 550°C	450
Óleo de palma	Termocatalítico	10 % de LV calcinada a 550°C	450
Óleo de palma	Termocatalítico	15 % de LV calcinada a 550°C	450
Óleo de palma	Termocatalítico	5 % de LV calcinada a 800°C	450
Óleo de palma	Termocatalítico	10 % de LV calcinada a 800°C	450
Óleo de palma	Termocatalítico	15 % de LV calcinada a 800°C	450
Óleo de palma	Termocatalítico	5 % de LV calcinada a 1000°C	450
Óleo de palma	Termocatalítico	10 % de LV calcinada a 1000°C	440
Óleo de palma	Termocatalítico	10 % de LV calcinada a 1000°C	450
Óleo de palma	Termocatalítico	10 % de LV calcinada a 1000°C	480
Óleo de palma	Termocatalítico	10 % de LV calcinada a 1000°C	500
Óleo de palma	Termocatalítico	15 % de LV calcinada a 1000°C	450

Óleo de palma	Termocatalítico	5% de alumina não ativada	450
Óleo de palma	Termocatalítico	10% de alumina não ativada	450
Óleo de palma	Termocatalítico	15% de alumina não ativada	450
Óleo de palma	Termocatalítico	5% de alumina ativada com sol. de NaOH a 20%	450
Óleo de palma	Termocatalítico	10% de alumina ativada com sol. de NaOH a 20%	450
Óleo de palma	Termocatalítico	15% de alumina ativada com sol. de NaOH a 20%	450
Óleo de palma	Termocatalítico	5% de alumina ativada com sol. de NaOH a 30%	450
Óleo de palma	Termocatalítico	10% de alumina ativada com sol. de NaOH a 30%	450
Óleo de palma	Termocatalítico	15% de alumina ativada com sol. de NaOH a 30%	450

Fonte: O AUTOR.

4.8 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO NA UNIDADE SEMIPILOTO

Os experimentos de Craqueamento na Unidade Semipiloto foram realizados no Laboratório de Processos da Secção de Engenharia Química do Instituto Militar de Engenharia (IME). Nessa Unidade foram realizados processos de Craqueamento Térmico e Termocatalítico em modo batelada.

4.8.1 Aparato experimental

A Unidade de Craqueamento Semipiloto montada sobre uma estrutura móvel, conforme se observa na Figura 16 através de uma vista lateral (a) e frontal (b) da mesma, é constituída, principalmente, por um Reator (R-1) de aço Inoxidável (AISI 304) com geometria tubular e capacidade volumétrica de 2 litros. Esse reator, no qual as reações de craqueamento foram processadas, foi inserido em uma manta térmica, a qual foi acoplada a uma resistência circular de potência de 3,5 kW. O controle digital de temperatura usado para mensurar as temperaturas, ao longo dos processos de craqueamento, no interior do reator (R-1) foi realizado com o auxílio de um termopar.

Além do que já foi mencionado, o reator também foi acoplado a um condensador de aço inoxidável (DN ½) do tipo “double pipe”, com área de troca térmica de 0,05 m², e com sistema de resfriamento constituído por um banho termostático que apresenta controle digital de temperatura. Todos os produtos condensados foram conduzidos para um vaso de coleta de aço inoxidável (C01), cuja capacidade volumétrica é de 2 litros. Porém, os produtos gasosos não condensáveis e o gás inerte (N₂), utilizado nos processos, foram conduzidos para fora da Unidade Semipiloto, até o exaustor, por uma válvula de escape localizada entre o condensador e o vaso de coleta.

A alimentação do gás de arraste inerte (N₂) foi realizada através de um orifício de entrada de gases. O sistema de agitação mecânica, o qual se encontra interligado no reator (R-1) para homogeneizar o conteúdo existente no seu interior em cada processo, foi realizado por um agitador vertical impelidor tipo Turbina 4, pás a 45° e potência de 0,06 kW.

O funcionamento e o controle do aparato experimental foi realizado por um painel programador/controlador onde foi estabelecida a temperatura de operação (*set-point*) e a velocidade de agitação mecânica.

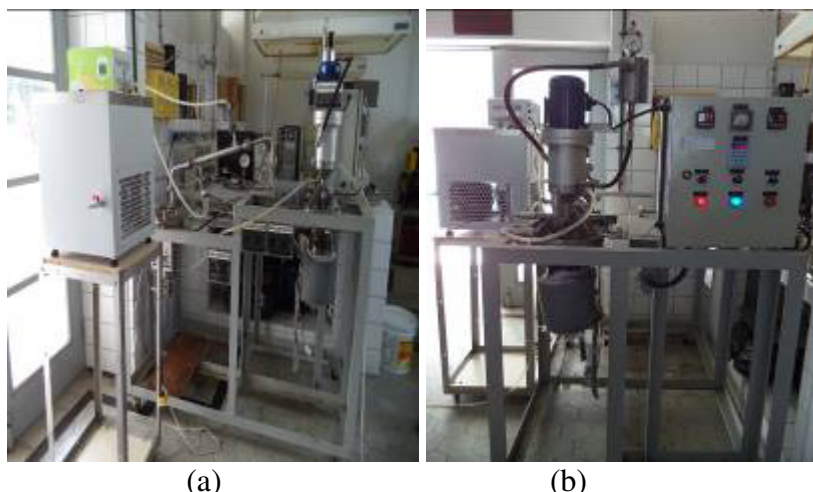


Figura 16 – (a) vista lateral da Unidade Semipiloto; (b) vista frontal da Unidade Semipiloto.
Fonte: O AUTOR.

4.8.2 Procedimento experimental

Os processos de craqueamento térmico e termocatalítico desenvolvidos na Unidade Semipiloto foram realizados utilizando como matéria-prima o óleo de palma. Antes da matéria-prima ser depositada no reator de tanque agitado (R-1), o qual opera em regime de batelada, ela foi pesada em uma balança analítica (Modelo: AL-500; Marca:Marte). Vale frisar que nessa mesma balança para o caso de craqueamentos termocatalíticos também foram pesadas as massas dos catalisadores utilizados. As massas obtidas no início dos processos de craqueamento foram utilizadas no final desses mesmos processos para os cálculos: dos rendimentos, dos coques obtidos e das massas de gás geradas.

De posse das massas de matéria-prima e do tipo de catalisador utilizado em cada experimento (craqueamento termocatalítico), ambas foram depositadas no reator (R-1). Em seguida, esse reator foi acoplado ao aparato experimental e fechado manualmente através da inserção de parafusos hexagonais com porcas entre os seus orifícios e os do aparato.

Após a acoplagem do reator à planta semipiloto, ele foi envolvido por uma resistência elétrica associada a uma manta constituída por um material isolante (lã de vidro) tendo como finalidade aquecer e manter aquecido o sistema reacional com a menor perda possível de calor para o meio ambiente.

Ao sistema reacional (reator) foi acoplada uma corrente de fluxo de gás nitrogênio, a qual funcionou como gás de arraste dos produtos obtidos durante os processos de

craqueamento. Essa corrente de fluxo era composta por um capilar condutor de N_2 , proveniente de um cilindro de aço contendo armazenado o gás citado.

Em seguida, ligou-se o plug da resistência elétrica a um sistema de corrente elétrica contido na planta semipiloto de craqueamento. A etapa subsequente foi: o acionamento do sistema de resfriamento da planta semipiloto, o qual consistia de correntes condutoras (mangueiras) contendo água de resfriamento (essas correntes condutoras, encontravam-se acopladas na entrada e saída do condensador responsável pela condensação do produto líquido orgânico obtido durante o processo de craqueamento), além disso, as correntes condutoras também estavam interligadas ao selo de resfriamento do sistema de agitação (cilindro conectado ao motor do agitador) com a finalidade de diminuir por transferência de calor a energia calorífica gerada e assim evitar com que houvesse algum dano ao motor elétrico do agitador.

Após ter sido montado todo o aparato experimental e ligado o sistema de resfriamento da planta semipiloto, realizou-se a etapa de programação do controlador universal de processos, localizado no painel de controle da planta semipiloto de craqueamento, estabelecendo-se dessa forma parâmetros operacionais importantíssimos como: taxa de aquecimento; rampa de aquecimento; temperatura de craqueamento e rotação do agitador dentro do reator (600 rpm).

Ao estabelecer todos os parâmetros operacionais, o processo de craqueamento realizado para cada experimento foi iniciado com o acionamento do botão start up situado no painel de controle. Em seguida foi aberta a válvula de gás de arraste (N_2), a qual teve sua vazão controlada por um rotâmetro. Ao estabilizar a vazão do gás de arraste, atentou-se, efetivamente, para o início da reação de craqueamento, objetivando-se determinar o parâmetro: temperatura inicial de craqueamento.

Os produtos gasosos gerados, em cada experimento, foram condensados a partir de um sistema acoplado na saída do reator (R-1), constituído por um condensador (DN ½”) interligado a um banho termostático com água destilada e controle de temperatura.

Após a etapa da condensação houve a formação do produto craqueado bruto de cada experimento, os quais foram acondicionados no vaso de coleta (C01) e posteriormente foram retirados de tal vaso para serem pesados. A massa do resíduo (coque) retirada do reator após cada processo reacional também foi pesada na balança analítica (Modelo: AL-500; Marca: Marte) para a identificação da massa de coque gerada em cada experimento. Todos os cálculos feitos com as massas obtidas nos processos de Craqueamento realizados nas Unidades Semipilotos estão expressos no subitem 4.9.

Na Unidade Semipiloto foram realizados três experimentos de craqueamento, dos quais: um foi térmico e dois foram termocatalíticos. Os catalisadores utilizados nos experimentos foram: LV com percentual de 15% e calcinada a 800 °C e alumina com percentual de 15% e ativada com solução de NaOH a 20%.

Na Tabela 6, podem ser observadas as condições em que os craqueamentos da Unidade Semipiloto utilizando o óleo de palma foram desenvolvidos.

Tabela 6 - Experimentos na Unidade Semipiloto.

Matéria prima	Tipo de Craqueamento	Catalisador	Temperatura de Craqueamento (°C)
Óleo de palma	Térmico	-	450
Óleo de palma	Termocatalítico	15% de LV calcinada a 800 °C	450
Óleo de palma	Termocatalítico	15 % de alumina ativada com sol. de NaOH a 20%	450

Fonte: O AUTOR.

4.9 CÁLCULO DO RENDIMENTO DO PRODUTO CRAQUEADO BRUTO

O rendimento do PCB, a partir de cada experimento realizado nas diferentes Unidades (Bancada e Semipiloto), foi calculado através de uma razão, entre a sua massa e a massa inicial de óleo de palma, que depois foi multiplicada por 100%.

Da mesma forma que foi determinado o rendimento do PCB também foi determinado o rendimento de coque, apenas com algumas diferenças que existem na razão: em vez de ser massa de PCB por massa de óleo de palma será massa de coque dividida pela massa de óleo de palma (craqueamento térmico) ou então será massa de coque sem catalisador dividida pela massa de óleo de palma (craqueamento termocatalítico). Não se deve esquecer de multiplicar as razões de coque obtidas por 100% para que se tenha o rendimento expresso na forma percentual.

Para o caso do rendimento do biogás ou gás gerado em cada Unidade de Craqueamento, o seu rendimento foi determinado pela diferença entre o número 1 (que considera o processo como perfeito, ou seja, que sempre atingirá os 100%) e as razões dos

rendimentos do PCB e do Coque. Vale frisar que o rendimento do biogás também deverá ser expresso em termos percentuais, portanto no final do cálculo da diferença essa deverá ser multiplicada por 100%.

Os rendimentos dos processos experimentais foram determinados pelas Equações 7, 8 e 9.

$$\text{Rendimento do PCB (\%)} = \frac{M_{PCB}}{M_{mop}} \times 100\% \quad (7)$$

$$\text{Rendimento do Coque (\%)} = \frac{M_{coque}}{M_{mop}} \times 100\% \quad (8)$$

$$\text{Rendimento do Gás (\%)} = \left(1 - \frac{M_{PCB}}{M_{mop}} - \frac{M_{coque}}{M_{mop}}\right) \times 100\% \quad (9)$$

Onde:

M_{PCB} - Massa do Produto Craqueado Bruto;

M_{mop} - Massa inicial do óleo de palma;

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

4.10 DESTILAÇÃO DO PRODUTO CRAQUEADO BRUTO

4.10.1 Aplicação da destilação em escala de bancada associada às faixas de hidrocarbonetos trabalhadas

Mediante, as obtenções de quantidades “razoáveis”, que foram mensuradas em gramas, dos PCB’s obtidos na Unidade Semipiloto, adotou-se a metodologia de Destilação em Escala de Bancada, a qual consiste em um processo de separação térmica controlada pelo equilíbrio líquido-vapor, para efetivar a separação das espécies químicas existentes nas misturas líquidas miscíveis dos PCB’s com base nas diferenças de volatilidade dos seus componentes (temperatura de ebulição e pressão de vapor). Além disso, a destilação em escala de bancada também foi utilizada para obter frações de hidrocarbonetos com índices de acidez menores do que os seus produtos de origem.

Para a realização do fracionamento do PCB obtido em cada experimento, realizou-se um planejamento experimental, o qual consistiu na investigação da obtenção das frações de hidrocarbonetos, a partir do processo de destilação fracionada fazendo uso de uma coluna do tipo vigreux com seis estágios. Além disso, dentro do planejamento experimental e baseado em informações da literatura, no que tange ao fracionamento de misturas multicomponentes originadas do petróleo, foram estabelecidas faixas de temperatura com ênfase no ponto de ebulição ou faixa de destilação da gasolina, do querosene, do diesel leve e do diesel pesado.

De acordo Thomas (2001) e Szklo e Uller (2008), as faixas de temperatura pré-estabelecidas foram: de 40 a 175 °C para a gasolina, correspondendo a uma faixa de C₅ a C₁₀; de 175 a 235 °C para o querosene, correspondendo a uma faixa de C₁₁ a C₁₂; de 235 a 305 °C para o gasóleo leve ou diesel leve, correspondendo a uma faixa de C₁₃ a C₁₇ e de 305 a 400 °C para o gasóleo pesado ou diesel pesado, correspondendo a uma faixa de C₁₈ a C₂₅.

4.10.1.1 Destilação fracionada

A metodologia aplicada no procedimento de Destilação Fracionada em Escala de Bancada consistiu inicialmente na montagem do aparato experimental, no qual foi colocada uma manta aquecedora QUIMIS (Modelo: Q321A15; Número: 515; Potência: 315 W) com a função de fornecer energia necessária para a realização do processo destilatório.

Em seguida, um balão de fundo redondo com uma saída (no centro do balão para o produto destilado) e uma entrada lateral à direita (para a deposição do PCB e o acondicionamento do sensor de temperatura) foi acondicionado dentro da manta aquecedora.

Posteriormente, acoplou-se o balão de fundo redondo repleto do PCB a ser destilado em cada experimento a uma coluna de destilação do tipo vigreux, constituída de vidro borossilicato, e com seis (06) estágios de fracionamento através de uma junta 24/40. A coluna do tipo vigreux foi acoplada na saída central do balão de alimentação.

Com o objetivo de interligar a coluna do tipo vigreux a um sistema de condensação, acoplou-se nela uma conexão angular com formato côncavo, a qual foi acoplada também a um condensador de West constituído de vidro borossilicato. Esse condensador do tipo casco e tubo, com um passe no casco e um passe no tubo, foi acoplado a um banho ultratermostático QUIMIS (Modelo: Q214M2) com a finalidade de condensar os gases gerados no processo de destilação.

De forma sequencial, foi acoplada ao condensador na sua extremidade oposta a coluna, do tipo vigreux, uma conexão angular constituída de dois orifícios. Um desses orifícios foi utilizado para a saída de gases residuais ou não condensáveis e o outro foi utilizado para a saída do produto destilado condensado. De forma a acondicionar o produto destilado formado, um funil de decantação com capacidade de 250 mL foi acoplado na conexão angular.

Objetivando-se diminuir as perdas de energia para o meio ambiente, as quais dificultariam a execução do processo de destilação, optou-se por inserir ao sistema um material isolante, constituído de lã de vidro, o qual foi envolvido sobre o balão de fundo redondo ou balão de alimentação, assim como sobre a coluna do tipo vigreux. Em seguida, para manter a conservação da energia no balão de alimentação como também em todos os estágios da coluna de fracionamento, ambos foram envolvidos por um papel alumínio ficando dessa forma totalmente recobertos e isolados.

Antes de montar todo o aparato experimental, uma massa do PCB produzido na Escala de Craqueamento em Unidade Semipiloto foi pesada em uma balança semi-analítica ALPAX, cuja capacidade é de 1 Kg, com o auxílio do balão de alimentação onde foi depositada. A massa do balão de alimentação, de capacidade volumétrica de 500 mL, vazio também foi verificada, pois a subtração da massa do balão com PCB menos a massa dele vazio possibilitou a identificação da massa real de PCB utilizada em cada processo.

Após ter sido montado todo o aparato experimental de Destilação Fracionada em Escala de Bancada (Figura 17), iniciou-se o processo com o acionamento do banho ultratermostático, o qual foi programado para operar a uma temperatura de 10 °C. Vale frisar, que a entrada lateral à direita do balão de alimentação foi involucrada com uma rolha de alta resistência térmica. Em seguida, após ter sido atingida a temperatura programada no banho ultratermostático, ligou-se o sistema de aquecimento da manta aquecedora, a qual foi ajustada para operar com potência moderada.



Figura 17 – Aparato Experimental de Destilação Fracionada em Escala de Bancada.
Fonte: O AUTOR.

Objetivando-se separar os componentes indesejáveis, assim como as faixas de hidrocarbonetos semelhantes aos hidrocarbonetos que estão presentes nos derivados de petróleo (gasolina, querosene, diesel leve e diesel pesado), o procedimento experimental de destilação utilizando uma coluna do tipo vigreux de seis estágios passou pelas seguintes etapas: 1 (gasolina), 2 (querosene), 3 (diesel leve ou DL) e 4 (diesel pesado ou DP).

Na etapa 1, o produto a ser destilado foi aquecido gradualmente até entrar na primeira faixa de destilação, de 40 a 175 °C, correspondente à faixa da gasolina derivada do petróleo. Objetivando-se separar apenas a faixa de hidrocarbonetos semelhantes à faixa da gasolina dos demais constituintes, executou-se o seguinte procedimento: ao atingir a temperatura limite para essa faixa, o sistema foi mantido na temperatura constante de 175 °C durante um período de tempo até cessar o gotejamento do material destilado, o qual foi acondicionado em um funil de decantação com capacidade de 250 mL (Figura 18). Ao visualizar o encerramento do gotejamento, do material destilado referente à primeira faixa de destilação, coletou-se o produto destilado, acondicionando-o em um recipiente de vidro e cor âmbar com capacidade de 100 mL. Foram utilizados três frascos de cor âmbar e capacidade volumétrica de 100 mL para armazenar de forma distinta as gasolinas obtidas nas destilações dos PCB's originados nos processos de craqueamento térmico e termocatalíticos (com 15% de LV calcinada a 800°C e com 15% de alumina ativada com solução de NaOH a 20%) desenvolvidos na Unidade Semipiloto.



Figura 18 – Gasolina obtida na destilação do craqueamento termocatalítico com 15% de alumina ativada com solução de NaOH a 20%.

Fonte: O AUTOR.

Em seguida, o controlador de temperatura da manta aquecedora foi novamente ajustado para obter uma taxa de aquecimento maior, a qual correspondeu de 175 a 235°C, caracterizando a faixa do querosene (etapa 2) derivado do petróleo. Objetivando-se separar apenas a faixa de hidrocarbonetos semelhantes à faixa do querosene derivado do petróleo dos demais constituintes, executou-se o seguinte procedimento: ao atingir a temperatura limite para essa faixa, o sistema foi mantido na temperatura constante de 235 °C durante um período de tempo até cessar o gotejamento do material destilado, o qual foi acondicionado em um funil de decantação com capacidade de 250 mL. Ao visualizar o encerramento do gotejamento do material destilado referente à segunda faixa de destilação, coletou-se o produto destilado, acondicionando-o em um recipiente de vidro e cor âmbar com capacidade de 50 mL. Foram utilizados três frascos de cor âmbar e capacidade volumétrica de 50 mL para armazenar de forma distinta os querosenes obtidos nas destilações dos PCB's originados nos processos de craqueamento térmico e termocatalíticos (com 15% de LV calcinada a 800°C e com 15% de alumina ativada com solução de NaOH a 20%) desenvolvidos na Unidade Semipiloto.

Visando obter a terceira faixa de destilação (DL e etapa 3), a qual correspondeu de 235 a 305 °C, o sistema de aquecimento da manta aquecedora foi novamente calibrado para atingir a temperatura desejada. Com o objetivo de separar somente o produto correspondente a essa faixa, manteve-se constante a temperatura de 305 °C até o encerramento do gotejamento do produto destilado, o qual foi acondicionado em um funil de decantação com capacidade de 250 mL. Ao visualizar o encerramento do gotejamento do material destilado referente a terceira faixa de destilação, coletou-se o produto destilado, acondicionando-o em um recipiente de vidro e cor transparente com capacidade de 10 mL. Foram utilizados dois frascos transparentes e com capacidade volumétrica de 10 mL para armazenar de forma distinta os diesel leves obtidos nas destilações dos PCB's originados nos processos de

craqueamento termocatalíticos (com 15% de LV calcinada a 800°C e com 15% de alumina ativada com solução de NaOH a 20%) desenvolvidos na Unidade Semipiloto.

Objetivando-se obter a quarta e última faixa de destilação (etapa 4), a qual se encontra no intervalo de 305 a 400 °C e corresponde à faixa de hidrocarbonetos semelhantes aos hidrocarbonatos do diesel pesado (DP), o sistema de aquecimento da manta aquecedora foi novamente ajustado para atingir a temperatura desejada. Com o objetivo de separar somente o produto correspondente a essa faixa, manteve-se constante a temperatura de 400 °C, até o encerramento do gotejamento do produto destilado, o qual foi acondicionado em um funil de decantação com capacidade de 250 mL. Ao visualizar o encerramento do gotejamento do material destilado referente à quarta faixa de destilação, coletou-se o produto destilado, acondicionando-o em um recipiente de vidro e cor âmbar com capacidade de 250 mL. Foram utilizados três frascos de cor âmbar e capacidade volumétrica de 250 mL para armazenar de forma distinta os diesel pesados obtidos nas destilações dos PCB's originados nos processos de craqueamento térmico e termocatalíticos (com 15% de LV calcinada a 800°C e com 15% de alumina modificada em solução de 20% de NaOH) desenvolvidos na Unidade Semipiloto. A Figura 19, mostra o aspecto do DP da destilação do produto craqueado, da Unidade Semipiloto, obtido com 15% de LV calcinada a 800°C.



Figura 19 – DP da destilação do produto craqueado, da Unidade Semipiloto, obtido com 15% de LV calcinada a 800°C.

Fonte: O AUTOR.

Após terem sido coletadas, as frações dos produtos destilados obtidos durante o processo de Destilação Fracionada em Escala de Bancada, o material residual ou produto de

fundo (Figura 20), formado em cada experimento de destilação realizado (neste trabalho só foram feitos três experimentos de Destilação em Escala de Bancada), foi removido do balão de alimentação. Em seguida, os produtos destilados (frações) e o de fundo foram pesados tendo como objetivo a realização dos cálculos futuros necessários para a determinação do rendimento de cada processo destilatório.



Figura 20 – Material residual ou produto de fundo do processo de destilação.
Fonte: O AUTOR.

5 RESULTADOS E DISCUSÕES

5.1 RESULTADOS DAS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE PALMA BRUTO

Na Tabela 7, a seguir, estão sendo mostrados os resultados obtidos nas análises físico-químicas do óleo de palma bruto, os quais foram reunidos conforme os métodos descritos no subitem 4.2.

Tabela 7 - Resultados da caracterização físico-química do óleo de palma.

Características	Óleo de Palma Bruto
Densidade (g/cm ³)	0,90
Viscosidade a 40°C (mm ² /s)	48,15
Índice de acidez (mg KOH/g de amostra)	4,90
Índice de saponificação (mg KOH/g de amostra)	179,47
Índice de refração	1,46

Fonte: O AUTOR

Os resultados obtidos na Tabela 7 ao serem relacionados com as propriedades físico-químicas do óleo de palma evidenciadas na Tabela 3 demonstraram que os parâmetros Densidade, Índice de refração e Índice de acidez apresentaram valores condizentes com a faixa estabelecida pela resolução da ANVISA.

No entanto, a propriedade Índice de saponificação, na qual estão envolvidos os ácidos graxos livres (não esterificados) e os ácidos graxos esterificados visando uma margem de segurança e viabilidade para o processamento do óleo, apresentou um valor não consonante com a resolução supracitada, porém ao compará-la com o resultado obtido por Santos *et al.* (2012) cujo valor encontrado correspondeu a 256,2 mg de KOH/ g, notou-se que o valor obtido na Tabela 7 demonstrou ser mais próximo da faixa aceitável estabelecida pela ANVISA.

Para o parâmetro viscosidade, observou-se que o valor obtido foi próximo aos encontrados por Oliveira (2011) e Lhamas *et al.* (2011), os quais obtiveram viscosidades de 46,71 e 49,3 cSt respectivamente para o óleo de palma bruto. Além disso, a viscosidade elevada ratifica a presença do ácido graxo majoritário (ácido palmítico), o qual caracteriza o óleo de palma como sendo um óleo semissólido de elevado peso molecular.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Neste item serão abordadas algumas análises que tiveram como foco a caracterização dos catalisadores, básicos e ácido, utilizados neste trabalho. Dentre as análises que foram feitas podem ser citadas as seguintes: Difração de Raios-X; Microscopia Eletrônica de Varredura; Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e B.E.T.

5.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas da lama vermelha tratada termicamente em estufa, mas sem passar pelo processo de calcinação, e o da LV calcinada a 1000 °C não foram possíveis de serem feitos.

De acordo com Garcia (2012), a lama vermelha não calcinada, geralmente, apresenta na sua composição mineralógica: hematita (Fe_2O_3); Anatase (TiO_2); Sodalita [$\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2$]; Gibsita [$\text{Al}(\text{OH})_3$]; Goetita [$\text{FeO}(\text{OH})$] e Quartzo (SiO_2).

