



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

WENDERSON GOMES DOS SANTOS

**CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE FRITURA
RESIDUAL**

Belém
2013

WENDERSON GOMES DOS SANTOS

**CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE FRITURA
RESIDUAL**

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

Linha de Pesquisa: Processos Orgânicos

Orientador: Prof. Dr. *Ing.* Nélio Teixeira Machado
Orientador: Prof. Dr. Luiz Eduardo Pizarro Borges

Belém
2013

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

Santos, Wenderson Gomes dos, 1984-
Craqueamento termocatalítico do óleo de
fritura residual / Wenderson Gomes dos Santos. -
2013.

Orientador: Nélio Teixeira Machado;
Coorientador: Luiz Eduardo Pizarro Borges.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal
do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém,
2013.

1. Craqueamento catalítico. 2. Catálise. 3.
Resíduos industriais. I. Título.

CDD 22. ed. 660.2995

WENDERSON GOMES DOS SANTOS

CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE FRITURA
RESIDUAL


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

Linha de Pesquisa: Processos Orgânicos

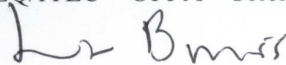
DATA DA AVALIAÇÃO _____ / _____ / _____

CONCEITO _____

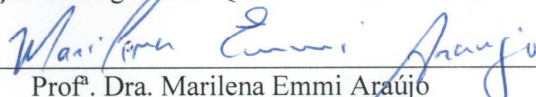
BANCA EXAMINADORA



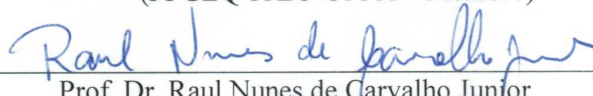
Prof. Dr. Nélio Teixeira Machado
(PPGEQ/ITEC – UFPA - Orientador)



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



Prof.ª Dra. Marilena Emmi Araújo
(PPGEQ-ITEC-UFPA – Membro)



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

Dedico este trabalho:

Aos meus pais, Manoel Domingos e Maria Ivone, pelo amor, diálogo e apoio principalmente nos momentos mais difíceis dessa caminhada, que não mediram esforços para realização desse sonho.

À minha esposa, Jamille dos Santos, por todo amor, compreensão e dedicação transmitidos durante mais essa estrada.

Á minha filha, Alice dos Santos, que com seu lindo sorriso, a cada dia me ensina algo novo, me faz sempre buscar o melhor.

E também ao meu avô Sebastião Gomes (Dedi) por estar comigo no início desta longa estrada, demonstrando muita paciência e carinho comigo.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar ao meu bom Deus, que me deu o dom da vida, permitindo, dessa forma, meu progresso moral e intelectual.

Aos meus pais Sr. Manoel Domingos dos Santos e Sr^a. Maria Ivone Lopes Gomes pela dedicação, carinho, paciência compreensão, dialogo e apoio financeiro, fatores esses essenciais para realização deste sonho.

A minha esposa Jamille Sauaia Martins dos Santos, por estar sempre ao meu lado em todos os momentos em que precisei de carinho e atenção, pelo incentivo, compreensão e amor dedicado.

As minhas filhas Alice Martins dos Santos e Ana Clara, pelo amor a mim confiado e também por me ensinarem o sentido da vida, me tornando uma pessoa melhor.

Aos meus irmãos (Neto, Walleison, Weberson, Antominaldo, Juliana, Welleson e Welderson), tios (Lígia Gomes e Mivaldo Costa) e familiares pelo apoio nesta nova investida, principalmente nos momentos de dificuldades.

Aos meus orientadores Prof. Dr. - Ing. Nélio Teixeira Machado e Prof. Dr. Luiz Eduardo Pizarro Borges, pela orientação, confiança, amizade, conhecimentos transmitidos e respeito a mim transmitidos, durante a realização deste trabalho.

Aos mestres. Silvio Alex, Dyenny Lhamas, Marcelo Santos e Marcilene Silva pela amizade e apoio técnico durante a realização deste trabalho.

A todos os meus colegas do curso, em especial, Romero, Dilson, Emerson, Iara, Haroudo, Mauro, Douglas, Deise e Roberto, pela amizade e convivência.

Ao Prof. Antônio Manoel pelos ensinamentos durante o período da minha iniciação científica.

A todos os Operadores da usina piloto de biodiesel (Nanhum, Ribamar e Sandro), pela amizade e apoio técnico.

Ao Capitão Ewerson Ribeiro e pelo apoio técnico durante os testes no IME.

A Sr^a Ana de Fátima e ao Sr. Roberto Martins, pela amizade e incentivo, principalmente nos momentos difíceis.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Por fim, agradeço a todos que de maneira direta e indireta contribuíram para a realização desse trabalho.

Deus não criou seres para que sejam perpetuamente devotados ao mal. Ele não os criou senão simples e ignorantes, e todos devem progredir num tempo mais ou menos longo, segundo sua vontade. A vontade pode ser mais ou menos tardia, como há crianças mais ou menos precoces, contudo, ela vem, cedo ou tarde, pela irresistível necessidade que o Espírito experimenta de sair de sua inferioridade e ser feliz.

São Luís

Em qualquer situação desagradável, o problema não será condenar e sim compreender. Não basta, entretanto unicamente compreender. É preciso aceitar a realidade e fazer melhor.

Chico Xavier/ Emmanuel

RESUMO

Neste trabalho foi estudado o processo de craqueamento termocatalítico do óleo de fritura nas escalas de bancada e piloto, variando-se o percentual do catalisador carbonato de sódio de 5 e 10% m/m em relação a matéria prima utilizada e temperatura de 440 °C. O objetivo foi obter misturas de hidrocarbonetos ricos na fração diesel. O óleo de fritura neutralizado e seco foi caracterizado em relação ao Índice de Acidez, Índice de saponificação, Viscosidade Cinemática, Densidade e Índice de Refração. Após o craqueamento, o produto líquido obtido foi purificado por decantação da fase aquosa e filtração simples em escala de bancada. Esse produto foi fracionado por destilação fracionada e os condensados foram coletados em um funil de decantação de acordo a faixa de destilação da gasolina (40°C-175°C), querosene (175°C-235°C), diesel leve (235°C-305°C) e diesel pesado (305°C-400 °C). Foi realizada a caracterização tanto físico química quanto da composição dos produtos líquidos e suas respectivas frações. Também foi realizada a evolução do processo de craqueamento em escala piloto, acompanhando o comportamento das características físico químicas e de composição do produto formado no decorrer do processo de craqueamento. Os resultados mostraram que o catalisador carbonato de sódio forneceu produtos de baixa acidez e com boas características para uso como combustível. A variação do percentual de catalisador influencia significamente as propriedades físico químicas e composição tanto do produto quanto de suas frações. Verificou-se, ainda, que o craqueamento termocatalítico do óleo de fritura propicia a formação de hidrocarbonetos ricos na fração do diesel (19,16% diesel leve e 41,18% diesel pesado para o teste com 10% de Na₂CO₃ e de 13,53% leve e 52,73% diesel pesado para o teste com 5% de Na₂CO₃). Os intervalos de tempos finais do craqueamento geram um combustível com baixo teor de acidez e com propriedades físico químicas em conformidade a norma especificada para o diesel mineral.

Palavras-Chaves: Craqueamento, Óleo de Fritura, Planta Piloto, Catálise.

ABSTRACT

This paper studied the cracking process termocatalítico the frying oil in bench and pilot scales, varying the percentage of sodium carbonate catalyst 5 and 10% m / m of raw material used and temperature of 440 ° C. The objective was to obtain hydrocarbon mixtures rich in diesel fraction. The frying oil was neutralized and dried characterized in relation to the Acid Value, Saponification, Viscosity, Density and Refractive Index. After cracking, the liquid product obtained was purified by decanting the aqueous phase and simple filtration bench scale. This product was fractionated by fractional distillation and condensate were collected in a separating funnel according to the distillation range of gasoline (40°C-175°C), kerosene (175°C-235°C), light diesel (235°C-305°C) and heavy diesel (305°C-400°C). Were characterized both physical as chemical composition of the liquid products and their fractions. We also carried out the evolution of the cracking process in pilot scale, with the behavior of physical characteristics and chemical composition of the product formed during the cracking process. The results showed that the catalyst sodium carbonate supplied products of low acidity and good characteristics for use as fuel. The variation in the percentage of catalyst significantly influences the physical and chemical composition of both the product and its fractions. It was found also that the cracking termocatalítico the frying oil promotes the formation of hydrocarbons in rich fraction of diesel (19.16% and 41.18% light diesel heavy diesel to the test with 10% Na₂CO₃ and 13, 53% light and heavy diesel 52.73% for the test with 5% Na₂CO₃). The time intervals generate the final cracking fuel with low acid content and physicochemical properties according to the specified standard mineral diesel.

Key-Words: Cracking, Frying Oil, Pilot Plant, Catalysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Representação de uma molécula de triglicerídeo	18
Figura 2 - Tipos de rancidez em óleos ou gorduras usados em frituras	22
Figura 3 - Craqueamento termocatalítico de triglicerídeos	24
Figura 4 - Influência da temperatura sobre os rendimentos dos produtos.....	25
Figura 5 - Mecanismo de transferência do hidrogênio gama	26
Figura 6 - Mecanismo da beta-eliminação no craqueamento de triacilglicerídeos: (A)Triglicerídeo, (A') Intermediário instável, (B) Ácidos carboxílicos, (C) Ceteno, (D) Acroleína	27
Figura 7 - Reação Global do craqueamento primário	28
Figura 8 - Reação de descarboxilação.....	28
Figura 9 - Reação de descarbonilação.....	28
Figura 10 - Mecanismo de reação para a pirólise de triglicerídeos, ciclização.....	29
Figura 11 - Mecanismo de reação para a pirólise de triglicerídeos, polimerização	30
Figura 12 – Reator contínuo de craqueamento.....	38
Figura 13 - Reator encamisado ^a e sistema de vácuo ^b	41
Figura 14 - painel de controle da planta piloto de biodiesel ^a e Armazenamento da matéria prima ^b	42
Figura 15 - Reator de vidro boro-silicato ^a e Sistema de craqueamento em bancada ^b	47
Figura 16 – Tanque de coleta de matéria prima	48
Figura 17 - Pre aquecedor e reator de craqueamento	48
Figura 18 .- Condensador Douple Piper e tanque de coleta	49
Figura 19 - Painel de controle da planta piloto de craqueamento termocatalítico	49
Figura 20 – Planta de craqueamento em escala de Bancada	51
Figura 21 - Planta de craqueamento termocatalítico em escala piloto	52
Figura 22 - Sistema de destilação fracionada.....	58
Figura 23 - Isolamento térmico da coluna de destilação	58
Figura 24 - Espectro de infravermelho de óleo de fritura	61
Figura 25 – Análise termogravimétrica do carbonato de sódio.....	62

Figura 26 – Difratoograma para o catalisador Na ₂ CO ₃	63
Figura 27 - Espectros de RMN de ¹³ C do produto Craqueado líquido do óleo de fritura com 5% de Na ₂ CO ₃	67
Figura 28 - Espectros de RMN de ¹ H do produto Craqueado líquido do óleo de fritura com 5% de Na ₂ CO ₃	67
Figura 29 - Espectros de RMN de ¹³ C do 1 Octadeceno	68
Figura 30 - Infra Vermelho dos produtos craqueados líquidos	73
Figura 31 - Espectros de RMN de ¹³ C do Produto Craqueado Líquido com 10% Na ₂ CO ₃	74
Figura 32 - Espectros de RMN de ¹ H do Produto Craqueado Líquido com 10% Na ₂ CO ₃	75
Figura 33 - Espectros de RMN de ¹³ C do Produto Craqueado Líquido com 5% Na ₂ CO ₃	75
Figura 34 - Espectros de RMN de ¹ H do Produto Craqueado Líquido com 5% Na ₂ CO ₃	76
Figura 35 - Frações do PCL. gasolina ^a e querosene ^b	77
Figura 36 - Frações do PCL. Diesel leve ^a e diesel pesado ^b	77
Figura 37 - Infra Vermelho do destilado na faixa da Gasolina.	81
Figura 38 - Infra Vermelho do destilado na faixa do Querosene	81
Figura 39 - Infra Vermelho do destilado na faixa do Diesel leve	82
Figura 40 - Infra Vermelho do destilado na faixa do Diesel Pesado.....	82
Figura 41 - Infra Vermelho do Resíduo Líquido.....	83
Figura 42 - Espectros de RMN de ¹³ C da fração do diesel pesado com 10% de Na ₂ CO ₃	85
Figura 43 - Espectros de RMN de ¹ H da fração do diesel pesado com 10% de Na ₂ CO ₃	85
Figura 44 - Sistema de Decantação. 3 fases ^a / 2 fases ^b /1 fase ^c	86
Figura 45 - Filtração simples ^a / Separação de fases ^b	87
Figura 46 - variação da temperatura de craqueamento com o tempo de reação.....	87
Figura 47 – Evolução do índice de acidez em função do tempo de reação.....	88
Figura 48 – Evolução do índice de saponificação em função do tempo de reação	89
Figura 49 - Evolução da densidade em função do tempo de reação	90
Figura 50 - Evolução da viscosidade cinemática em função do tempo de reação	91
Figura 51 - Evolução do índice de refração a em função do tempo de reação.....	92
Figura 52 - Evolução da corrosividade ao cobre em função do tempo de reação	92
Figura 53 - Evolução do ponto de fulgor em função do tempo de reação.....	93
Figura 54 - Infra vermelhos das amostras da evolução do processo com o tempo de reação	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais ácidos graxos de ocorrência natural	19
Tabela 2: Composição química em ácidos graxos de óleos e gorduras	20
Tabela 3: Propriedades texturais do carbonato de sódio	31
Tabela 4: Porcentagem de catalisador vs rendimento da acroleína.....	32
Tabela 5: Distribuição global do produto a 420 °C (% em peso).....	35
Tabela 6: Rendimentos dos produtos do craqueamento do óleo de soja com catalisadores básicos	36
Tabela 7: Resultados da reação de craqueamento catalítico com Na ₂ CO ₃	36
Tabela 8: Características físico-químicas do óleo de fritura neutralizado	60
Tabela 9: Balanço de massa do craqueamento térmico do óleo de fritura Neutro em escala de laboratório.....	64
Tabela 10: Características físico-químicas do produto líquido em escala de laboratório	64
Tabela 11: Balanço de massa do craqueamento termocatalítico em escala de laboratório	65
Tabela 12: Análises físico-químicas dos produtos craqueados líquido, juntamente com o padrão para o diesel segundo a ANP 65	66
Tabela 13: Características físico-químicas do produto líquido do craqueamento térmico	69
Tabela 14: Balanço de massa do craqueamento termocatalítico em escala de piloto	70
Tabela 15: Características físico-químicas do produto líquido do craqueamento termocatalítico em escala piloto	71
Tabela 16: Destilados do craqueamento com 10 % de Na ₂ CO ₃	78
Tabela 17: Destilados do craqueamento com 5 % de Na ₂ CO ₃	79
Tabela 18: Resultados de IV do produto craqueado líquido e suas frações	84

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 OBJETIVOS	17
1.1.1 Objetivo Geral	17
1.1.2 Objetivos Específicos.....	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 ÓLEOS E GORDURAS	18
2.2 ÓLEO DE FRITURA	21
2.3 CRAQUEAMENTO.....	23
2.3.1 Craqueamento Térmico de Óleos Vegetais.....	25
2.3.2 Craqueamento Termocatalítico	30
2.3.2.1 Catalisador	30
2.3.2.2 Carbonato de sódio	31
2.3.2.3 Craqueamento termocatalítico com catalisadores ácidos	32
2.3.2.4 Craqueamento termocatalítico com catalisadores básicos.....	33
2.4 FRACIONAMENTO DO PRODUTO CRAQUEADO LÍQUIDO	37
3 MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1 MATERIAIS	40
3.1.1 Óleo de Fritura Neutralizado.....	40
3.1.2 Catalisador	40
3.1.3 Reagentes Químicos	40
3.2 TRATAMENTO DA MATÉRIA PRIMA	41
3.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE FRITURA NEUTRALIZADO .	42
3.3.1 Índice de Acidez.....	42
3.3.2 Índice de Saponificação	43

3.3.3 Viscosidade Cinemática	44
3.3.4 Massa Específica	45
3.3.5 Índice de Refração	45
3.4 DESIDRATAÇÃO DO CATALISADOR	45
3.5 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE FRITURA NEUTRALIZADO	46
3.5.1 Unidade em Escala de Bancada	46
3.5.2 Unidade em Escala Piloto	47
3.6 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	50
3.6.1 Unidade em Escala de Bancada	50
3.6.2 Unidade em Escala Piloto	51
3.7 PURIFICAÇÃO DO PRODUTO LÍQUIDO CRAQUEADO	53
3.8 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR CARBONATO DE SÓDIO	53
3.8.1 Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (TG)	53
3.8.2 Difração de Raio X (DRX)	54
3.9 ANÁLISES DOS PRODUTOS DO CRAQUEAMENTO	54
3.9.1 Caracterização do Produto Craqueado Líquido	55
3.9.1.1 Viscosidade cinemática	55
3.9.1.2 Corrosividade em lâmina de cobre	55
3.9.1.3 Ponto de fulgor	56
3.9.1.4 Resíduo de carbono	56
3.9.1.5 Espectroscopia na região do infravermelho (IV).....	56
3.9.1.6 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio e de carbono (RMN ¹ H e RMN ¹³ C)	57
3.10 FRACIONAMENTO DO PRODUTO CRAQUEADO LÍQUIDO	57
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	60

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE FRITURA NEUTRALIZADO .	60
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO CARBONATO DE SÓDIO (NA ₂ CO ₃).....	61
4.2.1 Análise Térmica	61
4.2.2 Difração de Raios X	63
4.3 CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO ÓLEO DE FRITURA EM ESCALA DE LABORATÓRIO	64
4.4 CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE FRITURA EM ESCALA DE LABORATÓRIO	65
4.5 CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO ÓLEO DE FRITURA EM ESCALA PILOTO	69
4.6 CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE FRITURA EM ESCALA PILOTO.....	70
4.7 DESTILAÇÃO DO PRODUTO CRAQUEADO DE ÓLEO DE FRITURA RESIDUAL	77
4.8 EVOLUÇÃO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO	86
5 CONCLUSÃO	96
REFERÊNCIAS	98
APÊNDICE A	103
APÊNDICE B	106

1 INTRODUÇÃO

Com os crescentes aumentos dos preços do petróleo e derivados, principalmente gasolina e óleo diesel, juntamente com a preocupação com o meio ambiente, visto que os combustíveis de origem fóssil são as principais fontes de emissões de gases do efeito estufa, existe a necessidade de aumentar-se a participação de energias renováveis na matriz energética mundial.

Dentre essas energias renováveis, destacam-se as bioenergias que são produzidas partir de materiais derivados de fontes biológicas, que englobam não só os biocombustíveis líquidos para os transportes, mas também a biomassa sólida e o biogás. Deve-se ressaltar ainda que a produção de biocombustíveis deverá ser feita a partir de uma visão ecológica, ou seja, com a produção encaixada no ambiente natural e social e, assim, trazer benefícios à sociedade e ao planeta (CASTELLANELLI, 2008).

Somado à produção de biocombustíveis a partir da plantação de oleaginosas, pode-se incluir neste cenário os resíduos urbanos, mais especificamente o óleo de fritura usado, disponível imediatamente e que pode ser transformado em biocombustíveis de alta qualidade (CASTELLANELLI, 2008). Esta abordagem permite também a redução do impacto ambiental causado pela má destinação desse resíduo.

Existem três principais vantagens decorrentes da utilização de óleos residuais de fritura como matéria-prima para produção de biocombustível: a primeira, de cunho tecnológico, caracteriza-se pela dispensa do processo de extração do óleo; a segunda, de cunho econômico, caracteriza-se pelo custo da matéria prima, pois por se tratar de um resíduo o óleo residual de fritura tem preço mais reduzido; e, a terceira, de cunho ambiental, caracteriza-se pela destinação adequada de um resíduo que, em geral, é descartado inadequadamente impactando o solo e o lençol freático e, conseqüentemente, a biota desses sistemas (CHRISTOFF, 2006).

Mediante a busca por inovação e ratificação de metodologias de síntese dos biocombustíveis, etanol, biodiesel, biogás, h-bio, bio-óleo e produto craqueado líquido, vêm sendo desenvolvidas tecnologias que utilizam fontes renováveis e/ou resíduos como óleos e gorduras vegetais, gorduras animais, resíduos plásticos (principalmente polietileno e polipropileno), óleos residuais entre outros. Reações como a “esterificação, transesterificação, fermentação e transformações térmicas também conhecidas como craqueamento ou pirólise” são

exemplos de tecnologias aplicadas atualmente para a obtenção de energia proveniente de fontes renováveis (SANTOS, 2011).

Mais especificamente, a reação de craqueamento de triacilglicerídeos consiste na quebra de ligações envolvendo os grupos funcionais éster e, em menor grau, as cadeias carbônicas dos triésteres componentes dos óleos e gorduras formando uma mistura de compostos constituída principalmente de hidrocarbonetos e, em menor quantidade, compostos oxigenados (SUAREZ *et al*,2007). Esse processo ocorre em duas etapas distintas e sucessivas. A primeira etapa chamada de craqueamento primário é caracterizada pela formação de ácidos carboxílicos a partir do rompimento de ligações C-O entre a parte glicéridica e o resto da cadeia. No craqueamento secundário ocorre a degradação dos ácidos produzidos durante a primeira etapa.

Os produtos finais do craqueamento são influenciados por diversos fatores, tais como a composição química da matéria-prima utilizada, temperatura do processo, sistema de aquecimento, tipo de catalisador, percentual de catalizador, pressão, tipo de reator, tamanho do reator, tempo de residência e vapor (UZUN *et al.*, 2006/ MAHER e BRESSLER, 2006).