De posse da informação mencionada no parágrafo anterior foram feitos os difratogramas das lamas vermelhas calcinadas nas temperaturas de 550 °C (Figura 21) e 800 °C (Figura 22), respectivamente, para ver se a composição da LV dita na literatura sofreu ou não alguma perda mineralógica ao ser submetida às calcinações.

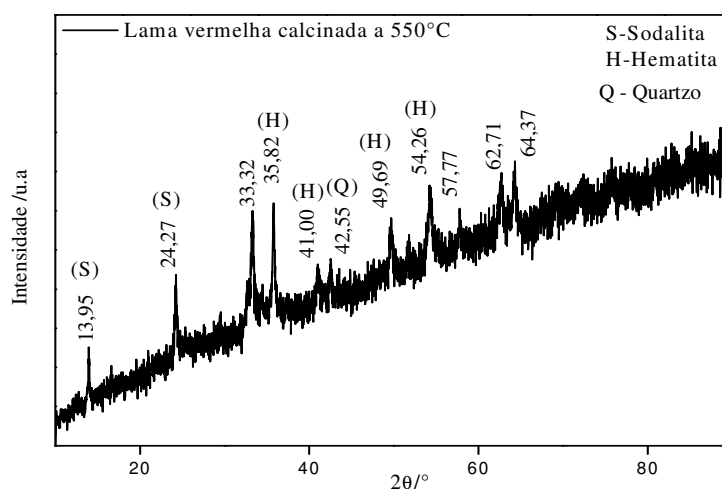


Figura 21 – Difratograma da LV calcinada a 550 °C.

Fonte: O AUTOR.

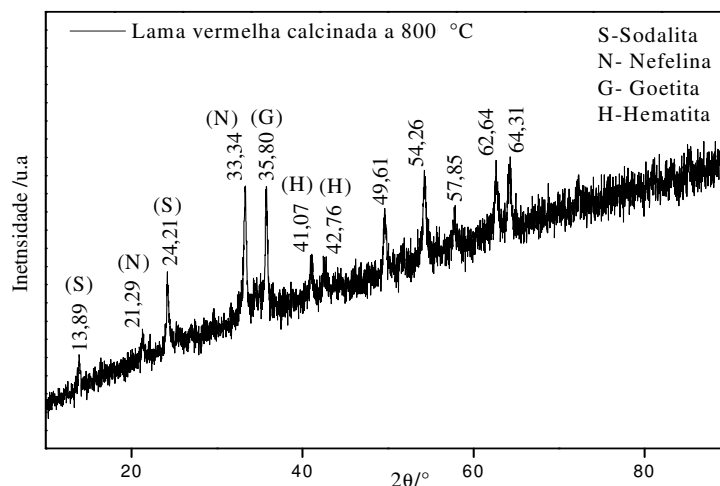


Figura 22 – Difratograma da LV calcinada a 800 °C.
Fonte: O AUTOR.

A evolução das fases mineralógicas dos catalisadores, em função das temperaturas de calcinação, pode ser verificada com o auxílio das Figuras 21 e 22.

Na figura 21, com base nas fichas cristalográficas usadas para a identificação da composição mineralógica da LV calcinada a 550 °C, chegou-se a conclusão que os ângulos de 13,95 e 24,27° são ângulos característicos de sodalita, enquanto que os demais são característicos de hematita (35,82° e 41,00°), quartzo (42,55°) e hematita novamente (49,69° e 54,26°).

Para o caso da Figura 22, as fichas cristalográficas possibilitaram chegar à conclusão que os ângulos de: 13,89°, 21,29°, 24,21°, 33,34°, 35,80°, 41,07° e 42,76° são ângulos característicos de sodalita, nefelina, sodalita, nefelina, goetita, hematita e hematita respectivamente.

Segundo Antunes *et al.* (2011), nota-se que com a ação do tratamento térmico ocorre o desaparecimento de picos referentes ao quartzo indicando uma possível formação de material vítreo. Com base nos dados extraídos das Figuras 21 e 22, observa-se que o desaparecimento do quartzo motivado pelo aumento da temperatura realmente aconteceu, o que comprova que alguns componentes da lama vermelha podem ser perdidos na medida em que se eleva a sua temperatura de calcinação.

De acordo Garcia (2012), no patamar de 800 °C pode ser verificado o surgimento de uma fase denominada de nefelina [(Na, K) AlSiO₄], a qual pode estar relacionada ao desaparecimento do quartzo. Nessa mesma temperatura, Antunes *et al.* (2011) destaca com base na sua pesquisa, que o principal componente da lama vermelha calcinada é a hematita.

Logo abaixo estão representados os difratogramas das aluminas ativadas com solução de NaOH a 20 (Figura 23) e a 30% (Figura 24) respectivamente.

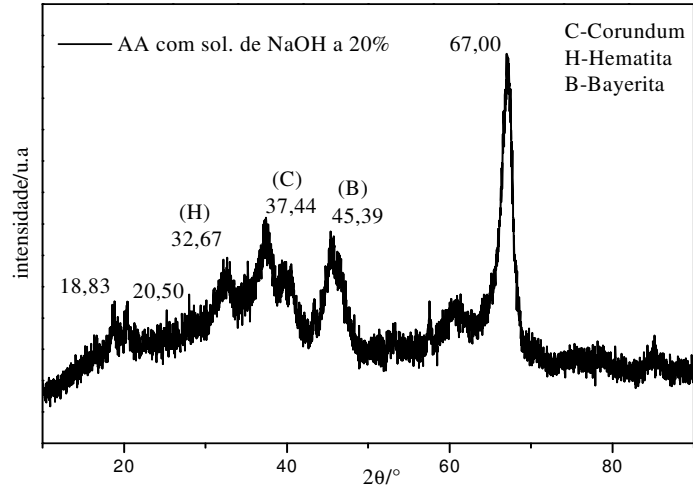


Figura 23 – Difratograma da AA com solução de NaOH a 20%.
Fonte: O AUTOR.

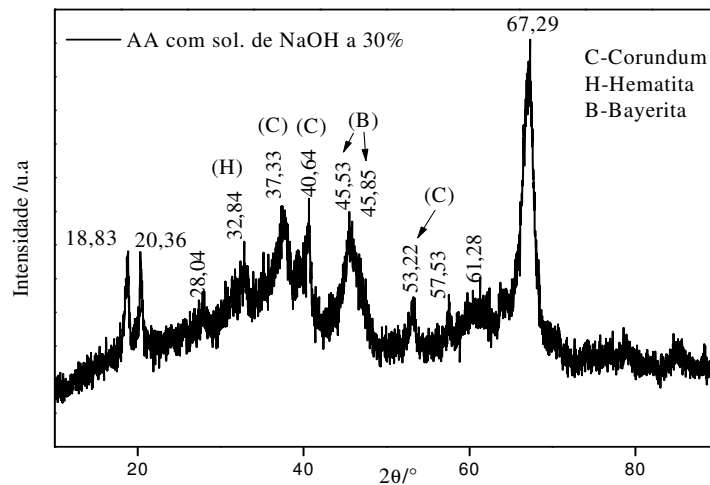


Figura 24 – Difratograma da AA com solução de NaOH a 30%.
Fonte: O AUTOR.

Nos espectros presentes nas Figuras 23 e 24, constatou-se a existência de picos representativos da fase corundum, a qual também é conhecida como óxido de alumínio (Al_2O_3), nos seguintes ângulos: $37,44^\circ$ (Figura 23); $37,33^\circ$, $40,64^\circ$ e $53,22^\circ$ (Figura 24). Além disso, observou-se a presença de picos referentes à fase hematita, a qual também é conhecida como óxido de ferro (Fe_2O_3), em picos de média intensidade visualizados em 2θ igual a: $32,67^\circ$ (Figura 23) e $32,84^\circ$ (Figura 24). Porém, em picos com valores de: $45,39^\circ$ (Figura 23); $45,53^\circ$ e $45,85^\circ$ (Figura 24) foi identificada a fase bayerita [$\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$].

Na Figura 25, está representado o difratograma da alumina não ativada com solução de NaOH a 20 ou a 30%.

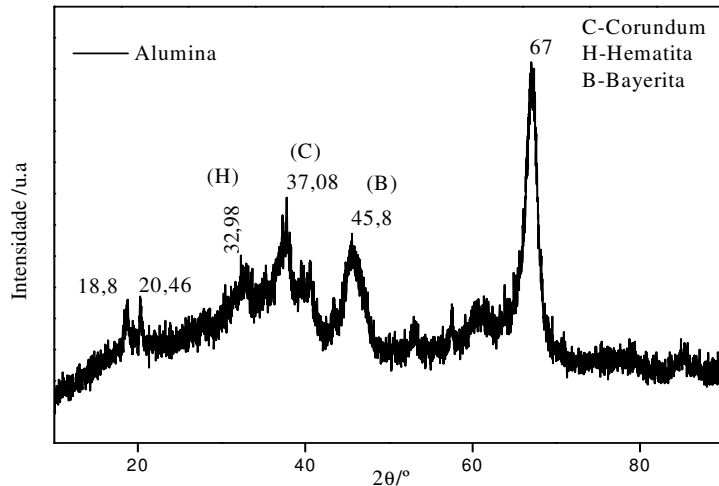


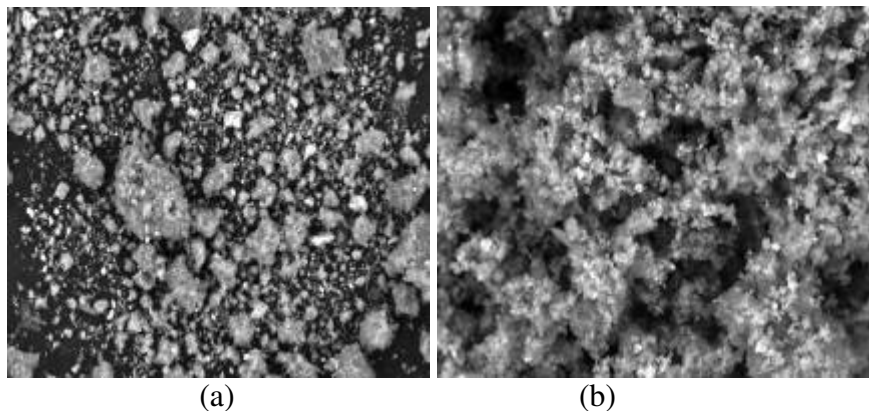
Figura 25 – Difratograma da alumina não ativada.
Fonte: O AUTOR.

Da mesma forma que para as aluminas ativadas, os ângulos representativos das fases: corundum ($37,08^\circ$), hematita ($32,98^\circ$) e bayerita ($45,8^\circ$) também foram identificados.

Os resultados obtidos com os difratogramas das aluminas ativadas e não ativada foram comparados com os apresentados por Auta *et al.* (2013) no seu artigo e através dessa comparação se observou resultados muito similares.

5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A figura 26 demonstra o aspecto morfológico visual, através das imagens de MEV, da: LV (a); LV calcinada a 550°C (b); LV calcinada a 800°C (c) e LV calcinada a 1000°C (d).



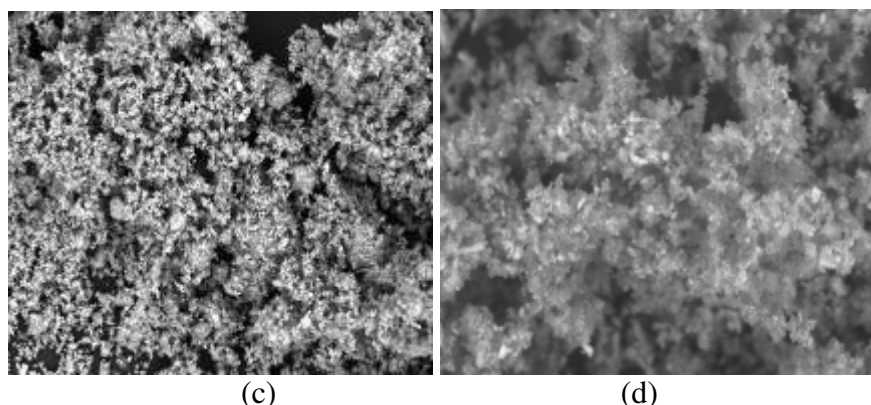


Figura 26 – (a) LV; (b) LV calc. a 550 °C; (c) LV calc. a 800 °C e (d) LV calc. a 1000 °C.

Fonte: O AUTOR.

Na Figura 26, parte (a) e parte (b), visualiza-se muitas partículas de forma arredondadas, porém na parte (b) as partículas são mais finas em virtude do processo de calcinação a 550 °C.

Na parte (c), verifica-se a presença de partículas com tamanhos e formas irregulares. De acordo Snars e Gilkes (2009) e Palmer, Frost e Nguyen (2009) é possível afirmar que as partículas sólidas existentes nesse catalisador pertencem ao grupo dos minerais de ferro ou ao grupo dos minerais presentes na bauxita, os quais não sofreram alteração durante o processo de extração, enquanto que as partículas muito finas em forma de flocos ou aglomerados porosos pertencem aos aluminossilicatos conhecidos como produtos da dessilicação.

No entanto, para a parte (d), observa-se que a estrutura da lama vermelha perdeu totalmente a sua morfologia e isso pode ser facilmente explicado, pois segundo Mercury *et al.*(2010) a temperatura de 1000 °C, a qual foi utilizada para calcinar a LV, está muito próxima da temperatura de sinterização desse catalisador que é de 1350 °C.

A figura 27 demonstra o aspecto morfológico visual, através das imagens de MEV, da: alumina (a); AA com solução de NaOH a 20% (b) e AA ativada com solução de NaOH a 30% (c).

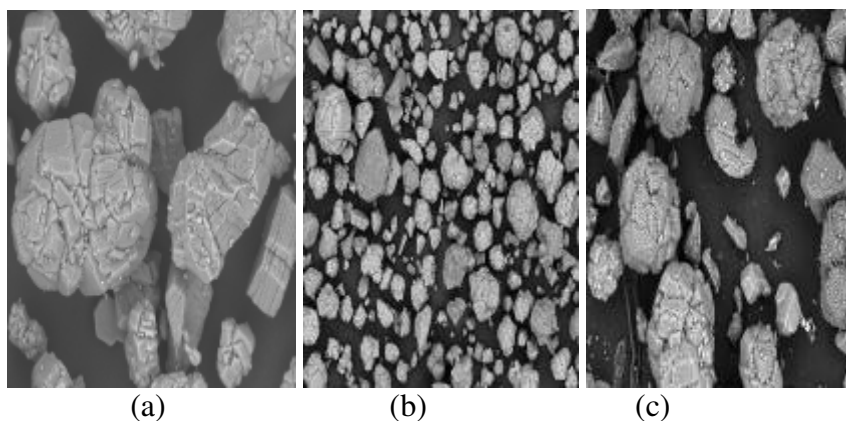


Figura 27 – (a) alumina; (b) AA com solução de NaOH a 20% e (c) AA com solução de NaOH a 30%.

Fonte: O AUTOR.

A Figura 27 mostra partículas com aglomerados esféricos, na sua grande maioria, e com tamanhos irregulares presentes em todas as aluminas. O aparecimento de estruturas mais claras nas aluminas ativadas com solução de NaOH a 20% e a 30%, respectivamente, foi atribuído às volatilizações, durante a calcinação, de alguns componentes desses catalisadores, fato esse que contribuiu também para o desenvolvimento mais eficaz de suas porosidades (ver Tabela 9 do subitem 5.2.4). A volatilização de alguns componentes sobre a superfície da alumina mesoporosa levando ao desenvolvimento de um maior volume de poro durante a calcinação foi relatado por Munro (1997).

5.2.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada Fourier (FT-IR)

A Figura 28 representa os espectros de FT-IR das Lamas Vermelhas (LV's) calcinadas (calc.) e não calcinada.

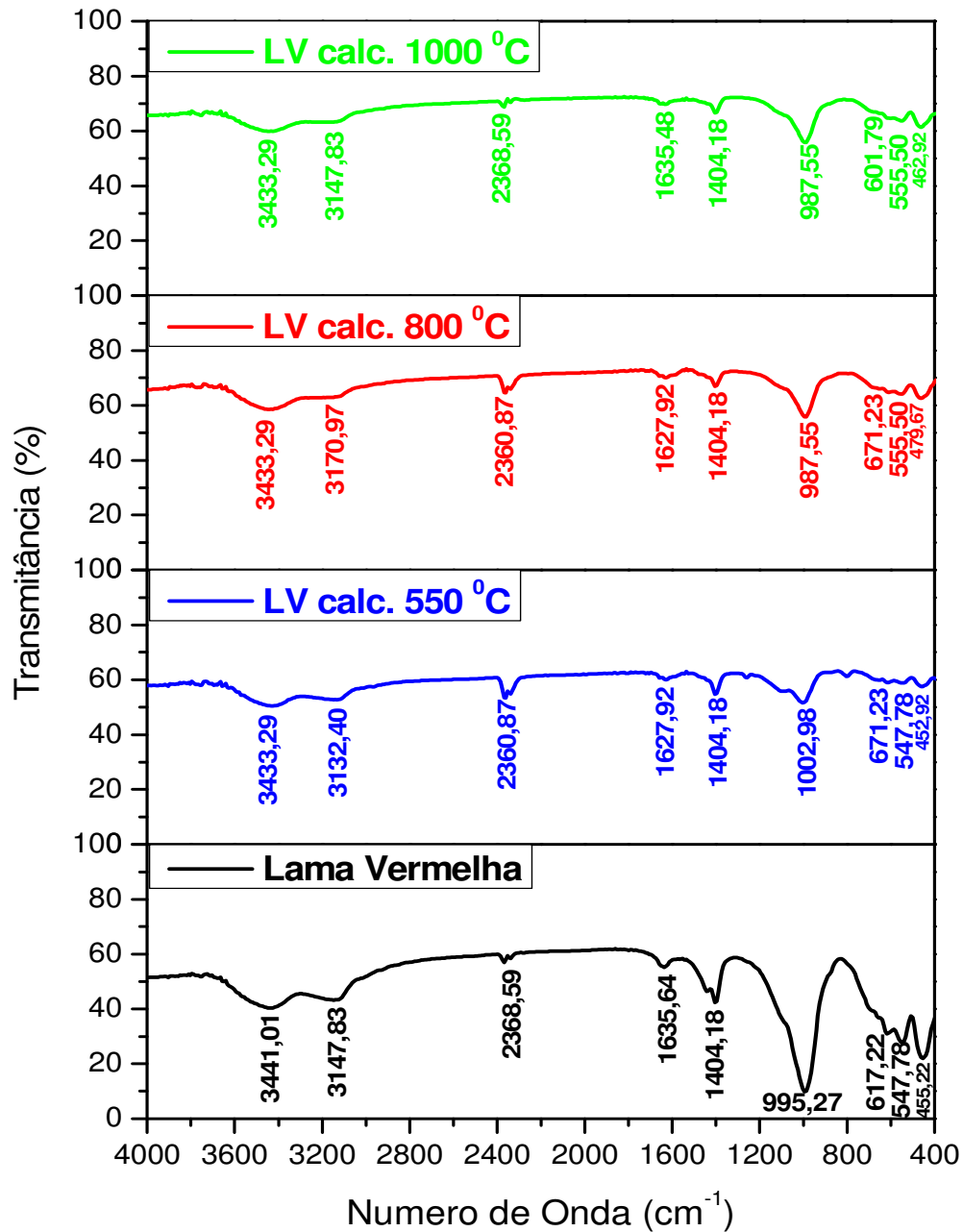


Figura 28 – Espectros de FT-IR das LV's calcinadas e não calcinada.
Fonte: O AUTOR.

Segundo Alp e Goral (2003), as bandas que ocorrem entre 3400 e 3300 cm⁻¹ ou próximo desses números de onda indicarão a presença de hidroxilas que foram adsorvidas de moléculas de água. No entanto, Garcia (2012) afirma de uma forma mais clara e abrangente, em seu trabalho, que as hidroxilas podem ser identificadas entre os números de onda 3550 e 3130 cm⁻¹ e serão seguidas de pico referente ao Carbonato de Cálcio (CaCO₃), que ocorre próximo de 1450 cm⁻¹.

Levando-se em consideração as informações mencionadas no parágrafo anterior e de posse da Figura 28 é possível constatar a presença de picos que caracterizam hidroxilas adsorvidas de moléculas de água ($3441,01$ e $3147,83$ cm^{-1} para LV; $3433,29$ e $3132,4$ cm^{-1} para LV calc. 550 $^{\circ}\text{C}$; $3433,29$ e $3170,97$ cm^{-1} para LV calc. 800 $^{\circ}\text{C}$; $3433,29$ e $3147,83$ para LV calc. 1000 $^{\circ}\text{C}$). Além disso, também foi possível identificar nos quatro tipos de lama, a presença de um pico com valor de $1404,18$ cm^{-1} (igual para todas) que caracteriza o CaCO_3 .

Alp e Goral (2003) também associam às moléculas de água, com ênfase nas suas vibrações, aos valores de pico que ocorrem próximos de 1630 cm^{-1} , fato esse que pode ser observado nos picos de: $1635,64$ cm^{-1} (LV); $1627,92$ cm^{-1} (LV calc. 550 $^{\circ}\text{C}$); $1627,92$ cm^{-1} (LV calc. 800 $^{\circ}\text{C}$) e $1635,48$ cm^{-1} (LV calc. 1000 $^{\circ}\text{C}$).

De acordo Castaldi *et al.* (2008) existem picos que caracterizam às ligações do tipo Si-O e Al-O. Por exemplo, na Figura 28, os picos que caracterizam as ligações do tipo Si-O são: $995,27$ cm^{-1} (LV); $1002,98$ cm^{-1} (LV calc. 550 $^{\circ}\text{C}$); $987,55$ cm^{-1} (LV calc. 800 $^{\circ}\text{C}$) e $987,55$ cm^{-1} (LV calc. 1000 $^{\circ}\text{C}$). Enquanto que, os picos característicos das ligações do tipo Al-O são representados por: $617,22$ cm^{-1} (LV); $671,23$ cm^{-1} (LV calc. 550 $^{\circ}\text{C}$); $671,23$ cm^{-1} (LV calc. 800 $^{\circ}\text{C}$) e $601,79$ cm^{-1} (LV calc. 1000 $^{\circ}\text{C}$).

Ainda segundo Castaldi *et al.* (2008), na região compreendida entre 550 e 440 cm^{-1} existem vibrações estiradas do tipo Fe-O. Fato esse que pode ser comprovado nos seguintes picos: $547,78$ e $455,22$ cm^{-1} (LV); $547,78$ e $452,92$ cm^{-1} (LV calc. 550 $^{\circ}\text{C}$); $555,50$ e $479,67$ cm^{-1} (LV calc. 800 $^{\circ}\text{C}$); $555,50$ e $462,92$ cm^{-1} (LV calc. 1000 $^{\circ}\text{C}$).

A Figura 29 representa os espectros de FT-IR das Aluminas Ativadas (AA's) e não ativada.

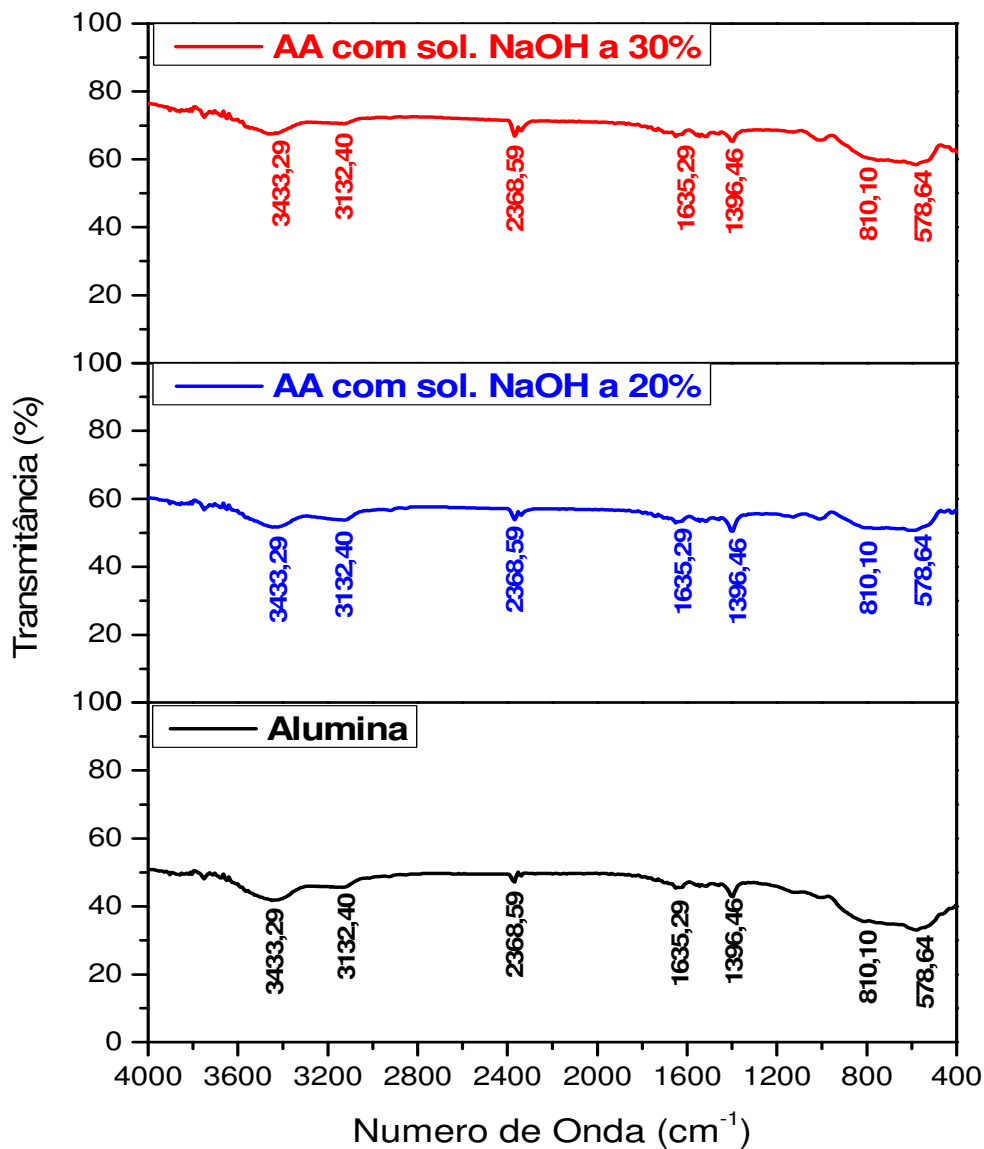


Figura 29 – Espectros de FT-IR das aluminas ativadas e não ativada.
 Fonte: O AUTOR.

Na Figura 29, observa-se que os espectros obtidos tanto para a alumina não ativada como também para as aluminas ativadas com solução de NaOH foram iguais. Segundo MA *et al.* (2008), as bandas compreendidas entre 1000 e 400 cm⁻¹ são atribuídas à presença de vibrações características das ligações Al-OH e -O-Al-O-Al- detectadas nas aluminas.

Uma visão que também confirma, o que foi comentado por MA *et al.* (2008) é a dos pesquisadores Baraton e Quintard (1982), que afirmam que os picos de 810,10 e 578,64 cm⁻¹, determinados neste trabalho, são picos associados aos modos vibracionais de deformação das ligações Al-O presentes em ambientes octaédricos e tetraédricos.

5.2.4 Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T)

A Tabela 8, a seguir, mostra a área superficial específica (B.E.T) e o volume total de poro dos catalisadores: LV, LV calcinada a 550 °C, LV calcinada a 800 °C e LV calcinada a 1000 °C.

Tabela 8 - Área superficial específica (B.E.T) e volume total de poro das lamas vermelhas.

Parâmetros		
Catalisador	Área Superficial Específica (B.E.T) (m²/g)	Volume Total de Poro (cm³/g)
LV	29,7024	0,0692
LV calc. a 550 °C	22,9934	0,0394
LV calc. a 800 °C	12,0784	0,0270
LV calc. a 1000 °C	1,4036	0,0038

Fonte: O AUTOR.

Conforme a Tabela 8, observa-se que quanto maior foi a temperatura empregada na calcinação da LV menores foram os valores obtidos de área superficial específica (B.E.T) e volume total de poro. Levando-se em consideração, a idéia proposta por Silva Filho, Alves e Da Motta (2007) em que é afirmado que o efeito térmico, em diferentes temperaturas, gera um aumento na área superficial específica da lama, chega-se a conclusão que deve ser tomado muito cuidado em relação a esse pensamento, pois nem todos os efeitos térmicos (calcinações) realizados sobre a lama vermelha proporcionam um aumento na sua área superficial específica.

Para ratificar o que foi comentado no parágrafo anterior, utilizam-se os dados obtidos por Antunes *et al.* (2011) no seu trabalho, o qual realizou a calcinação da lama vermelha nas temperaturas de: 400, 500, 600, 700 e 800 °C respectivamente. Após essas calcinações, o referido autor submeteu os seus catalisadores à análise de área superficial específica e obteve os seguintes valores em m²/g: 17,02 (lama vermelha); 39,06 (LV calc. a 400 °C); 38,52 (LV calc. a 500 °C); 27,27 (LV calc. a 600 °C); 22,64 (LV calc. a 700 °C) e 15,99 (LV calc. a 800 °C). Os valores obtidos em m²/g servem para demonstrar que o aumento na área superficial específica da lama vermelha só pode ocorrer até uma determinada temperatura de calcinação e que após essa temperatura acontecerá o seu decréscimo.

A Tabela 9, abaixo, mostra a área superficial específica (B.E.T) e o volume total de poro das aluminas ativadas e não ativada.

Tabela 9 - Área superficial específica (B.E.T) e volume total de poro das aluminas.

Catalisador	Parâmetros	
	Área Superficial Específica (B.E.T) (m ² /g)	Volume Total de Poro (cm ³ /g)
Alumina	78,2494	0,2307
AA com sol. de NaOH a 20%	97,2188	0,2966
AA com sol. de NaOH a 30%	104,3278	0,3088

Fonte: O AUTOR.

De posse dos dados da Tabela 9, observa-se que ocorreu um aumento significativo em termos de área superficial específica e do volume total de poro da alumina não ativada para as aluminas ativadas com solução de NaOH a 20 e a 30% respectivamente. Esse fato comprova o pensamento emitido por Abreu (2011), que afirmou em seu trabalho que a alumina ao passar por um processo de tratamento térmico sofre alteração em sua área superficial específica gerando um aumento progressivo na mesma.

5.3 CRAQUEAMENTO TÉRMICO E TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE PALMA EM UM REATOR EM ESCALA DE BANCADA

No processo de craqueamento termocatalítico em Escala de Bancada foram utilizados como catalisadores: LV; LV calcinada a 550 °C; LV calcinada a 800 °C; LV calcinada a 1000 °C; alumina; AA com solução de NaOH a 20% e AA com solução de NaOH a 30%. No sentido de avaliar melhor a influencia desses catalisadores no processo de obtenção de PCB's, testes de craqueamento foram realizados associando esses aceleradores de reação ao óleo de palma.

A Tabela 10 mostra os parâmetros operacionais e os resultados obtidos (rendimentos, resíduos sem catalisador e gases gerados, ambos em termos percentuais, além de índices de acidez) com os 25 experimentos de craqueamento realizados em Escala de Bancada. Desse modo nos experimentos foram avaliados os parâmetros de processo: tipo e teor de catalisador

e temperatura de craqueamento. Vale ressaltar que a taxa de aquecimento utilizada nos experimentos foi de 10 °C/min.

Tabela 10 - Parâmetros operacionais e resultados obtidos nos Craqueamentos em Escala de Bancada.

Exp.	T°C	C'	% de C'	TPP (°C)	TIC (°C)	R (%)	RSC (%)	GG (%)	IA (mg KOH/g)
1	Térmico	Sem	Sem	450	434	71,69	10,55	17,76	139,50
2	Termocatalítico	LV	2,5	450	410	85,46	2,75	11,80	117,32
3	Termocatalítico	LV	5	450	397	77,48	4,25	18,27	97,44
4	termocatalítico	LV calc. a 550 °C	2,5	450	406	76,54	11,88	11,58	124,40
5	termocatalítico	LV calc. a 550 °C	5	450	395	74,96	4,33	20,71	123,49
6	termocatalítico	LV calc. a 550 °C	10	450	405	70,83	3,18	25,99	117,96
7	termocatalítico	LV calc. a 550 °C	15	450	401	74,69	2,31	23	102,83
8	termocatalítico	LV calc. a 800 °C	5	450	430	68,24	18,58	13,18	125,35
9	termocatalítico	LV calc. a 800 °C	10	450	440	46,86	40,44	12,7	127,34
10	termocatalítico	LV calc. a 800 °C	15	450	369	55,64	28,70	15,66	89,62
11	termocatalítico	LV calc. a 1000 °C	5	450	440	63,63	14,16	22,21	125,26
12	termocatalítico	LV calc. a 1000 °C	10	440	416	78,21	10,60	11,19	127,84
13	termocatalítico	LV calc. a 1000 °C	10	450	358	42,98	1,50	55,52	149,27

		LV calc.							
14	termocatalítico	a 1000 °C	10	480	430	84,93	3,96	11,11	121,12
		LV calc.							
15	termocatalítico	a 1000 °C	10	500	454	79,33	1,91	18,76	118,63
		LV calc.							
16	termocatalítico	a 1000 °C	15	450	338	58,19	15,85	25,96	137,87
17	termocatalítico	Alumina	5	450	416	52,14	10,56	37,3	130,83
18	termocatalítico	Alumina	10	450	418	80,28	7,90	11,82	128,69
19	termocatalítico	Alumina	15	450	420	72,62	15,48	11,90	136,64
		AA com							
20	termocatalítico	sol. NaOH a 20%	5	450	408	74,49	9,31	16,2	128,08
		AA com							
21	termocatalítico	sol. NaOH a 20%	10	450	416	80,98	8,21	10,81	124,82
		AA com							
22	termocatalítico	sol. NaOH a 20%	15	450	431	65,68	20,26	14,06	112,46
		AA com							
23	termocatalítico	sol. NaOH a 30%	5	450	416	76,81	15,61	7,58	138,4
		AA com							
24	termocatalítico	sol. NaOH a 30%	10	450	420	63,86	23	13,14	144,50
25	termocatalítico	AA com	15	450	434	53,46	31,72	14,82	126,02

sol.
NaOH a
30%

Fonte: O AUTOR.

Na Tabela 10, as siglas: Exp., T°C, C', TPP, TIC, R (%), RSC (%) e GG (%) significam, respectivamente, Experimento, Tipo de Craqueamento, Catalisador, Temperatura Programada para o Processo, Temperatura Inicial de Craqueamento, Rendimento em Percentual, Resíduo sem Catalisador em Percentual e Gás gerado em Percentual.

Com base nos valores apresentados de índice de acidez, os quais são tidos como fundamentais para definir os experimentos que serão reproduzidos na Escala Semipiloto, verificou-se, na Tabela, que o melhor resultado angariado no craqueamento com a LV (calcinação ou não) foi o que utilizou 15 % de LV calcinada a 800 °C (experimento 10), enquanto que o melhor resultado conseguido no craqueamento com a alumina (ativada ou não) foi o que utilizou 15 % de AA com solução de NaOH a 20% (experimento 22).

Outros pontos muito importantes observados, durante os processos de craqueamento em Escala de Bancada, foram os que estão ligados em termos percentuais: ao rendimento, ao resíduo sem catalisador (coque) e a quantidade de gás gerado.

Vale mencionar que nem sempre um PCB, o qual obteve um índice de acidez considerado menor do que os demais índices de acidez obtidos através de outros produtos em uma sequência de experimentos, apresentará também um alto rendimento seguido de menores quantidades de gás e coque gerado. Isso pode ser observado no caso dos PCB's obtidos com 15% de LV calcinada a 800 °C e 15 % de AA com solução de NaOH a 20% , os quais apresentaram IA de 89,62 e 112,46 mg de KOH/g amostra respectivamente, porém com rendimento maior para a AA e conseqüentemente menores valores de resíduo sem catalisador e gás gerado.

Ao comparar a temperatura inicial de craqueamento dos experimentos 10 e 22 (os quais foram reproduzidos posteriormente na Unidade Semipiloto, juntamente com o experimento 1, para a obtenção de PCB's em quantidades suficientes para passarem pelo processo de destilação) com os valores disponibilizados na literatura, por exemplo, por Corrêa (2011) e Cruz (2011), que obtiveram um valor de 374 °C para a temperatura inicial de craqueamento do óleo de palma fazendo uso do carbonato de sódio (Na₂CO₃), como catalisador, na concentração de 10%.

Chegou-se a conclusão, com base no parágrafo anterior e na Tabela 10, que a lama vermelha utilizada no experimento 10 apresentou um resultado mais satisfatório do que o Na_2CO_3 , utilizado por Corrêa (2011) e Cruz (2011), e a alumina ativada empregada no experimento 22 tendo como consequência uma influência direta na viabilidade econômica do processo.

As Figuras 30 e 31, abaixo, mostram os espectros de infravermelho dos PCB's, dos experimentos 1, 10 e 22, seguidos da identificação das bandas de deformação angular e axial dos compostos orgânicos presentes em cada um com base nos conceitos estabelecidos por Silverstein, Webster e Kiemle (2007).

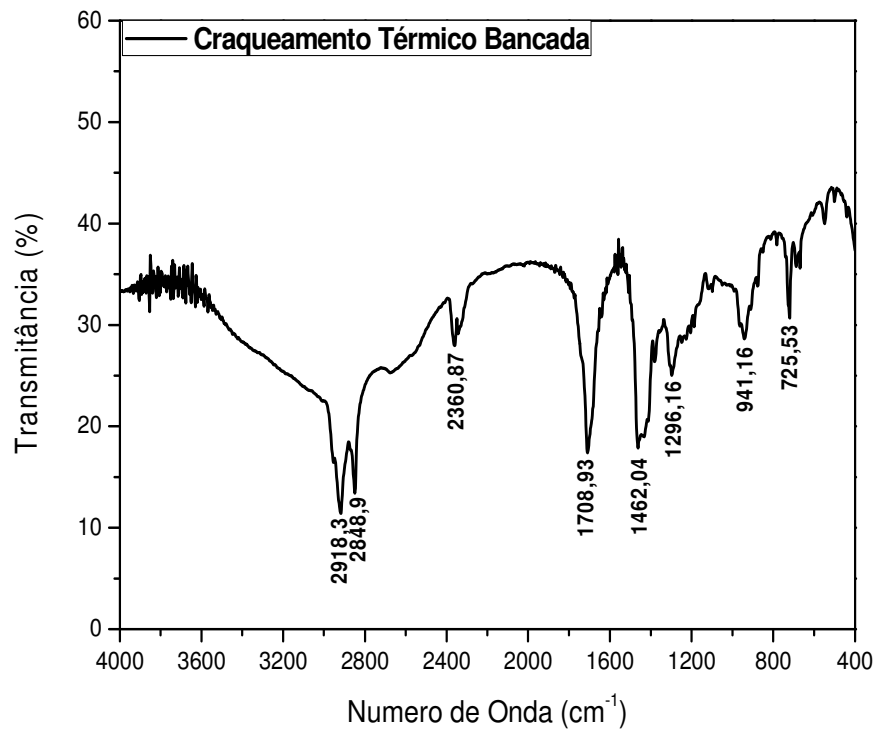


Figura 30 – Espectro de FT-IR do Craqueamento Térmico em Escala de Bancada.
Fonte: O AUTOR.

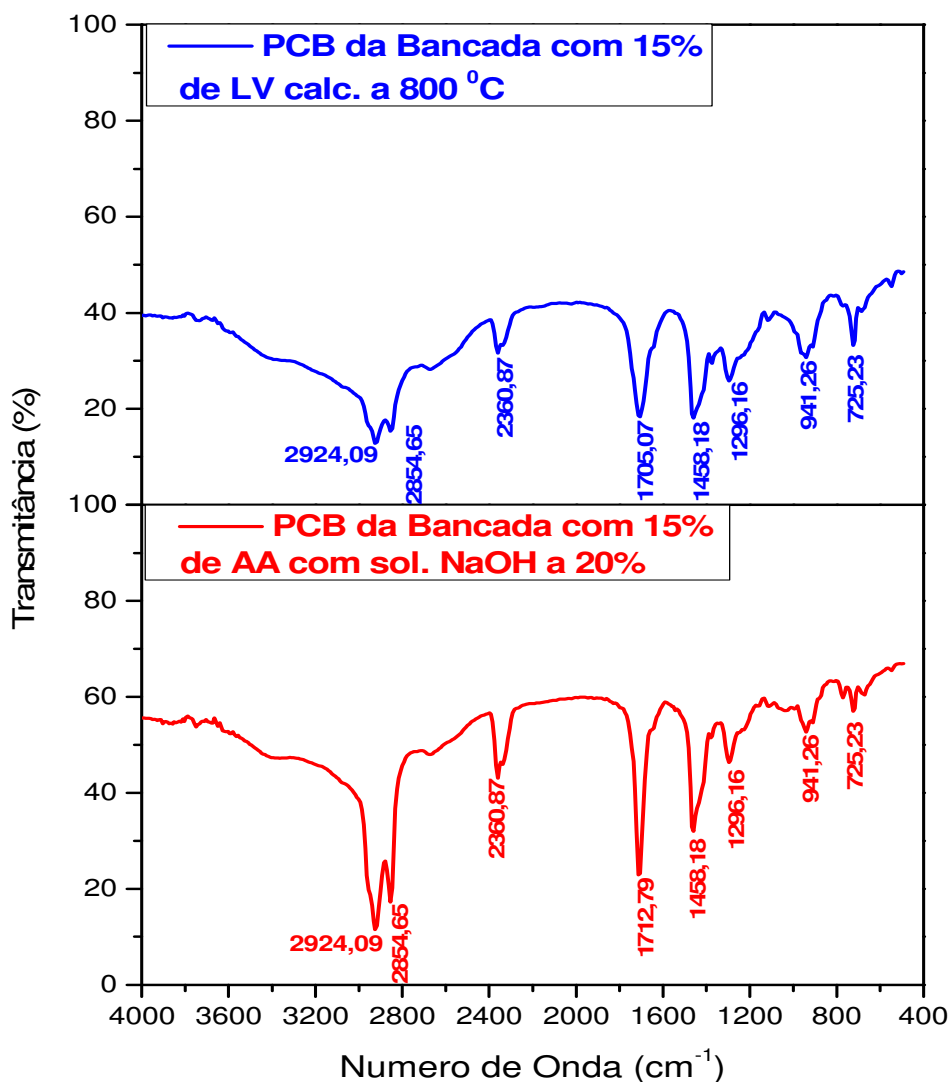


Figura 31 – Espectros de FT-IR dos Craqueamentos Termocatalíticos em Escala de Bancada.
Fonte: O AUTOR.

Nos espectrogramas, representados nas Figuras 30 e 31, foram detectadas bandas correspondentes às deformações axiais de O-H dos dímeros de ácidos carboxílicos compreendidas entre 3300 cm^{-1} e 2500 cm^{-1} devido a formação de ligações de hidrogênio fortes. Além disso, as bandas de deformação axial de C-H da porção alquila, mais fracas, superporam-se às bandas largas de O-H (mais intensas), o que proporcionou a identificação dos seguintes picos: $2924,09$ (Figura 31); $2918,3\text{ cm}^{-1}$ (Figura 30); $2854,65\text{ cm}^{-1}$ (Figura 31) e $2848,9\text{ cm}^{-1}$ (Figura 30).

Nas Figuras, observaram-se também as bandas correspondentes ao grupo dos dímeros dos ácidos alifáticos saturados, que ocorrem entre 1720 cm^{-1} e 1706 cm^{-1} , onde foram identificadas as deformações axiais de C=O (carbonila) dos dímeros em $1712,79\text{ cm}^{-1}$ (Figura

31), $1708,93 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 30) e $1705,07 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 31) e os modos de deformações angulares C-O-H verificados em $1458,18 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 31) e $1462,04 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 30).

A vibração correspondente a $1296,16 \text{ cm}^{-1}$, presente em ambas as Figuras, caracteriza-se como sendo uma deformação axial de C-O do espectro de ácido carboxílico compreendida entre 1320 cm^{-1} e 1210 cm^{-1} . Além dos modos correspondentes aos estiramentos C-H (alcanos) identificados anteriormente, nota-se a presença das bandas de vibração axial C-C identificadas nos picos de: $941,16 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 30) e $941,26 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 31). Também foi possível verificar a presença do modo vibracional característico de alquenos com deformação angular fora do plano de C-H nas bandas de vibração de: $725,53 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 30) e $725,23 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 31).

5.4 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO E TERMOCATALÍTICO EM ESCALA SEMIPILOTO

Nos experimentos realizados na Unidade Semipiloto foi avaliado o parâmetro de processo conhecido como tipo de catalisador. Nessa unidade foram realizados 3 (três) experimentos, fazendo uso do óleo de palma como matéria-prima, sendo um do tipo craqueamento térmico e 2 (dois) do tipo craqueamento termocatalítico.

A Tabela 11 apresenta os parâmetros operacionais e os resultados obtidos (rendimentos, resíduos sem catalisador e gases gerados ambos em termos percentuais) com os 3 experimentos de craqueamento realizados na Escala Semipiloto. Vale ressaltar que as variáveis operacionais: Temperatura Programada para o Processo (TPP) de $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$; velocidade de rotação do agitador vertical de 600 rpm ; taxa de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$; vazão de gás de arraste (N_2) de $0,04 \text{ NL}/\text{min}$ e tempo de craqueamento de 30 min , após a TPP ter sido atingida, foram mantidas constantes ao longo dos experimentos executados.

Tabela 11 - Parâmetros operacionais e resultados obtidos nos Craqueamentos em Escala Semipiloto.

Exp.	T°C	C'	% de C'	TPP (°C)	TIC (°C)	Tempo			
						Total do Processo (min)	R (%)	RSC (%)	GG (%)
1	Térmico	Sem LV	Sem	450	416	75	87,42	5,49	7,09
2	Termocatalítico	calc. a 800 °C AA com	15	450	398	67	84,46	1,49	14,05
3	Termocatalítico	sol. NaOH a 20%	15	450	405	70	85,81	0,42	13,77

Fonte: O AUTOR.

A partir dos resultados demonstrados na Tabela 11, constata-se que os processos termocatalíticos desenvolvidos apresentaram redução nas suas TIC's quando comparados com a TIC do processo térmico. Desse modo, chega-se a conclusão que os catalisadores favoreceram significativamente a reação de quebra das moléculas do óleo de palma possibilitando consecutivamente uma diminuição nos tempos reacionais dos processos.

Ao comparar os processos de craqueamento térmico e termocatalíticos do óleo de palma evidenciados na Tabela 11, verifica-se que ambos apresentaram rendimentos elevados com formações distintas de RSC e GG.

Na Tabela 12, a seguir, estão evidenciados os resultados das análises físico-químicas dos PCB's obtidos nos experimentos 1, 2 e 3 na Unidade Semipiloto. Os resultados foram comparados aos dados expostos na literatura com ênfase em craqueamento.

Tabela 12 - Resultados das análises físico-químicas dos PCB's.

Análises	Térmico	Tipo de Craqueamento	
		Termocatalítico com 15% de LV calcinada a 800°C	Termocatalítico com 15% de AA com sol. de NaOH a 20%
Densidade (Kg/m ³)	0,8597	-----	0,8611
Viscosidade (mm ² /s)	6,528	11,514	7,199
Índice de Saponificação	109,0713	117,1094	109,2204
Índice de Acidez (mg KOH/ g de amostra)	132,71	111,02	123,61
Índice de Refração	1,435	1,450	1,438

Fonte: O AUTOR.

Ao analisar os dados da Tabela 12, pode-se observar que o processo de craqueamento termocatalítico utilizando 15% de LV calcinada a 800 °C, como catalisador, apresentou satisfatoriedade no resultado obtido para o parâmetro Índice de Acidez quando comparado com os Índices de Acidez obtidos nos outros dois craqueamentos.

Levando-se em consideração a informação mencionada acima, pode-se afirmar que a eficiência na quebra das moléculas do óleo de palma, em relação aos três experimentos realizados, não apresentou resultados similares, devido a reação de craqueamento secundário de desoxigenação (Figura 4) não ter sido igual para todos. Esse fato pode ser explicado principalmente pela utilização de diferentes catalisadores com percentuais elevados (15% de LV calcinada a 800 °C e 15% de AA com solução de NaOH a 20%) nos processos, uma vez que, a utilização desses influencia diretamente na reação secundária possibilitando a formação de produtos com baixa acidez, enquanto que, a não utilização de catalisadores origina produtos com acidez elevadas.

Além disso, percebe-se que a diminuição do parâmetro Índice de Acidez não está apenas associada a um percentual elevado de catalisador, mas também a sua forte característica básica como é o caso da lama vermelha calcinada a 800 °C e com percentual de 15%. Sendo assim, o IA obtido do craqueamento com a LV foi comparado com o obtido por Lhamas (2013), que realizou o processo de craqueamento do óleo de palma em Escala Piloto, na temperatura de 440 °C, utilizando como catalisador o carbonato de cálcio (CaCO₃) na

concentração de 10% e obteve os seguintes índices de acidez: 135,80; 126,80 e 116,70 mg KOH/g respectivamente, comprovando assim que a lama utilizada como catalisador na Unidade Semipiloto é uma excelente opção de acelerador de reação para a obtenção de PCB's menos ácidos.

Os resultados do parâmetro físico-químico Densidade para os experimentos térmico e termocatalítico com AA com solução de NaOH a 20% servem para demonstrar que quanto maior for o seu valor mais propício será o aparecimento de compostos parafínicos normais e ramificados (maior peso molecular), que podem proporcionar a elevação da viscosidade e do ponto de ebulição do PCB (LOURENÇO, 2013).

As Figuras 32 e 33, a seguir, representam os FT-IR's dos craqueamentos realizados na Unidade Semipiloto.

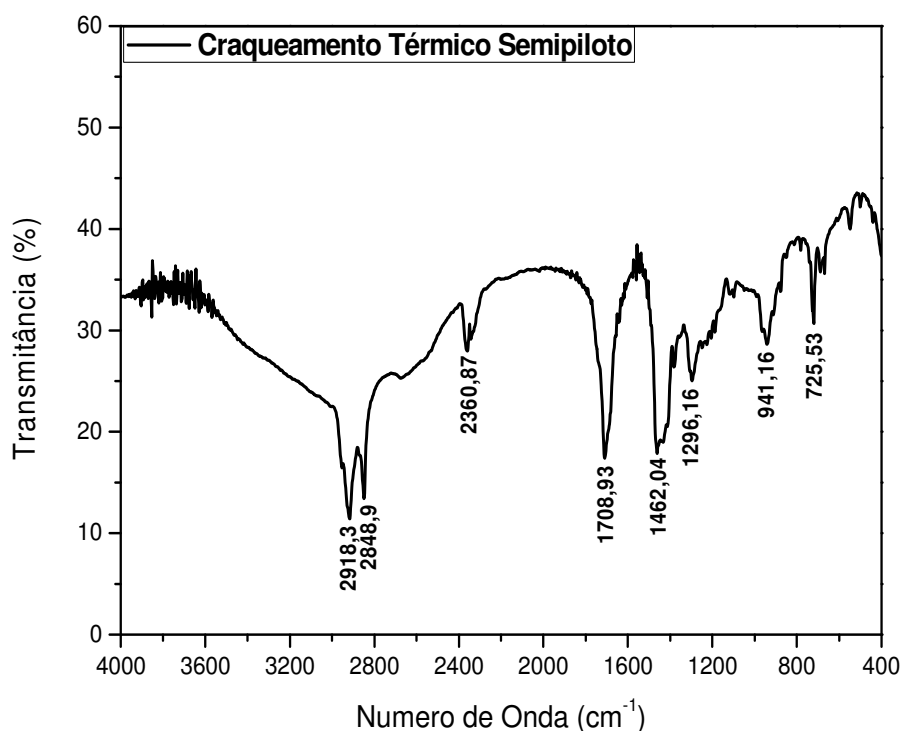


Figura 32 – Espectro de FT-IR do Craqueamento Térmico em Escala Semipiloto.
Fonte: O AUTOR.