O combustível produzido pelo craqueamento térmico e termocatalítico não pode ser classificado como biodiesel. Trata-se de um biocombustível semelhante ao óleo diesel e pode ser denominado de bio-óleo e produto craqueado líquido. Bio-óleos são misturas multicomponentes composta de moléculas de diferentes tamanhos (CZERNIK e BRIDGWATER, 2004). Além disso, o bio-óleo ainda não é um produto comercial e não tem a padrões de qualidade definidos, o que seria necessário para a aplicação comercial futura.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo principal estudar o craqueamento termocatalítico de óleo de fritura residual, com o intuito de obter misturas de hidrocarbonetos rica na fração diesel.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Caracterização físico-químicas do óleo de fritura neutralizado;
- Realizar o craqueamento termocatalítico em escala de bancada e piloto;
- Investigar a influência do teor de catalisador Na_2CO_3 na eficiência do processo de craqueamento termocatalítico;
- Avaliar a evolução do processo de craqueamento termocatalítico em escala piloto;
- Caracterizar o produto craqueado líquido;
- Fracionar o produto craqueado líquido;
- Caracterizar os produtos obtidos no fracionamento do produto craqueado líquido;
- Comparar esses novos biocombustíveis com a especificação vigente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÓLEOS E GORDURAS

Óleos e gorduras são substâncias de origem vegetal, animal ou microbiana, insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos. Os óleos e as gorduras pertencem à classe química dos lipídeos. Esta é a classe mais abundante na natureza, sendo constituída por uma mistura de diversos compostos químicos, sendo os mais importantes os triacilglicerídeos, ácidos graxos livres e fosfatídios.

A primeira distinção entre um óleo e uma gordura é baseada na sua aparência física. De um modo geral, os óleos são definidos como substâncias líquidas à temperatura ambiente, enquanto que as gorduras caracterizam-se como substâncias sólidas. No Brasil, o Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA resolução nº 20/77), define a temperatura de 20°C como limite inferior para o ponto de fusão das gorduras, classificando como óleo o material cujo ponto de fusão situa-se abaixo de tal temperatura (Gonzalez, 2008).

As gorduras de origem vegetal resultam de processos de hidrogenação de óleos vegetais. Os óleos e gorduras são formados, principalmente, por triglicerídeos ou triacilgliceróis, ver figura 1, resultantes da combinação entre três moléculas de ácidos graxos e uma molécula de glicerol (LAGO et al. , 1997) .

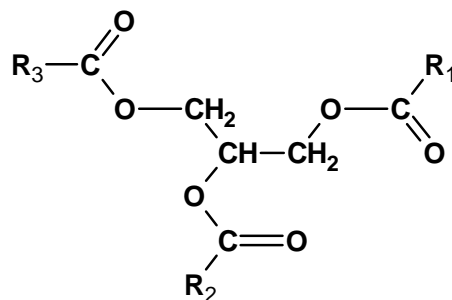


Figura 1- Representação de uma molécula de triglicerídeo

Os ácidos graxos de ocorrência natural nos óleos possuem, em geral, uma longa cadeia constituída de átomos de carbono e hidrogênio e um grupo terminal, característico dos ácidos

orgânicos, o grupo carboxila. Estes ácidos diferem basicamente entre si pelo comprimento da cadeia carbônica e pelo número e posição das duplas ligações, sendo classificados em ácidos graxos saturados, insaturados e incomuns. Na Tabela 1 são mostrados os principais ácidos graxos de ocorrência natural.

Com poucas exceções, os ácidos graxos de ocorrência natural contêm número par de átomos de carbono e apresentam uma cadeia linear, isto é, sem ramificações. Os ácidos graxos mais comuns apresentam 12, 14, 16 ou 18 átomos de carbono, embora ácidos com menor ou maior número de átomos de carbono possam ser encontrados em vários óleos e gorduras.

Tabela 1: Principais ácidos graxos de ocorrência natural

Ácido Graxo	Nome Químico	Estrutura (N° átomos de carbono : N° de duplas ligações)
Butírico	butanóico	4:0
Hexanóico	Capróico	6:0
Octanóico	Caprílico	8:0
Decanóico	Cáprico	10:0
Dodecanóico	Laurico	12:0
Tetradecanóico	Mirístico	14:0
Hexadecanóico	Palmístico	16:0
Octadecanóico	Esteárico	18:0
9 – Octadecenóico	Oleico	18:1 (9)
11 - Octadecenóico	Vacênico	18:1 (11)
9,12 - Octadecadienóico	Linoleico	18:2 (9, 12)
9,12,15-Octadecatrienóico	Linolênico	18:3 (9,12,15)

FONTE: GONZALEZ, 2008

O número de insaturações pode variar de 1 a 6, sendo que três insaturações são comuns e existe um predomínio de isômeros cis, especialmente nos óleos e gorduras naturais. A existência de isômeros trans, geralmente, é resultado de processos de hidrogenação (SONNTAG et al., 1979).

De acordo com a oleaginosa de origem ou até mesmo com o local de cultivo, cada tipo de óleo possui composição e propriedades físico-químicas específicas. A composição química em ácidos graxos de diferentes tipos de óleos vegetais e gorduras animais estão apresentadas Tabela

2.

Os ácidos graxos mais comuns na composição química dos óleos vegetais de maior interesse comercial são os ácidos palmítico, oléico e linoléico. O primeiro é encontrado em proporções que variam entre 40 a 50% da composição em ácidos graxos dos óleos provenientes dos frutos de certas espécies de palmeiras, como o óleo de palma (dendê). Já o óleo de soja apresenta em sua composição, o ácido oléico e linoléico como os ácidos graxos mais abundantes (COSTA NETO *et al*, 2000).

Tabela 2: Composição química em ácidos graxos de óleos e gorduras

Óleo Vegetal	Palmítico 16:0	Estearico 18:0	Palmitoléico 16:1	Oléico 18:1	Linoléico 18:2	Ricin 12-OH-oléico	Outros Ácidos
Sebo	29.0	24.5	-	44.5	-	-	-
Coco	5.0	3.0	-	6.0	-	-	65.0
Oliva	14.6	-	-	75.4	10.0	-	-
Amendoim	8.5	6.0	-	51.6	26.0	-	-
Algodão	28.6	0.9	0.1	13.0	57.2	-	0.2
Milho	6.0	2.0	-	44.0	48.0	-	-
Soja	11.0	2.0	-	20.0	64.0	-	3.0
Amêndoa	4.9	2.6	0.2	81.4	10.5	-	0.3
Semente de Papoula	12.6	4.0	0.1	22.3	60.2	-	0.8
Colza	3.5	0.9	0.1	54.1	22.3	-	9.1
Cártamo	7.3	1.9	0.1	13.5	77.0	-	0.2
Girassol	6.4	2.9	0.1	17.7	72.8	-	0.1
Rícino	-	3.0	3.0	3.0	1.2	89.5	0.3

FONTE: BALAT E BALAT, 2008.

Nos óleos vegetais, a maior parcela dos ácidos graxos se encontra esterificada (triacilgliceróis). A presença de grandes quantidades de ácidos graxos não-esterificados (ácidos graxos livres) é um indicativo de que alguma reação de degradação ocorreu ao lipídeo (CHRISTIE, 2003).

Destaca-se no Brasil a produção de óleo de soja. Apesar de a soja possuir baixa produtividade de óleo por hectare (de 400 a 500 kg/ha) a sua cultura possui a maior área plantada no País. A soja é responsável por cerca de 90% da produção brasileira de óleos vegetais, apesar de o óleo ser apenas um subproduto da planta (GONZALEZ, 2008).

2.2 ÓLEO DE FRITURA

Os óleos e gorduras utilizados repetidamente em fritura por imersão sofrem degradação por reações tanto hidrolíticas quanto oxidativas (COSTA NETO *et. al.*,2000), conforme mostrado na figura 2. Neste caso, a oxidação, que é acelerada pela alta temperatura do processo, é a principal responsável pela modificação das características físico-químicas e organolépticas do óleo. O óleo torna-se escuro, viscoso, tem sua acidez aumentada e desenvolve odor desagradável, comumente chamado de ranço.

De acordo com Lago et al . (1997), o processo de fritura expõe os óleos e gorduras a três agentes capazes de provocar alterações em suas composições químicas:

- a) água, proveniente do próprio alimento, responsável por alterações hidrolíticas e das quais resultam os ácidos graxos livres, monoglicerídios, diglicerídios e glicerol;
- b) oxigênio que entra em contato com o óleo ou gordura a partir de sua superfície e provoca alterações oxidativas. A oxidação envolve reações químicas complexas e é responsável pela formação de produtos organolepticamente inaceitáveis, odores e sabores estranhos;
- c) temperatura responsável pelas alterações térmicas. A exposição de óleos e gorduras a temperaturas elevadas pode levar à formação de polímeros, que são constituídos por duas ou mais moléculas de ácidos graxos e são responsáveis pelo aumento da viscosidade do óleo ou gordura.

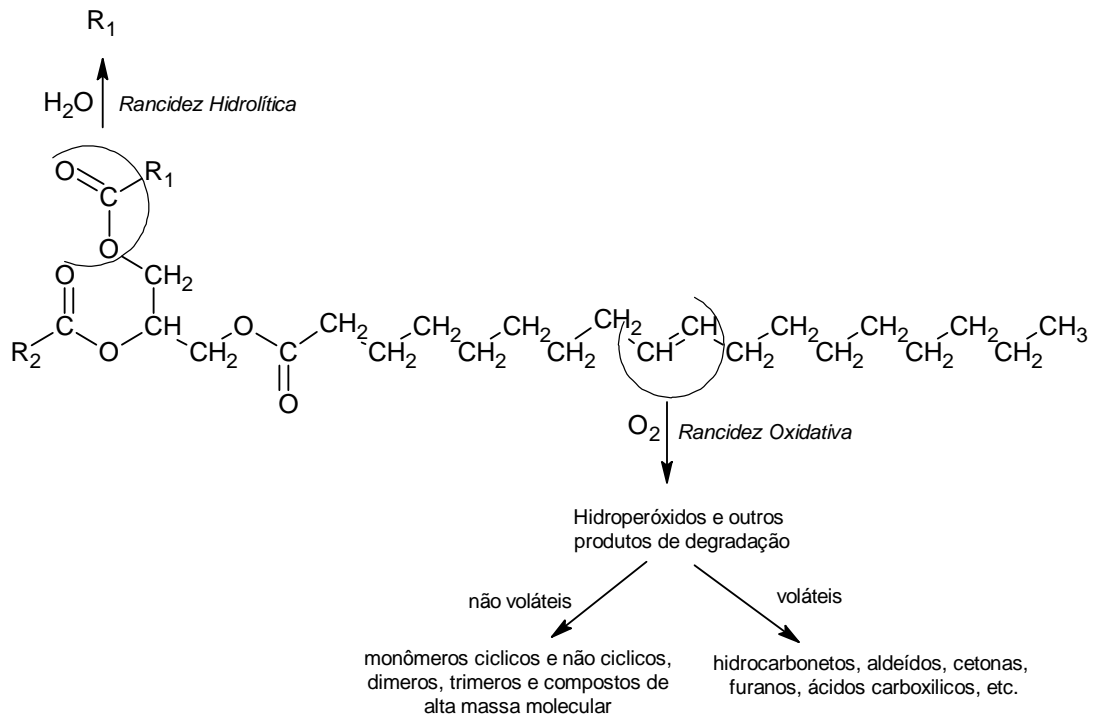


Figura 2 - Tipos de rancidez em óleos ou gorduras usados em frituras

FONTE: COSTA NETO et. al. 2000

O óleo, depois de usado, torna-se um resíduo indesejado e sua reciclagem como biocombustível alternativo não só retiraria do meio ambiente um poluente, mas também permitiria a geração de uma fonte alternativa de energia. Assim, duas necessidades básicas da sociedade seriam atendidas de uma só vez.

A reciclagem de um modo geral vem se mostrando cada vez mais necessária e vantajosa, quer seja por razões econômicas quer seja pelas ambientais. Hoje, no Brasil, parte do óleo vegetal residual oriundo do consumo humano é destinado a fabricação de sabões (MITTELBAACH, 1988;) e, em menor volume, à produção de biodiesel (FERRARI, OLIVEIRA e SCABIO, 2005). Entretanto, a maior parte deste resíduo é descartado na rede de esgotos, sendo considerado um crime ambiental inadmissível.

A pequena solubilidade dos óleos vegetais na água constitui um fator negativo no que se refere à sua degradação em unidades de tratamento de despejos por processos biológicos. Paralelamente, quando presentes em mananciais utilizados para abastecimento público, causam problemas no tratamento da água. A presença deste material, além de acarretar problemas de origem estética, diminui a área de contato entre a superfície da água e o ar atmosférico impedindo

a transferência do oxigênio da atmosfera para a água. Adicionalmente, os óleos e graxas em seu processo de decomposição reduzem o oxigênio dissolvido elevando a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), causando alterações no ecossistema aquático (DABDOUB, 2006).

Não existe um método único pelo qual é possível detectar todas as situações que envolvem a deterioração de óleos no processo de fritura. A determinação do ponto ideal para descarte tem impacto econômico significativo implicando em maior custo quando o óleo for descartado cedo, antes da sua degradação efetiva, e pela perda da qualidade do alimento, quando descartado tardiamente. Alguns indicadores utilizados por restaurantes e *fastfoods*, para determinar o ponto de descarte do óleo ou da gordura são alteração de cor, formação de fumaça e de espuma durante o processo de fritura e alterações de aroma e de sabor (O'BRIEN, 1998).

A reciclagem é uma forma muito atrativa de gerenciamento de resíduos, pois transforma o material descartado em insumos com diversas vantagens ambientais. Esta atividade pode contribuir para a economia dos recursos naturais, assim como para o bem estar da comunidade (FELIZARDO, 2003). O aproveitamento de resíduos de frituras vem ganhando espaço investigativo no Brasil com proposição de metodologias de reciclo apropriados, destacando-se entre outros, a produção de ésteres de ácidos graxos (WUST, 2004.).

2.3 CRAQUEAMENTO

Na indústria do petróleo, o craqueamento é um processo de refino que altera a composição de frações do petróleo, através de processos combinados de temperatura e de pressão; e, em alguns casos, na presença de um catalisador; transformando frações pesadas em frações mais leves.

Esse processo também pode ser utilizado para produção de biocombustíveis a partir matérias primas como óleos vegetais in natura, óleo residual de fritura, plásticos e tecidos.

A reação de craqueamento de triglicerídeos consiste na quebra de ligações envolvendo os grupos funcionais éster e, em menor grau, as cadeias carbônicas dos ácidos graxos componentes dos óleos e gorduras, pelo aumento da temperatura do sistema, formando uma mistura de compostos constituída principalmente de hidrocarbonetos e, em menor quantidade, compostos oxigenados (SUAREZ *et al*,2007), conforme mostra a figura 3. De fato, com o aumento da

temperatura, ocorre maior vibração das diversas ligações químicas ali presentes. Quando a energia cinética dos átomos envolvidos em uma ligação química supera a energia potencial que os mantém unidos, dá-se início ao processo de degradação térmica (QUIRINO, 2006).

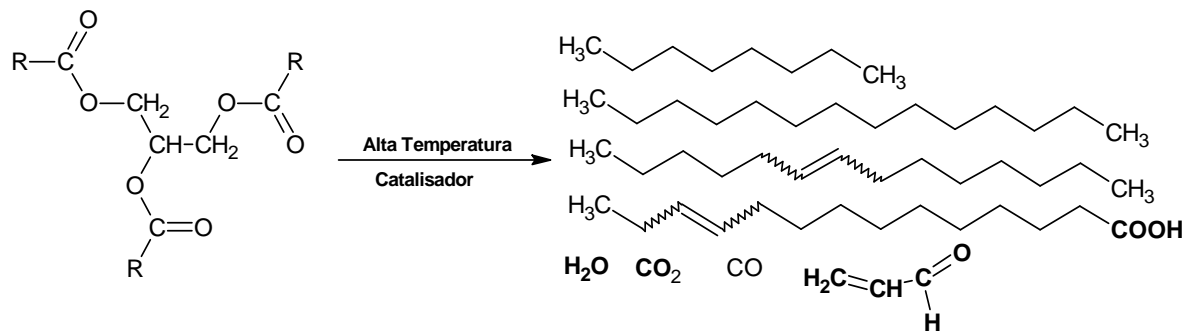


Figura 3 - Craqueamento termocatalítico de triglicerídeos

FONTE: SUAREZ, 2009

O aquecimento em ausência de oxigênio (pirólise) de compostos orgânicos provoca a quebra das cadeias originalmente presentes, resultando em uma mistura de moléculas com cadeias menores e alguns produtos de elevada massa molar, precursores na formação de coque. No caso da pirólise de triacilglicerídeos, as diversas moléculas menores formam uma mistura de hidrocarbonetos com características físico-químicas muito semelhantes àquelas dos combustíveis fósseis, constituindo um ótimo substituinte para geração de energia (QUIRINO, 2006).

A maioria dos estudos que envolvem a pirólise de óleos vegetais são geralmente realizadas em temperaturas entre 300 e 500°C, pressão atmosférica e com tempos de residência relativamente longos, superiores a 1 hora.

Sem e Kar (2011) conduziram experimentos de craqueamento com bolo de sementes de cominho preto como matéria prima, na faixa de temperatura de 300°C a 800°C, e concluíram que a melhor temperatura de operação foi 450°C, quando se obteve um maior rendimento em produto líquido. A partir desta temperatura o rendimento do produto líquido decresceu gradualmente, com o aumento da produção de produtos gasosos. Isto indica que acima dessa temperatura o efeito de reações de craqueamento secundário deve ser mais significativo (figura 4).

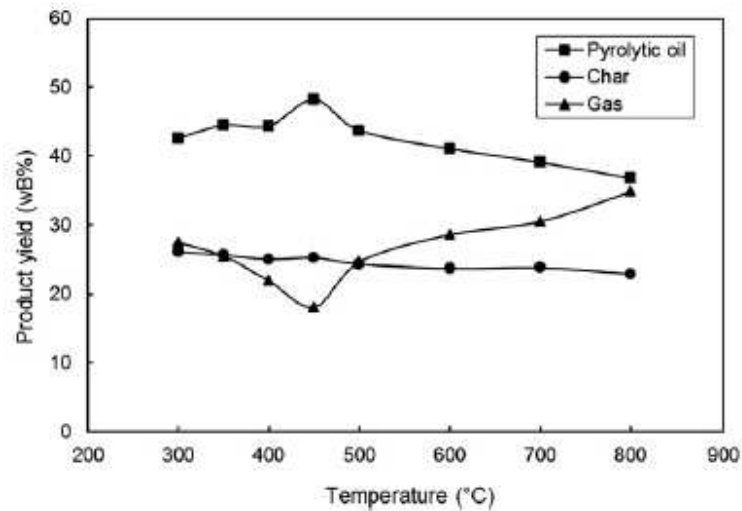


Figura 4 - Influência da temperatura sobre os rendimentos dos produtos
 FONTE: SEM E KAR, 2011

A semelhança do que ocorre na indústria do petróleo, o craqueamento de triacilglicerídeos pode ser conduzido com ou sem catalisadores.

2.3.1 Craqueamento Térmico de Óleos Vegetais

A pirólise ou o craqueamento de óleos vegetais é um processo de obtenção de um combustível vegetal, que envolve uma decomposição orientada e controlada do óleo vegetal, por via de um processo térmico (GONZALEZ, 2008), realizada na ausência de qualquer catalisador. Apesar da simplicidade, este método apresenta a grande desvantagem de formação de compostos oxigenados, os quais tornam o produto ácido (SANTOS, 2007). O processo ocorre em duas etapas distintas e sucessivas (CHANG E WAN, 1943). A primeira etapa, caracterizada pela formação de espécies ácidas, chamada de craqueamento primário e a segunda etapa, caracterizada pela decomposição dos ácidos produzidos durante a primeira etapa, recebe o nome de craqueamento secundário.

A primeira etapa do craqueamento é caracterizada pela formação de compostos ácidos, principalmente ácidos carboxílicos, a partir do rompimento de ligações C-O entre a parte glicerídica e o resto da cadeia do ácido graxo. Para explicar esse processo, foram propostos dois mecanismos distintos: a transferência de um hidrogênio gama e a eliminação de um hidrogênio

beta; embora o último seja mais coerente com os produtos obtidos, trabalhos relatados na literatura mostram, por análises cromatográficas, a presença de produtos formados pelas duas rotas indicando que ambas podem acontecer durante o processo de craqueamento (QUIRINO, 2006).

No mecanismo da 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”, não verificada dentre os produtos da reação (figura 5). Sua ausência pode ser explicada por uma provável degradação posterior a altas temperaturas.