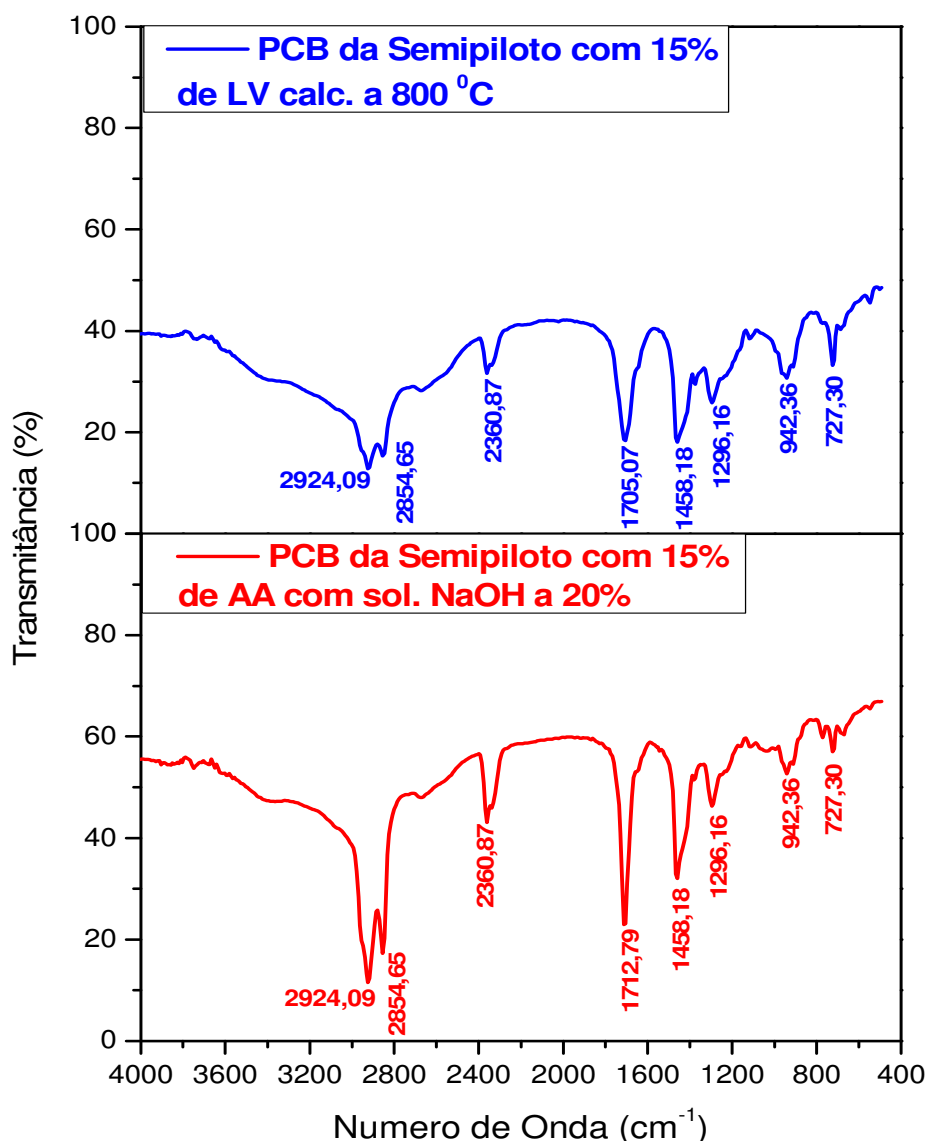


Figura 33 – Espectros de FT-IR dos Craqueamentos Termocatalíticos em Escala Semipiloto.
Fonte: O AUTOR.

É importante mencionar que na Figura 33, os FT-IR's dos produtos dos craqueamentos termocatalíticos apresentaram picos iguais com exceção dos seguintes: $1705,07 \text{ cm}^{-1}$ (PCB da Semipiloto com 15% de LV calcinada a $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$) e $1712,79 \text{ cm}^{-1}$ (PCB da Semipiloto com 15% de AA com solução de NaOH a 20%).

Nos espectrogramas de infravermelho representados nas Figuras 32 e 33, assim como, nos espectrogramas das Figuras 30 e 31, foram identificadas bandas correspondentes à deformação axial de O-H dos dímeros de ácidos carboxílicos. As bandas de deformação axial de C-H da alquila superpostas à banda larga de O-H foram identificadas nos seguintes picos:

2848,90 cm^{-1} (Figura 32); 2854,65 cm^{-1} (Figura 33); 2918,30 cm^{-1} (Figura 32) e 2924,09 cm^{-1} (Figura 33).

Notou-se também que a banda correspondente aos dímeros de ácidos alifáticos saturados possibilitou a identificação da deformação axial de C=O do ácido carboxílico em 1705,07 cm^{-1} (PCB da Semipiloto com 15% de LV calcinada a 800 °C), 1708,93 cm^{-1} (Fig. 32), 1712,79 cm^{-1} (PCB da Semipiloto com 15% de AA com solução de NaOH a 20%) e o modo de deformação angular de C-O-H possibilitou a identificação das bandas de 1458,18 cm^{-1} (Figura 33) e 1462,04 cm^{-1} (Figura 32) .

Os picos de 941,16 cm^{-1} (Figura 32) e 942,36 cm^{-1} (Figura 33) correspondem às bandas de alcanos de vibrações axiais de C-C, que aparecem compreendidas entre 1200 e 800 cm^{-1} . No entanto, o pico de 1296,16 cm^{-1} (Figuras 32 e 33) corresponde à vibração dos alcanos com deformação angular simétrica de C-H do grupo metila. Já os picos identificados em 725,53 cm^{-1} (Figura 32) e 727,30 cm^{-1} (Figura 33), caracterizam-se como sendo alquenos de deformação angular fora do plano de C-H, que ocorrem entre 1000 e 650 cm^{-1} .

5.5 PROCESSO DE DESTILAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA DOS PCB'S OBTIDOS NOS CRAQUEAMENTOS TÉRMICO E TERMOCATALÍTICOS EM ESCALA SEMIPILOTO

As destilações dos PCB's obtidos na Unidade Semipiloto de Craqueamento foram realizadas em Escala de Bancada, a fim de obter frações de corte nas faixas: da gasolina (40°C-175°C), do querosene (175°C-235°C), do diesel leve (235°C-305°C) e do diesel pesado (305°C-400°C) segundo Szklo e Uller (2008).

As Tabelas 13, 14 e 15, a seguir, apresentam os resultados das análises físico-químicas realizadas nas frações de hidrocarbonetos obtidas após os processos de destilação.

Tabela 13 - Análises físico-químicas realizadas sobre as gasolinas obtidas nos três processos de destilação.

Gasolina				
Análises	Térmico	15% LV calcina a 800°C	15% AA com sol. de NaOH a 20%	Limites ANP N° 57 (**)
Densidade (Kg/m ³)	820,2	(*)	827,6	Anotar
Viscosidade (mm ² /s)	1,3773	(*)	1,4386	-----
Índice de Acidez (mg KOH/ g de amostra)	1,10	0,69	1,05	-----
Índice de Refração	1,3685	1,3645	1,364	-----

Fonte: O AUTOR.

(*) Não foi possível a realização das análises devido a pequena quantidade obtida com a amostra.

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

Tabela 5 - Análises físico-químicas realizadas sobre os querosenes obtidos nos três processos de destilação.

Querosene				
Análises	Térmico	15% LV calcina a 800°C	15% AA com sol. de NaOH a 20%	Limites ANP N° 37 (****)
Densidade (Kg/m ³)	(***)	(***)	(***)	771,3 a 836,6
Índice de Acidez (mg KOH/ g de amostra)	60,58	55,90	20,24	0,015
Índice de Refração	1,36	1,368	1,368	-----

Fonte: O AUTOR.

(***) Não foi possível a realização das análises devido as pequenas quantidades obtidas com as amostras.

(****)Especificações de acordo com a resolução ANP N° 37, DE 01.12.2009 – DOU 02.12.2009.

Tabela 15 - Análises físico-químicas realizadas sobre os diesel pesados obtidos nos três processos de destilação.

Análises	Diesel			
	Térmico	15% LV calcinação a 800°C	15% AA com sol. de NaOH a 20%	Limites ANP N° 65 (*****)
Densidade (Kg/m ³)	843,7	825,9	838,0	820 a 850
Viscosidade (mm ² /s)	2,9943	2,5826	(*****)	2 a 4,5
Índice de Acidez (mg KOH/ g de amostra)	95,52	84,99	92,06	Anotar
Índice de Refração	1,434	1,436	1,440	-----

Fonte: O AUTOR.

(*****) Não foi possível realizar a análise requerida por problemas surgidos no equipamento.

(*****) Especificações de acordo com a resolução ANP N° 65, DE 09.12.2011 – DOU 12.12.2011.

Ao analisar o parâmetro índice de acidez da Tabela 13, verifica-se que as frações obtidas de gasolina apresentaram valores bem baixos quando comparados com os IA's obtidos em outras faixas de destilação (Tabelas 14 e 15), fato esse que pode ser justificado pela presença de menores quantidades de ácidos graxos livres nessas frações.

Observou-se também que as frações na faixa do diesel pesado (305–400 °C) apresentaram um aumento de densidade e viscosidade cinemática (Tabela 15) quando comparadas com os mesmos parâmetros da Tabela 13, fato o qual é justificado pelo diesel ser constituído por hidrocarbonetos de 18 a 25 átomos de carbono (THOMAS *et al.*, 2001) sendo assim considerado um combustível mais “pesado” do que a gasolina.

O parâmetro viscosidade visto na Tabela 15, apresentou-se dentro da faixa aceitável estabelecida pela ANP N° 65 para as frações de diesel pesado obtidas nos processos de destilação dos PCB's do craqueamento térmico e termocatalítico com 15% de LV calcinada a 800 °C.

Na Tabela 14, observa-se que os índices de acidez dos querosenes obtidos nas três destilações dos PCB's da Unidade de Craqueamento Semipiloto ficaram muito acima do valor tido como ideal pela ANP N° 37.

As Figuras 34 e 35, a seguir, representam os FT-IR's das gasolinas e dos dieséis obtidos, respectivamente, dos PCB's dos craqueamentos realizados na Unidade Semipiloto.

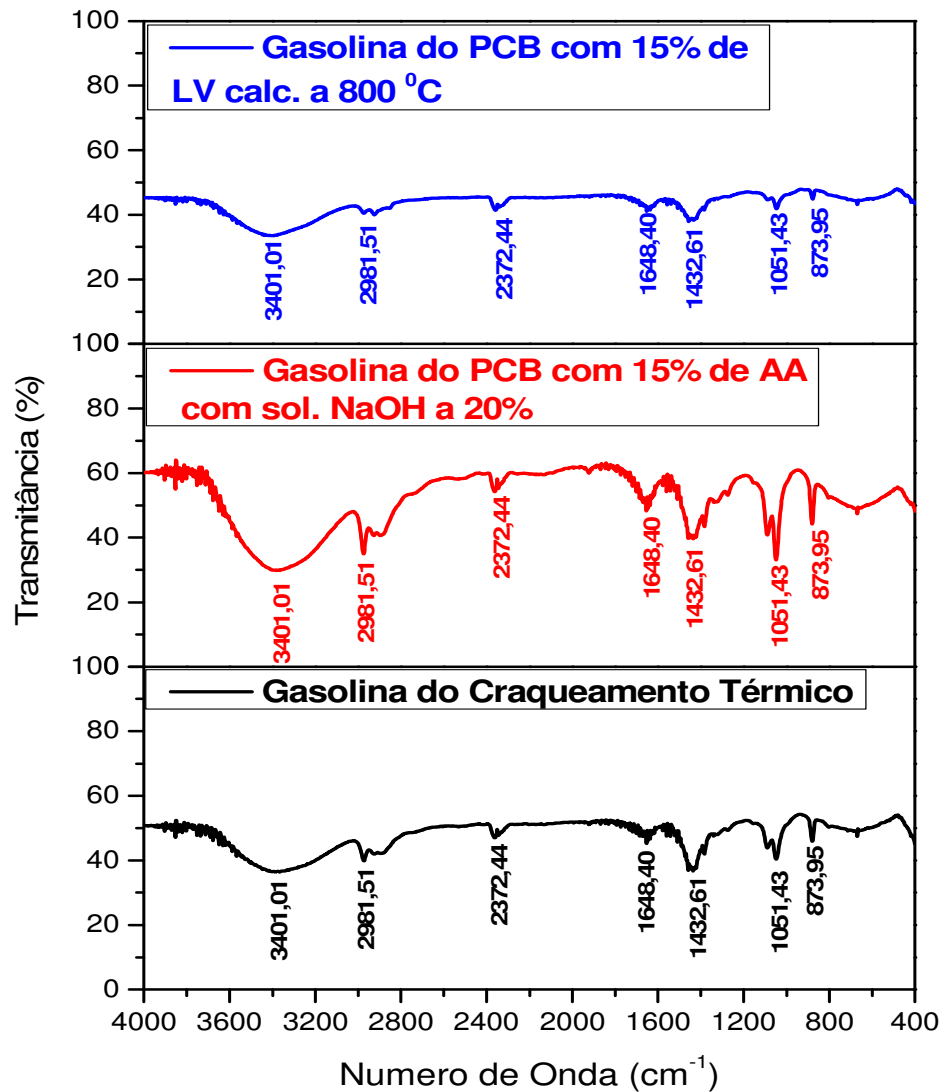


Figura 34 – Espectros de FT-IR das frações de gasolina.

Fonte: O AUTOR.

É importante mencionar que na Figura 34, todos os FT-IR's para os destilados na faixa da gasolina apresentaram o mesmo espectrograma, ou seja, picos iguais.

Nos espectrogramas de infravermelho representados na Figura 34 foi identificada uma banda correspondente à deformação axial de O-H de dímeros de ácidos carboxílicos. A banda de deformação axial de C-H da alquila superposta à banda larga de O-H, presente nos três espectros, foi identificada no seguinte pico: 2981,51 cm⁻¹.

Notou-se também que a banda correspondente aos dímeros de ácidos alifáticos saturados possibilitou a identificação da deformação axial de C=O do ácido carboxílico em

$1648,40\text{ cm}^{-1}$ e o modo de deformação angular de C-O-H possibilitou a identificação da banda de $1432,61\text{ cm}^{-1}$.

Os picos de $873,95\text{ cm}^{-1}$ e $1051,43\text{ cm}^{-1}$ correspondem às bandas de alcanos de vibrações axiais de C-C, que aparecem compreendidas entre 1200 e 800 cm^{-1} . No entanto, o pico de $873,95\text{ cm}^{-1}$ também pode ser caracterizado como sendo um alqueno de deformação angular fora do plano de C-H, que ocorre entre 1000 e 650 cm^{-1} .

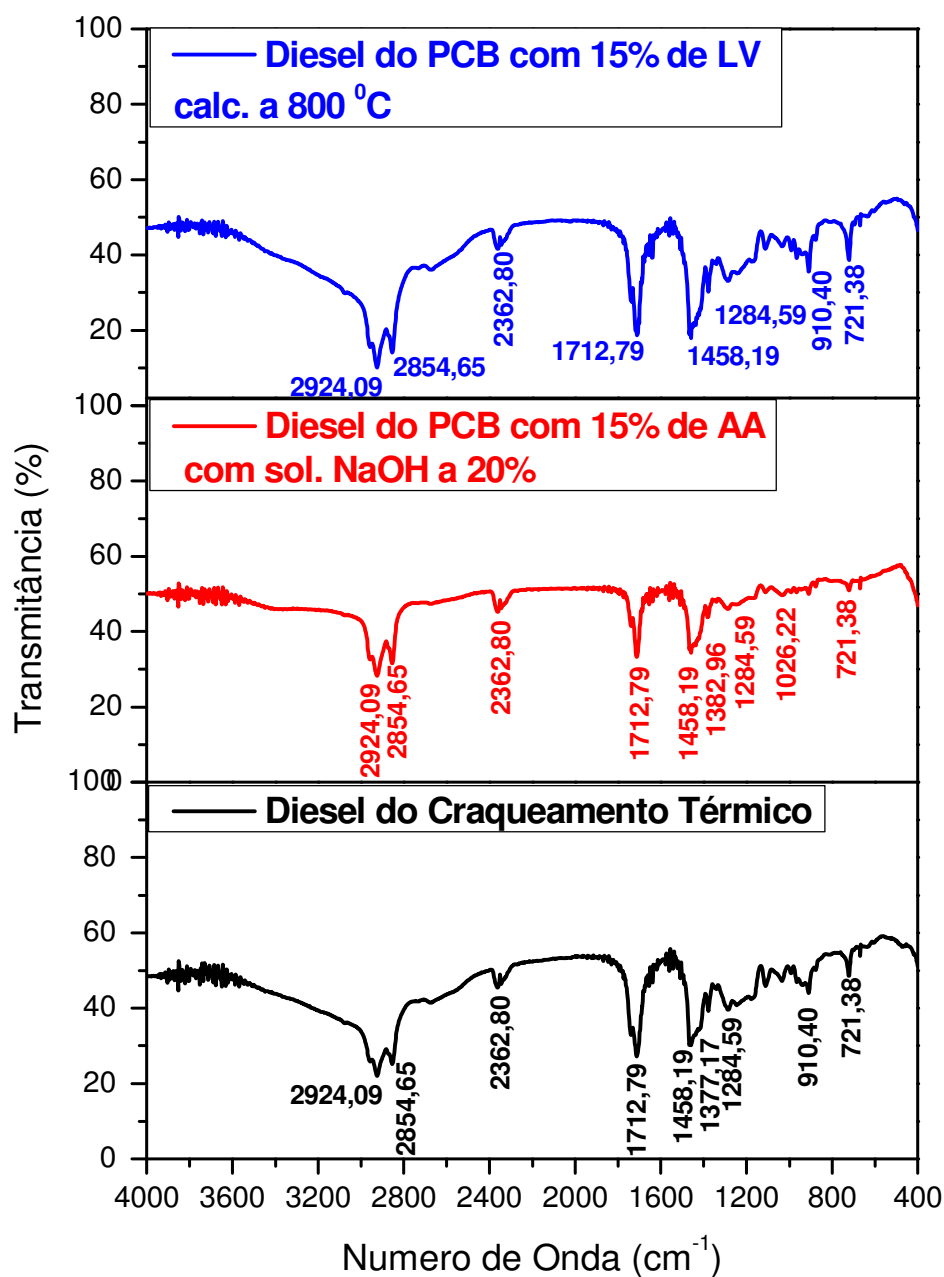


Figura 35 – Espectros de FT-IR das frações de diesel pesado.

Fonte: O AUTOR.

É importante mencionar que na Figura 35, todos os FT-IR's para os destilados na faixa do diesel apresentaram praticamente o mesmo espectrograma (picos iguais) com exceção de apenas alguns picos como o de $910,40\text{ cm}^{-1}$, que só aparece para os destilados dos PCB's obtidos nos craqueamentos térmico e termocatalítico com 15% de LV calcinada a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Nos espectrogramas de infravermelho representados na Figura 35 foi identificada uma banda correspondente à deformação axial de O-H dos dímeros de ácidos carboxílicos. A banda de deformação axial de C-H da alquila superposta à banda larga de O-H foi identificada no seguinte pico: $2854,65\text{ cm}^{-1}$.

Notou-se também que a banda correspondente aos dímeros de ácidos alifáticos saturados possibilitou a identificação da deformação axial de C=O do ácido carboxílico em $1712,79\text{ cm}^{-1}$ e o modo de deformação angular de C-O-H possibilitou a identificação da banda de $1458,19\text{ cm}^{-1}$.

O pico de $910,40\text{ cm}^{-1}$ corresponde à banda de alcano de vibração axial de C-C, que aparece compreendida entre 1200 e 800 cm^{-1} . No entanto, o pico de $721,38\text{ cm}^{-1}$, caracteriza-se como sendo um alqueno de deformação angular fora do plano de C-H, que ocorre entre 1000 e 650 cm^{-1} .

Os espectros de RMN de ^{13}C e ^1H das frações de gasolina e diesel, respectivamente, obtidas nos processos de destilação dos PCB's dos Craqueamentos realizados na Unidade Semipiloto estão representados, a seguir, nas figuras: 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46 e 47.

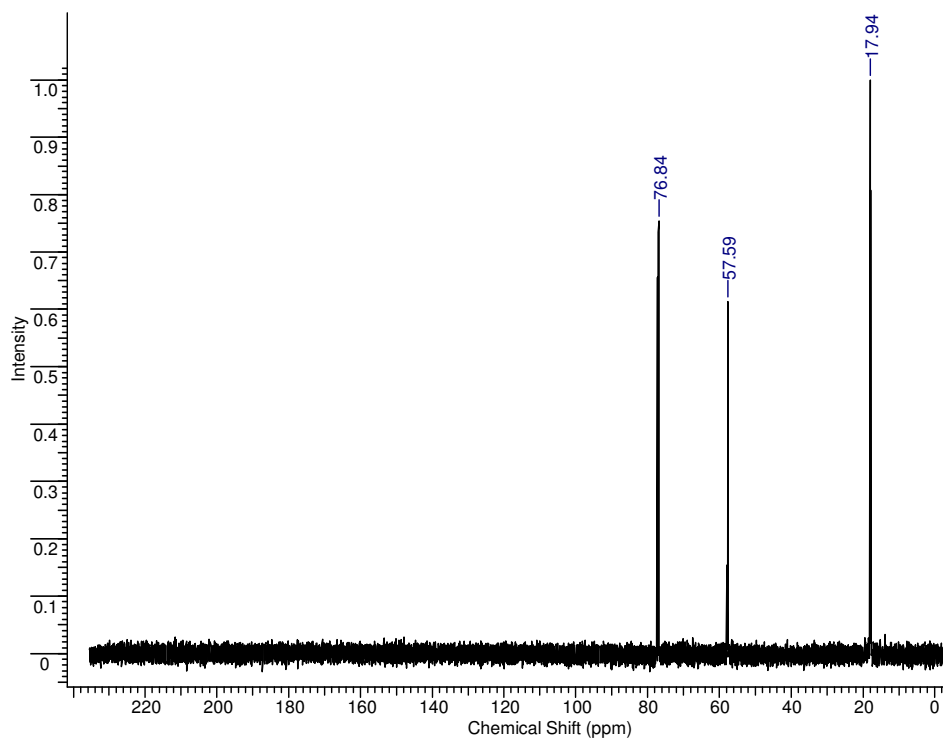


Figura 36 - RMN de ^{13}C da gasolina obtida do craqueamento térmico.
Fonte: O AUTOR.

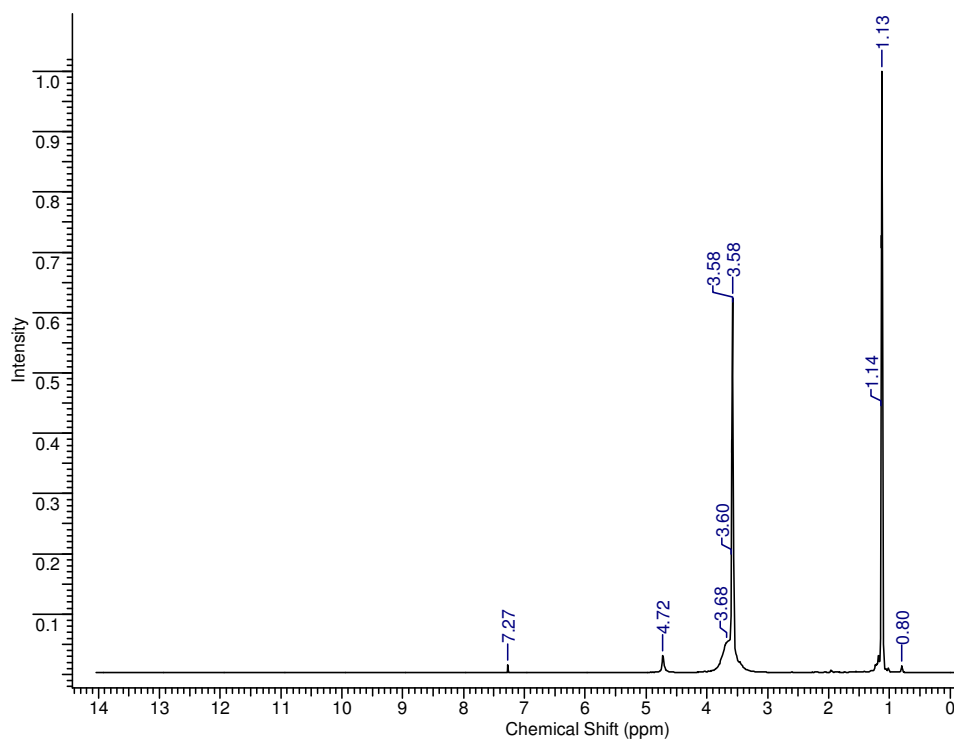


Figura 37 - RMN de ^1H da gasolina obtida do craqueamento térmico.
Fonte: O AUTOR.

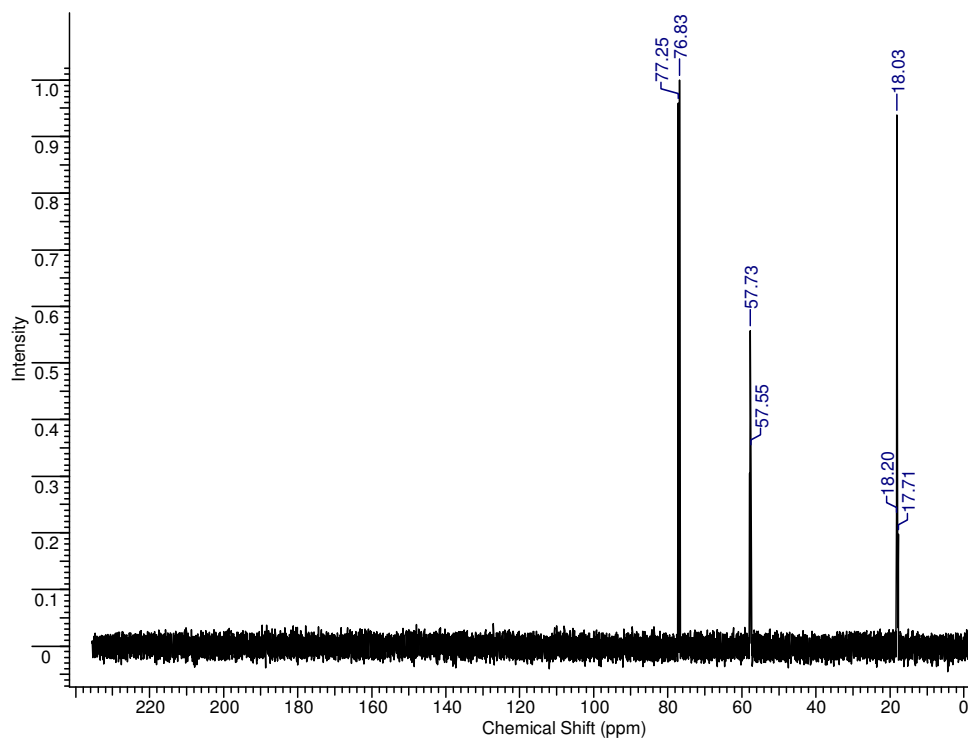


Figura 38 - RMN de ^{13}C da gasolina obtida com 15% de AA na solução de 20% de NaOH.
Fonte: O AUTOR.

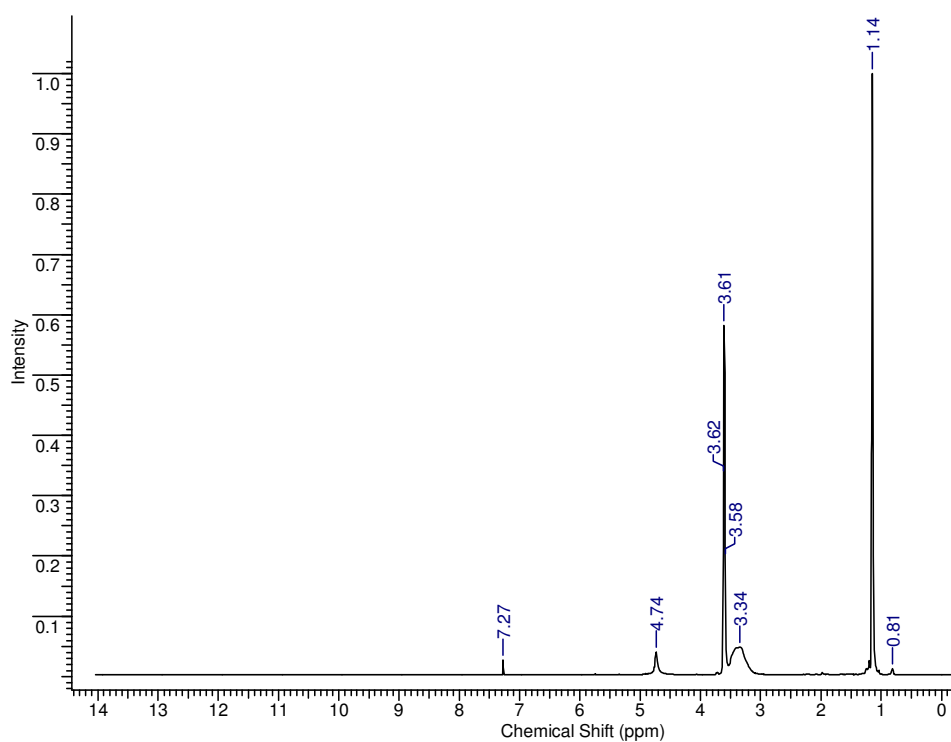


Figura 39 - RMN de ^1H da gasolina obtida com 15% de AA na solução de 20% de NaOH.
Fonte: O AUTOR.

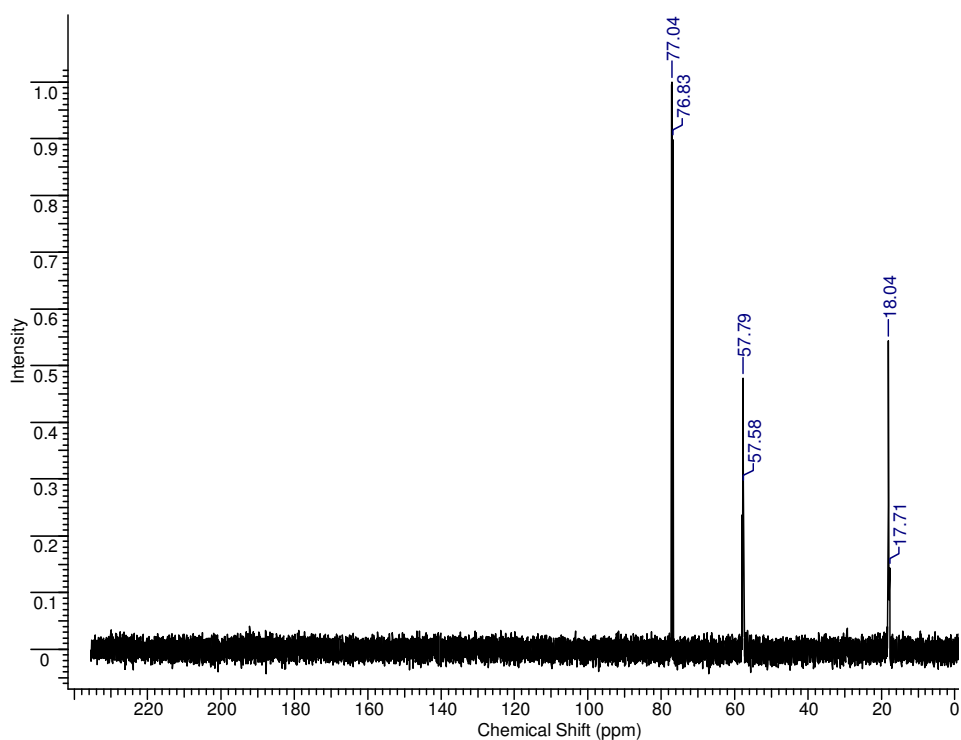


Figura 40 - RMN de ^{13}C da gasolina obtida com 15% de LV calcinada a 800°C.
Fonte: O AUTOR.

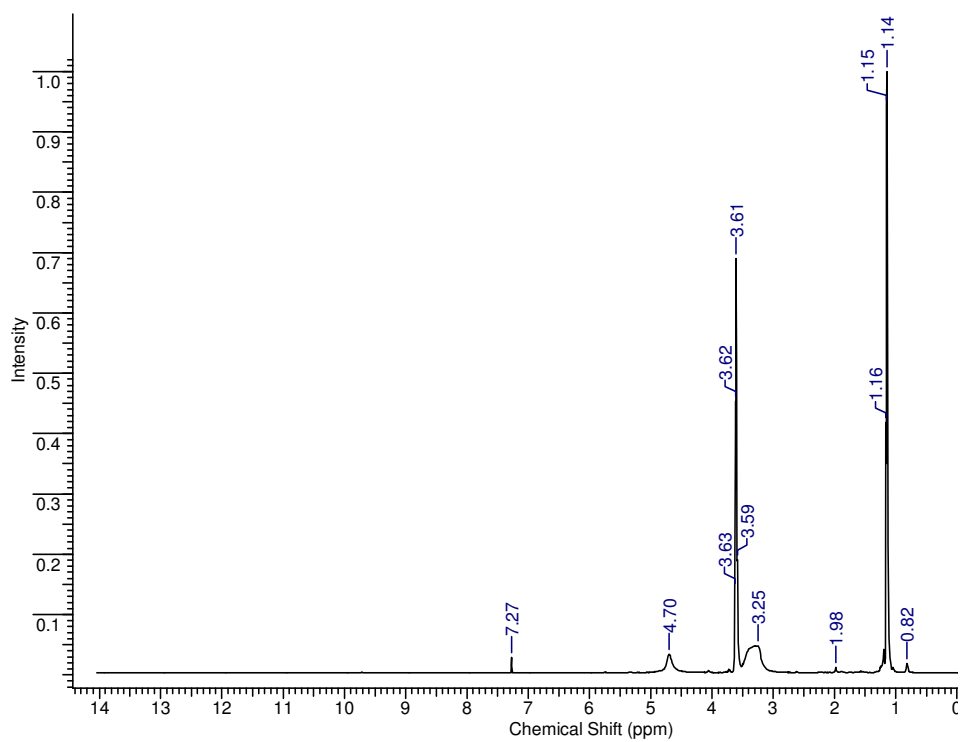


Figura 41 - RMN de ^1H da gasolina obtida com 15% de LV calcinada a 800°C.
Fonte: O AUTOR.

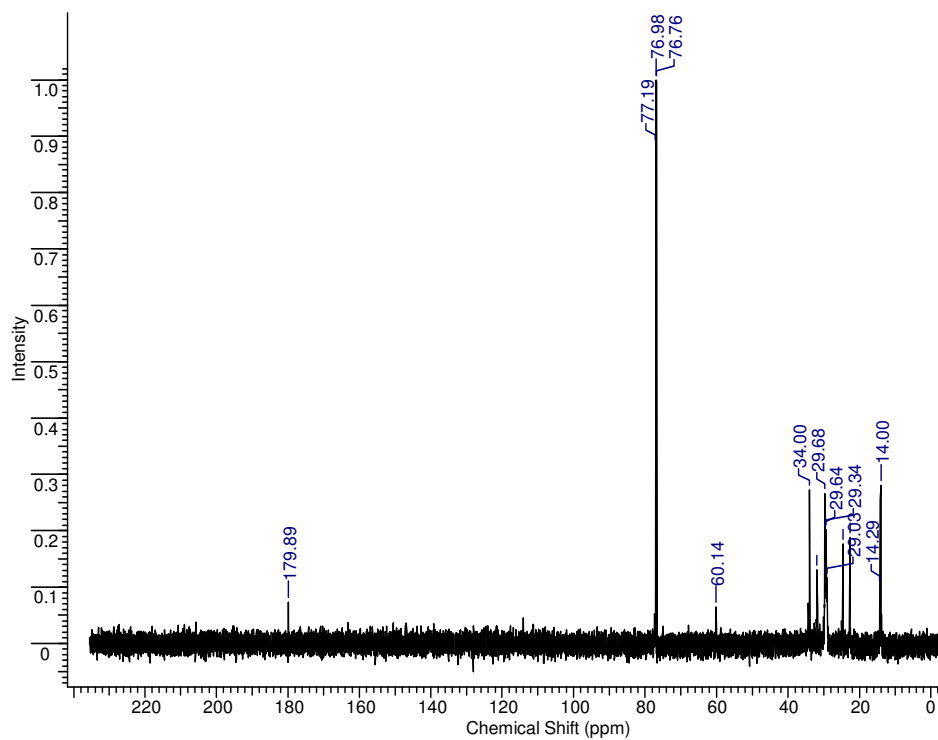


Figura 42 - RMN de ^{13}C do diesel obtido do craqueamento térmico.
Fonte: O AUTOR.

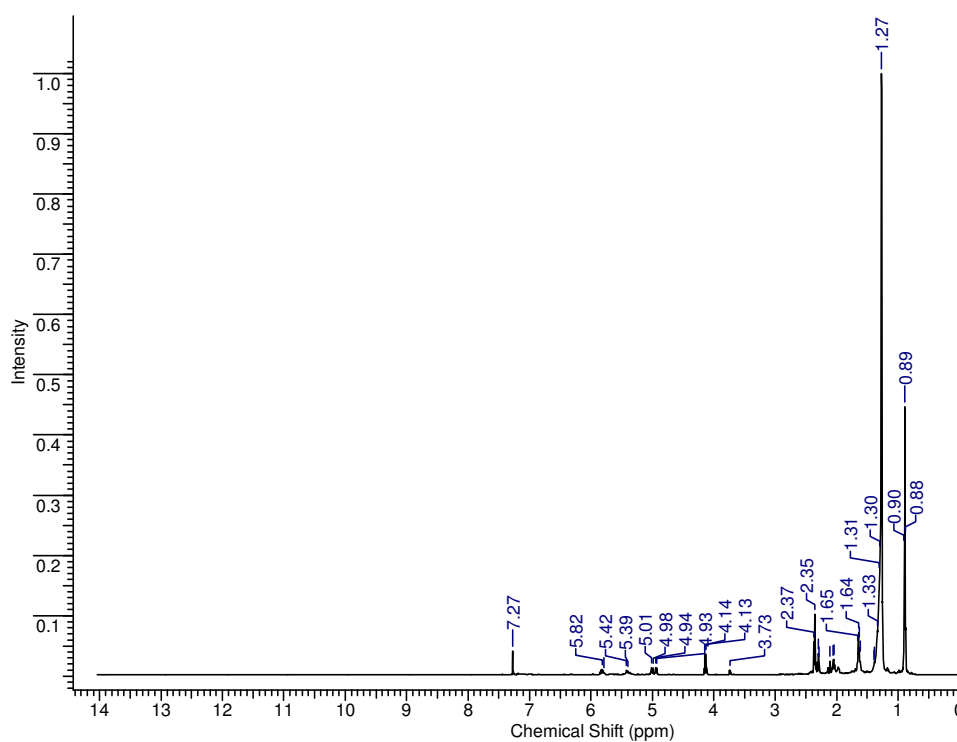


Figura 43 - RMN de ^1H do diesel obtido do craqueamento térmico.
Fonte: O AUTOR.

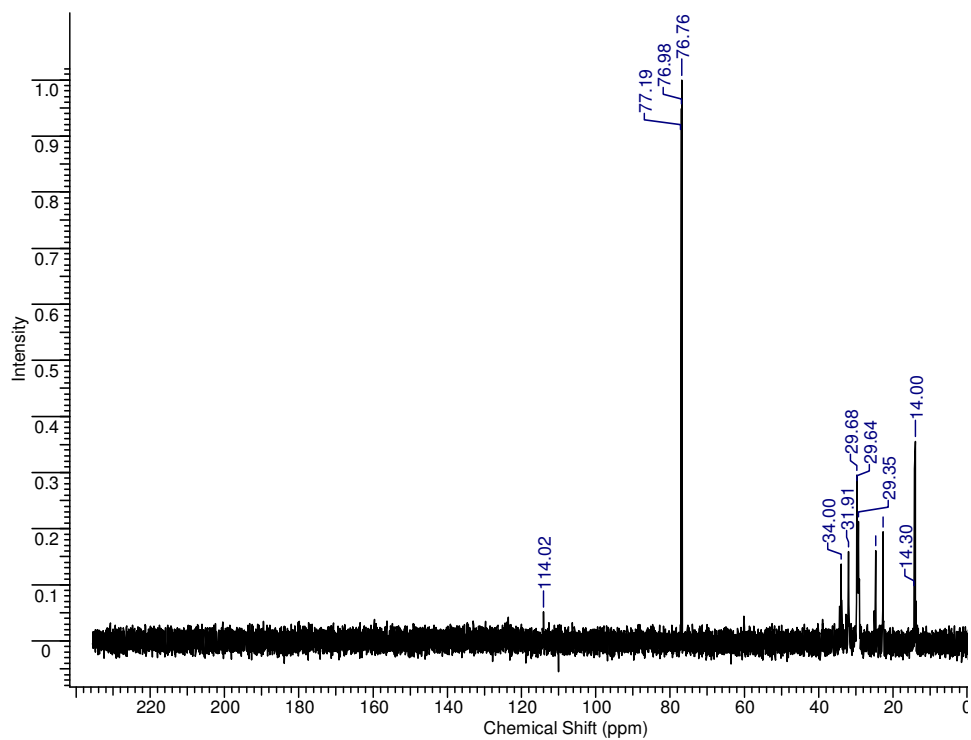


Figura 44 - RMN de ^{13}C do diesel obtido com 15% de AA na solução de 20% de NaOH.
Fonte: O AUTOR.

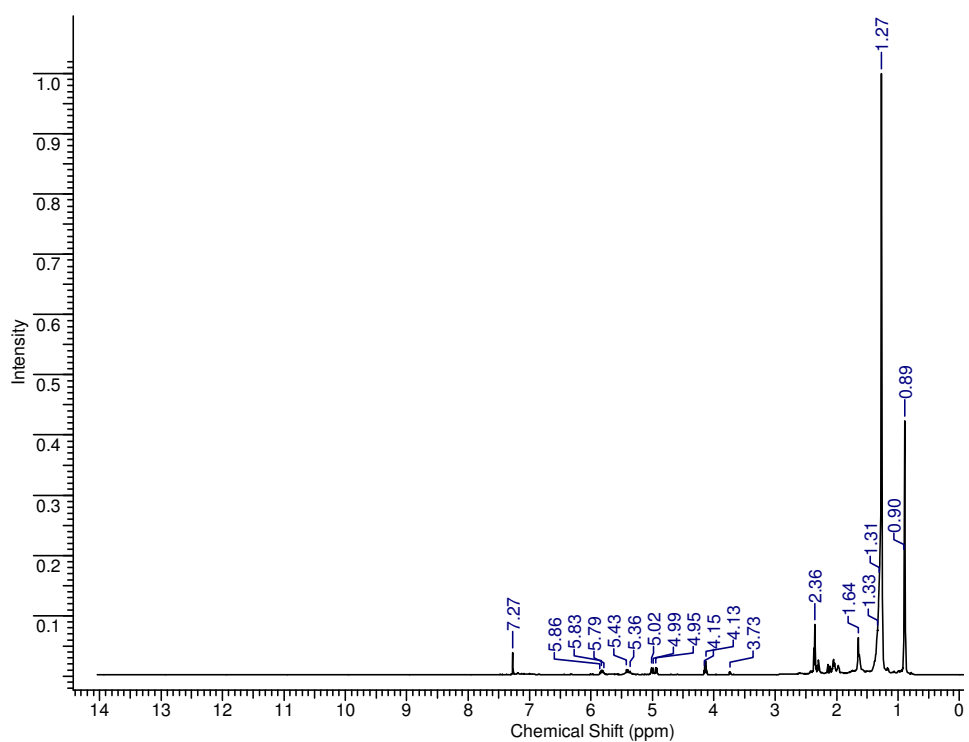


Figura 45 - RMN de ^1H do diesel obtido com 15% de AA na solução de 20% de NaOH.
Fonte: O AUTOR.

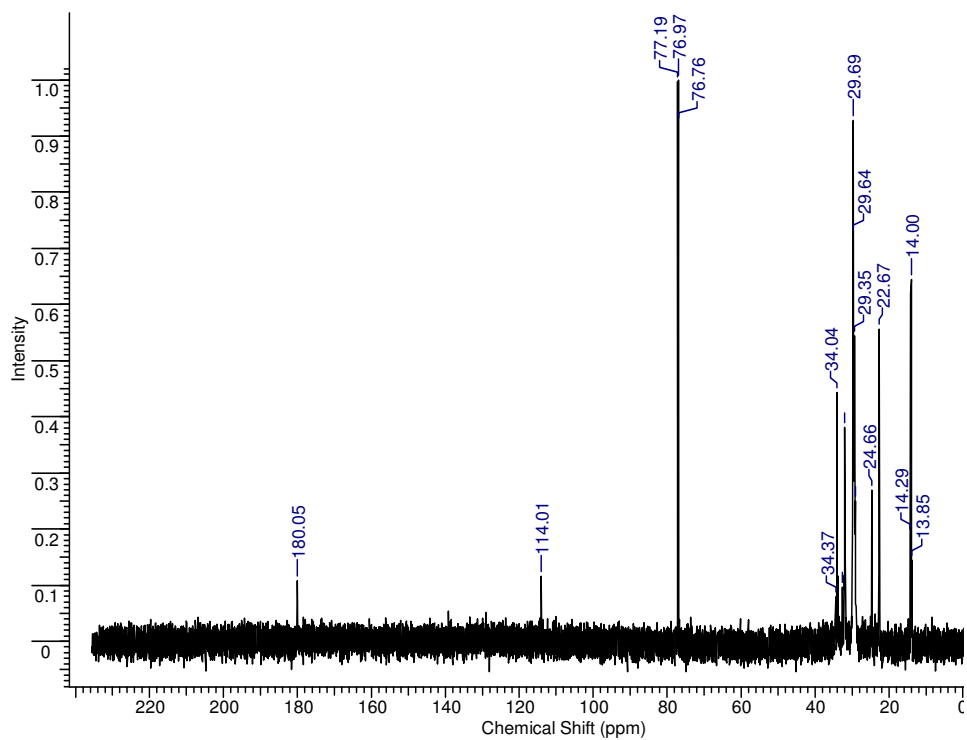


Figura 46 - RMN de ^{13}C do diesel obtido com 15% de LV calcinada a 800 °C.
Fonte: O AUTOR.

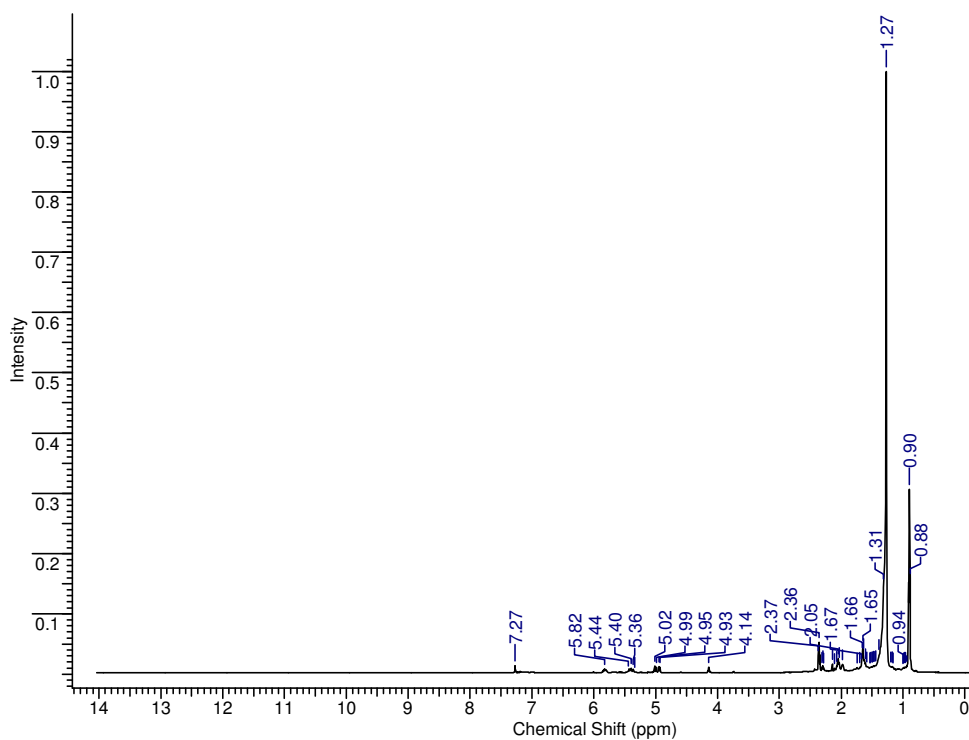


Figura 47 - RMN de ^1H do diesel obtido com 15% de LV calcinada a 800 °C.
Fonte: O AUTOR.

De posse da Tabela 16, abaixo, verifica-se que os espectros de RMN confirmam que as frações dos destilados, dieiseis dos craqueamentos térmico e termocatalítico com 15% de LV calcinada a 800 °C, são formadas basicamente por ácidos graxos de cadeias longas, onde os picos de: 179,89 ppm (Figura 42) e 180,05 ppm (Figura 46) são relativos ao carbono da carbonila.

Enquanto que, na Tabela 17, os picos de: 4,72 ppm (Figura 37); 4,74 ppm (Figura 39); 4,70 ppm (Figura 41); 4,93 a 5,82 ppm (Figura 43); 4,95 a 5,86 ppm (Figura 45) e 4,93 a 5,82 ppm (Figura 47) são relativos aos hidrogênios de insaturações características de olefinas (C=C).

Tabela 16 - Deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C verificados nas Figuras 36, 38, 40, 42, 44 e 46.

TIPO DE CARBONO	Figuras					
	36	38	40	42	44	46
R ₁ -CH ₃	17,94	17,71- 18,20	17,71- 18,04	29,03- 29,68	29,35- 29,68	22,67- 29,69
R ₂ -CH ₂	-----	-----	-----	34,00	31,91- 34,00	34,04- 34,37
Clorofórmio deuterado	76,84	76,83- 77,25	76,83- 77,04	76,76- 77,19	76,76- 77,19	76,76- 77,19
Olefinas (C=C)	-----	-----	-----	-----	114,02	-----
C=O de ácido carboxílico	-----	-----	-----	179,89	-----	180,05

Fonte: O AUTOR.

Tabela 17 - Deslocamentos químicos de RMN de ^1H verificados nas Figuras 37, 39, 41, 43, 45 e 47.

TIPO DE CARBONO	Figuras					
	37	39	41	43	45	47
$\text{R}_1\text{-CH}_3$	0,80	0,81	0,82	0,88-0,90	0,89-0,90	0,88-0,94
$\text{R}_2\text{-CH}_2$	1,13-1,14	1,14	1,14-1,16	1,27-1,33	1,27-1,33	1,27-1,31
$\text{R}_3\text{-CH}$	-----	-----	-----	1,64-1,65	1,64	1,65-1,67
Clorofórmio deuterado	7,27	7,27	7,27	7,27	7,27	7,27
Olefinas (C=C)	4,72	4,74	4,70	4,93-5,82	4,95-5,86	4,93-5,82
C=O de ácido carboxílico	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Fonte: O AUTOR.

A Figura 48 mostra o cromatograma da faixa de corte da gasolina (40°C -175°C) obtida no Processo de Destilação em Escala de Bancada do PCB originado no Craqueamento Térmico da Unidade Semipiloto.