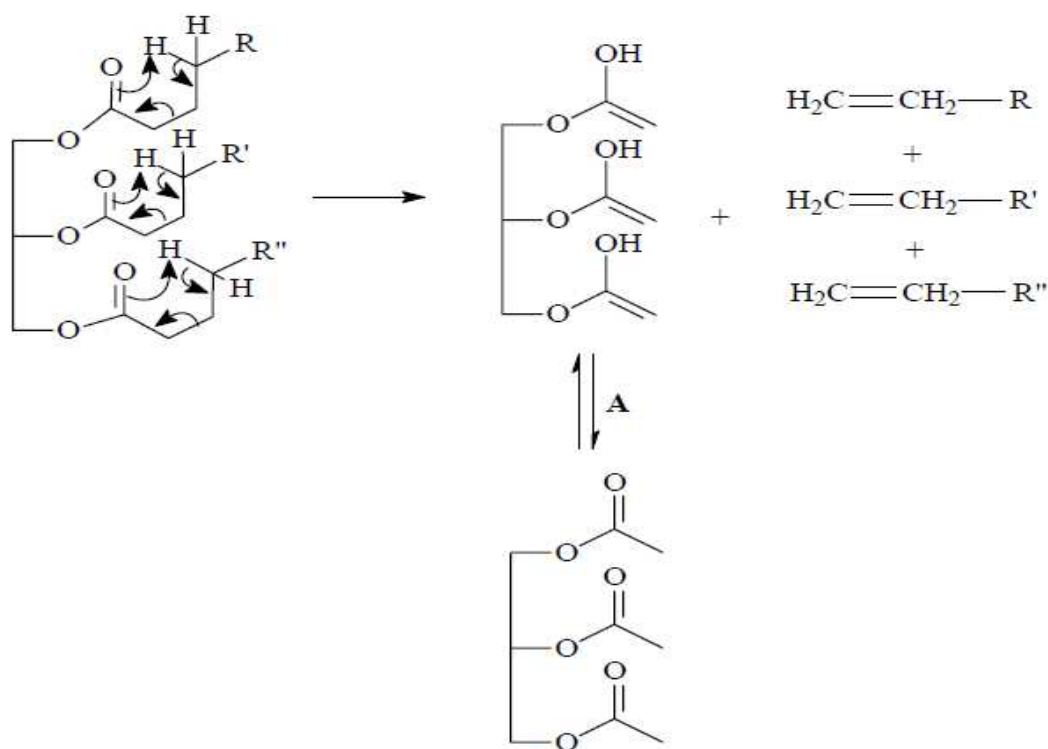


Figura 5 - Mecanismo de transferência do hidrogênio gama

No mecanismo da beta eliminação, uma estrutura intermediária de seis membros fornece 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 referida cadeia, formando o intermediário já citado. A seqüência do mecanismo está indicada na figura 6. Uma seqüência de duas eliminações betas nas

cadeias de um triacilglicerídeo e um rearranjo final resultam em dois ácidos carboxílicos de cadeia longa, uma molécula de acroleína e uma molécula de ceteno. Os números de átomos de carbono nas cadeias dos ácidos e do ceteno dependem diretamente da composição do triglicerídeo em questão (figura 7), uma vez que a clivagem de ligações carbono-carbono demanda uma maior quantidade de energia do que se verifica necessário no rompimento de ligações carbono-oxigênio e, portanto, acontecem com frequência menor (QUIRINO, 2006). A acroleína e os cetenos, por serem muito reativos, se combinam gerando outros compostos oxigenados (RIBEIRO,2006).

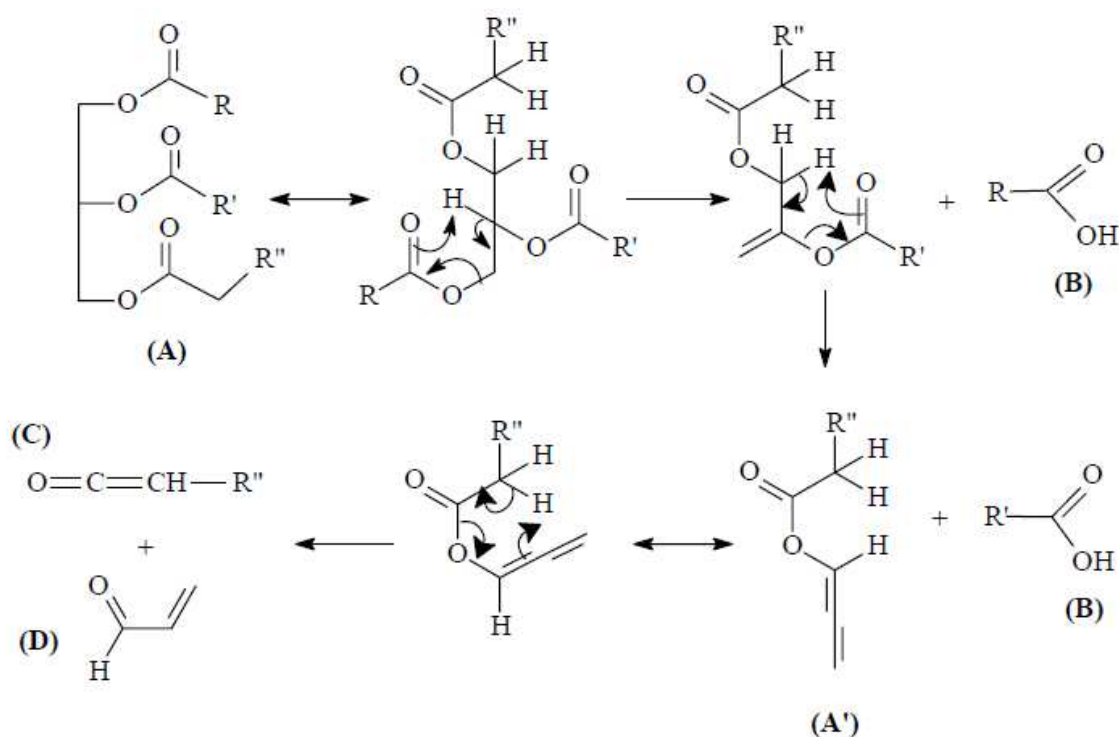


Figura 6 - Mecanismo da beta-eliminação no craqueamento de triacilglicerídeos:
 (A) Triglicerídeo, (A') Intermediário instável, (B) Ácidos carboxílicos, (C) Ceteno, (D) Acroleína

FONTE: QUIRINO, 2006

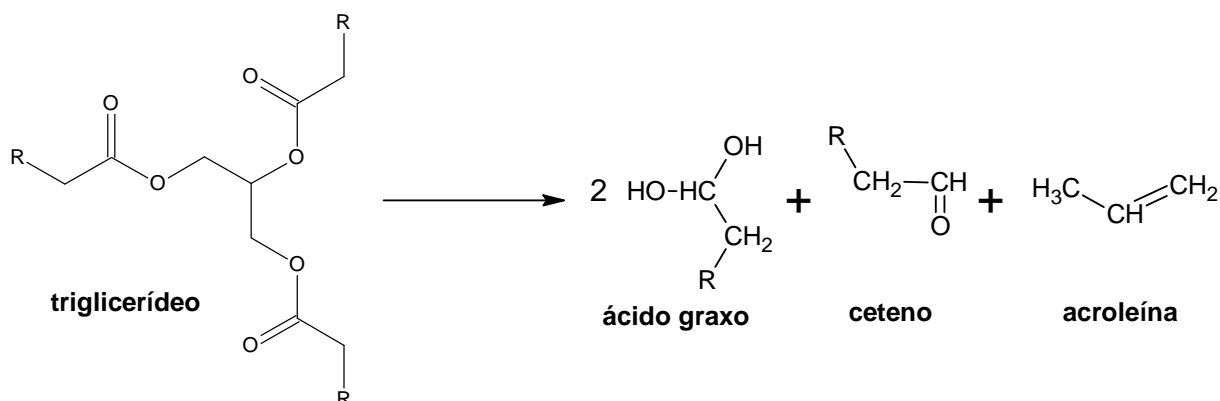


Figura 7 - Reação Global do craqueamento primário

As principais reações propostas para a desoxigenação dos ácidos carboxílicos gerados no craqueamento primário são a descarboxilação e a descarbonilação, (Figuras 8 e 9 respectivamente). Na descarboxilação são formados alcanos e dióxido de carbono, enquanto na descarbonilação são formados alcenos, água e monóxido de carbono. Experimentalmente, verificou-se, por meio da composição dos produtos finais, que os dois mecanismos acontecem simultaneamente durante um processo simples de pirólise, mas que a presença de catalisadores pode favorecer uma das duas rotas (QUIRINO, 2006).

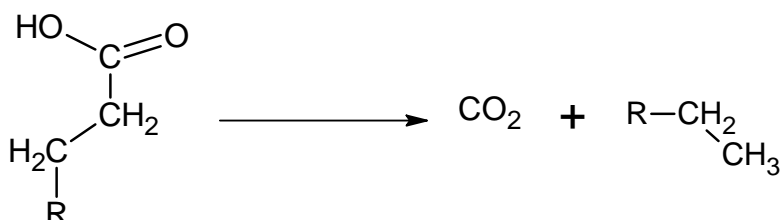


Figura 8 - Reação de descarboxilação

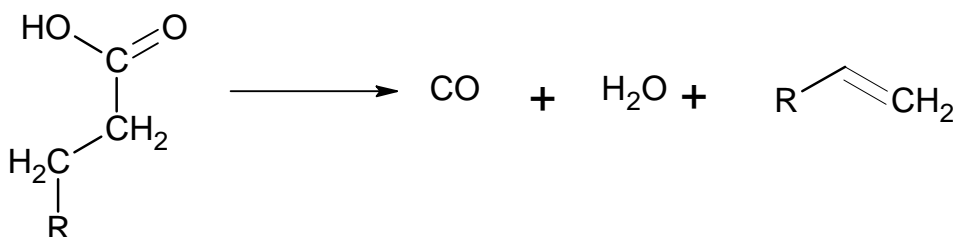


Figura 9 - Reação de descarbonilação

Quando se opera com temperaturas mais elevadas no processo de craqueamento, os produtos orgânicos de cadeia longa podem sofrer ciclizações (OOI, 2005) combinadas com processos de desidrogenações, conforme figura 10. Quando a temperatura é mantida em

condições apenas suficientes para estabelecer o craqueamento, é possível evitar a formação de compostos aromáticos, aumentando assim a fração de alcanos e alquenos (RIBEIRO,2006).

Os ácidos graxos insaturados produzem concentrações significativas de compostos aromáticos e concentrações mais baixas de olefinas, enquanto que os ácidos graxos saturados propiciam baixas concentrações de aromáticos e elevados teores de olefinas (KONWER *et al.*, 1989).

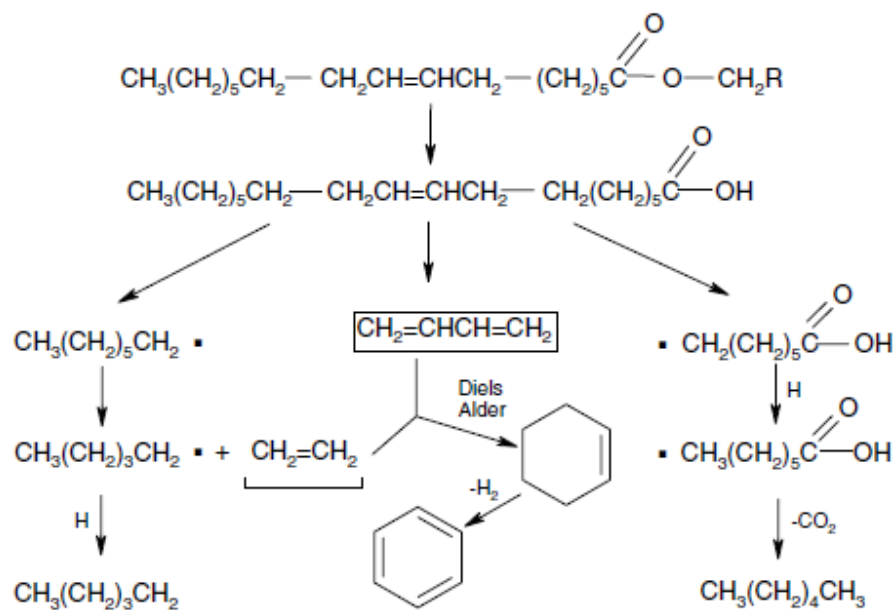


Figura 10 - Mecanismo de reação para a pirólise de triglicerídeos, ciclicização
 FONTE: SCHWAB *et al.*, 1989

Além de compostos cíclicos são formados compostos radicalares, que favorecem a reação entre duas ou mais moléculas, formando produtos de maior peso molecular. A figura 11 mostra as possíveis polimerizações que podem ocorrer durante o craqueamento (RODRIGUES, 2007).

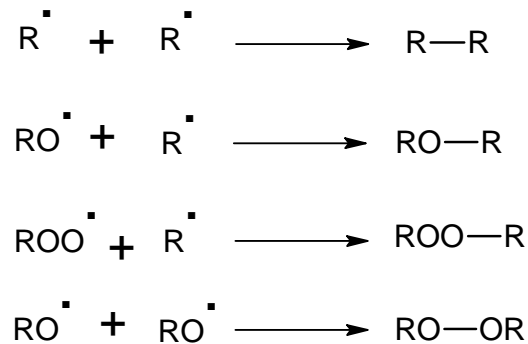


Figura 11 - Mecanismo de reação para a pirólise de triglicerídeos, polimerização
 FONTE: RODRIGUES, 2007

2.3.2 Craqueamento Termocatalítico

2.3.2.1 Catalisador

Catalisador é uma substância que afeta a velocidade de uma reação, porém sai inalterado do processo (FOGLER, 2009). O catalisador geralmente muda uma velocidade de reação por meio de uma diferente rota molecular (“mecanismo”) para a reação. O desenvolvimento e o uso de catalisadores consiste na busca constante por novas maneiras de aumentar o rendimento no produto desejado. O uso de um catalisador proporciona um caminho de reação que tem energia de ativação mais baixa do que o da reação não catalisada (ATKINS, 2006).

Catalisador pode tanto acelerar como retardar a formação de um produto particular, no entanto o catalisador não altera a composição final do equilíbrio termodinâmico do sistema, e somente modifica a velocidade com que o sistema se aproxima deste equilíbrio (ATKINS, 2006).

No caso de catalisadores sólidos heterogêneos, onde a reação catalítica ocorre na interface sólido-fluido, uma grande área interfacial é quase sempre essencial para atingir significativa atividade. Em muitos catalisadores essa área é provida por uma estrutura porosa interna. Um catalisador que tem uma grande área resultante dos poros é dito ser um catalisador poroso. Algumas vezes, os poros são tão pequenos que admitem apenas pequenas moléculas, impedindo a entrada de moléculas maiores.

2.3.2.2 Carbonato de sódio

O carbonato de sódio, Na_2CO_3 , é um sólido branco, inodoro e moderadamente solúvel em água. Não é inflamável, nem explosivo. É produzido, atualmente, sinteticamente em larga escala a partir de cloreto de sódio pelo Processo Solvay ou extraído de minérios de trona. Antes de o método Solvay ser desenvolvido, esse carbonato, era sintetizado pelo processo LeBlanc (SHEREV, 1997).

Essa substância, também conhecida como barrilha, tem uma enorme aplicação em diversos processos industriais importantes, tais como na produção de vidro, sabões, remédios, papel, cerâmica, têxteis, metalúrgica, produtos químicos, petróleo, fotografia, couro, produtos agrícolas, abrandamento de água, gás de iluminação, açúcar, alimentos e corantes (SHEREV, 1997). Em alguns processos químicos é utilizada para reduzir a acidez de uma determinada solução.

As propriedades texturais do carbonato de sódio (Na_2CO_3) comercial estão ilustradas na tabela 3.

Tabela 3: Propriedades texturais do carbonato de sódio

Propriedades	Na_2CO_3
Área (m^2/g)	2,7
Volume (cm^3/g)	0,005
Tamanho do Poro (Å)	84

FONTE: SILVA, 2010

No craqueamento térmico o craqueamento primário é favorecido, com formação de compostos oxigenados (aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos), onde se identifica altos rendimentos e altos índices de acidez do produto líquido orgânico. Quando esta reação é realizada na presença de catalisadores, reações secundárias são favorecidas levando à uma redução desses produtos oxigenados e conseqüentemente a diminuição da acidez. De acordo com IDEM *et al.* (1997), os catalisadores interferem somente no craqueamento secundário e nas reações de desidrogenação e aromatização.

Prado e filho (2009) realizaram testes de craqueamento térmico e craqueamento térmico catalítico de óleo de soja, com bauxita como catalisador e temperatura de operação entre 380°C a

400°C. Concluíram que aumentando o percentual de catalisador, diminui-se o percentual de acroleína (produto oxigenado), conforme mostra a tabela 4.

Tabela 4: Porcentagem de catalisador vs rendimento da acroleína

Quantidade de catalisador (Bauxita)	Acroleína (% area do pico)
10% p/p	0,66
20% p/p	0,01
30% p/p	0,00

FONTE: PRADO E FILHO, 2009

A presença de catalisadores na reação de craqueamento pode favorecer determinadas rotas, resultando na otimização do tempo da reação química e também induzindo a formação de maiores alíquotas dos produtos mais desejados, pela formação de novos intermediários e pela seletividade química inerente a cada tipo de catalisador (IDEM *et al.*, 1996).

Muitos catalisadores já foram testados na reação de craqueamento de óleos vegetais. De uma maneira geral, estes catalisadores podem ser divididos em duas classes principais: ácidos e básicos.

2.3.2.3 Craqueamento termocatalítico com catalisadores ácidos

Os catalisadores do tipo peneiras moleculares, zeolitas (HZSM-5, H-Y, USY, H-Modernita e MCM 41), são bastante estudadas na pirólise de biomassa para a produção de hidrocarbonetos aromáticos e de cadeias menores. A influência desses sólidos, amplamente empregados na indústria petroquímica e como catalisadores para o craqueamento do petróleo, foi estudada por diversos autores na tentativa de se encontrar um meio de otimizar o rendimento das reações de pirólise de óleos vegetais (QUIRINO, 2006).

Segundo Chew e Bhatia (2009) a zeólita HZSM-5 favorece a produção da fração da gasolina, enquanto a zeólita beta favorece a produção das frações querosene e diesel. Esses autores também constataram que a distribuição dos produtos e os rendimentos também foram influenciados pela acidez do catalisador. Quanto maior a acidez do catalisador maior será o rendimento do produto líquido formado.

Nasikin *et al.*, (2009) realizaram o craqueamento termocatalítico do óleo de palma com catalisador NIMO/zeólita simultaneamente com a reação de hidrogenação em um reator descontínuo de fase líquida, à pressão atmosférica, com a presença de gás hidrogênio. As temperaturas de reação foram de 300 °C e 320 °C, enquanto o tempo de reação foram 1, 1,5 e 2 horas, para cada temperatura, com uma proporção de 1:75 m/m (catalisador: reagente). Obtiveram principalmente a fração de gasolina, composta basicamente por C₈ a C₁₅.

O craqueamento catalítico de óleo de palma com a zeólita REY como catalisador, realizado por Tamunaidu e Bhatia (2007), em um reator tubular de transporte ascendente, à pressão atmosférica, temperatura de reação (400°C-500°C), também produziu um produto orgânico líquido rico na fração da gasolina.

2.3.2.4 Craqueamento termocatalítico com catalisadores básicos

Konwer *et al.* (1989) estudaram o craqueamento termocatalítico de óleo da semente da *Penaga sp* utilizando carbonato de sódio como catalisador da reação. A temperatura máxima desse processo foi de 500°C e o percentual de catalisador foi de 1% em relação à massa de óleo. Os autores demonstraram que, em geral, a faixa de hidrocarbonetos obtida variava entre 6 e 17 átomos de carbono e que os produtos obtidos no craqueamento eram constituídos por aromáticos (21.3%), olefinas (46.9%) e saturados (31.8%).

No trabalho desenvolvido por JUNMING *et al.* (2009) foi estudado a pirólise de amostras de óleos de soja refinados obtidos a partir de fontes comerciais, utilizados sem purificação adicional. Esses experimentos foram realizados em temperaturas variando entre 350 e 400 °C, em um reator de vidro 250 ml por um período de 2 horas. Os autores compararam os desempenhos de catalisadores ácidos (Al₂O₃ e MCM-41) e catalisadores básicos (Na₂CO₃ e K₂CO₃). Os produtos da pirolise foram analisados por GC-MS e FTIR e mostraram a formação de olefinas, parafinas, ácidos carboxílicos e aldeídos. Os autores verificaram que as quantidades de ácidos carboxílicos e aldeídos foram significativamente diminuídos utilizando catalisadores básicos (Na₂CO₃ e K₂CO₃). Observou-se que a maior acidez foi obtida quando se utilizou Al₂O₃ como catalisador (120 mg KOH/g), reduzindo a solubilidade desse produto em diesel de petróleo, devido a grande quantidades de ácidos carboxílicos. Os produtos da pirolise realizados com os

catalisadores básicos, carbonato de sódio e carbonato de potássio, obtiveram os menores valores quanto ao parâmetro índice de acidez, 21 mg KOH/g e 28 mg KOH/g, respectivamente, e apresentaram boa miscibilidade em óleo diesel mesmo a baixas temperaturas. Os resultados apresentados neste trabalho mostraram que a pirólise de óleo de soja realizado com carbonato de sódio como catalisador gera combustíveis que possuem composição química semelhante ao diesel de petróleo e rendimento da fração líquida elevada, acima de 70%.

Dandik E Aksoy (1999) estudaram a conversão de óleo de girassol usado por craqueamento térmico e termocatalítico com os catalisadores carbonato de sódio (Na_2CO_3), sílica-alumina e a zeólita HZSM-5. A faixa de temperatura estudada foi de 400 a 420°C. O reator era carregado com 100 g de óleo e 10%, em peso de catalisador. O reator utilizado era feito de aço equipado com termopares, conexão de gás inerte e coluna de fracionamento de aço empacotada com anéis cerâmicos. Depois que o ar era purgado com N_2 , a mistura de reação era aquecida até a temperatura do teste, com uma taxa de aquecimento de 40 °C / min e tempo de craqueamento de 3 horas. Os produtos consistiam em gases e hidrocarbonetos líquidos, ácidos carboxílicos, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio, água, coque e óleo residual. Nas condições do estudo, a maior conversão de óleo foi de 73,17% e o máximo valor de hidrocarbonetos líquidos (32,8%) foi obtido na temperatura de 420°C com carbonato de sódio como catalisador (Tabela 5). Os hidrocarbonetos contidos no produto líquido eram da faixa da gasolina, provavelmente devido a utilização da coluna de fracionamento.