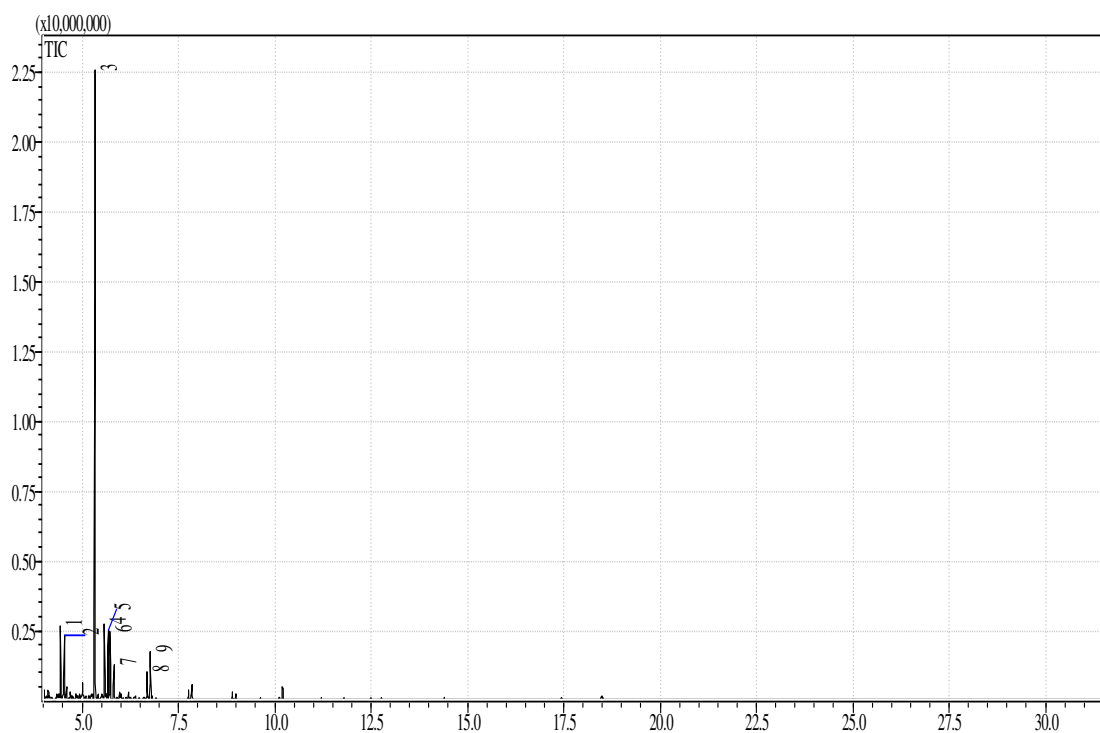


Figura 48 - Cromatograma da faixa de corte da gasolina obtida na Destilação do PCB originado no Craqueamento Térmico da Unidade Semipiloto.

Fonte: O AUTOR.

O cromatograma, apresentado acima, da faixa de corte da gasolina (40°C-175°C) obtida no Processo de Destilação do PCB originado no Processo de Craqueamento Térmico desenvolvido na Unidade Semipiloto possibilitou a identificação de 9 compostos na amostra.

Na Tabela 18 pode ser visualizada a identificação dos picos dos 9 compostos presentes na amostra associados aos seus respectivos tempos de retenção que variaram de 4,441 a 6,768 minutos, os quais foram acompanhados, respectivamente, do nome do composto, da fórmula molecular e de sua composição quantitativa. Vale ressaltar que esses picos foram identificados de acordo com o banco de dados do *software*.

Tabela 18 - Tempos de retenção e identificação dos picos da faixa de corte da gasolina obtida na Destilação do PCB originado no Craqueamento Térmico da Unidade Semipiloto.

Picos	Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula molecular	Composição
1	4,441	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	6,11
2	4,535	Decano	C ₁₀ H ₂₂	6,44
3	5,332	1,1,3-Trietóxiopropano	C ₉ H ₂₀ O ₃	57,01
4	5,580	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	7,59
5	5,673	n-Undecano	C ₁₁ H ₂₄	6,79
6	5,725	1,2-Dibutilciclopropano	C ₁₁ H ₂₂	6,06
7	5,827	1-Pentil-2-propilciclopropano	C ₁₁ H ₂₂	3,01
8	6,682	Nonilciclopropano	C ₁₂ H ₂₄	2,52
9	6,768	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	4,47

Fonte: O AUTOR.

De acordo com a Tabela, acima, da fração de corte da gasolina (40°C-175°C), obtida na destilação do PCB do Craqueamento Térmico do óleo de palma, tornou-se possível identificar as seguintes classes de hidrocarbonetos: parafínicos, olefínicos e naftênicos com número de átomos de carbono variando de C₁₀ a C₁₃. Essa variação no tamanho das cadeias hidrocarbônicas presentes nessa fração foi um pouco discordante à apresentada na literatura por Thomas *et al.* (2001) e Szklo e Uller (2008) para a gasolina derivada do petróleo que apresenta cadeias com faixas de carbono variando de C₅ a C₁₀. Apesar de ter existido essa pequena discordância, ela não inviabiliza os resultados obtidos neste trabalho, primeiro porque a matéria-prima que foi utilizada é diferente do petróleo e segundo porque o processo de destilação não é tão preciso apesar de ser eficaz.

Tanto que, ao se comparar os dados presentes na Tabela 18 com os resultados obtidos por Mota (2013), que utilizou como catalisador Na₂CO₃ na concentração de 20% durante o Craqueamento Termocatalítico do óleo de palma na Escala Piloto e em seguida realizou a

destilação do produto obtido nesse craqueamento na faixa da gasolina, constatou-se que o pesquisador citado obteve em seu trabalho hidrocarbonetos com número de átomos de carbono variando de C₈ a C₁₉, ou seja, com cadeias hidrocarbônicas superando as obtidas neste trabalho e nem por isso, os seus resultados estavam errados.

Para fundamentar o pensamento exposto nos parágrafos anteriores, cita-se também o trabalho realizado por Santos (2015), que realizou a destilação na faixa de corte da gasolina do Produto Líquido Orgânico obtido no Craqueamento Termocatalítico da borra de neutralização do óleo de palma com 15% de Na₂CO₃ e obteve hidrocarbonetos com número de átomos de carbono variando de C₉ a C₁₅.

Os dados mostrados na Tabela acima também indicam a ausência de ácidos carboxílicos, porém comprovam a presença de outro composto oxigenado que é o éter. Deve-se enfatizar, que apesar do PCB obtido no Craqueamento Térmico do óleo de palma ter gerado hidrocarbonetos na faixa da gasolina ao ter sido submetido ao Processo de Destilação, tal Processo não se mostrou tão eficiente no que tange à reação de desoxigenação dos compostos presentes nessa faixa, haja vista, que houve uma elevada formação de compostos oxigenados (57,01%), fato esse que é comprovado na Tabela 19.

A Tabela 19 apresenta a composição percentual em hidrocarbonetos e em compostos oxigenados da gasolina (40°C-175°C), obtida na Destilação em Escala de Bancada do PCB gerado no Craqueamento Térmico da Unidade Semipiloto, de acordo com a composição quantitativa de cada composto que foi apresentado na Tabela 18.

Tabela 19 - Composição dos compostos presentes na faixa da gasolina obtida na Destilação em Escala de Bancada do PCB gerado no Craqueamento Térmico da Unidade Semipiloto.

Compostos	Composição do PCB (%)
Parafinas	17,70
Olefinas	13,70
Naftênicos	11,59
Total de hidrocarbonetos	42,99
Éter	57,01
Oxigenados	57,01

Fonte: O AUTOR.

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 19, percebe-se que o percentual total de hidrocarbonetos (42,99%) obtidos foi bem menor do que o percentual gerado para os compostos oxigenados (57,01%). Constata-se também que a composição em hidrocarbonetos

olefínicos presentes nessa fração, encontra-se de acordo com a resolução estabelecida pela ANP N° 57 (2011) para a gasolina do tipo C derivada do petróleo, a qual estabelece uma porcentagem máxima de olefinas de 30% (v/v). No entanto, cabe mencionar que esse valor percentual máximo para hidrocarbonetos olefínicos deve ser atendido após a adição do etanol anidro na gasolina automotiva conforme a resolução mencionada.

A Figura 49 mostra o cromatograma da faixa de corte da gasolina (40°C -175°C) obtida no Processo de Destilação em Escala de Bancada do PCB originado no Craqueamento Termocatalítico do óleo de palma com 15% de AA com solução de NaOH a 20% na Unidade Semipiloto.

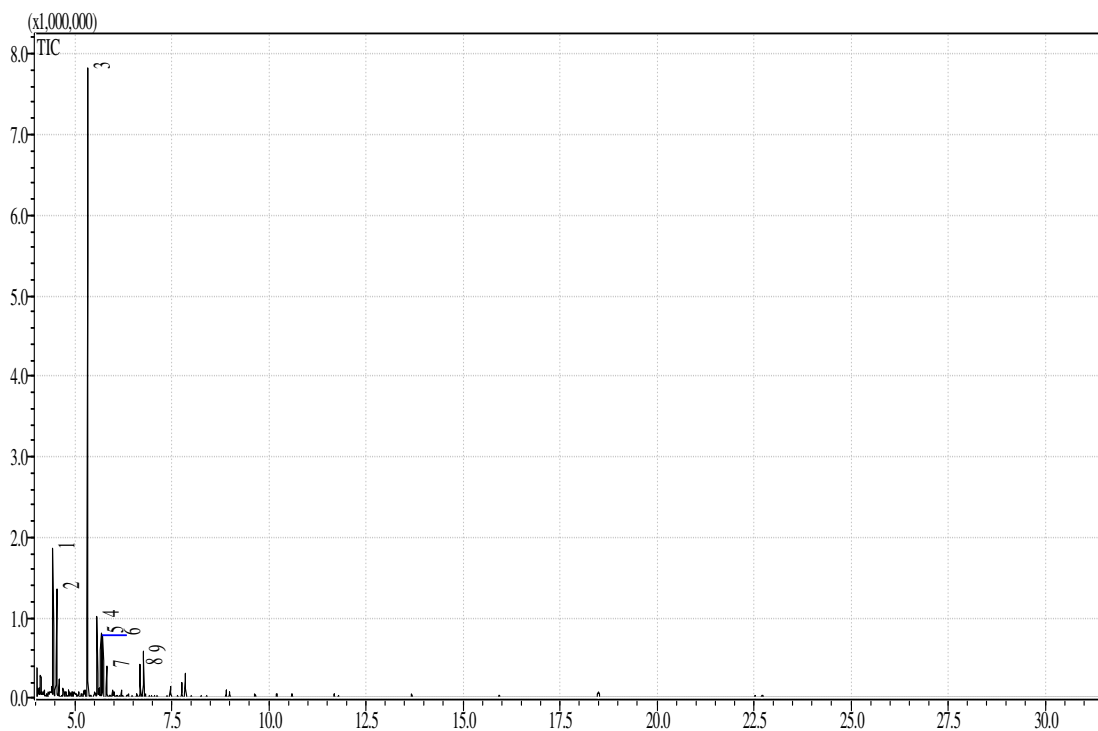


Figura 49 - Cromatograma da faixa de corte da gasolina obtida na Destilação do PCB originado no Craqueamento Termocatalítico do óleo de palma, com 15% de AA com solução de NaOH a 20%, na Unidade Semipiloto.

Fonte: O AUTOR.

O cromatograma, apresentado acima, da faixa de corte da gasolina (40°C-175°C) obtida no Processo de Destilação do PCB originado no Processo de Craqueamento Termocatalítico do óleo de palma, com 15% de AA com solução de NaOH a 20%, na Unidade Semipiloto possibilitou a identificação de 9 compostos na amostra.

Na Tabela 20 pode ser visualizada a identificação dos picos dos 9 compostos presentes na amostra associados aos seus respectivos tempos de retenção que variaram de 4,442 a 6,769

minutos, os quais foram acompanhados, respectivamente, do nome do composto, da fórmula molecular e de sua composição quantitativa. Vale ressaltar que esses picos foram identificados de acordo com o banco de dados do *software*.

Tabela 20 - Tempos de retenção e identificação dos picos da faixa de corte da gasolina obtida na Destilação do PCB originado no Craqueamento Termocatalítico do óleo de palma, com 15% de AA com solução de NaOH a 20%, na Unidade Semipiloto.

Picos	Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula molecular	Composição
1	4,442	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	11,26
2	4,537	2,4,6-Trimetiloctano	C ₁₁ H ₂₄	9,02
3	5,332	1,1,3-Trietóxiopropano	C ₉ H ₂₀ O ₃	51,85
4	5,581	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	6,98
5	5,673	n-Undecano	C ₁₁ H ₂₄	6,39
6	5,726	1,2- Dibutilciclopropano	C ₁₁ H ₂₂	5,14
7	5,827	1-Pentil-2-propilciclopropano	C ₁₁ H ₂₂	2,52
8	6,683	Nonilciclopropano	C ₁₂ H ₂₄	2,57
9	6,769	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	4,27

Fonte: O AUTOR.

De acordo com a Tabela, acima, da fração de corte da gasolina (40°C-175°C), obtida na destilação do PCB do Craqueamento Termocatalítico do óleo de palma com 15% de AA com solução de NaOH a 20%, tornou-se possível identificar as seguintes classes de hidrocarbonetos: parafínicos, olefínicos e naftênicos com número de átomos de carbono variando de C₁₀ a C₁₃.

Assim como na gasolina obtida na Destilação do PCB do Craqueamento Térmico do óleo de palma, a gasolina obtida na destilação do PCB do Craqueamento Termocatalítico da mesma matéria-prima com 15% de AA com solução de NaOH a 20%, também comprovou a ausência de ácidos carboxílicos e a presença de um éter.

Ao comparar a gasolina obtida do PCB gerado no Craqueamento Termocatalítico com 15% de AA ativada com solução de NaOH a 20% e a gasolina obtida por Santos (2015), que realizou a destilação do Produto Líquido Orgânico obtido no Craqueamento Termocatalítico em Escala Piloto da borra de neutralização do óleo de palma com 15% de Na₂CO₃, observou-se que a gasolina produzida pelo autor mencionado constatou a ausência de ácidos carboxílicos e outros compostos oxigenados, ao passo que, a gasolina obtida do PCB com 15% de AA não conseguiu eliminar os seus compostos oxigenados, porém o IA gerado na gasolina do autor citado foi de 1,69 mg de KOH/g de amostra, enquanto que, o IA da gasolina obtida do PCB com 15% de AA foi de 1,05 mg de KOH/g de amostra.

Deve-se enfatizar, que o destilado obtido na faixa de corte da gasolina gerada do PCB obtido no Processo de Craqueamento Termocatalítico do óleo de palma, com 15% de AA com solução de NaOH a 20%, foi bem mais eficiente no que tange à reação de desoxigenação dos compostos oxigenados (51,85% - Tabela 21) quando comparado com o destilado na faixa de corte da gasolina obtida do PCB gerado no Craqueamento Térmico (57,01%). Mas, vale ressaltar que mesmo com essa diminuição em termos percentuais de compostos oxigenados para a gasolina obtida do PCB do Craqueamento Termocatalítico, esse percentual ainda continua elevado.

A Tabela 21 apresenta a composição percentual em hidrocarbonetos e em compostos oxigenados da gasolina (40°C-175°C) obtida na Destilação em Escala de Bancada do PCB gerado no Craqueamento Termocatalítico do óleo de palma, com 15% de AA com solução de NaOH a 20% na Unidade Semipiloto, de acordo com a composição quantitativa de cada composto que foi apresentado na Tabela 20.

Tabela 21 - Composição dos compostos presentes na faixa da gasolina obtida na Destilação em Escala de Bancada do PCB gerado no Craqueamento Termocatalítico do óleo de palma, com 15% de AA com solução de NaOH a 20%, na Unidade Semipiloto.

Compostos	Composição do PCB (%)
Parafinas	19,68
Olefinas	18,24
Naftênicos	10,23
Total de hidrocarbonetos	48,15
Éter	51,85
Oxigenados	51,85

Fonte: O AUTOR.

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 21, percebe-se que o percentual total de hidrocarbonetos (48,15%) obtidos foi pouca coisa menor do que o percentual gerado para os compostos oxigenados (51,85%). Constata-se também que a composição em hidrocarbonetos olefínicos presentes nessa fração, encontra-se de acordo com a resolução estabelecida pela ANP N° 57 (2011) para a gasolina do tipo C derivada do petróleo, a qual estabelece uma porcentagem máxima de olefinas de 30% (v/v).

A Figura 50 mostra o cromatograma da faixa de corte da gasolina (40°C -175°C) obtida no Processo de Destilação em Escala de Bancada do PCB originado no Craqueamento

Termocatalítico do óleo de palma, com 15% de LV calcinada a 800 °C, na Unidade Semipiloto.

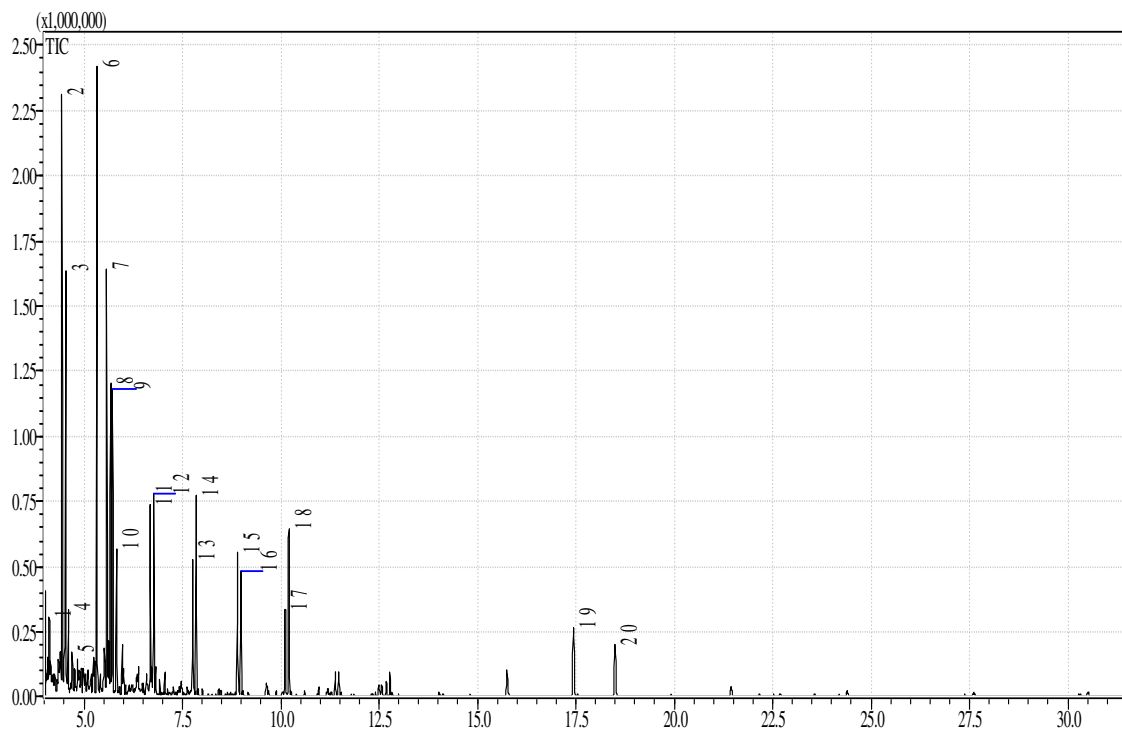


Figura 50 - Cromatograma da faixa de corte da gasolina obtida na Destilação do PCB originado no Craqueamento Termocatalítico do óleo de palma, com 15% de LV calcinada a 800 °C, na Unidade Semipiloto.

Fonte: O AUTOR.

O cromatograma, apresentado acima, da faixa de corte da gasolina (40°C-175°C) obtida no Processo de Destilação do PCB originado no Processo de Craqueamento Termocatalítico do óleo de palma, com 15% de LV calcinada a 800 °C, na Unidade Semipiloto possibilitou a identificação de 20 compostos na amostra.

Na Tabela 22 pode ser visualizada a identificação dos picos dos 20 compostos presentes na amostra associados aos seus respectivos tempos de retenção que variaram de 4,120 a 18,493 minutos, os quais foram acompanhados, respectivamente, do nome do composto, da fórmula molecular e de sua composição quantitativa. Vale ressaltar que esses picos foram identificados de acordo com o banco de dados do *software*.

Tabela 22 - Tempos de retenção e identificação dos picos da faixa de corte da gasolina obtida na Destilação do PCB originado no Craqueamento Termocatalítico do óleo de palma, com 15% de LV calcinada a 800 °C, na Unidade Semipiloto.

Picos	Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula molecular	Composição
1	4,120	1-Propil-1-ciclohexeno	C ₉ H ₁₆	1,85
2	4,442	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	11,35
3	4,538	Decano	C ₁₀ H ₂₂	10,85
4	4,598	Trans-2-deceno	C ₁₀ H ₂₀	1,78
5	4,697	Cis-2-deceno	C ₁₀ H ₂₀	1,56
6	5,332	1,1,3-Trietóxiopropano	C ₉ H ₂₀ O ₃	12,80
7	5,582	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	8,73
8	5,674	n-Undecano	C ₁₁ H ₂₄	6,08
9	5,726	1-Pentil-2-propilciclopropano	C ₁₁ H ₂₂	5,99
10	5,828	5-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	3,46
11	6,684	Nonilciclopropano	C ₁₂ H ₂₄	3,97
12	6,770	n-Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	5,26
13	7,762	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	3,40
14	7,849	n-Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	4,17
15	8,902	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	3,56
16	8,992	n-Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	2,87
17	10,112	1-Heptadeceno	C ₁₇ H ₃₄	2,32
18	10,205	n-Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	4,50
19	17,441	Palmitato de etila	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	3,09
20	18,493	Palmitato de trimetilsiloxano	C ₁₉ H ₄₀ O ₂ Si	2,41

Fonte: O AUTOR.

De acordo com a Tabela, acima, da fração de corte da gasolina (40°C-175°C), obtida na destilação do PCB do Craqueamento Termocatalítico do óleo de palma com 15% de LV calcinada a 800 °C, tornou-se possível identificar as seguintes classes de hidrocarbonetos: parafínicos, olefínicos, naftênicos e um cicloalcano com número de átomos de carbono variando de C₉ a C₁₇.

Assim como nas gasolinas obtidas nas Destilações, discutidas anteriormente, dos PCB's gerados nos Craqueamentos Térmico e Termocatalítico (com 15% de AA em solução de NaOH na concentração de 20%) do óleo de palma, a gasolina obtida na destilação do PCB do Craqueamento Termocatalítico da mesma matéria-prima com 15% de LV calcinada a 800 °C, também comprovou a ausência de ácidos carboxílicos e a presença de um éter, porém nela também foi constatada a presença de um éster e de um composto conhecido como palmitato de trimetilsiloxano, o qual segundo Kataoka (2005) pode ser obtido através do processo de derivatização.

De acordo Kataoka (2005), a derivatização é um processo que modifica quimicamente uma molécula alterando sua estrutura e suas propriedades podendo gerar assim derivados não desejados.

Ao comparar a gasolina obtida do PCB gerado no Craqueamento Termocatalítico com 15% de LV calcinada a 800 °C e a gasolina obtida por Lhamas (2013), que também realizou um Craqueamento Termocatalítico com o óleo de palma fazendo uso do Na₂CO₃ como catalisador, verificou-se que as duas gasolinas apresentaram em suas composições hidrocarbonetos parafínicos e olefínicos, assim como, naftênicos e compostos oxigenados. Vale citar que na gasolina obtida por Lhamas (2013) também foram identificados compostos aromáticos, além disso, o percentual de compostos oxigenados (4,33%) foi bem menor quando comparado com o valor obtido com a LV calcinada, que foi de 15,89%.

Deve-se enfatizar, que o destilado obtido na faixa de corte da gasolina gerada do PCB oriundo do Processo de Craqueamento Termocatalítico do óleo de palma, com 15% de LV calcinada a 800 °C, apresentou uma maior eficiência no processo de desoxigenação dos compostos oxigenados (15,89% - Tabela 23) quando comparado com os destilados na faixa de corte da gasolina obtidos dos PCB's gerados nos Craqueamentos Térmico e Termocatalítico, com 15% de AA com solução de NaOH a 20%, do óleo de palma. A eficiente desoxigenação vista na gasolina obtida na destilação do PCB com LV calcinada pode ser comprovada pelo seu baixo valor de IA, que foi de 0,69 mg de KOH/g de amostra.

A Tabela 23 apresenta a composição percentual em hidrocarbonetos, em outros e também em compostos oxigenados da gasolina (40°C-175°C), a qual foi obtida na Destilação em Escala de Bancada do PCB gerado no Craqueamento Termocatalítico do óleo de palma, com 15% de LV calcinada a 800 °C, na Unidade Semipiloto de acordo com a composição quantitativa de cada composto que foi apresentado na Tabela 22.

Tabela 23 - Composição dos compostos presentes na faixa da gasolina obtida na Destilação em Escala de Bancada do PCB gerado no Craqueamento Termocatalítico do óleo de palma, com 15% de LV calcinada a 800 °C, na Unidade Semipiloto.

Compostos	Composição do PCB (%)
Parafinas	33,73
Olefinas	36,16
Naftênicos	9,96
Ciclono	1,85
Total de hidrocarbonetos	81,70
Éter	12,80
Éster	3,09
Oxigenados	15,89
Outros	2,41
Outros	2,41

Fonte: O AUTOR.

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 23, percebe-se que o percentual total de hidrocarbonetos (81,70%) obtidos foi consideravelmente maior do que o percentual gerado para os compostos oxigenados (15,89%). Além disso, comprova-se também por efeito de comparação entre as três gasolinas obtidas, que a LV calcinada a 800 °C e no percentual de 15% apresenta viabilidade para continuar sendo empregada no Processo de Craqueamento Termocatalítico do óleo de palma com o intuito de obter posteriormente destilados com maiores percentuais de hidrocarbonetos e menores índices de acidez.