Tabela 5: Distribuição global do produto a 420 °C (% em peso)

Produtos	Térmico	Na₂CO₃	Sílica- Alumina	HZSM-5
Hidrocarbonetos	23,92	32,83	30,12	25,57
Líquidos				
n- Alcenos	10,29	11,67	12,58	6,42
N - alcanos	7,64	10,20	12,21	6,41
Aromáticos	0,94	1,52	1,01	2,22
Outros	5,05	9,43	4,33	10,52
Hidrocarbonetos	23,24	31,90	24,98	24,43
C5-C11				
Fase Aquoosa	4,75	4,06	4,86	5,88
Fase Ácida	4,54	1,36	10,46	4,07
Gás	21,61	34,92	18,53	22,22
Coque-óleo	45,18	26,83	36,03	38,26
Residual				
Conversão	54,82	73,17	63,97	6174

FONTE: DANDIK E AKSOY, 1999

Silva (2010) estudou o comportamento de diferentes classes de catalisadores na reação de craqueamento do óleo de soja, do óleo de palma e do sebo bovino em reatores batelada. Neste trabalho foram avaliados catalisadores ácidos (HZSM-5 e alumina), catalisadores ácidos suportados (H_3PO_4/SiO_2 e H_2SO_4/SiO_2) e catalisadores básicos (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Li_2CO_3 , $CaCO_3$ e Ba_2CO_3). Constatou-se que, com relação ao índice de acidez do produto líquido, somente os catalisadores básicos produziram craqueados com valores aceitáveis para utilização como combustível. O produto líquido obtido pelo craqueamento com 10%, em peso, de carbonato de sódio em relação ao óleo, apresentou o menor valor de índice de acidez, 3,93 mgKOH/g, indicando uma redução de acidez de 98% quando comparado com a acidez do produto de craqueamento térmico (Tabela 6). Para este teste, a conversão do óleo foi de 87,44% e o rendimento da fração líquida de 73,9%.

Tabela 6: Rendimentos dos produtos do craqueamento do óleo de soja com catalisadores básicos

Teste	Catalisador	% Quantidade de catalisador	% Produto Líquido	% Resíduo	% Gasoso	Índice de Acidez (mgKOH/g)
1	Térmica	-	77,3	4,31	18,39	190,44
2	Ba ₂ CO ₃	10	65,34	14,74	19,92	39,14
3	K ₂ CO ₃	10	49,09	36,01	14,9	6,11
4	Li ₂ CO ₃	10	62,65	29,46	7,89	11,11
5	Na ₂ CO ₃	10	73,9	12,56	13,54	3,93
6	CaCO ₃	10	72,28	10,56	17,16	18,18

FONTE: SILVA, 2010.

Silva (2011) investigou o processo de craqueamento termocatalítico do óleo de buriti (*Mauritia flexuosa L.*), óleo de palma (*Elaeis guineensis*) e sabão de óleo de buriti, utilizando carbonato de sódio, carbonato de cálcio, óxido de cálcio e zeólitas ácidas (HZSM-5) como catalisadores. Os testes foram conduzidos a 420, 450 e 480 °C. Somente os catalisadores básicos produziram craqueados com valores aceitáveis de índice de acidez, para utilização como combustível. Em particular, o carbonato de sódio forneceu produtos de baixa acidez e com boas características para uso como combustível, conforme mostra a Tabela 7.

Tabela 7: Resultados da reação de craqueamento catalítico com Na₂CO₃

Óleo	Massa de catalisador [%]	Taxa [°C/mim]	Rendimento [%]	Resíduo [%]	Gases [%]	Índice de Acidez [mg KOH/g]
Óleo de buriti Neutralizado	10	10	80,23	1,13	18,62	32,52
Óleo de buriti Neutralizado	10	5	78,78	1,22	19,99	16,04
Óleo de buriti Neutralizado	20	10	57,32	0,97	41,69	1,17

FONTE: SILVA, 2011

Por outro lado, foi relatado que alguns catalisadores, como óxidos básicos MgO e CaO ou Nb₂O₅ e alguns derivados estabilizam os ácidos carboxílicos formados, levando a produtos com

acidez superior a verificada no craqueamento térmico (Oliveira, 2010). Pode-se dizer que esses óxidos, inibem os processos de craqueamento secundário, apesar de propiciarem um maior rendimento na conversão do óleo em compostos semelhantes ao diesel de petróleo.

2.4 FRACIONAMENTO DO PRODUTO CRAQUEADO LÍQUIDO

A faixa de destilação dos derivados de petróleo pode variar bastante de acordo com a localidade de produção e de consumo. Vale ressaltar que estes produtos são uma mistura de compostos, tornando, dessa forma, a escolha do ponto de corte no fracionamento ainda mais complexa. No Brasil, segundo à ANP, órgão responsável pela regulação e fiscalização de combustíveis no País, a temperatura máxima da gasolina é 220°C (ANP norma n° 57) enquanto para o diesel é 370°C (ANP norma n° 65).

Como o produto craqueado líquido (PCL) ainda não possui uma norma específica, muitos trabalhos científicos estipulam as temperaturas de corte de suas frações de acordo com a norma vigente para os combustíveis fosseis no País.

Lima et. al (2004) fracionou o PCL de óleo de soja, palma e mamona em quatro frações com diferentes faixas de destilação: (a) $DT < 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) $80\text{ }^{\circ}\text{C} \leq DT < 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, (c) $140\text{ }^{\circ}\text{C} \leq DT < 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, (d) $200\text{ }^{\circ}\text{C} \leq DT$.

No trabalho de Botton et al (2012) sobre o craqueamento termo-catalítico da mistura óleo de fritura usado - lodo de estamparia têxtil, realizado em um reator contínuo (figura 12), com temperatura de operação de 474 a 525°C, contendo 7 sensores de temperatura para aferição das temperaturas na entrada, saída, ao longo do reator e condensador. Os produtos líquidos do processo foram coletados, decantados e armazenados, sendo a fase aquosa descartada e a fase orgânica (óleo derivado do craqueamento) fracionada por destilação simples, que resultou na obtenção de duas fases: uma leve (30-180 °C) e outra pesada (acima de 180°C). Estas fases foram comparadas com a gasolina C (padrão Brasileiro) e com o diesel, respectivamente

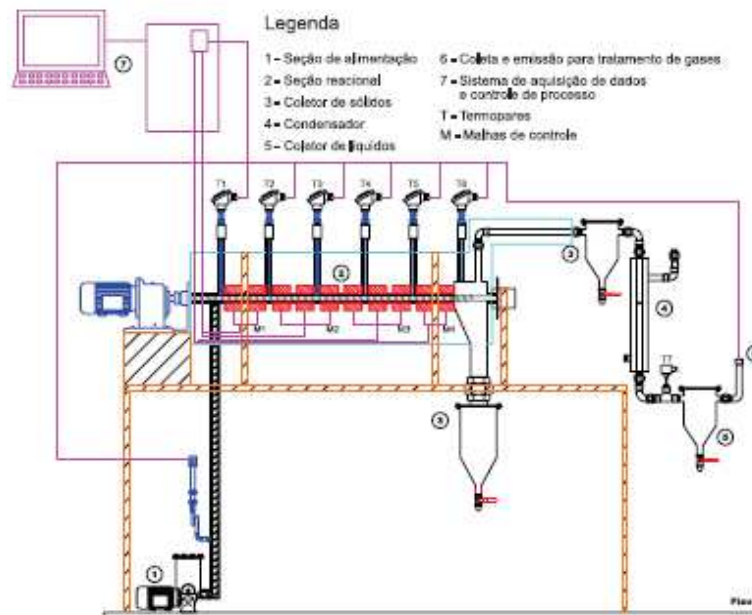


Figura 12 – Reator contínuo de craqueamento

FONTE: BOTTON et al, 2012

Junming et. al (2010) estudaram a produção de biocombustíveis por craqueamento catalítico de óleo de soja com um catalisador básico num reator de pirólise contínuo à pressão atmosférica. Como resultado, duas frações líquidas foram obtidas em um coletor com diferentes temperaturas de destilação de acordo com as especificações chinesas: (a) $DT < 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ (fração de gasolina); (b) $160\text{ }^{\circ}\text{C} < DT < 340\text{ }^{\circ}\text{C}$ (fração diesel).

Wiggers et. al (2009) realizaram a pirólise rápida de resíduos de óleo de peixe em uma planta piloto de pirólise contínua. Os bio-óleos produzidos foram destilados para se obter produtos purificados com intervalos de ebulição correspondente a bio-óleo leve e bio-óleo pesados. O bio-óleo pesado foi destilado na faixa $150\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o bio-óleo leve teve seu fracionamento até a temperatura de $220\text{ }^{\circ}\text{C}$. Posteriormente, os autores compararam as curvas de destilação dessas frações, sendo o bio-óleo leve comparado com a gasolina tipo A e C, enquanto o bio-óleo pesado foi comparado ao diesel.

Na pirólise catalítica (Al_2O_3 , Na_2O e Fe_2O_3) e não catalítica de óleo de semente de algodão realizada em um reator de leito fixo-fluidizado com temperatura de operação de 380 a $560\text{ }^{\circ}\text{C}$ e razão óleo de algodão/catalizador igual a 8, os produtos desse craqueamento foram obtidos em três faixas de corte: bio gasolina ($DT \leq 205\text{ }^{\circ}\text{C}$), bio diesel ($205 < DT < 360\text{ }^{\circ}\text{C}$) e óleo residual ($DT > 360$), (Li et. Al, 2009).

Em Chew e Bhatia (2009), a composição do produto líquido orgânico foi definida de acordo com intervalos de destilação semelhantes aos produtos petrolíferos: fração da gasolina (60-120 °C), fração de querosene (120 - 180 °C) e fração de diesel (180-200 °C) (Gary e Handwerk, 2001). Nesse trabalho utilizou-se óleo de palma e óleo de palma usado como matéria a ser pirolisada em um reator de transporte ascendente, na temperatura de reação de 450 °C, com um tempo de residência de 20 s e a proporção de óleo/catalisador de 5. Os catalisadores utilizados foram: zeólita REY, HZSM-5, zeolite beta, SBA-15, e AISBA-15.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Óleo de Fritura Neutralizado

A matéria prima utilizada neste trabalho foi óleo de fritura neutralizado, com índice de acidez de 1,15 mg KOH/g, fornecido pela Usina Piloto de Produção de Biodiesel (convênio ECV-218/2006 ELETROBRAS/UFPA/IME/FADESP).

3.1.2 Catalisador

O catalisador utilizado no processo de craqueamento termocatalítico nas escalas de bancada e piloto foi o carbonato de sódio (Na_2CO_3) comercial, fornecido pela Vetec com pureza de 99,95%.

3.1.3 Reagentes Químicos

- Hidróxido de potássio (KOH) PA,85%; Vetec
- Álcool isopropílico; PA 99,5%, Vetec
- Tolueno PA 99,5%; Vetec
- Hexano PA 85%, Vetec
- Solução indicadora de fenolftaleína – 1,0% em álcool isopropílico.
- Solução indicadora de fenolftaleína 1% em álcool etílico 95%.

3.2 TRATAMENTO DA MATÉRIA PRIMA

O óleo de fritura neutralizado utilizado nos testes foi submetido a um pré-tratamento realizado na Usina Piloto de Produção de Biodiesel ELETROBRAS/UFPA/IME/FADESP, localizada na Universidade Federal do Pará. O pré-tratamento consistiu numa desidratação em um reator de aço inoxidável encamisado com capacidade de 1250 litros, sob agitação de 75 rpm, temperatura de 70°C sob uma pressão de -450 mmHg durante 1 hora (Figura 13a).

Inicialmente, transferiu-se a carga de óleo de fritura neutralizado para o reator através de um sistema de transferência à vácuo. Estabilizou-se a temperatura em 70°C e a rotação em 75 rpm, por meio do painel de controle mostrado na Figura 14a. O tempo de duração desta operação foi de 1 hora com uma pressão de operação de -450 mmHg.

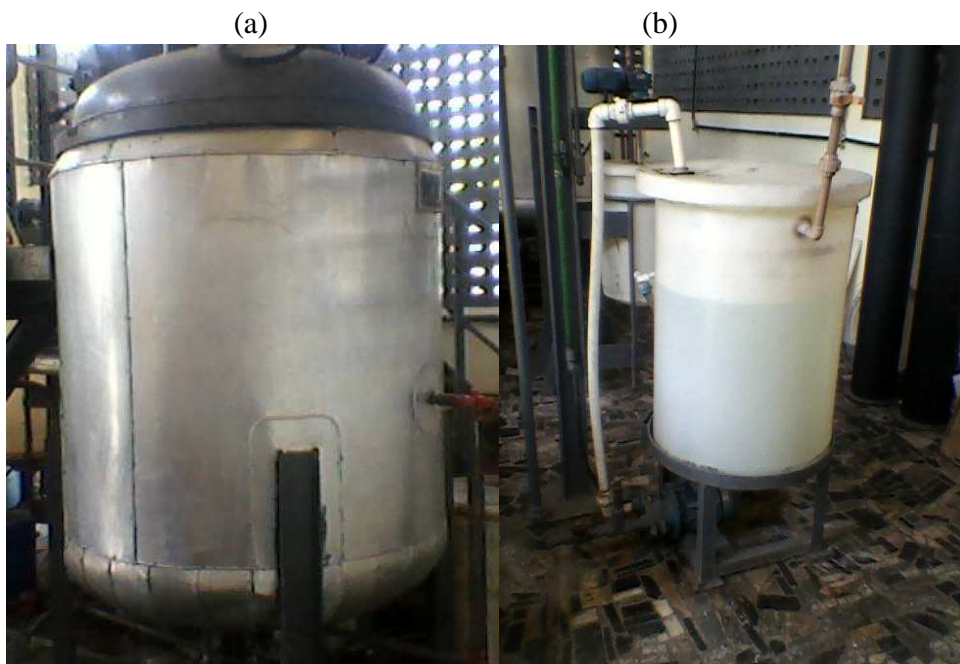


Figura 13 - Reator encamisado^a e sistema de vácuo^b

Após o término da desidratação o produto obtido foi armazenado em um tonel com volume 400 litros, ver figura 14b.

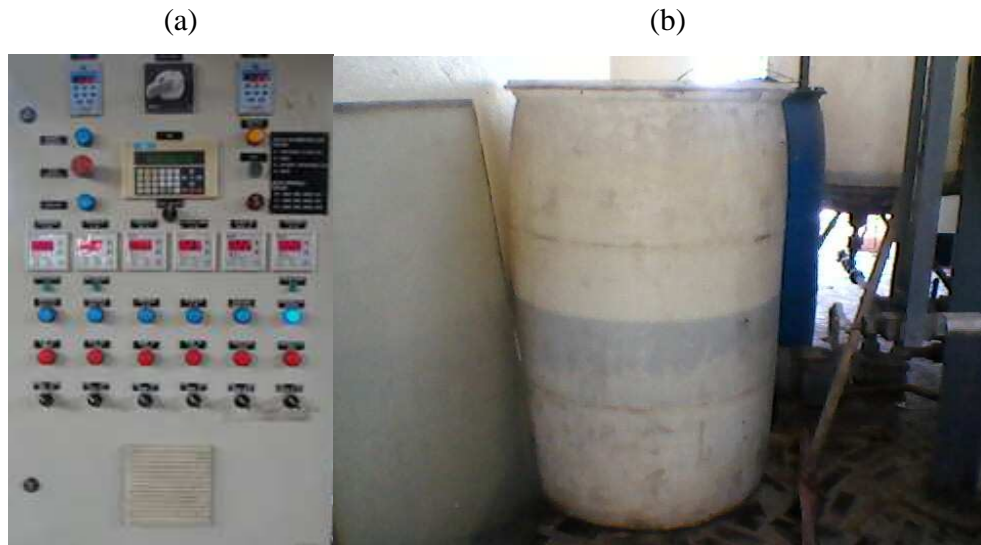


Figura 14 - painel de controle da planta piloto de biodiesel^a e Armazenamento da matéria prima^b

3.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE FRITURA NEUTRALIZADO

Objetivando-se a caracterização física e química do óleo de fritura neutralizado, realizaram-se diferentes análises físico-químicas no Laboratório de Processos de Separações Térmicas da Faculdade de Engenharia Química, UFPA.

3.3.1 Índice de Acidez

Índice de acidez é o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos livres em 1 grama de amostra de óleo. O Índice de Acidez foi determinado segundo o método da AOCS Cd 3d-63 (AOCS, 1997), que é aplicável a óleos vegetais e animais (natural ou refinado), gorduras marinhas e vários produtos derivados deles.

Cerca de 20 g de uma amostra do óleo de fritura neutralizado foi pesada em uma balança analítica (QUIMIS, Q-500 L210C) e colocada num erlenmeyer de 500 mL, onde foi dissolvida em 125 mL de uma mistura solvente de isopropanol e tolueno, na proporção volumétrica 1:1 (v/v). Em seguida foi feita a titulação com KOH 0,1 N, usando fenolftaleína (solução indicadora de fenolftaleína – 1,0% em álcool isopropílico) como indicador do ponto de viragem. Como

referência, foi feito também o mesmo procedimento para uma amostra em branco (sem óleo) nas mesmas condições. O Índice de acidez (I.A), em mg KOH/g de amostra foi calculado pela equação 1.

$$IA = \frac{(A - B) \times N \times 56,1}{Ma} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

A = Volume (mL) de base padronizada gasto na titulação;

B = Volume (mL) de base padronizada gasto para titular o branco;

N = Normalidade da base padronizada;

Ma = Massa da amostra (g).

3.3.2 Índice de Saponificação

Índice de saponificação é a quantidade de álcali necessária para saponificar uma quantidade definida da amostra. Ele é expresso em número de miligramas de KOH requerido para saponificar 1,0 g de amostra. O índice de saponificação foi determinado segundo o método AOCS Cd 3-25 (AOCS, 2001), que é aplicável a todas as gorduras e óleos.

Cerca de 1,0 a 2,2 g da amostra são pesados em duplicata. Essas massas foram adicionadas em erlenmeyers de 250 mL e misturadas com 25 mL da solução alcoólica de hidróxido de potássio (40 g de KOH em 1 litro de álcool etílico a 99,5 %). Em seguida, os dois erlenmeyers foram aquecidos à temperatura de ebulição, sob refluxo, usando uma manta placa aquecedora (QUIMIS, Q-308.26). Após uma hora retirou-se o aquecimento deixando os erlenmeyers esfriarem e titulou-se as misturas com HCl 0,5 N usando-se fenolftaleína como solução indicadora (fenolftaleína 1% em álcool etílico 95%). De maneira similar e simultânea se determinou uma amostra em branco. O Índice de Saponificação (I.S), em mg de KOH/g de amostra, foi calculado pela Equação(2).

$$I.S = \frac{(Vb - Va) \times N \times 56,1}{Ma} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

V_b = Volume (mL) de HCl 0,5N gasto para titular o branco;

V_a = Volume (mL) de HCl 0,5N gasto para titular a amostra;

N = Normalidade da solução de HCl;

Ma = Massa da amostra em gramas.

3.3.3 Viscosidade Cinemática

A viscosidade é a propriedade associada à resistência que o fluido oferece a deformação por cisalhamento. Em outras palavras, pode-se dizer que a viscosidade corresponde ao atrito interno nos fluidos devido, basicamente, às interações intermoleculares, sendo em geral, função da temperatura e pressão (FOX, MACDONALD, PRITCHARD, 2006). Nos óleos, a viscosidade aumenta com o número de átomos de carbono presentes na cadeia carbônica dos ácidos graxos dos triglicerídios e diminui quando aumenta a insaturação, e é também função da geometria da molécula e de sua orientação.

A viscosidade foi determinada segundo as normas EN/ISO 3104, ASTM 446 e ASTM D 2515, utilizando-se um viscosímetro Cannon-Fenske, (SCHOTT GERATE, Modelo N° 520 23), com tubo capilar N° 300 ($\varnothing = 1.26$ mm).

O banho era ligado e sua temperatura ajustada para 40°C. Em seguida, o tubo capilar contendo o óleo de fritura neutralizado pré-aquecido era acoplado no aparelho. O viscosímetro foi programado para fazer três leituras e a média dos resultados foi usada na Equação (3).

$$v = K(T - e) \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

v – viscosidade cinemática (mm²/s);

K – constante característica do viscosímetro;

t – tempo de escoamento da amostra, s

e – correção da energia cinética para o valor de T .

3.3.4 Massa Específica

Massa específica é a relação da massa de uma substância pelo volume do mesmo. A massa específica do óleo de fritura neutralizado foi determinada segundo a norma 985.19 da AOAC (AOAC,1990). Para a análise foi utilizado um picnômetro de 10 ml, previamente calibrado e uma balança analítica (Logen scientific, Modelo Série 1087). A massa específica foi calculada pela Equação 4, cuja unidade é g/cm³.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

ρ – massa específica (g/cm³);

m – massa da amostra (g);

V – volume ocupado pela amostra (cm³)

3.3.5 Índice de Refração

O índice de refração é característico para cada tipo de óleo e está relacionado com o grau de insaturação das ligações, compostos de oxidação e tratamento térmico. Este índice aumenta com o número de duplas ligações, conjugações e tamanho da cadeia hidrocarbonada (AMERICAN OIL, 1995).

Esta análise foi realizada na temperatura ambiente (25°C), em um refratômetro Abbé (Arealitic Jean), ajustando-se previamente o refratômetro com água destilada (IR 20 °C = 1.333).

3.4 DESIDRATAÇÃO DO CATALISADOR

Para realização dos testes de craqueamento termocatalítico do óleo de fritura residual neutralizado em escala de bancada e em escala piloto, fez-se necessário a desidratação do catalisador carbonato de sódio na temperatura de 110°C em uma estufa da marca Nevoni 6874, durante 3 horas. Então, pesou-se o carbonato de sódio na porcentagem de 5 e 10% m/m em

relação à massa da matéria prima a ser utilizada. Posteriormente, essas massas foram adicionadas no interior do reator de craqueamento.

3.5 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE FRITURA NEUTRALIZADO

Os testes de craqueamento térmico e termocatalítico em escala de bancada foram realizados no Laboratório de Processos Gen. Pedro Américo de Araújo Jr. (Instituto Militar de Engenharia- Rio de Janeiro), enquanto os testes em escala piloto foram realizados no laboratório de processos de separações térmicas (Universidade Federal do Pará – Pará)

3.5.1 Unidade em Escala de Bancada

Os testes em escala de bancada foram realizados em reator de vidro boro-silicato de geometria cilíndrica com capacidade volumétrica de 125 ml, mostrado a figura 15a. O reator era aquecido por um forno de aquecimento com resistências cerâmicas em geometria cilíndrico, posicionado sobre uma placa de agitação magnética. O aquecimento e taxa de aquecimento eram controlados através um controlador e indicador de temperatura (THERMA, Modelo: TH90DP201-000) ligado a um termopar tipo K (Ecil, Modelo: QK.2) que se encontrava entre o reator e o forno. Na parte superior do reator, uma cabeça era acoplada com entrada para o gás inerte (nitrogênio) e uma saída lateral encaixada a um condensador que por sua vez, ligava-se a um balão volumétrico, figura 15b, onde o PCL era coletado.

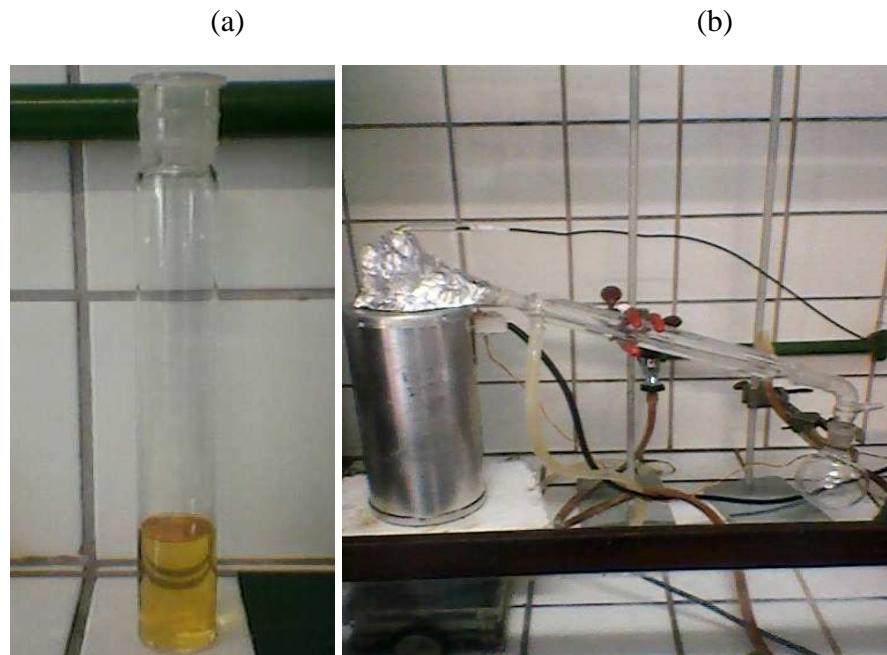


Figura 15 - Reator de vidro boro-silicato^a e Sistema de craqueamento em bancada^b

3.5.2 Unidade em Escala Piloto

A unidade Piloto de craqueamento térmico e termocatalítico é composta por um tanque de coleta de matéria prima de polietileno com formato cilíndrico, seção cônica na parte inferior e capacidade de 200 L (figura 16), interligado a um trocador de calor modelo TMO-E, com forma geométrica cilíndrica de aço inoxidável e aquecimento por resistência elétrica com potência de 15 KW, por meio de uma bomba dosadora (*modelo M015By01*). O reator de craqueamento (**R 01**) constituído de aço inoxidável com forma geométrica cilíndrica, capacidade de operação 125L, pressão de operação de 1atm e sistema de agitação mecânica (Agitador Vertical, impelidor tipo turbina 4 pás a 45⁰, diâmetro do impelidor 35, Kw 0,06 polos 8 tensão 220/230, rotação até 810 rpm-), ver figura 17. Na saída superior do R 01 acoplava-se um Condensador Double Piper, constituído por um condensador multitubular, casco e tubo de aço inoxidável com área de troca térmica de 1,30 m², vazão de 25 kg/h e pressão de operação de 1 atm, que por sua vez ligava-se a um tanque de coleta de condensado (V-02) de aço inoxidável com capacidade de 30L, mostrado

na figura 18. Os gases não condensados eram separados neste último vaso e enviados para um sistema de queima.



Figura 16 – Tanque de coleta de matéria prima



Figura 17 - Pre aquecedor e reator de craqueamento



Figura 18 .- Condensador Double Piper e tanque de coleta

O acionamento dos comandos tanto automatizados quanto manuais de operação da planta de craqueamento termocatalítico era realizado através de um painel de controle constituído por controladores e indicadores de temperatura e rotação e também por chaves seletoras, conforme mostra a figura 19.



Figura 19 - Painel de controle da planta piloto de craqueamento termocatalítico

Para a indicação e monitoramento das temperaturas de operação da planta piloto de craqueamento termocatalítico, sensores de temperatura (termopar tipo k) foram acoplados nos seguintes pontos: Fundo do reator (R01), chaminé, saída do pré-aquecedor, entrada do condensador, saída do condensador, entrada da água de refrigeração do condensador, saída da água de refrigeração do condensador e caixa de selagem. Os sinais elétricos gerados por estes termopares durante o processo eram convertidos e indicados no painel de controle.

Os comandos dos agitadores tanto do reator (R01) quanto do tanque (V-01) eram realizados por inversores de frequência WEG CFW08 localizados na parte superior do painel de controle. No caso da bomba injetora (BD) e das bombas do sistema de refrigeração (BC's), o acionamento era realizado por chaves seletoras que também se encontram no painel de controle.

O pré aquecedor (TC) era acionado por meio de um controlador de temperatura, onde era fixada a temperatura de operação deste trocador de calor. No caso do queimador, o acionamento era realizado por meio de uma chave seletora.

3.6 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.6.1 Unidade em Escala de Bancada

Inicialmente, determinou-se a massa de amostra de 45g em balança semi-analítica, com precisão de 0.001 g (Marte, Modelo: AL500), assim como a massa de 5 a 10% de catalisador definido para o teste. Em seguida, os materiais eram introduzidos no reator de vidro boro-silicato (com o imã de agitação). Conectou-se o reator ao condensador, sendo o conjunto inserido no forno cilíndrico (sistema de aquecimento) e conectado ao cilindro de Nitrogênio (Figura 20). Em seguida, ajustou-se a temperatura máxima do reator para 440°C, com a taxa de aquecimentos de 10 °C/min e fluxo de Nitrogênio de 0,04 NL/min. Após, iniciou-se o experimento, anotando-se a temperatura de início do craqueamento e coletando-se o produto craqueado, sendo os gases enviados para um sistema de efluxão. Posteriormente a realização dos testes e do resfriamento do sistema, para fins da realização do balanço de massa, o reator de vidro e o frasco coletor com o produto líquido eram novamente pesados. As amostras eram armazenadas em frascos para posterior análise.

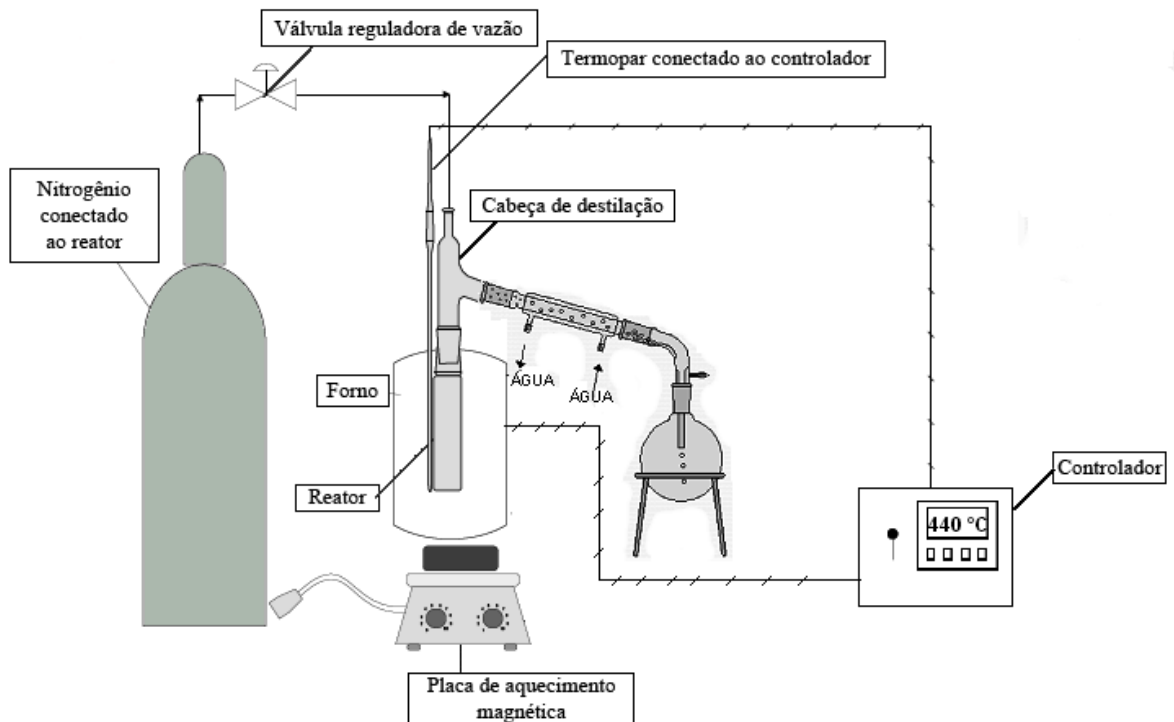


Figura 20 – Planta de craqueamento em escala de Bancada

3.6.2 Unidade em Escala Piloto

O procedimento experimental do craqueamento termocatalítico do óleo de fritura neutralizado em escala piloto foi realizado na planta de craqueamento térmico e termocatalítico da Universidade Federal do Pará, conforme descrito em Lhamas (2012) e Mota (2012), representado na Figura 21.

Inicialmente, mediu-se 50 Kg do óleo de fritura residual neutralizado, o qual foi acondicionado em um tanque (*V-01*). A matéria prima contida no tanque (*V 01*) foi bombeado para um trocador de calor, programado para operar na temperatura de 200 °C, sob pressão atmosférica. Após esse pré-aquecimento do óleo, o mesmo foi direcionado para o reator de craqueamento (*R 01*), sob agitação mecânica de 150 rpm e pressão de operação de 1atm, ver Figura 20. Após o acondicionamento do óleo pré-aquecido no reator (*R 01*), ligou-se o sistema de aquecimento do mesmo fixando a temperatura de operação em 440 °C.

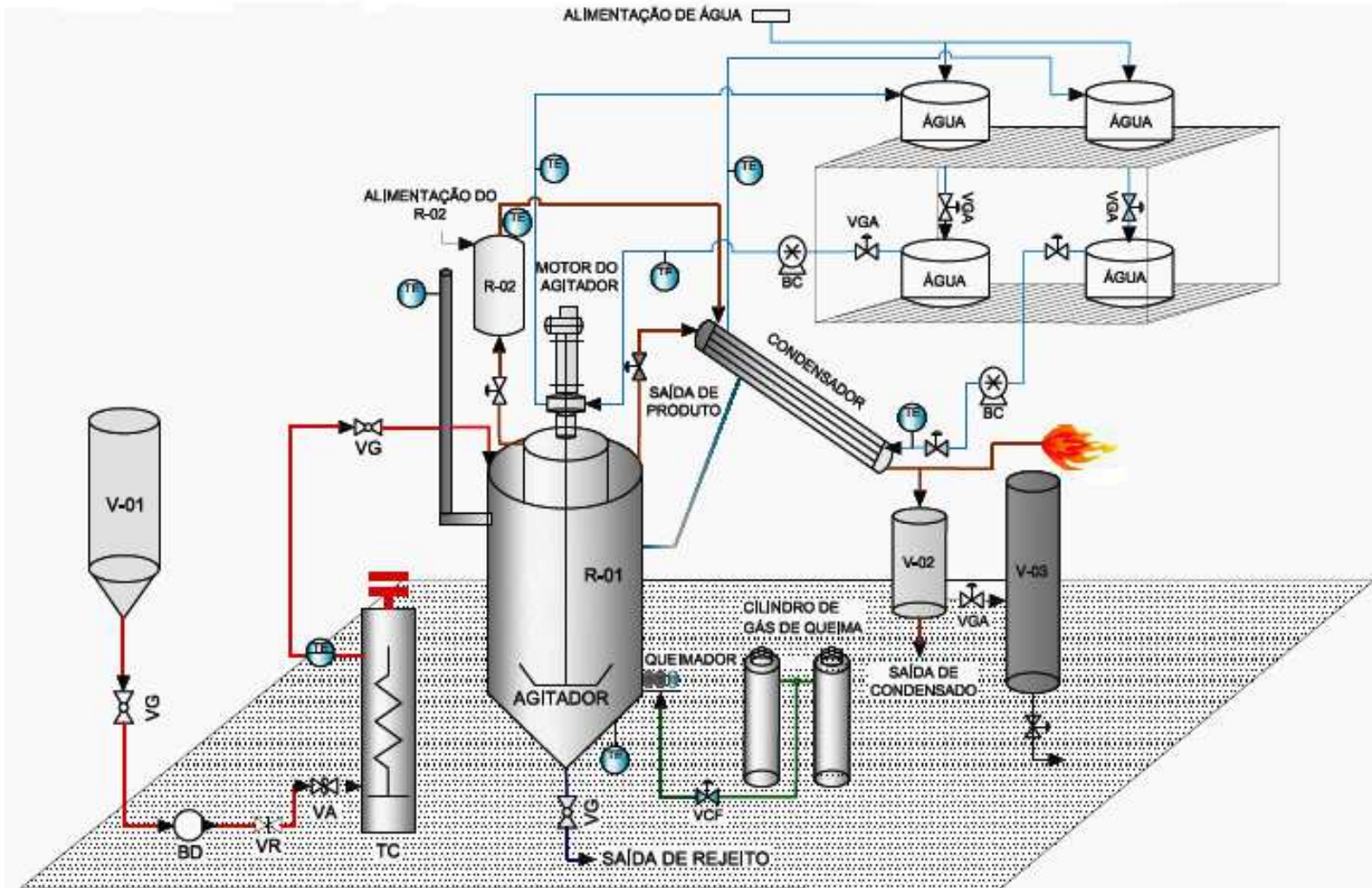


Figura 21 - Planta de craqueamento termocatalítico em escala piloto

FONTE: MOTA (2012) ADAPTADO POR WELDERSON SANTOS

Após o início da quebra das moléculas dessa matéria prima, os gases formados (aldeído, cetona, hidrocarbonetos leves e pesados, acroleína entre outros), foram direcionados ao sistema de condensação, Condensador Double Piper. Os gases condensáveis, inicialmente, foram armazenados em um tanque de coleta de condensado (V-02) de aço inoxidável com capacidade de 30L.

Objetivando o estudo da dinâmica do processo de craqueamento termocatalítico foram coletadas na saída do vaso V-02 alíquotas em intervalos regulares de 10 minutos, totalizando um total de oito amostras, a partir da temperatura inicial de craqueamento do produto condensado. Após a retirada dessas alíquotas, o produto líquido craqueado restante foi armazenado em toneis com capacidade de 100 L, para posterior purificação e análise. Os gases não condensáveis formados durante a reação foram conduzidos por uma tubulação de aço para serem queimados na saída em uma tocha com o intuito de reduzir os impactos ambientais desse processo.

3.7 PURIFICAÇÃO DO PRODUTO LÍQUIDO CRAQUEADO

Em algumas amostras da dinâmica do processo se verificou a formação de mais de uma fase. Estas amostras foram então separadas usando o processo de decantação em um funil de vidro. Após separação das fases as mesmas passaram por filtração simples, para posterior análise físico química e de composição dos filtrados.

Esse procedimento também foi realizado para o produto líquido craqueado que ficou armazenado no tonel de 100 L.

3.8 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR CARBONATO DE SÓDIO

3.8.1 Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (TG)

As análises térmica diferencial e termogravimétrica foram realizadas no Laboratório de Mineralogia Aplicada do IG/UFPA. As curvas de decomposição térmica do carbonato de sódio, foi obtida no equipamento modelo PL Thermal Sciences, com analisador térmico simultâneo STA 1000/1500, da Stanton Redcroft Ltda, com forno cilíndrico vertical, conversor digital

acoplado a um microcomputador, termopar constituído de uma liga de platina (87%)/ródio (13%), cadinho de alumina para peso das amostras em torno de 10 mg, trabalhando na faixa de temperatura da ambiente até 1000°C, com taxa de aquecimento de 20 °C/min.

Essas técnicas de termo análises têm como objetivo medir as temperaturas em que a amostra sofre alteração física ou química, como perda de massa, perda de água de cristalização ou transformação de fase, quando é aquecida ou resfriada. Na ATD medem-se os gradientes de temperatura entre a amostra e um material de referência termicamente inerte, em função da temperatura da amostra. Quando a reação exige calor (reação endotérmica) ou perde calor (reação exotérmica), a curva desvia para um lado ou outro da linha zero. Convencionalmente, uma reação endotérmica é gravada com desvio para baixo da linha zero. A amostra permanece mais fria (através do uso do calor fornecido como calor de reação) ou fica mais quente (através do calor liberado por uma reação exotérmica) do que o material inerte de referência. O potencial é medido nas extremidades livres das ligações diferenciais dos termopares, e o desvio da linha zero na curva de ATD é então obtido. Na TG mede-se diretamente a perda de massa da amostra, em função da temperatura em que a amostra está sendo submetida.

3.8.2 Difração de Raio X (DRX)

As análises DRX foram realizadas no Difratorômetro de raios-x modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) da PANalytical, com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta), o tubo de raios-x cerâmico de radiação $K\alpha_1$ do Cu ($\lambda=1,54060 \text{ \AA}$), modelo PW3373/00, com foco fino longo, filtro de $K\beta$ de Ni, potência de 2200W, ddp (tensão) de 60kv e com detector do tipo RTMS (Real Time Multiple Scanning) X'Celerator. O intervalo de varredura foi 2θ entre 4° e 75° . A aquisição dos dados foi realizada com o software X'Pert Data Collector, versão 2.1a, e o tratamento dos dados com o software X'Pert HighScore versão 2.1b, também da PANalytical.

3.9 ANÁLISES DOS PRODUTOS DO CRAQUEAMENTO

As análises físico químicas dos produtos líquidos craqueados foram realizadas no THERMTEK, Laboratório de Processos de Separações Térmicas da Faculdade de Engenharia

Química, UFPA. Já as análises de composição desse produto foram realizadas no Laboratório de Processos do Instituto Militar de Engenharia (RJ).

3.9.1 Caracterização do Produto Craqueado Líquido

As análises físico-químicas do produto craqueado foram realizadas de acordo com as normas da ASTM, AOCS e ABNT, conforme as especificações da Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) resolução nº 65. A massa específica, índice de saponificação, índice de refração e índice de acidez AOCS foram determinadas usando-se os métodos anteriormente descritos no item 3.3.

3.9.1.1 Viscosidade cinemática

As viscosidades dos produtos líquidos craqueados (PLC's) foram determinadas de acordo às técnicas de medição das normas ISO 3105, ASTM 446 e ASTM D2515, utilizando-se um Viscosímetro Cannon-Fensk (SCHOTT GERATE, Tipo nº 513 10), com tubo capilar N°100 ($\varnothing = 0,63$ mm), acoplado em banho termostático, a temperatura de 40°C.

3.9.1.2 Corrosividade em lâmina de cobre

Para determinação da corrosividade em lâmina de cobre foi utilizado o método padrão brasileiro (NBR 14359), que é aplicado para determinação da corrosividade ao cobre em gasolina de aviação, combustível para turbina de aviação, gasolina automotiva, gasolina natural, querosene, óleo diesel, óleo combustível destilado, óleos lubrificantes, solventes de limpeza, ou outros hidrocarbonetos cuja pressão de vapor seja menor do que 124kPa a 37,8°C.

Essa análise foi realizada em um equipamento de corrosão ao cobre da Petrotest (modelo: petrotest DP), equipado com banho programado para a temperatura de 50°C.

3.9.1.3 Ponto de fulgor

O ponto de fulgor foi determinado em um aparelho de vaso fechado Pensky-Martens (TANAKA, modelo APM – 7/FC – 7) que segue as especificações ASTM D 93.

A amostra a ser analisada era adicionada em um copo de bronze até determinada marca (cerca de 75 ml). O recipiente era fechado com uma tampa, aquecido e agitado a taxas específicas. Uma chama é direcionada ao interior do copo em intervalos regulares de 2 minutos, até que se registre o ponto de fulgor por meio de um alarme sonoro e indicação desse valor no indicador.

3.9.1.4 Resíduo de carbono

A determinação dos resíduos de carbono é a avaliação da tendência de formação de depósitos nas câmaras de combustão. As substâncias e compostos que contribuem para valores elevados de resíduo de carbono são sabões, glicerídeos residuais, água livre, os ácidos graxos livres, além de resíduo de catalisadores e os insaponificáveis oriundos da matéria prima (LÔBO *et al*, 2009).

Neste ensaio, a amostra é evaporada e queimada e o resíduo final é pesado. A determinação do resíduo de carbono foi realizada de acordo com a norma ASTM D 4530, utilizando-se um analisador de micro resíduo de carbono da marca ALCOR modelo MCRT 160.

3.9.1.5 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região de infravermelho (IV) foram obtidos com um espectrômetro FTIR da marca Shimadzu, modelo Prestige 21. As amostras líquidas foram adicionadas entre placas de KBr, utilizando pipetas para permitir leve pressão do líquido, visando garantir a uniformidade da película formada. A resolução do espectro foi de 16 cm^{-1} e a faixa de varredura foi de $400\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$.

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

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) está baseada na medida de absorção de radiação eletromagnética na região de radiofrequência aproximadamente entre 4 a 900 MHz. Ao contrário da absorção no ultravioleta, no visível e no infravermelho, os núcleos dos átomos, em vez dos elétrons externos, estão envolvidos no processo de absorção. Além disso, para que o núcleo adquira o estado de energia requerido para ocorrer absorção, é necessário colocar a amostra em um campo magnético intenso (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009).

Os produtos obtidos pela reação foram analisados por RMN com a finalidade de se determinar as classes de compostos orgânicos presentes.

Os espectros de RMN foram registrados em espectrômetro VARIAN (Modelo UNITY 300, de 300 MHz). Como solvente usou-se o clorofórmio deuterado; TMS foi usado como referência interna.