6 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho, tornou-se possível chegar as seguintes conclusões:

1. A LV fornecida pela empresa Hydro Alunorte ao THERMTEK/ FEQ/UFPA, após ter sido submetida ao processo de calcinação nas temperaturas de 550 e 800 °C deixou de apresentar as fases mineralógicas gibsita e anatase, as quais são citadas na literatura como fases presentes na sua composição. Esse fato foi comprovado com o auxílio da análise de DRX, onde foram identificadas as seguintes fases mineralógicas: sodalita, hematita e quartzo (LV calc. a 550 °C) e sodalita, nefelina, goetita e hematita (LV calc. a 800 °C);
2. Ao fazer a comparação dos resultados obtidos com o B.E.T e o volume total de poro das lamas vermelhas calcinadas ou não, verificou-se que ocorreu um decréscimo linear nesses dois parâmetros partindo da LV não calcinada até a LV calcinada a 1000 °C. Esse fato pode ser explicado pela perda de alguns componentes desse resíduo ao longo do processo de calcinação em diferentes faixas de temperatura;
3. Com o auxílio da análise de DRX foram identificadas as seguintes fases mineralógicas: óxido de alumínio, hematita e bayerita tanto para a alumina não ativada como também para as aluminas ativadas com solução de NaOH a 20 e a 30% respectivamente. Com essa informação, constata-se que não houve variação nas fases mineralógicas das aluminas, utilizadas neste trabalho, e que a hematita presente nas lamas vermelhas calcinadas ou não também se fez presente nas aluminas, haja vista, que a lama vermelha é um resíduo industrial do processo de beneficiamento da bauxita para a produção de alumina;
4. De posse dos resultados obtidos com o B.E.T e o volume total de poro para as aluminas ativadas ou não, observou-se que as aluminas apresentaram um aumento linear nesses dois parâmetros partindo da alumina não ativada para a AA com solução de NaOH a 30%. Vale frisar que diferentemente das lamas vermelhas calcinadas, as aluminas ativadas com solução de NaOH e calcinadas a 500 °C apresentaram efeito inverso devido principalmente a sua composição não ser tão multivariada;

5. Os craqueamentos termocatalíticos em Escala de Bancada utilizando os catalisadores LV calcinada a 800 °C, na concentração de 15%, e AA com solução de NaOH a 20%, na concentração de 15%, geraram PCB's com IA's considerados baixos quando comparados aos PCB's obtidos neste trabalho com outros catalisadores, porém na mesma escala. O IA do PCB obtido com 15% de LV calcinada a 800 °C só foi comparado com os PCB's obtidos com as lamas vermelhas calcinadas ou não, assim como, o IA do PCB obtido com 15% de AA com solução de NaOH a 20% só foi comparado com os PCB's obtidos com as aluminas ativadas ou não. A obtenção de IA's mais baixos podem ser associados às transformações sofridas pelos catalisadores (calcinação – LV; ativação e calcinação - alumina) e as concentrações utilizadas dos mesmos;
6. Além da análise de IA realizada em todos os PCB's obtidos na Escala de Bancada também foi realizada sobre os produtos dos craqueamentos térmico e termocatalíticos com 15% de LV calcinada a 800 °C e 15% de AA com solução de NaOH a 20%, a análise de FT-IR, a qual comprovou para os três craqueamentos citados a presença de picos característicos de: ácidos carboxílicos, alcanos e alquenos;
7. De acordo com os resultados obtidos nos craqueamentos termocatalíticos desenvolvidos na Escala Semipiloto utilizando o óleo de palma como matéria-prima, concluiu-se que os experimentos utilizando os catalisadores: LV calcinada a 800 °C, na concentração de 15%, e AA com solução de NaOH a 20%, na concentração de 15% contribuíram significativamente para a redução dos IA's dos seus produtos quando comparados com o IA do PCB obtido no craqueamento térmico nessa mesma escala;
8. Os PCB's obtidos na escala Semipiloto foram submetidos à análise de FT-IR, a qual comprovou a presença de picos de compostos orgânicos característicos de: ácidos carboxílicos, alcanos e alquenos. Além da análise de FT-IR, os PCB's da Unidade Semipiloto também foram submetidos às análises físico-químicas de densidade e viscosidade, por exemplo, de onde se observou e comprovou que valores elevados de densidade geralmente estão associados a valores elevados de viscosidade, o que caracteriza que o PCB apresenta um elevado peso molecular;

9. As destilações realizadas nos PCB's obtidos na Unidade Semipiloto dos craqueamentos térmico e termocatalíticos mostraram que as frações destiladas correspondentes à faixa do diesel pesado apresentaram maiores rendimentos em massa do que as frações correspondentes às faixas da gasolina e do querosene. Essas constatações validam o pensamento de utilizar, futuramente, os PCB's obtidos neste trabalho como substitutos parciais do óleo diesel derivado de petróleo;

10. Sobre os destilados foram realizadas análises: físico-químicas, de FT-IR e de RMN de ^{13}C e ^1H . A mais importante análise físico-química realizada foi o IA, pois através dela foram definidas quais as frações de destilado que poderiam ser submetidas ou não a análise de GC-MS. Verificou-se que os menores valores de IA's obtidos entre os destilados foram os das gasolinas, os quais variaram de: 0,69 a 1,10 mg de KOH/g de amostra. Com isso, os GC-MS das gasolinas foram realizados e comprovou-se a presença em todas elas de hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e naftênicos. Os FT-IR's de todas as gasolinas e de todos os dieséis obtidos comprovaram a presença nos espectrogramas de picos característicos de: ácidos carboxílicos, alcanos e alquenos. Vale salientar, que a análise de GC-MS é muito mais precisa e confiável do que o FT-IR. Já, os RMN's principalmente os de ^{13}C para a faixa do diesel serviram para confirmar que a estrutura desse hidrocarboneto é longa;

11. Assim os resultados obtidos neste trabalho servem para estimular a utilização de fontes alternativas de energia para a produção de biocombustíveis, uma vez que, os PCB's e as suas respectivas frações apresentaram uma composição similar aos principais derivados de petróleo.

6.1 SUGESTÕES

1. Uma das sugestões para trabalhos futuros é a continuidade dos experimentos de craqueamento com os catalisadores lama vermelha calcinada a 800 °C e AA com solução de NaOH a 20% em diferentes concentrações, respectivamente, com o intuito de obter PCB's com IA's mais baixos do que os já obtidos neste trabalho. Vale frisar, que o ideal é realizar primeiramente os experimentos em reatores de Escala de

Bancada para posteriormente serem reproduzidos os melhores resultados em Escalas maiores (Semipiloto e Piloto) devido os custos diferenciados dos processos;

2. Depois de comprovada a viabilidade técnica na produção de PCB's em Escalas menores (Bancada e Semipiloto) é interessante desenvolver os mesmos craqueamentos na Unidade Piloto com o objetivo de obter maiores quantidades desses produtos, os quais serão submetidos posteriormente ao processo de destilação para a verificação das possíveis faixas de hidrocarbonetos existentes. Com a obtenção dos destilados é interessante fazer curvas de destilação;
3. Outra sugestão é utilizar outro tipo de matéria-prima como, por exemplo, a borra de neutralização do óleo de palma, a qual pode colaborar com a ação dos catalisadores para a obtenção de IA's ainda menores;
4. Acerca do catalisador LV calcinada a 800 °C empregado no processo de craqueamento do óleo de palma continuar observando o efeito da hematita no processo, haja vista, que apesar dela não ter entupido as tubulações do reator na Escala Semipiloto, ela é considerada por autores como Garcia (2012) como uma fase mineralógica propícia em meio básico a entupir tubulações de reatores;
5. Outra sugestão seria reutilizar os gases não condensáveis para fornecimento de energia nos processos de craqueamento e assim diminuir custos com os gases de arraste: N₂, o qual é utilizado nos processos de craqueamento desenvolvidos nas Escalas de Bancada e Semipiloto e o GLP (Gás Liquefeito de Petróleo), o qual é utilizado para os craqueamentos desenvolvidos na Escala Piloto;
6. Por último, como neste trabalho só foram realizados experimentos em regime descontínuo na Unidade Semipiloto é interessante desenvolver nessa Unidade os mesmos experimentos só que em regime contínuo. Além disso, reproduzir na Unidade Piloto dependendo da viabilidade do processo, os mesmos experimentos desenvolvidos na Unidade Semipiloto para o regime contínuo.

REFERÊNCIAS

ABAL. **Associação Brasileira do Alumínio**. Disponível em: <<http://www.abal.org.br/>>. Acesso: mai. 2009.

ABREU, S. L. **Caracterização e dispersão em meio aquoso da α -alumina com tamanho de partícula submicrométrico e nanométrico**. 67 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, 2011.

AGRAWAL, A.; SAHU, K. K.; PANDEY, B. D. “Solid waste management in non-ferrous industries in indian”. **Resources, Conservation & Recycling**, n. 42, pp. 99-120, 2004.

ALP, A. GORAL, M. S. The influence of soda additive on the thermal properties of red mud. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2003. 73(1):p. 201-207.

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **AOCS Ca 5-40**: Acid Value. Washington, 1988.

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **AOCS Cc 7-25**: Refractive Index. Washington, 1997.

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **AOCS Cc 10c-95**: Determination of Mass per Unit Volume (“Liter Weight”) in Air of Oils and Fats. Washington, 1997.

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **AOCS Cd 3-25**: Saponification Value. Washington, 1997.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 445**: Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity). 2006.

ANTUNES, M. L. P. *et al* .Red mud from Brazil: thermal behavior and physical properties. **American Chemical Society**. p. 775-779, 2011.

AQUINO, T. F. **Beneficiamento químico da bauxita de Santa Catarina**. 2007. Dissertação de Mestrado (Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7148**. Determination of Mass per Unit Volume.

AUTA, M.; AMAT DARBIS, N. D.; MOHD DIN, A. T; HAMEED, B. H. Fixed-bed columnadsorption of carbon dioxide by sodium hydroxide modified activated alumina. **Chemical Engineering Jornal**. 80-87, 2013. Disponível em:<www.elsevier.com/locate/cej>. Acesso em: 15 fev. 2014.

BAGWELL, R. B.; MESSING, G. L. Critical factors in the production of sol-gel derived porous alumina. **Key Engineering Materials**, v.115, pp. 45-63, 1996.

BALAT, M.; BALAT, H. **A Critical Review of Bio-diesel as a Vehicular Fuel**. Energy Conversion and Management, 2008; 49 : 2727-2741.

BARATON, M. I. QUINTARD, P. J. **Molec. Struct.**, p. 337, 1982.

BARNWAL, B. K.; SHARMA, M. P. Optimization of Biodiesel Production by Sunflower Oil Transesterification. **Bioresource Technology**, 2005; 9 : 363-378.

BODAGHI, M.; MIRHABIBI, A. R.; ZOLFONUN, H.; TAHRIRI, M.; KARIMI, M. Investigation of phase transition of γ -alumina to α -alumina via mechanical milling method. **Phase Transitions**, v.81, número 6, p. 571-580, 2008.

BONOMI, A.; POÇO, J. G. R.; TRIELLI, M. A. **Biocombustíveis – A solução brasileira para uma matriz energética sustentável**. Revista Brasileira de Engenharia Química, Outubro, 2006.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005. Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. **Diário Oficial da União**. Poder Executivo, de 23 de setembro de 2005. Disponível em: < <http://www.azeiteonline.com.br/wp-content/uploads/2011/04/anvisa-resolucao-rdc270-de-22-09-2005.pdf>>. Acesso em: 28 nov. 2014.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 37, de 01 de dezembro de 2009. Fica estabelecida, por meio da presente Resolução, a especificação do querosene de aviação, destinado exclusivamente ao consumo em turbinas de aeronaves, comercializado por produtores, importadores, distribuidores e revendedores, em todo o território nacional, consoante as disposições contidas no Regulamento Técnico ANP nº 6/2009, parte integrante desta Resolução. **Diário Oficial da União**. Poder Executivo, de 02 de dezembro de 2009. Disponível em:< <http://sindipetroleo.com.br/resolucao-nº-37-anp-de-01-12-2009-dou-02-12-2009>>. Acesso em: 25 dez. 2012.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 57, de 20 de dezembro de 2011. Esta Resolução tem por objetivo regulamentar as especificações das gasolinas de uso automotivo e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. **Diário Oficial da União**. Poder Executivo, de 21 de dezembro de 2011. Disponível em:< <http://sindipetroleo.com.br/resolucao-nº-57-anp-de-20-12-2011-dou-21-12-2011>>. Acesso em: 25 dez. 2012.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 65, de 9 de dezembro de 2011. Regulamenta as especificações dos óleos diesel de uso rodoviário e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. **Diário Oficial da União**. Poder Executivo, de 12 de dezembro de 2011. Disponível em:< <http://sindipetroleo.com.br/resolucao-no-65-anp-de-9-12-2011-dou-12-12-2011>>. Acesso em: 25 dez. 2012.

BRASIL. Presidência da República. **Lei nº 11.097**, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. Publicada no D.O.U de 14.1.2005. Disponível em:

<<http://www4.planalto.gov.br/legislacao/legislacao-1/leis-ordinarias/legislacao-1/leis-ordinarias/2005#content>>. Acesso em: 29 jan. 2014.

BRECK, D. **Zeolitic Molecular Sieves: structure, chemistry, and use**. New York: A Wiley-Interscience publication, 1974.

BRUNORI, C.; CREMISINI, C.; MASSANISSO, P.; PINTO, V.; TORRICELLI, L. "Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility". **Journal of hazardous materials**, v. 117, n.1, pp. 55-63, 2005.

BUENO, O. C.; ESPERANCINI M. S. T.; TAKITANE, I. C. Produção de biodiesel no Brasil: aspectos socioeconômicos e ambientais. **Revista Ceres**, 507-512, 2009.

CARRE, S.; TAPIN, B.; GNEP, N.S.; REVEL, R.; MAGNOUX, P. **Model reactions as Probe of the Acid-Base Properties of Aluminas: Nature and Strenght of Active Sites**. Correlation with Physicochemical Characterization. *Applied Catalysis A: General* 2010; 372:26-33.

CASTALDI, P. SILVETTI, M. SANTONA, L. ENZO, S. MELIS, P. XRD, FT-IR, and thermal analysis of bauxite ore-processing waste (red mud) exchanged with heavy metals. **Clays and clay minerals**, 2008. 56(4): p. 461-469.

CBA. **Companhia Brasileira do Alumínio**. Disponível em: < <http://www.cia-brasileira-aluminio.com.br/pt/default.php?acao=nao>>. Acesso em: abril 2008.

CHANG, C. C.; WAN, S. W. China's motor fuels from tungoil. **Industrial and engineering chemistry**, 39, 1543. 1947.

CHAVES, M. H. **A ressonância magnética nuclear para o Químico Orgânico**. 2006. Disponível em:< [ttp://www.fapepi.pi.gov.br/novafapepi/ciencia/documentos/RMN-Mariana.PDF](http://www.fapepi.pi.gov.br/novafapepi/ciencia/documentos/RMN-Mariana.PDF)> Acesso em : 18 de jun.de 2011.

CORRÊA, I. M. R. **Estudo do processo de destilação do produto craqueado do óleo de palma (*Elaeis guineensis jacq*) em escala de bancada**. 2011. 50 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

COSTA NETO, P. R. *et al.* Produção de biocombustível alternativo a óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, nº 4, 2000, p. 531-73.

CRUZ, D. P. D. V. **Estudo comparativo da produção de diesel vegetal em escala semi – piloto e piloto**. 2011. 54 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

DEMIRBAS, A. "Introduction to Biofuels." **Biodiesel a Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines**, chapter 2, p. 39. Turkey, 2007.

DYER, J. R. **Aplicações de espectroscopia de absorção aos compostos orgânicos**. São Paulo: Edgard Blucher, 1969.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Palmas para o dendê. **Agroenergia em revista**. Brasília, 2011. Disponível em: <http://www.cnpae.embrapa.br/imprensa/agroenergiaemrevista/AgroenergiaEmRevista_ed02.pdf>. Acesso em: 15 jun. 2014.

EAA. **EUROPEAN ALUMINIUM ASSOCIATION**. Disponível em: <<http://www.eaa.net/>>. Acesso em: mai. 2008.

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

FARIA, E. A.; LELES, M. I. G.; IONASHIRO, M.; ZUPPA, T. O.; FILHO, N. R. A. Estudo da estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais por TG/DTG E DTA. **SciELO, Eclét. Quím**, v. 27, 2002.

FERRÉS, D. H. S. **Competitividade dos biocombustíveis no Brasil: uma comparação entre os principais biocombustíveis – etanol e biodiesel**. 2010. 167 p. Monografia (Mestrado em Agroenergia). Fundação Getúlio Vargas, Escola de Economia de São Paulo, São Paulo, 2010.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. LTC, 4 ed., 2009.

GARCIA, M. C. S. **Modificação do resíduo de bauxita gerado no processo Bayer por tratamento térmico**. 102 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

GUNSTONE, F. D. **The Chemistry of Oils and Fats: Sources, Composition, Properties and Uses**. Blackwell Publishing Ltd, 9600 Garsington Road, Oxford OX4 2DQ, UK, 2004.

GUSMÃO, J.; BRODZKI, D.; DJÉGA-MARIADASSOU, G.; FRETY, R. **Catal. Today**, 1989, 5, 533.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. LTC, 8 ed., 2012.

HATTORI, H. Heterogeneous Basic Catalysis. **Chem. Rev.**, 1995, 95 - 537.

HIND, R. A.; BHARGAVA, S. K.; GROCOTT, S. C. “The surface chemistry of Bayer process solids: a review”. **Colloids and surfaces a: physicochemical and engineering aspects**, n. 146, pp.359-374, 1999.

IAI. **International Aluminium Institute**. Disponível em: <<http://www.world-aluminium.org/>> . Acesso em: maio 2008.

IDEM, R. O.; KATIKANENI, S. P. R.; BAKHSHI, N. Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemicals: roles of catalyst acidity, basicity and shape selectivity on product distribution. **Fuel Processing Technology**, V. 51, P. 101-125, 1997.

JUNIOR, J. F.; MULLER, A. A. **A agricultura familiar e a dendeicultura na amazônia**. ISSN 1517-2244. Dezembro, 2004.

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

KATAOKA, H. *Journal of Chromatography Library*, V. 70, pp. 365-404, 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.

LEVIN, I.; BRANDON, D. Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences. **Journal American Ceramics Society**, v. 81, número 8, p. 1995-2012, 1998.

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

LHAMAS, D. E. L. *et al.* Estudo do Processo de Craqueamento Termocatalítico do Óleo de Palma (*Elaeis guineensis*) Neutralizado em Escala Semi-Piloto e Escala Laboratorial. In: 4º Simpósio Nacional de Biocombustíveis, 2011, Rio de Janeiro. **Anais eletrônicos...** Rio de Janeiro, 2011. Disponível em: < <http://www.abq.org.br/biocom/2011/trabalhos/64-9691.htm>>. Acesso em: 5 fev. 2013.

LIDE, D. R. **Handbook of chemistry and physics**, 84 ed., 2475 p., 2003.

LITANI-BARZILAI, I.; SELA, I.; BULATOV, V.; ZILBERMAN, I.; SCHECHTER, I. On-line remote prediction of gasoline properties by combined optical methods. **Analytica Chimica Acta**, v. 339, n. 1, PP. 193-199, 1997.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do Infravermelho. Salvador: **Quím. Nova**, Vol. 27, Nº 4, 670-673, 2004.

LOURENÇO, R. M. **Estudo da utilização da lama vermelha como catalisador no processo de craqueamento termocatalítico do óleo de palma (*Elaeis guineensis*)**. 60 f. TCC – Universidade Federal do Pará, Belém, 2013.

LUZ JÚNIOR, G. E. **Obtenção de diesel verde por craqueamento termocatalítico de óleo de buriti (*Mauritia flexuosa L.*) sobre materiais nanoestruturados do tipo LaSBA-15**. 114 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

MA, C. CHANG, Y. YE, W. SHANG, W. WHANG, C. Supercritical Preparation of Hexagonal γ -Alumina Nanosheets and its Electrocatalytic Properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, p.148-154, 2008.

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

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

MANFROI, E. P. **Avaliação da lama vermelha como material pozolânico em substituição ao cimento para produção de argamassas**. 2009. 152 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

MAPA – MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. AGE – Assessoria de Gestão Estratégica. **Projeções do agronegócio**: Brasil 2008/09 a 2018/19. Brasília, 2009. Disponível em:< <http://www.agricultura.gov.br/ministerio/gestao-estrategica/projecoes-do-agronegocio>>. Acesso em: 12 jan. 2013.

MAPA – MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. AGE – Assessoria de Gestão Estratégica. **Projeções do agronegócio**. Brasília, 2011. Disponível em:< <http://www.agricultura.gov.br/comunicacao/noticias/2011/12/brasil-e-lider-mundial-no-setor-de-agroenergia>>. Acesso em: 12 jul. 2014.

McCONCHIE, D.; CLARK, M.; DAVIES-McCONCHIE, F. “New strategies for the management of bauxite refinery residues (red mud)”. In: **Proceedings of the 6th international alumina quality workshop**, Brisbane, Australia, pp. 327-332, 2002.

MELO, A. C. R. **Craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de girassol (*Helianthus annus L.*) sobre materiais micro e mesoporosos**. 2010. 154 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

MERCURY, J. M. R.; GALDINO, L. G.; VASCONCELOS, N. S. L. S.; PAIVA, A. E. M.; CABRAL, A. A.; ANGÉLICA, R. S. Estudo do comportamento térmico e propriedades físico-mecânicas da lama vermelha. **Revista Matéria**, v. 15, n.3, pp. 445-460, 2010.

MEUSINGER, R.; FISCHER, G.; MOROS, R. The calculation of sensitometric properties of 1,2,4-triazolo [1,5-a] pyrimidines. **Journal fur praktische chemie**, v.341, p. 449-454, 1999.

MITTELBACH, M.; TRITTHART, P. J. **Am. Oil Chem. Soc.** 1988.

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

MOTA, S. A. P. **Estudo da Obtenção de Biocombustíveis a Partir do Processo de Craqueamento em Diferentes Escalas de Produção**. 331 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2013.

MUNRO, R. G. Evaluated material properties for a sintered α -alumina. **Journal American Ceramics Society**, v. 80, número 8, 1997.

NOGUEIRA, L. A. H. *et al.* **Agência Nacional de Energia Elétrica**. Adaptado pelo DPA/MAPA, 2005.

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

O'BRIEN, R. D. **Fats and Oil: Formulating and Processing for Applications**. 3 Ed. Texas: CRC, 2008.

- OLIVEIRA, J. A. **Grau de saponificação de óleos vegetais na flotação seletiva de apatita de minério carbonatítico**. 2005. 201 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2005.
- OLIVEIRA, R. M. **Análise de dados experimentais obtidos do processo de craqueamento termocatalítico do óleo de palma (*Elaeis guineensis*) em escala semi-piloto**. 2011. 58 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.
- PALMER, S. J.; FROST, R. L.; NGUYEN, T. “Hidrotalcites and their role in coordination of anions in Bayer liquors: anion binding in layered double hydroxides”. **Coordination Chemistry Reviews**, v.253, n. 1-2, pp. 250-267, 2009.
- PAN, Z.; LI, D.; YU, J.; YANG, N. “Properties and microstructure of the hardened alkali-activated red mud–slag cementitious material”. **Cement and Concrete Research**, v. 33, pp. 1437–1441, 2003.
- PIANOVSKI, J. G. **Utilização de misturas de óleo diesel e ésteres etílicos de óleo de soja como combustível alternativo: análise do desempenho do processo de combustão do motor diesel**. 2002. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba, 2002.
- PINES, H. J. A.; VESELEY, V. N.; IPATIEFF, J. **Am. Chem. Soc.**, 1955.
- PRADHAN, J.; DAS, S. N.; DAS, J.; RAO, S. B.; THAKUR, R.S. “Characterization of Indian red muds and recovery of their metal values”. **Light Metals**, pp. 87-92, 1996.
- PRADO, C. M. R. **Produção e caracterização de biocombustíveis por craqueamento de óleos vegetais via catálise com bauxita**. 2009. 137 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química, 2009.
- PRAMILA, T. S. B. Catalytic cracking of palm oil for the production of biofuels: optimization studies. **Bioresource Technology**, 593 – 601, 2007.
- QUIRINO, R. L. **Estudo do efeito da presença de alumina dopada com TiO₂ e ZrO₂ no craqueamento do óleo de soja**. 2006. 66 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Brasília, Brasília, 2006.
- QUIRINO, R. L.; TAVARES, A. P.; PERES, A. C.; RUBIM, . C.; SUAREZ, P. A. Z.; Studying the influence of alumina catalysts doped with tin and zinc oxides in the soybean oil pyrolysis reaction. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 86, n. 2, p. 167-172. 2009. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/content/d578843332205033>>. Acesso em: 10 jan. 2014.
- RAMOS, L. P.; KUCEK, K.; DOMINGOS, A. K.; WILHEM, H. M. Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento**, 31- 28, 2003.
- RIBEIRO, E. B. O. **O estudo da desoxigenação do produto de craqueamento catalítico de óleo de mamona (*Ricinus communis*) na presença de diversos catalisadores**. 2006. 58 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

SANTORA, L.; CASTALDI, P.; MELIS, P. "Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals". **Journal of Hazardous Materials**, 2006.

SANTOS, A. L. F. **O dendê como alternativa energética sustentável em áreas degradadas da amazônia**. 2007. 80 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

SANTOS, C. D. *et al.* Estudo da pirólise de óleo de soja sobre peneiras moleculares micro e mesoporosas. **SCIENTIA PLENA**, vol. 5, num. 11, 2009. Disponível em: < www.scientiaplenu.org.br >. Acesso em: 20 nov. 2012.

SANTOS, M. C. **Estudo do Processo de Craqueamento Termocatalítico da Borra de Neutralização do Óleo de Palma para Produção de Biocombustível**. 236 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2015.

SANTOS, M. C. *et al.* Estudo comparativo da variação de temperatura no processo de craqueamento catalítico do óleo de palma (*Elaeis guineensis*) em escala piloto. In: 7º Congresso Internacional de Bioenergia, 2012, São Paulo. **Anais eletrônicos...** São Paulo, 2012. 1 CD-ROM.

SHACKELFORD, J. F. **Introduction to materials science for engineers**, 6ª ed., Pearson Education Inc., Nova ersey, 2005.

SHAHIDI, F. Quality Assurance of Fats and Oils In: SHAHIDI, F (Org.) **Bailey's Industrial Oil & Fat Products** 6ª ed. v.1, John Wiley & Son, New York p.565-576, 2005.

SHAY, E. G. **Biomass Bioenerg**, 1993, 4, 227.

SHEN, B. H. L.; NCHARE, M. J. C. K. Enhancing the production of biofuels from cottonseed oil by fixed-fluidized bed catalytic cracking. **Renewable Energy**, 1033 – 1039, 2009. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/renene>. Acesso em: 25 out. 2012.

SHREVE, R. N; JR., J. A. B. **Indústrias de processos químicos**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2008.