Parâmetros para o hidrogênio:

n° de transientes (nt) 128

pw 7,6

d1 1,666

Parâmetros para o carbono:

n° de transientes (nt) 3940

pw 8,7

d1 0

3.10 FRACIONAMENTO DO PRODUTO CRAQUEADO LÍQUIDO

O produto craqueado líquido (PCL) obtido do processo de craqueamento termocatalítico do óleo de fritura neutralizado foi destilado e, separados em frações de acordo com a faixa de ebulição dos combustíveis derivados do petróleo (THOMAS et al. 2001). Para tanto, foi utilizado um sistema de destilação fracionada em escala de bancada, composta por: manta de aquecimento da QUIMIS modelo 0321A15, um balão de destilação (1 L), uma coluna de fracionamento do tipo “Vigreux” de três estágios, um condensador acoplado a um banho termostático (QUIMIS, modelo 0214M2), um funil de decantação de 500 ml e um termômetro digital modelo POLI PM-1010, acoplado a um sensor de temperatura (termopar tipo k), conforme mostra a figura 22. Esse sistema de destilação foi isolado termicamente com uma camada de lã de vidro coberta com papel

alumínio, com o intuito de se evitar a perda de energia térmica entre o balão e a Coluna “Vigreux” e meio externo, e assim aumentar a eficiência do processo (ver figura 23).



Figura 22 - Sistema de destilação fracionada



Figura 23 - Isolamento térmico da coluna de destilação

Uma vez montado o sistema de destilação, o banho termostático era acionado para que o sistema de condensação operasse na temperatura de 10 °C. Em seguida eram adicionados 600 g do PCL no balão, que estava equipado com o termopar em uma dessas vias, para aferição da

temperatura do sistema. Posteriormente, ligava-se a manta aquecedora, estando à mesma ajustada para operar com 4/5 de potência máxima, com o objetivo de evitar a ebulição abrupta da amostra. Os condensados foram coletados em um funil de decantação de acordo a faixa de destilação da gasolina (40°C-175°C), querosene (175°C-235°C), diesel leve (235°C-305°C) e diesel pesado (305°C-400 °C). Estas frações foram então armazenadas em recipientes de vidro com tampa para posteriores análises físico-químicas e de composição.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE FRITURA NEUTRALIZADO

A Tabela 8 mostra os resultados obtidos nas análises físico-químicas do óleo de fritura neutralizado.

Tabela 8: Características físico-químicas do óleo de fritura neutralizado

Característica	Unidade	Óleo de Fritura
Índice de Acidez	mgKOH/g	1,15
Índice de Saponificação	mgKOH/g	196,49-
Índice. de Refração		1,470
Densidade a 25 ⁰ C	g/ml	0,929
Viscosidade cinemática	mm ² /s	47,55
Corrosividade em L. Cu	-	1

Pode-se observar que os resultados estão consoantes com os valores descritos na literatura (COSTA NETO et al, 2000; MOECKE, et al, 2012). Quanto ao parâmetro índice de acidez, este apresentou um valor baixo, caracterizando baixo teor de ácidos graxos livres nessa matéria prima.

Observa-se, ainda, que a viscosidade cinemática (47,55 mm²/s) e a densidade (0,929 g/ml) deste óleo são bastantes elevadas quando comparadas com as do óleo diesel, justificando a necessidade do processo de craqueamento termocatalítico com o objetivo de redução e adequação desses parâmetros junto a norma vigente para o combustível fóssil.

O espectro de infravermelho da amostra de óleo de fritura esta representado na figura 24.

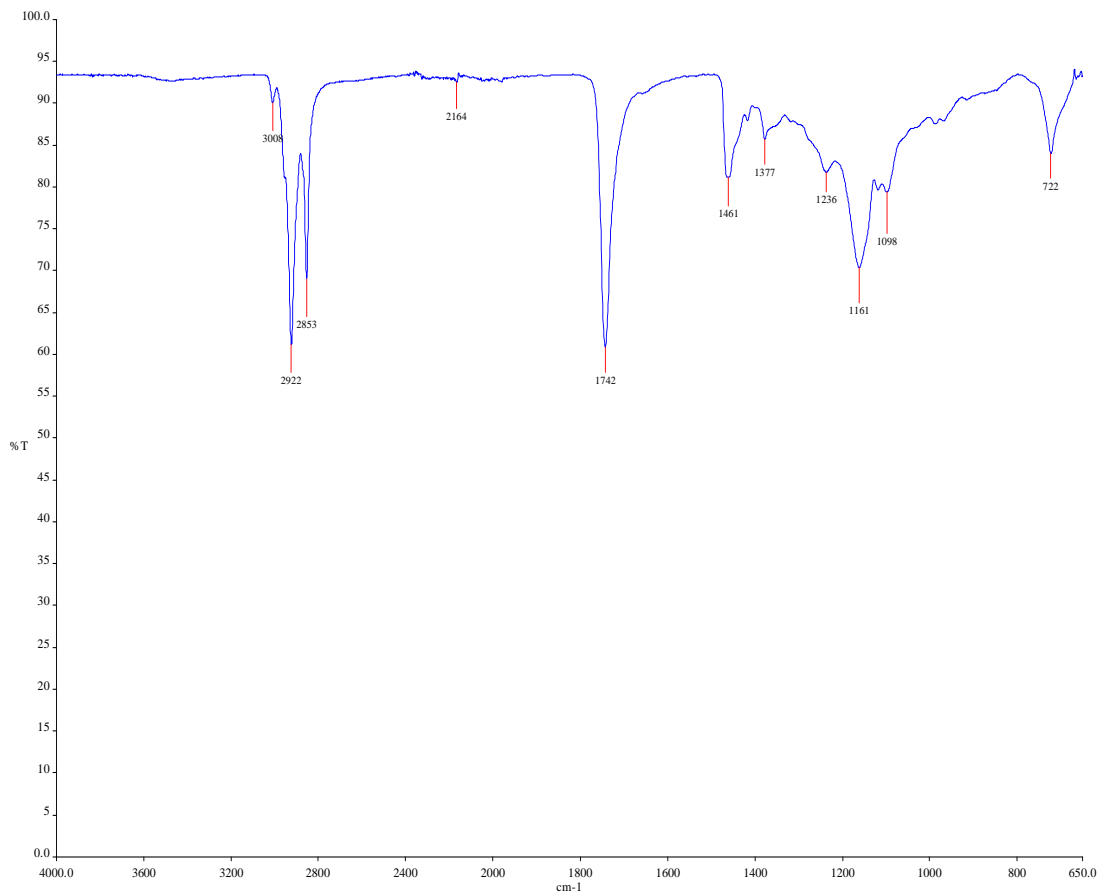


Figura 24 - Espectro de infravermelho de óleo de fritura

Os espectros do óleo analisado apresenta bandas de estiramentos típicos de óleos vegetais, com destaque para a banda em 1743 cm^{-1} característica das carbonilas dos ésteres de triglicerídeos.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO CARBONATO DE SÓDIO (Na_2CO_3)

4.2.1 Análise Térmica

A figura 25 mostra o resultado da análise termogravimétrica do catalisador básico, carbonato de sódio.

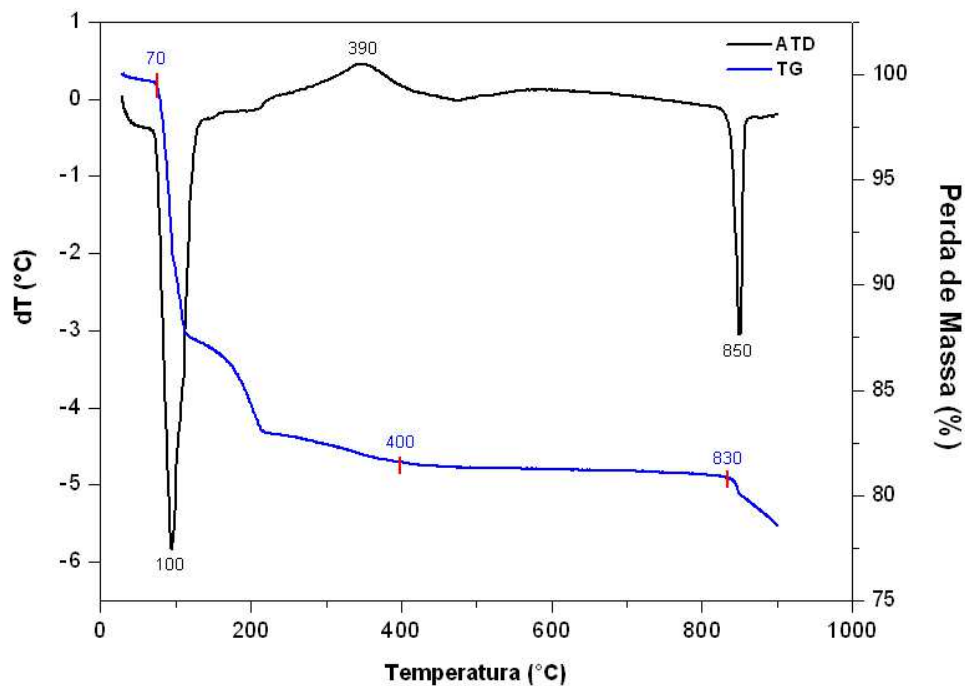


Figura 25 – Análise termogravimétrica do carbonato de sódio

A partir da curva termogravimétrica apresentadas na Figura 25, observa-se uma considerável redução da massa do carbonato de sódio até 400 °C.

Mais especificamente, verificou-se uma acentuada perda de massa em temperaturas inferiores a 100 °C, provavelmente relacionada à perda de umidade. Fato semelhante foi relatado por Silva (2010).

Na faixa de temperatura compreendida entre 400 °C e 830 °C pode-se constatar um comportamento estável do carbonato de sódio.

Na análise térmica diferencial observou-se a presença de um pico endotérmico intenso entre 70 °C a 130 °C, indicando a perda de umidade, isto é, perda de água adsorvida na estrutura do carbonato de sódio. Nota-se ainda a presença de um pico exotérmico entre 380 e 400 °C. Este pico pode estar associado à combustão de matéria orgânica na amostra presença de oxigênio. Entre 820 °C e 870 °C, existe um pico endotérmico elevado na curva térmica diferencial, cujo máximo ocorre a 850 °C, possivelmente resultante da decomposição térmica do catalisador.

4.2.2 Difração de Raios X

O difratograma para o catalisador Na_2CO_3 está representado na Figura 26 no qual observa-se os três picos de maior intensidade em 2θ : 32,3; 32,5 e 37,9 ° referentes a fase mineralógica do Carbonato de sódio hidratado ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Como pode ser observado, o carbonato de sódio hidratado apresenta picos de base estreita e de alta intensidade. Outro fator observado que alguns picos de difração referente ao Bicarbonato de sódio Hidratado ($\text{Na}_2\text{HCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) estão presentes, porém com picos de baixa intensidade observado em 2θ : 29,01 e 33,85 °.

A presença do bicarbonato de sódio hidratado está intimamente ligado a eficiência do processo de pré-tratamento do catalisador de processo, no qual consistiu em colocar a amostra de carbonato de sódio na estufa a 120° C por 3 horas, afim de eliminar água e impurezas adsorvidas na amostra. Apesar do Bicarbonato de sódio sofrer decomposição a temperaturas relativamente baixas (cerca de 100 ° C) (Maia e Osório, 2003). Este resultado mostrou que o processo de pré-tratamento do catalisador não foi tão eficiente.

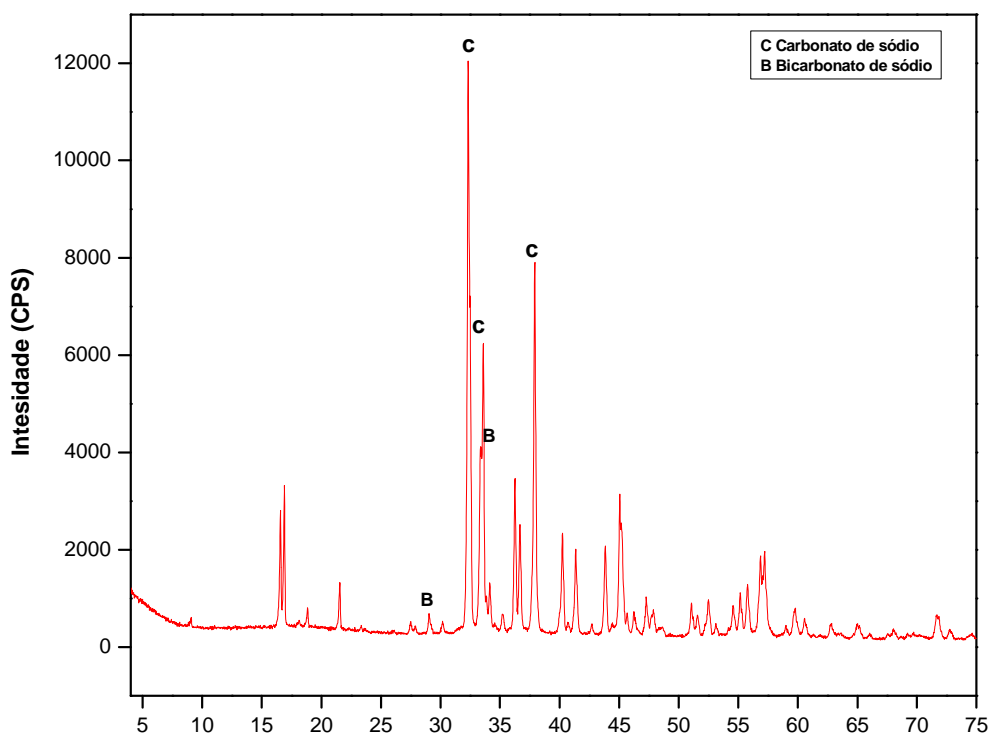


Figura 26 – Difratograma para o catalisador Na_2CO_3

4.3 CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO ÓLEO DE FRITURA EM ESCALA DE LABORATÓRIO

A Tabela 9 mostra o balanço de massa do craqueamento térmico do óleo de fritura com taxa de aquecimento de 10 °C/min, com temperatura final de 440 °C. O craqueamento térmico dos triglicerídeos visava à obtenção de misturas de hidrocarbonetos e outros compostos com potencial para utilização como biocombustível, com ênfase na obtenção de produtos de baixa acidez.

Tabela 9: Balanço de massa do craqueamento térmico do óleo de fritura Neutro em escala de laboratório

Taxa [°C/min]	Temperatura [°C]	Líquido [%]	Gases [%]	Coque [%]
10	440	73,32	25,68	1

Nesse teste com temperatura final de 440°C, o rendimento do produto líquido foi de 73,32 %, gerando pouco resíduo no reator (1%), mostrando uma conversão semelhante a Silva (2010) onde o rendimento do produto líquido foi de 69%.

As características físico-químicas do produto líquido do craqueamento térmico realizado em escala de laboratório são mostradas na Tabela 10.

Tabela 10: Características físico-químicas do produto líquido em escala de laboratório

Características	Térmico
Í. Acidez (mgKOH/g)	105,41
Í. Saponificação (mgKOH/g)	-
Í. de Refração	1,460
Densidade a 25 ⁰ C (g/ml)	0,89
Viscosidade cinemática(cst.)	9,94

A análise do índice de acidez do produto líquido obtido a partir do teste de craqueamento térmico do óleo de fritura indica que o craqueamento térmico apesar de produzir um alto rendimento para produto líquido, propicia um produto rico em ácidos graxos livres ($I_a = 105,41$ mgKOH/g),

4.4 CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE FRITURA EM ESCALA DE LABORATÓRIO

Foram realizados dois testes de craqueamento termocatalítico em escala de laboratório com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, com carbonato de sódio como catalisador e temperatura final de 440°C . Os rendimentos estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Balanço de massa do craqueamento termocatalítico em escala de laboratório

Temperatura Craqueamento ($^\circ\text{C}$)	Temperatura Inicial Craqueamento ($^\circ\text{C}$)	% Catalisador	Tempo de Processo (horas)	% Produto Líquido	% Gasoso	% Coque
440	300	10	1,2	55,41	42,64	1,95
440	359	5	1,2	67,32	31,48	1,2

Nos processos de craqueamento termocatalítico, obteve-se preponderância da fração líquida tanto no realizado com 10% de carbonato de sódio como catalisador (55,41% m/m) quanto para o realizado com 5% (67,32% m/m). A fração gasosa formada foi maior para o craqueamento com 10% de carbonato de sódio (42,64% m/m) do que a do realizado com 5% (31,48% m/m). Nesses craqueamentos houve pouco coque residual formado. 1,95% (m/m) para o realizado com 10% de catalisador e 1,2% (m/m) para o de 5%.

A Tabela 12 mostra o resultados das análises físico-químicas dos produtos craqueados líquido, juntamente com o padrão para o diesel segundo a ANP 65.

Tabela 12: Análises físico-químicas dos produtos craqueados líquido, juntamente com o padrão para o diesel segundo a ANP 65

Características	5% catalisador	10% catalisador	Diesel de petróleo (ANP N°65)
Í. Acidez (mgKOH/g)	72,61	30,16	-
Í. Saponificação (mgKOH/g)	-	-	-
Í. de Refração	1,460	1,467	-
Densidade a 20 ⁰ C (g/ml)	0,851	0,842	0,820 -0,880
Viscosidade cinemática(cst.)	5,24	2,95	2-5

Em comparação ao craqueamento térmico, observa-se que houve uma significativa redução em relação ao parâmetro índice de acidez. Para o craqueamento termocatalítico com 10% de catalisador essa redução foi de 71,39%, enquanto para o realizado com 5 % de catalisador essa redução foi de 31,12%. Mostrando que o craqueamento realizado com 10% de carbonato de sódio foi mais eficiente quanto à produção de um combustível com baixo teor de acidez.

Nota-se que tanto o produto craqueado líquido com 10% de catalisador quanto o realizado com 5%, estão consoantes com as especificações estabelecidas para o diesel, pela Agência nacional de Petróleo, Biodiesel e Gás Natural (ANP) n°65, em relação a densidade e viscosidade cinemática.

Os espectros de RMN de ¹³C e ¹H do produto líquido do craqueamento termocatalítico do óleo fritura com 5% de carbonato de sódio estão apresentados na figura 27 a 28.

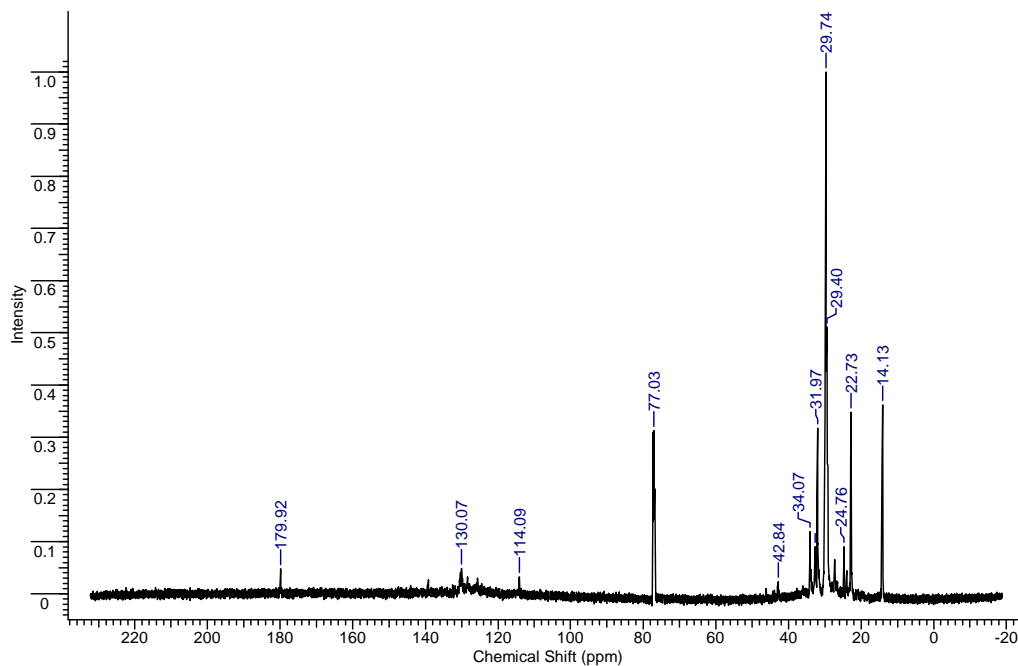


Figura 27 - Espectros de RMN de ^{13}C do produto Craqueado líquido do óleo de fritura com 5% de Na_2CO_3

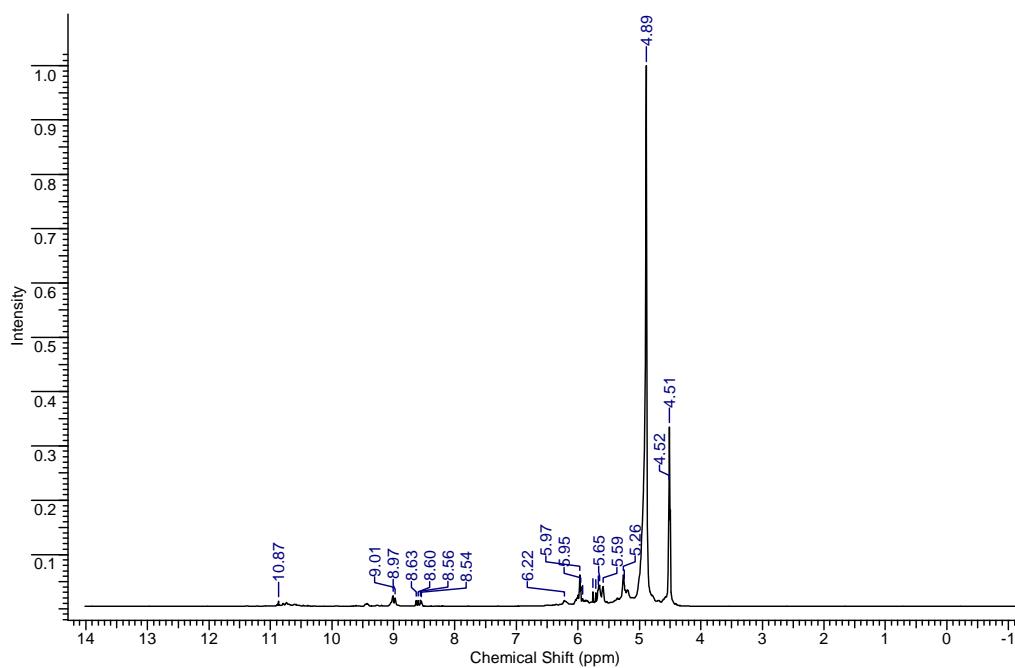


Figura 28 - Espectros de RMN de ^1H do produto Craqueado líquido do óleo de fritura com 5% de Na_2CO_3

Os espectros de RMN são compatíveis com misturas de hidrocarbonetos insaturados de cadeias longas. No espectro de RMN de ^{13}C é possível observar um pico a 179,92 ppm, característico da carbonila do ácido carboxílico e no espectro de ^1H um pico a 10,87 ppm, relativo ao hidrogênio ácido, justificando, dessa forma, a acidez desse produto. Os picos em 114,09 e 130,07 ppm no espectro de ^{13}C e em 5-6 ppm no espectro de ^1H são relativos aos carbonos e aos hidrogênios das insaturações, respectivamente. Os demais picos em campo mais baixo são relativos aos carbonos e aos hidrogênios das cadeias saturadas dos ácidos graxos.

Na figura 29 esta representada o espectro de rmn do ^{13}C , juntamente com a fórmula química, do 1-octadeceno. Esse espectro foi obtido em um banco de dados online (Spectral Database for Organic Compounds – SDDBS).

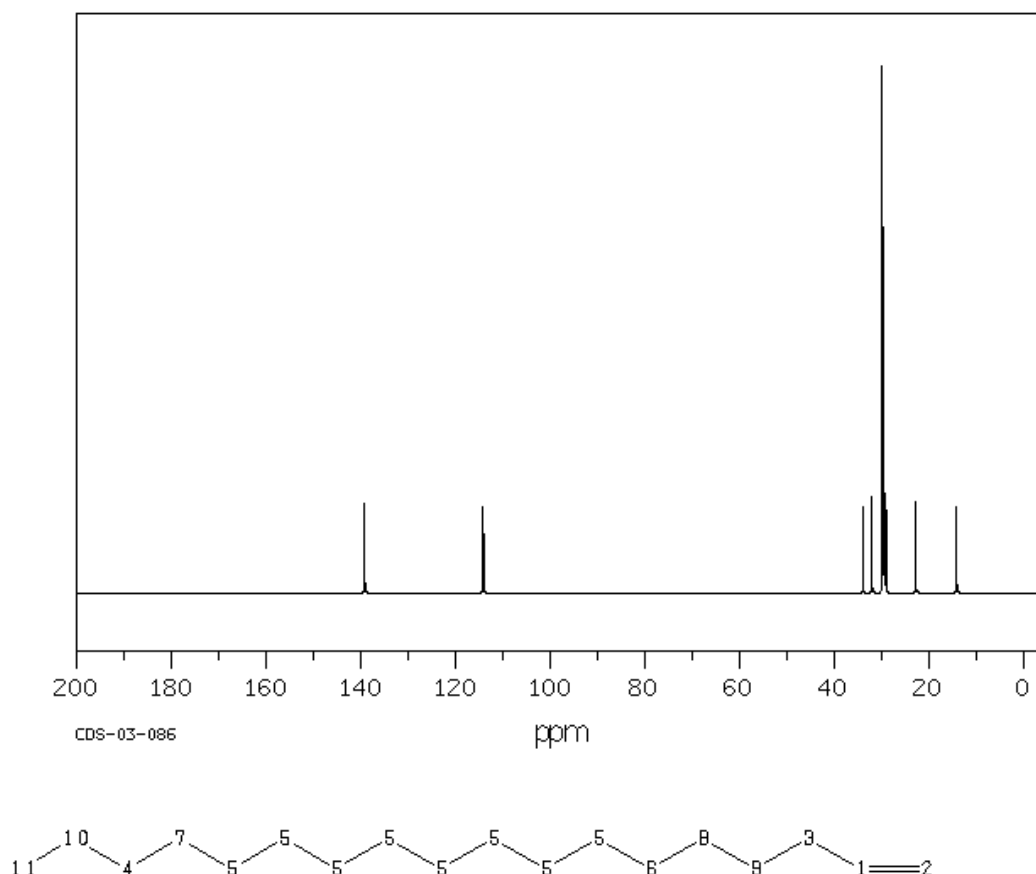


Figura 29 - Espectros de RMN de ^{13}C do 1 Octadeceno

Observa-se certa semelhança entre o espectro de RMN de ^{13}C do hidrocarboneto 1-octadeceno com o do produto craqueado líquido do óleo de fritura, ratificando, dessa forma, que esse produto craqueado seja rico em hidrocarbonetos na faixa do diesel.

4.5 CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO ÓLEO DE FRITURA EM ESCALA PILOTO

A Tabela 13 mostra os resultados das análises físico-químicas do produto líquido do craqueamento térmico do óleo de fritura, juntamente com o padrão para o óleo diesel segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP N°65).

Tabela 13: Características físico-químicas do produto líquido do craqueamento térmico

Características	Produto Craqueado Líquido	Diesel de petróleo (ANP N°65)
Í. Acidez (mgKOH/g)	122,47	-
Í. Saponificação (mgNaOH/g)	200,28	-
Í. de Refração	1,479	-
Viscosidade cinemática(cst.)	83,49	2,0 a 5,0
Corrosividade em L. Cu	1	1

O produto líquido do processo de craqueamento térmico apresentou um índice de acidez de 122,47 mg KOH/g. Lembrando que o óleo de fritura residual apresentava índice de acidez de 1,15 mg KOH/g, este resultado indica que o processo de craqueamento térmico foi mais efetivo para o craqueamento primário, originando dessa forma um produto rico em ácidos graxos livres, provocando dessa forma o aumento da acidez. Lhamas *et al.* (2010) realizaram o craqueamento térmico do óleo de buriti (*Mauritia flexuosa*) em escala piloto e obtiveram um índice de acidez igual a 101,09 mg KOH/g, ratificando dessa forma a prevalência do craqueamento primário no craqueamento térmico.

Constatou-se também que após o processo de craqueamento térmico houve um aumento significativo do parâmetro viscosidade do material, indicando que no craqueamento térmico além

dos ácidos graxos são formados também compostos radiculares, que favorecem a reação entre duas ou mais moléculas, formando produtos de maior peso molecular. O índice de refração também aumentou após o processo de craqueamento térmico.

Verificou-se que a viscosidade cinemática apesar de não estar em consonância com as especificações da ANP N° 65 para o óleo diesel, demonstrou satisfatoriamente o processo de craqueamento primário em escala piloto. A norma supracitada não estabelece limites para o índice de acidez, índice de refração e índice de saponificação, apenas determina que se anotem tais valores.

A planta piloto de craqueamento térmico mostrou resultado satisfatório no que se refere ao craqueamento primário, porém para que se formem produtos com especificações dentro da norma ANP que sejam comercializáveis, faz-se necessário o ajuste de algumas propriedades do produto. Uma estratégia é o uso do craqueamento termocatalítico que favorecerá o craqueamento secundário, reduzindo ou mesmo eliminando os ácidos graxos livres.

4.6 CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE FRITURA EM ESCALA PILOTO

O balanço de massa do craqueamento termocatalítico em escala piloto, juntamente com o tempo de processo e a temperatura inicial de craqueamento estão mostrados na tabela 14.

Tabela 14: Balanço de massa do craqueamento termocatalítico em escala de piloto

Temperatura Craqueamento (°C)	Temperatura Inicial Craqueamento (°C)	% Catalisador	Tempo de Processo (horas)	% Produto Líquido	% Coque	% Gasoso
440	318	10	3,33	43,6	25,8	30,6
440	369	5	3,33	68,4	16,6	15

O rendimento da fração líquida foi maior para o craqueamento termocatalítico com 5 % de Na₂CO₃ do que a do realizado com 10 % deste sal, mostrando, quanto ao parâmetro

rendimento, o processo de craqueamento termocatalítico com 5% de carbonato de sódio é mais eficiente do que o realizado com 10% de catalisador.

Outra vantagem do craqueamento termocatalítico com 5% de catalisador é o baixo percentual de resíduo formado (coque) 16,6% m/m em relação ao craqueamento com 10% de Na_2CO_3 que foi de 25,8% m/m.

Observa-se ainda que o percentual da fração gasosa formada foi elevada para os dois testes de craqueamento. Mostrando que esse craqueamento propicia a formação de hidrocarbonetos leves. Essas frações gasosas podem ser reutilizadas para o aquecimento do reator usado no processo de craqueamento termocatalítico, reduzindo o custo energético desse processo.

Em comparação aos testes realizados em escala de bancada, observa-se que houve uma redução na conversão do óleo em produtos líquidos e gasosos. Isso se justifica pelo aumento da complexidade da transferência de massa e energia na escala piloto.

A Tabela 15 mostra os resultados das análises físico-químicas dos produtos craqueados líquidos do craqueamento termocatalítico em escala piloto com carbonato de sódio como catalisador, juntamente com o padrão para o óleo diesel.

Tabela 15: Características físico-químicas do produto líquido do craqueamento termocatalítico em escala piloto

Características	Produto Craqueado 5% Na_2CO_3	Produto Craqueado 10% Na_2CO_3	Diesel de petróleo (ANP N°65)
Í. Acidez (mgKOH/g)	29,86	14,27	-
Í. Saponificação (mgNaOH/g)	64,369	31,184	-
Í. de Refração	1,464	1,464	-
Densidade a 20 ⁰ C (g/ml)	0,847	0,843	0,820 a 0,880
Viscosidade cinemática(cst.)	5,44	3,64	2 a 5
Corrosividade em L. Cu	1	1	1
Ponto de Fulgor (°C)	32	28	38
Resíduo de carbono %	1,621	1,178	0,25

Nota-se uma acentuada diminuição do índice de acidez dos produtos líquidos quando comparado com o produto obtido no craqueamento térmico. Adicionalmente, o índice de acidez diminuiu com o aumento do percentual de catalisador, indicando que com este aumento ocorre uma maior desoxigenação dos produtos gerados na primeira etapa de craqueamento. Essa desoxigenação ocorre por meio das rotas de descarboxilação e descarbonilação.

Em comparação aos testes de bancada, observa-se que os realizados em escala piloto foram mais eficazes na redução de compostos oxigenados. O craqueamento em bancada obteve valores para o índice de acidez de 30,16 e 72,61 mgKOH/g para os testes de 10% e 5% de Na_2CO_3 , respectivamente. Enquanto o realizado em escala piloto teve valores para tal parâmetro de 14,27 e 29,86 mgKOH/g para os testes de 10% e 5% de catalisador, respectivamente. Possivelmente isso ocorreu devido ao maior tempo de reação em escala piloto, o que propiciou uma maior desoxigenação dos produtos formados na primeira etapa do craqueamento.

Observou-se que as densidades dos produtos craqueados foram menores que a do óleo de fritura neutralizado, provavelmente devido ao produto craqueado apresentar moléculas menores em sua composição.

A viscosidade cinemática foi outra característica influenciada pela variação do percentual de catalisador. Nota-se uma redução de 33,09% deste parâmetro quando o percentual de carbonato de sódio é elevado de 5% para 10%. Isto se deve provavelmente pela redução do teor de ácidos graxos livres (compostos de viscosidade mais elevada).

As especificações da ANP N° 65 para diesel, não estabelece limites para o índice de acidez, índice de refração e índice de saponificação, apenas determina que se anotem tais valores.

Os valores do resíduo de carbono das amostras analisadas estão acima do valor especificado, o que pode estar relacionado com a presença de água livre, ácidos graxos e resíduo de catalisadores.

Os resultados do ponto de fulgor mostrou a não conformidade desse parâmetro com a norma supracitada, evidenciando, assim, a presença de frações leves. Este problema certamente poderá ser corrigido realizando-se uma destilação para remoção dos compostos mais voláteis.

Os espectros de infravermelhos das amostras dos produtos craqueados líquidos estão representados nas figuras 30.

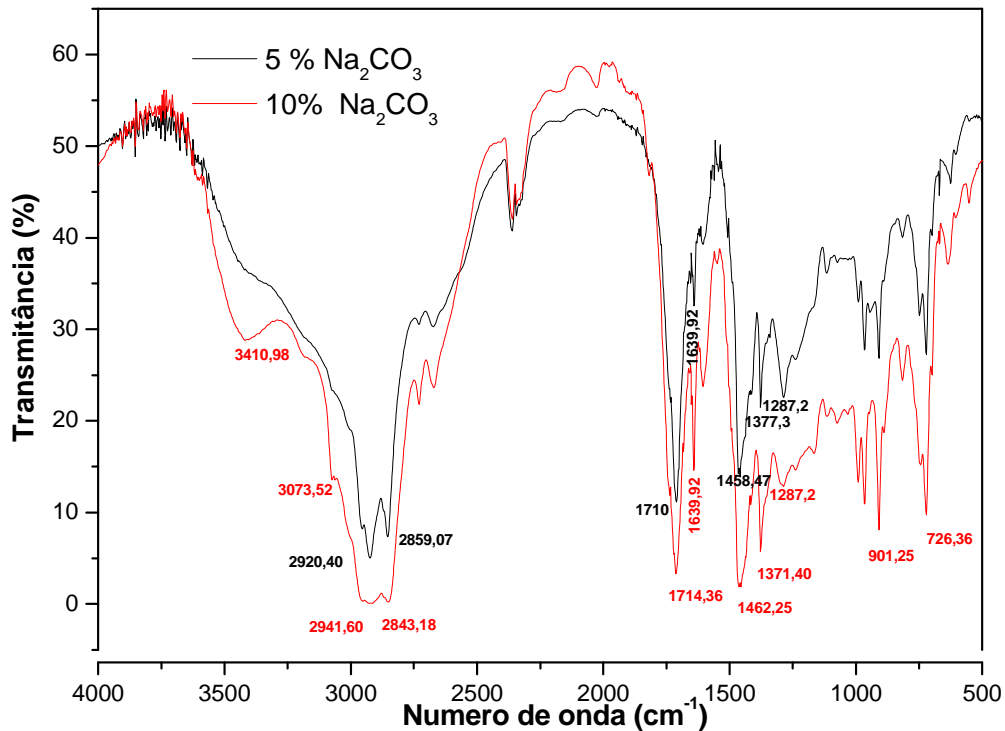


Figura 30 - Infra Vermelho dos produtos craqueados líquidos

Observa-se que as amostras apresentaram espectros muito semelhantes ao longo de toda a faixa de comprimentos de onda estudada, indicando a ocorrência de processos químicos semelhantes nos dois testes.

Comparando-se os espectros, observa-se bandas comuns na região entre 2941 e 2859 cm^{-1} , associadas às deformações axiais alifáticas das ligações C-H. O craqueamento realizado com 10% de catalisador obteve uma maior intensidade da banda na faixa 1390 a 1370 (banda C-H do grupo metil CH_3) do que o realizado com 5%, indicando um provável aumento na quantidade de grupos terminais CH_3 na reação quando se aumenta o percentual de catalisador.

Observa-se bandas de estiramentos de 1710 e 1714 cm^{-1} referentes à carbonilas de ácido e cetona, respectivamente. No caso do teste com 5% de catalisador, a banda predominante é a de ácido (confirmando a maior acidez deste produto), enquanto que o produto obtido com 10% de catalisador apresenta uma banda mais pronunciada relativa à cetonas. Os espectros apresentaram também bandas comuns em 1639,9 cm^{-1} , característica das vibrações axiais das ligações C=C de alcenos.

Nota-se, ainda, a presença da banda 1287,2 em ambos os espectros, indicando a presença de carbonilas de ácidos graxos associada à ligação C-O. O produto mais ácido, obtido com 5% de catalisador, apresenta uma banda mais pronunciada neste comprimento de onda.

A banda em 1743 cm^{-1} , característica das carbonilas dos ésteres de triglicérides, desapareceu nos espectros de infra-vermelho dos produtos craqueados líquidos, mostrando a transformação da matéria prima em um produto rico em hidrocarbonetos lineares.

Isto confirma que a decomposição termocatalítica do óleo de fritura neutralizado na presença do catalisador básico (Na_2CO_3) proporciona a transformação do óleo em um produto rico em hidrocarbonetos alifáticos, alcenos, cetonas e, em menor quantidade, ácidos carboxílicos.

Os espectros de RMN de ^{13}C e ^1H do produto líquido do craqueamento termocatalítico do óleo de fritura com 10 % e 5% de catalisador estão apresentados nas Figuras 31 e 32, 33 e 34.

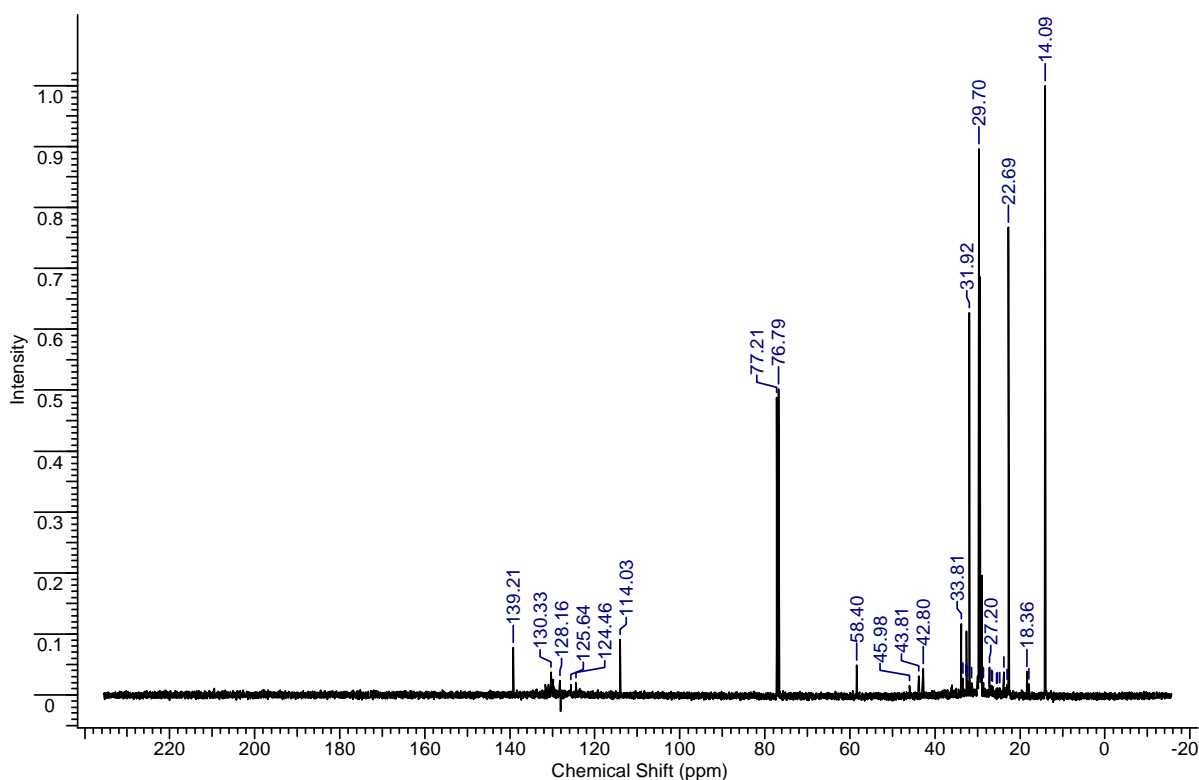


Figura 31 - Espectros de RMN de ^{13}C do Produto Craqueado Líquido com 10% Na_2CO_3

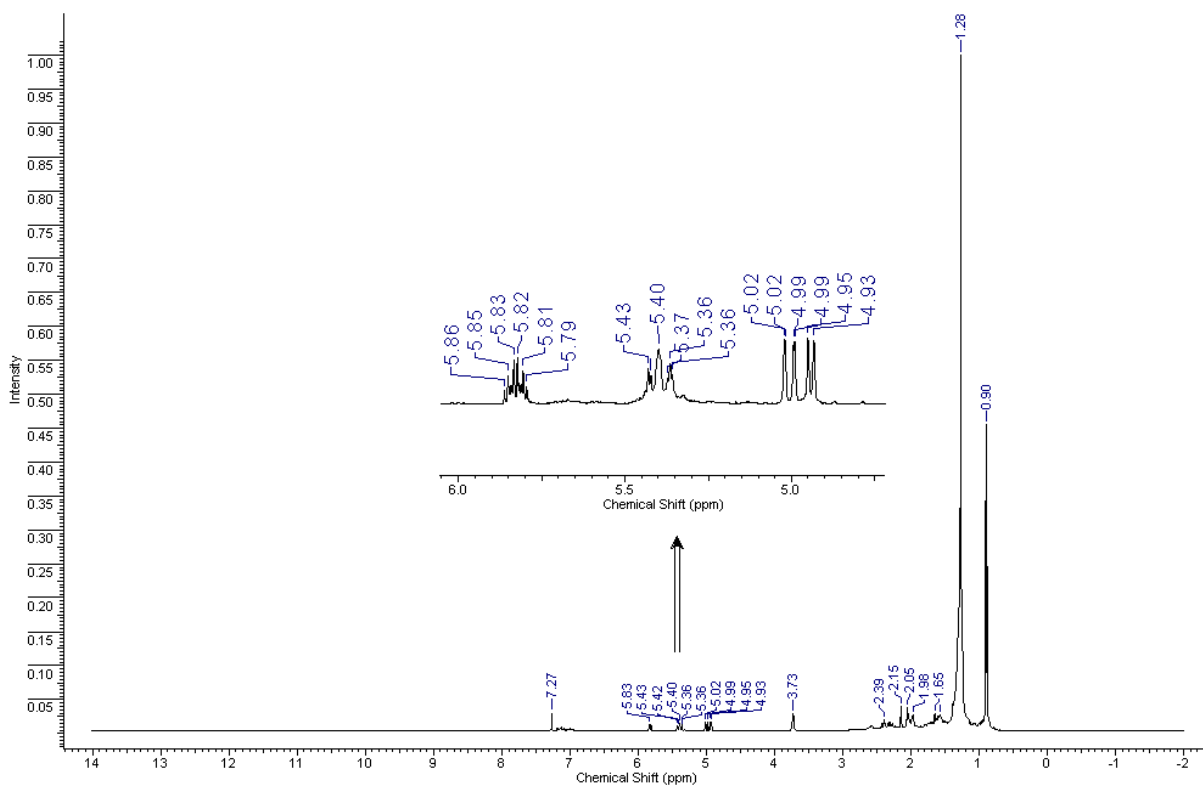


Figura 32 - Espectros de RMN de ^1H do Produto Craqueado Líquido com 10% Na_2CO_3