SILVA, A. A. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas a partir do resíduo industrial lama vermelha para aplicações tecnológicas**. 2008. 44 p. Monografia – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

SILVA, M. S. **Craqueamento termocatalítico do óleo de buriti (*Mauritia flexuosa L.*), óleo de palma (*Elaeis guineensis*) e sabões do óleo de buriti (*Mauritia flexuosa L.*)**. 2011. 164 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

SILVA, P. R. F.; FREITAS, T. F. S. **Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível**. *Ciência Rural*, vol. 38, n.3, p.843-851, 2008.

SILVA, R. M. **Craqueamento Termocatalítico de Óleos Vegetais e Gorduras**. 2010. 189 f. Tese (Doutorado) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2010.

SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C. M.; DA MOTTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Revista Matéria**, v. 12, n. 2, pp. 322 – 338, 2007. Disponível em: <<http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10888>>. Acesso em: 5 jun. 2013.

SILVERSTEIN, R. M. BASSLER, G. C. MORRIL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Rio de Janeiro: Guanabara koogan, 1994.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2007.

SNARS, K.; GILKES, R. J. “Evaluation of bauxite residues (red muds) of different origins for environmental applications”. **Applied Clay Science**, v.46, pp. 13-20, 2009.

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

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 aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, p. 667-676, 2007.

SZKLO, A. S.; ULLER, V. C. **Fundamentos do refino de petróleo: tecnologia e economia**. 2ª ed. revisada e ampliada. Rio de Janeiro: Interciência, 2008.

THOMAS, J. E. *et al.* **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

VILLELA, A. A. **O dendê como alternativa energética sustentável em áreas degradadas da amazônia**. 2009. 175 f. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) – Universidade federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

VISENTAINER, J. V.; FRANCO, M. R. B. **Ácidos graxos em óleos e gorduras: identificação e quantificação**. São Paulo: Varela, 2006.

WANG, P.; LIN, L.; YUEXIANG, Z.; XIE, Y. Effect of pore size distribution of carbon-covered alumina on the preparation of submicrometer α -alumina powders. **Journal American Society**, v. 90, p. 402-406, 2007.

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

WANG, Y.; WANG, K.; GUAN, H.; Li G. Deacidification of dagang second lubricating oil distillate by combined solvent. **Petroleum Science and Technology**. v. 19, pag. 923-931, 2001.

WILLIAMS, P.; HORNE, P. A. The influence of catalytic type on the composition of upgraded biomass pyrolysis oils. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 31, p. 39 – 61, 1995.

YALÇIN, N.; SEVINÇ, V. "Utilization of bauxite waste in ceramic glazes". **Ceramics International**, n 26, pp. 485-493, 2000.

APÊNDICES

APÊNDICE A

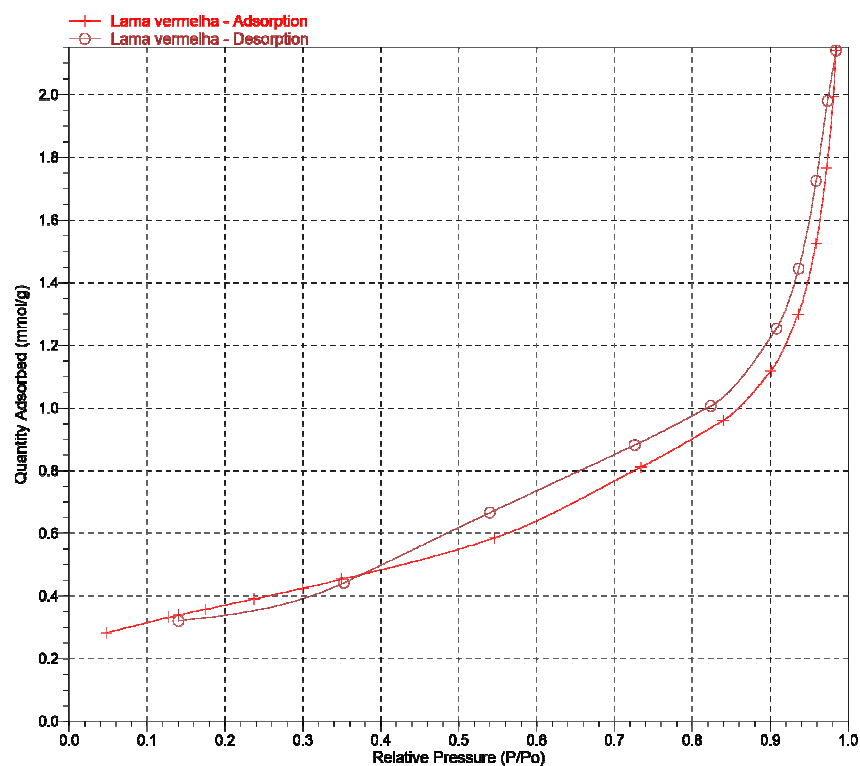
No Apêndice A está o Apêndice A1, o qual faz referência ao processo de peneiramento realizado sobre a massa inicial de lama vermelha (728,20 gramas) que foi depositada sobre a peneira de 60 mesh antes do Ro Tap (equipamento) ter sido ligado, pela primeira vez, com o conjunto de peneiras e o fundo recolhedor associado a ele.

Apêndice A1 - Dados obtidos no peneiramento da lama vermelha.

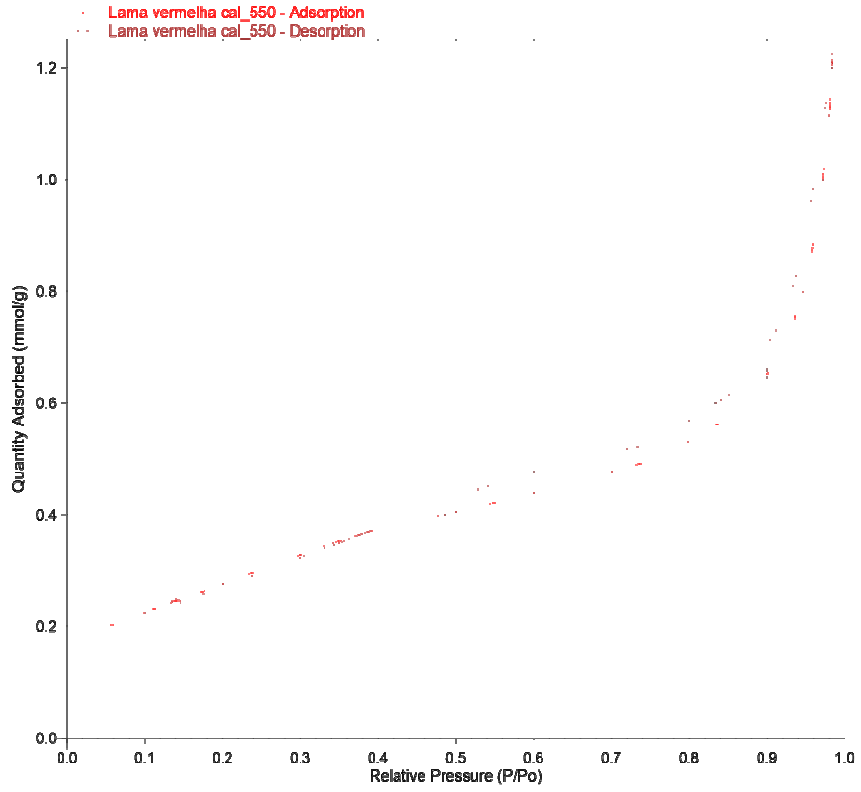
Peneiras	Massa das Peneiras Vazias (g)	Massa das Peneiras após o Ro Tap (g)	Massa retida (g)	Massa Passante (g)	% Massa Retida
60 Mesh	358,87	497,49	138,62	114,26	15,69
100 Mesh	338,22	452,48	114,26	234,78	32,24
150 Mesh	367,76	602,54	234,78	75,24	10,33
200 Mesh	363,72	438,96	75,24	164,52	22,59
Fundo Recolhedor	355,88	520,40	164,52	-----	-----

APÊNDICE B

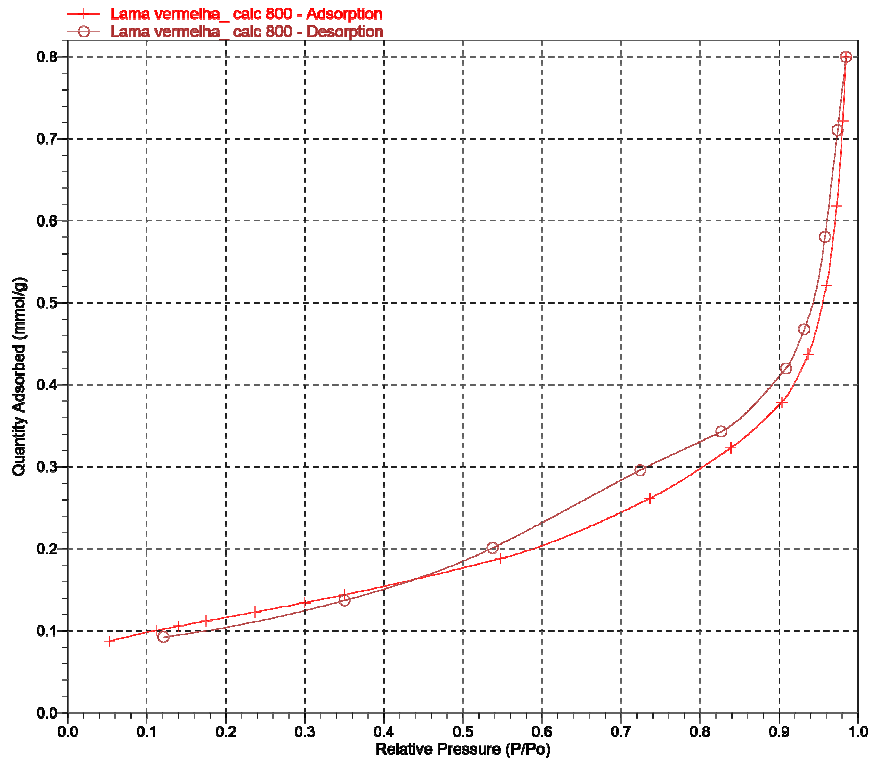
O Apêndice B apresenta as plotagens das curvas das isotermas (de adsorção e dessorção) da lama vermelha não calcinada (Apêndice B1) e calcinada a 550 (Apêndice B2), a 800 (Apêndice B3) e a 1000°C (Apêndice B4) respectivamente.

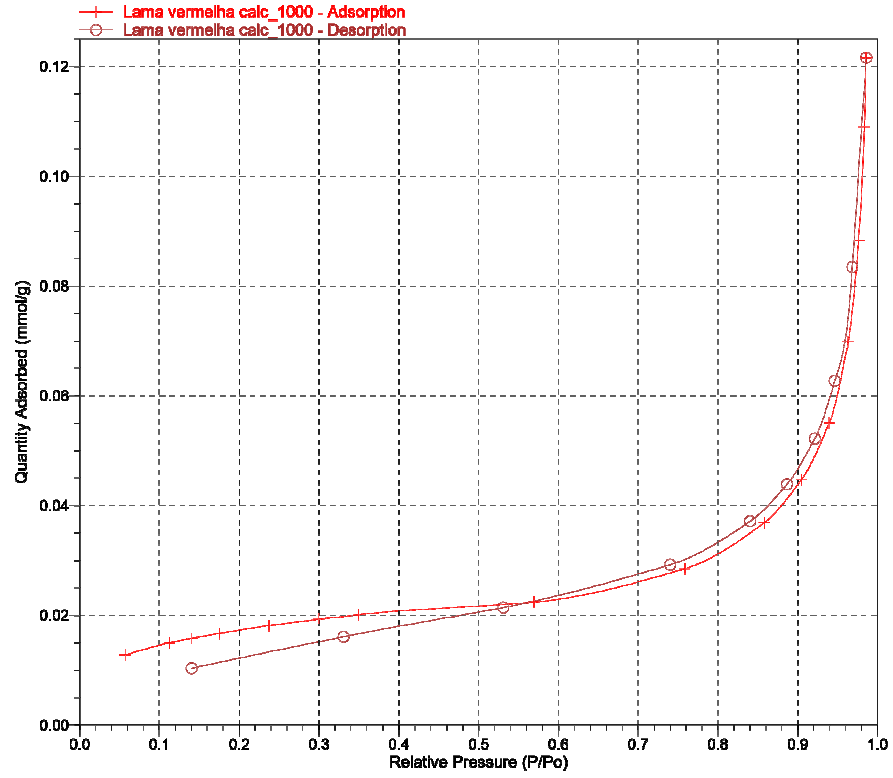
Apêndice B1 – Curvas das Isotermas da LV não calcinada.

Apêndice B2 – Curvas das Isotermas da LV calcinada a 550°C.



Apêndice B3 – Curvas das Isotermas da LV calcinada a 800°C.

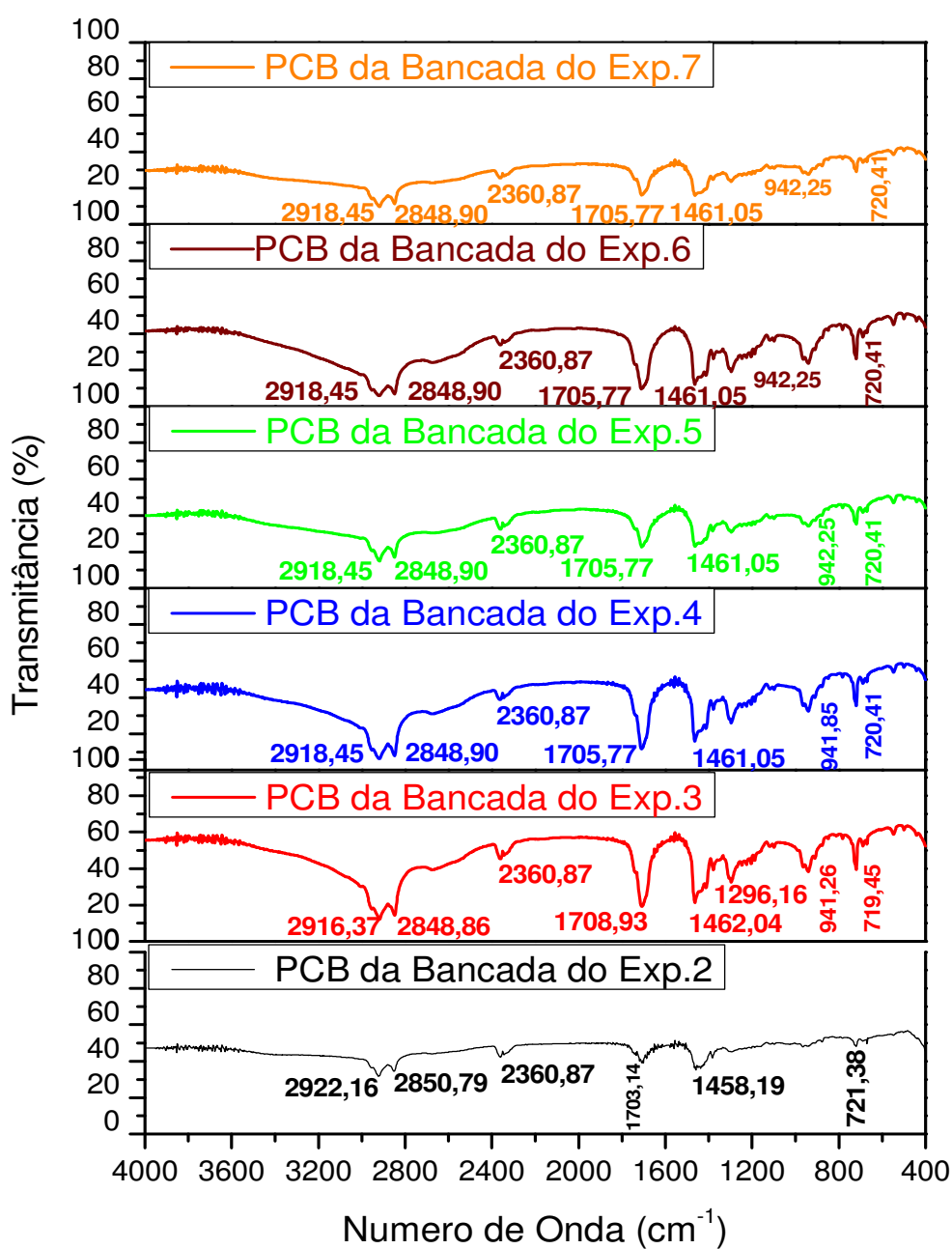


Apêndice B4 – Curvas das Isotermas da LV calcinada a 1000°C.

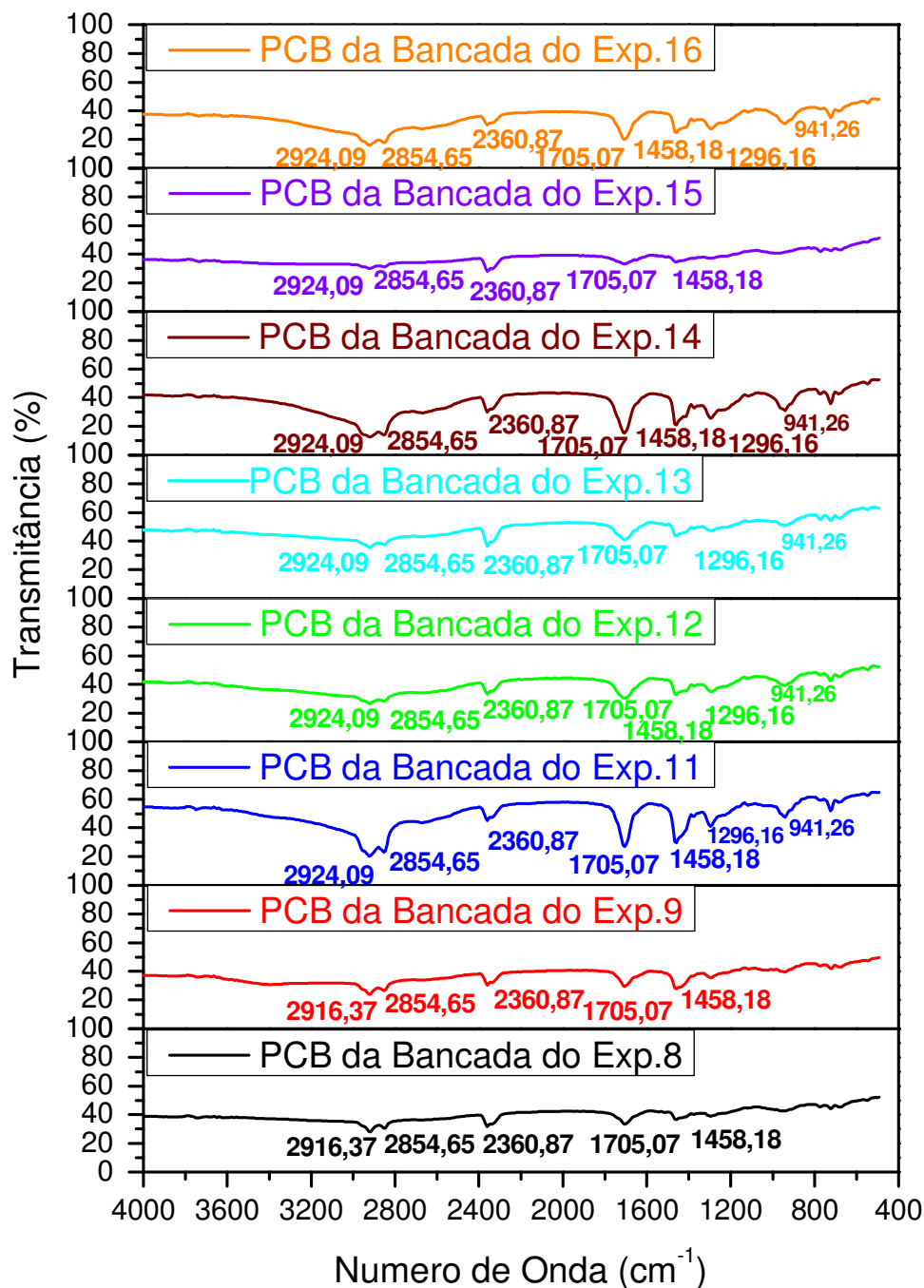
APÊNDICE C

O Apêndice C apresenta os espectros de FT-IR dos craqueamentos termocatalíticos realizados em Escala de Bancada.

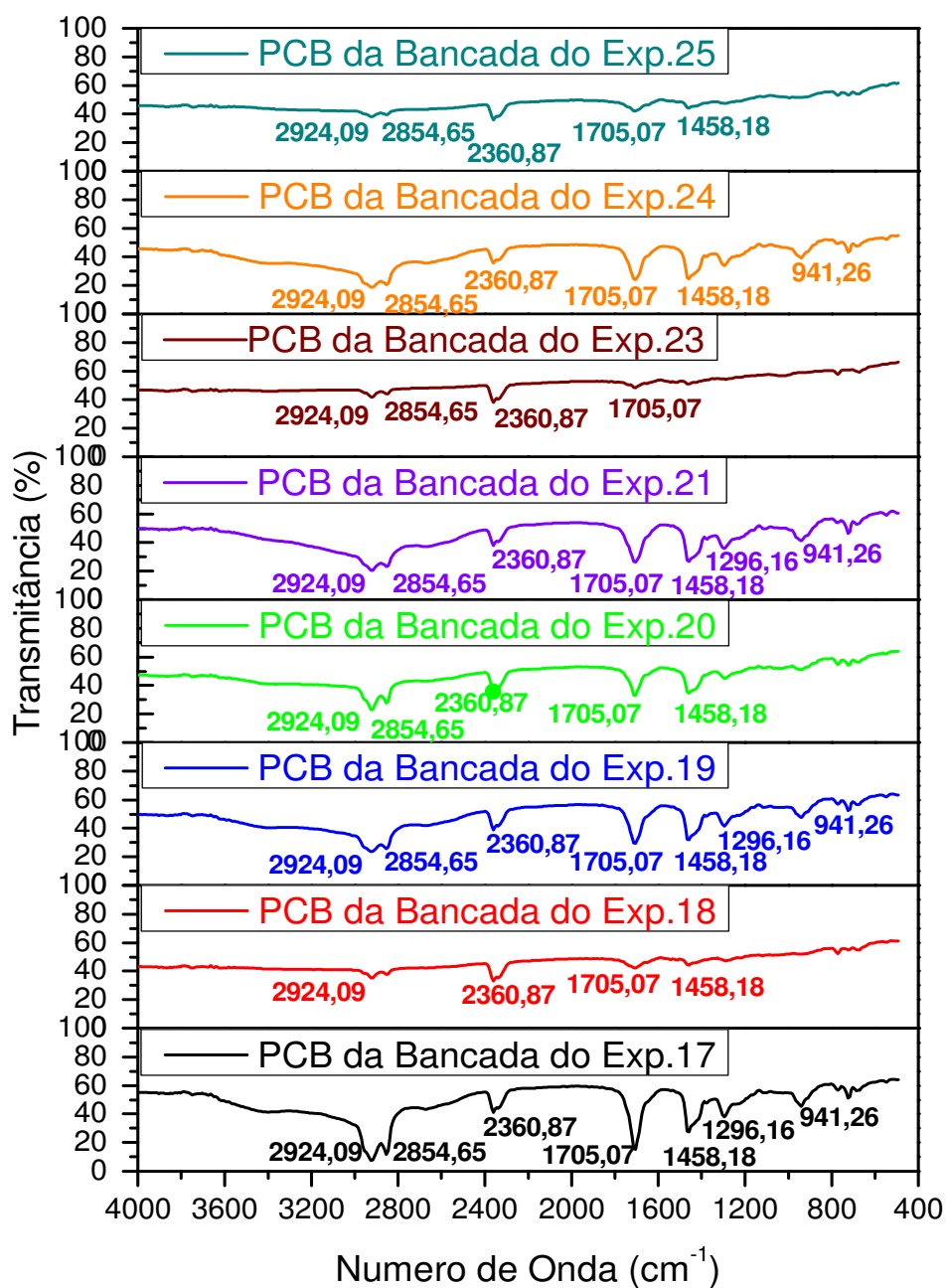
Apêndice C1 – Espectros de FT-IR do Experimento 2 ao Experimento 7.



Apêndice C2 – Espectros de FT-IR do Experimento 8 ao Experimento 16, com exceção do Experimento 10.



Apêndice C3 – Espectros de FT-IR do Experimento 17 ao Experimento 25, com exceção do Experimento 22.



APÊNDICE D

O Apêndice D, encontra-se subdividido nos Apêndices D1, D2 e D3, os quais mostram, respectivamente, os resultados dos processos de destilação (em termos de frações de hidrocarbonetos, refinado ou produto de fundo e gás) obtidos com os produtos dos craqueamentos térmico e termocatalíticos oriundos da Unidade Semipiloto.

Apêndice D1 - Destilados do Craqueamento Térmico.

Dados	Frações				Rafinado	Gás	Total
	Gasolina	Querosene	DL	DP			
Rendimento (%)	17,58	1,09	0	20,89	58,29	2,15	100
Rendimento (g)	68,09	4,22	0	80,91	225,72	8,33	387,27
TIF (°C)	66	209	0	324	-----	-----	-----
TFF (°C)	175	235	0	390	-----	-----	-----

Apêndice D2 - Destilados do Craqueamento Termocatalítico com 15% de alumina ativada com solução de NaOH a 20%.

Dados	Frações				Rafinado	Gás	Total
	Gasolina	Querosene	DL	DP			
Rendimento (%)	13,21	1,86	0,35	23,9	58,27	2,42	100,01
Rendimento (g)	52,47	7,37	1,42	94,94	231,49	9,61	397,30
TIF (°C)	84	197	293	316	-----	-----	-----
TFF (°C)	175	235	305	385	-----	-----	-----

Apêndice D3 - Destilados do Craqueamento Termocatalítico com 15% de LV calcinada a 800 °C.

Dados	Frações				Rafinado	Gás	Total
	Gasolina	Querosene	DL	DP			
Rendimento (%)	2,11	1,04	0,46	24,33	68,86	3,2	100
Rendimento (g)	8,49	4,19	1,85	98,03	277,39	12,89	402,84
TIF (°C)	135	211	272	310	-----	-----	-----
TFF (°C)	175	235	305	380	-----	-----	-----

Nos Apêndices acima, as siglas TIF e TFF significam, respectivamente, Temperatura Inicial de Formação e Temperatura Final de Formação.