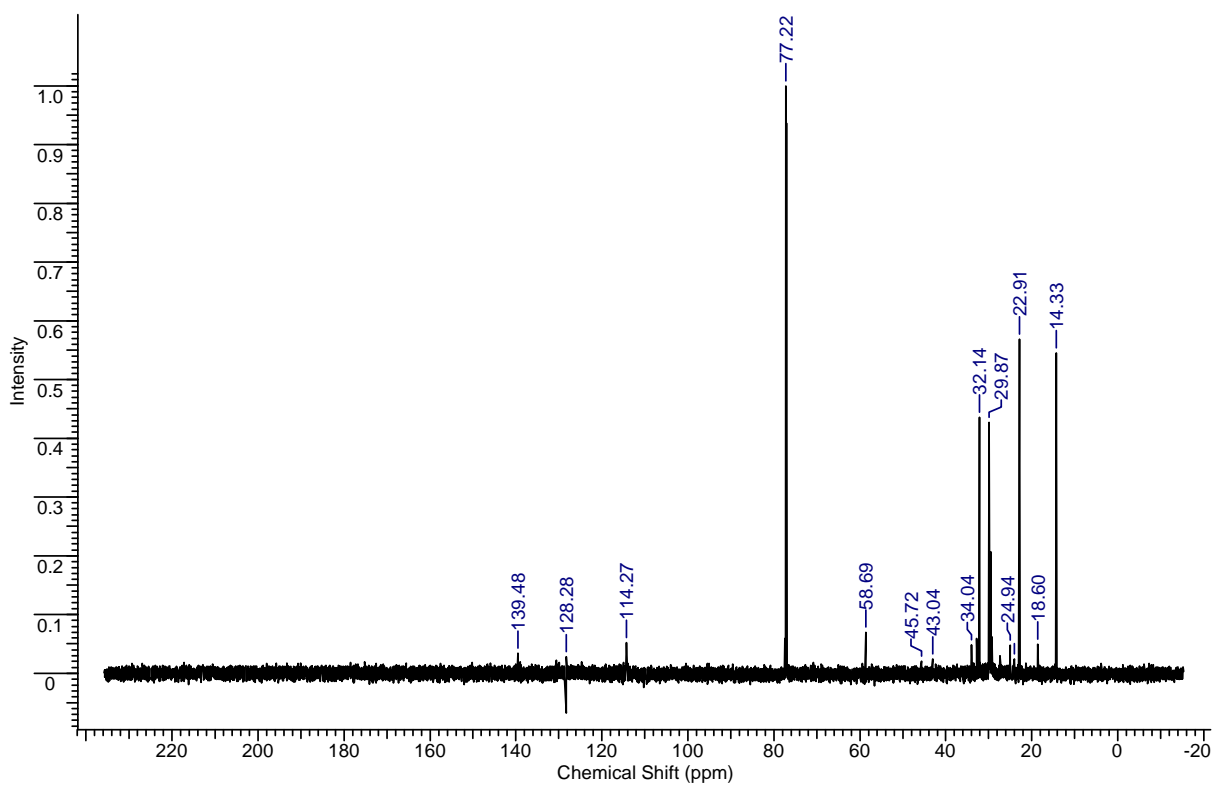


Figura 33 - Espectros de RMN de ^{13}C do Produto Craqueado Líquido com 5% Na_2CO_3

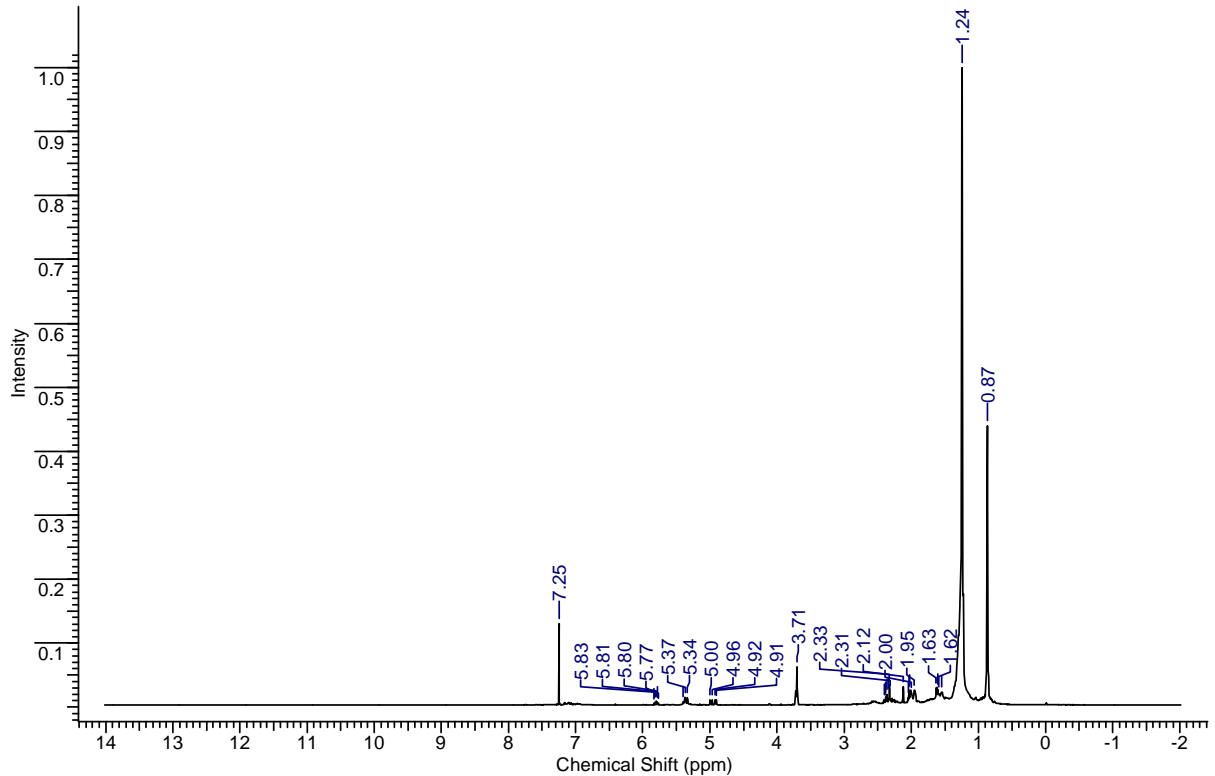


Figura 34 - Espectros de RMN de ^1H do Produto Craqueado Líquido com 5% Na_2CO_3

Os espectros de RMN de prótons confirmam a presença de hidrocarbonetos de cadeia aberta insaturados nos produtos líquidos, tanto no craqueamento com 10 % de Na_2CO_3 quanto com 5 %.

Os espectros de ^1H apresentam picos entre 0,87 e 2,39 ppm referentes a CH_2 e CH_3 . Outros picos observado são os multipletes situados entre 4,91 a 5,86 ppm, característico de hidrogênios de carbonos insaturados. O picos em 7,25 e 7,27ppm se referem ao clorofórmio deuterado.

Observa-se, no espectro de RMN ^{13}C , picos que identificam os carbonos primário e secundário (14,09 a 34,04 ppm) de cadeia longas e também de carbonos com duplas ligações (114,03 a 139,48 ppm).

4.7 DESTILAÇÃO DO PRODUTO CRAQUEADO DE ÓLEO DE FRITURA RESIDUAL

Os produtos craqueados foram destilados em quatro faixas: gasolina, querosene, diesel leve e faixa do diesel pesado, conforme mostrado na Figuras 35a, 35b, 36a e 36b.

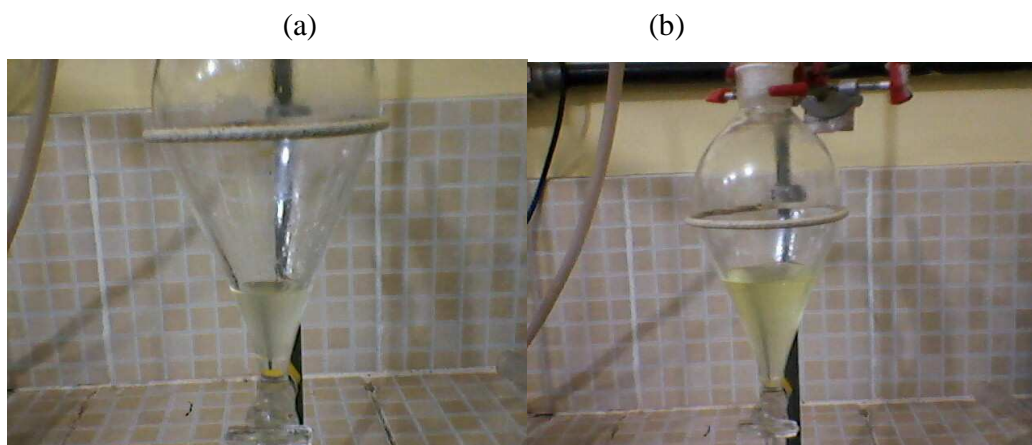


Figura 35 - Frações do PCL. gasolina^a e querosene^b

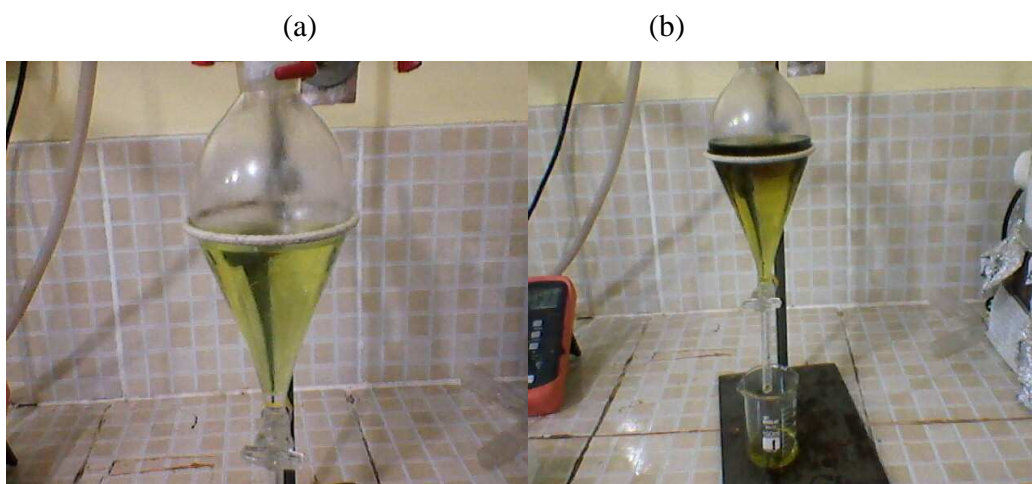


Figura 36 - Frações do PCL. Diesel leve^a e diesel pesado^b

Nota-se que os destilados apresentam cores diferentes. O destilado na faixa da gasolina apresenta coloração amarelo claro, enquanto na faixa do querosene é amarelo “esverdeado”. Para a faixa do diesel leve, observa-se um coloração verde claro e verde escuro para a faixa do diesel pasado.

A Tabela 16 apresenta as características físico-químicas das frações destiladas do produto obtido do craqueamento termocatalítico do óleo de fritura residual com 10% de Na_2CO_3 . Estes

parâmetros foram associados com as especificações do óleo diesel de petróleo conforme a ANP N° 65 S 1800

Tabela 16: Destilados do craqueamento com 10 % de Na₂CO₃

	Gasolina 40-175°C	Querosene 175-235°C	Diesel Leve 235-305°C	Diesel Pesado 305-400°C	Diesel de petróleo (ANP N°65)
Índice acidez (mgKOH/g)	7,77	27,09	15,66	9,85	-
Í. de Refração	1,399	1,419	1,440	1,461	-
Densidade a 20 ⁰ C (g/ml)	0,72	0,75	0,75	0,83	0,82-088
Viscosidade cinemática(cst.)	0,57	0,75	1,5	3,25	2,0-5,0
Corrosividade em L. Cu	1	1	1	1	1
Ponto de Fulgor (°C)	-	10,5	49	22	38(min)
Resíduo de carbono %	-	-	-	0,006	0,25
Rendimento (%)	1,12	8,36	19,16	41,18	

Nota-se, para o parâmetro índice de acidez, que a fração do diesel pesado apresenta um aumento significativo em relação à fração de gasolina, isto pode está relacionado à presença de ácidos graxos de cadeia longa nessa fração (Palmítico, Esteárico, Oléico e Linoléico).

Observa-se que o diesel pesado (305-400°C) apresentou aumento de densidade, isto de fato é esperado, em virtude de o diesel pesado ter hidrocarbonetos formados por moléculas constituídas de 18 a 25 átomos de carbonos (THOMAS et al., 2001), portanto sendo considerado um combustível mais “pesado” do que a gasolina.

Os valores determinados da viscosidade cinemática e densidade mostraram um aumento desses parâmetros de acordo o aumento da cadeia do hidrocarboneto, no entanto a maior parte das amostras apresentou viscosidade e densidade abaixo do limite especificado pela norma (ANP N° 65 S1800), com exceção da fração do diesel pesado.

Observou-se uma redução significativa, quanto ao parâmetro resíduo de carbono, da amostra da fração do diesel pesado (0,006%) em comparação à amostra do produto craqueado (1,178%). Essa redução corrobora a aplicação da técnica de destilação para aumentar a qualidade desse biocombustível e adequação desse parâmetro junto à norma especificada.

O ponto de Fulgor das frações destiladas demonstrou temperaturas inferiores à especificação exigida pela norma supramencionada, com exceção da fração do diesel leve, o que possivelmente evidencia a presença de compostos voláteis nessas frações.

Observa-se, ainda, que o maior percentual de hidrocarbonetos formados no processo de craqueamento termocatalítico de óleo de fritura com 10% de Na_2CO_3 , encontra-se na fase diesel (19,16% diesel leve e 41,18% diesel pesado). Justificado pela matéria prima ser majoritariamente constituída de óleo de soja, onde se destaca o ácido graxo linoleico (18:2).

A Tabela 17 apresenta as características físico-químicas das frações destiladas do produto obtido do craqueamento termocatalítico do óleo de fritura residual com 5% de Na_2CO_3 . Estes parâmetros foram associados com as especificações do óleo diesel de petróleo conforme a ANP N° 65 S 1800

Tabela 17: Destilados do craqueamento com 5 % de Na_2CO_3

	Gasolina 40-175°C	Querosene 175-235°C	Diesel Leve 235-305°C	Diesel Pesado 305-400°C	Diesel de petróleo (ANP°65)
Índice acidez (mgKOH/g)	30,50	9,08	18,04	57,12	-
Í. de Refração	1,402	1,421	1,440	1,456	-
Densidade a 20 ⁰ C (g/ml)		0,73	0,80	0,84	0,82-088
Viscosidade cinemática(cst.)	0,55	0,67	1,42	3,95	2,0-5,0
Corrosividade em L. Cu	1	1	1	1	1
Ponto de Fulgor (°C)		22	41	18	38
Resíduo de carbono %	-	-	-	0,008	0,25
Rendimento (%)	1,55	4,65	13,53	52,73	

O produto craqueado líquido de 5% de carbonato de sódio apresentou índice de acidez maior que o realizado com 10% de catalisador, visto que a quantidade de catalisador influencia significativamente na redução desse parâmetro. Este comportamento, em relação ao índice de acidez, também ocorreu com suas respectivas frações.

Em relação ao índice de refração, densidade e viscosidade cinemática verifica-se o aumento desses parâmetros quando aumenta o ponto de ebulição da faixa. Este aumento, possivelmente, ocorre mais pelo aumento das cadeias carbônicas do que pelo aumento das duplas ligações.

Para o parâmetro de corrosividade a lâmina de cobre pode-se notar a conformidade dos resultados com o especificado acima.

O comportamento do parâmetro ponto de Fulgor para essas frações foi semelhante aquelas realizadas com 10% de catalisador, ou seja, somente a faixa do diesel leve se apresenta em conformidade à norma da ANP N° 65.

Esse teste (%5 de Na_2CO_3) apresentou um rendimento de diesel pesado maior que aquele realizado com 10 % de catalisador, demonstrando que a quantidade de catalisador influencia quantitativamente no produto final.

As Figuras 37 a 41 apresentam os espectros de infravermelho das frações destiladas (equivalentes à gasolina, querosene, diesel leve, diesel pesado e resíduo líquido) dos produtos obtidos do craqueamento termocatalítico de óleo de fritura neutralizado com carbonato de sódio como catalisador (5 e 10 %) a 440°C.

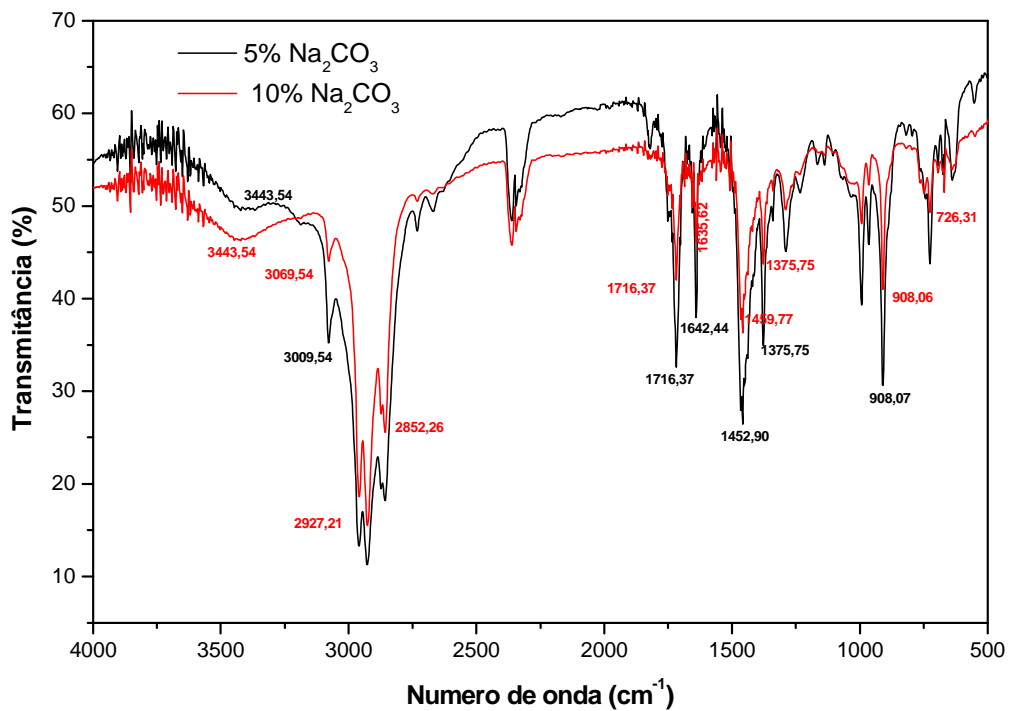


Figura 37 - Infra Vermelho do destilado na faixa da Gasolina.

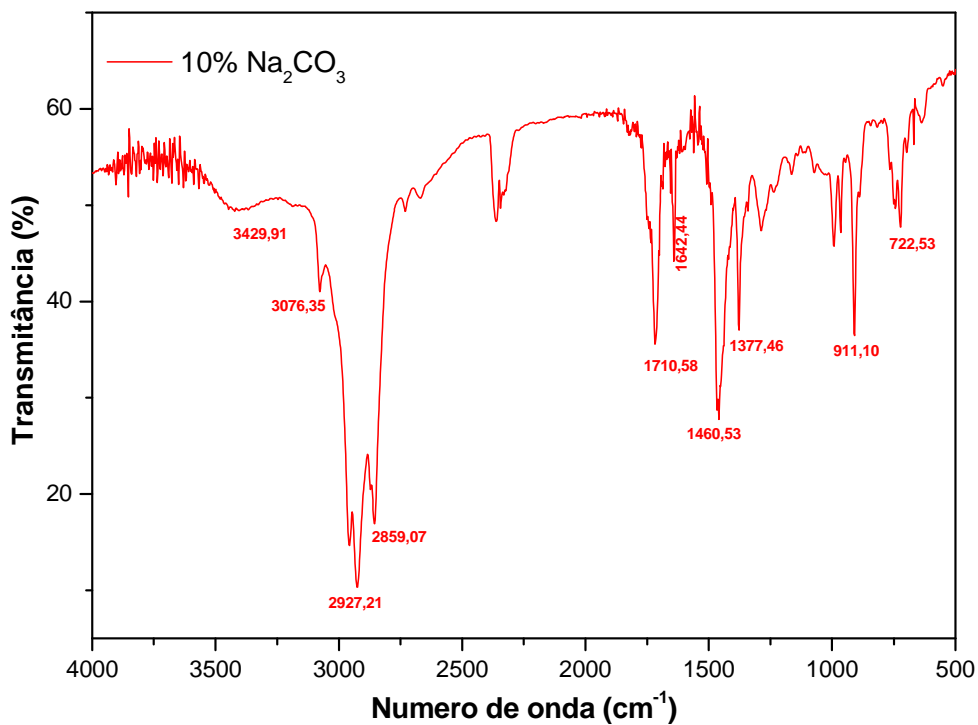


Figura 38 - Infra Vermelho do destilado na faixa do Querosene

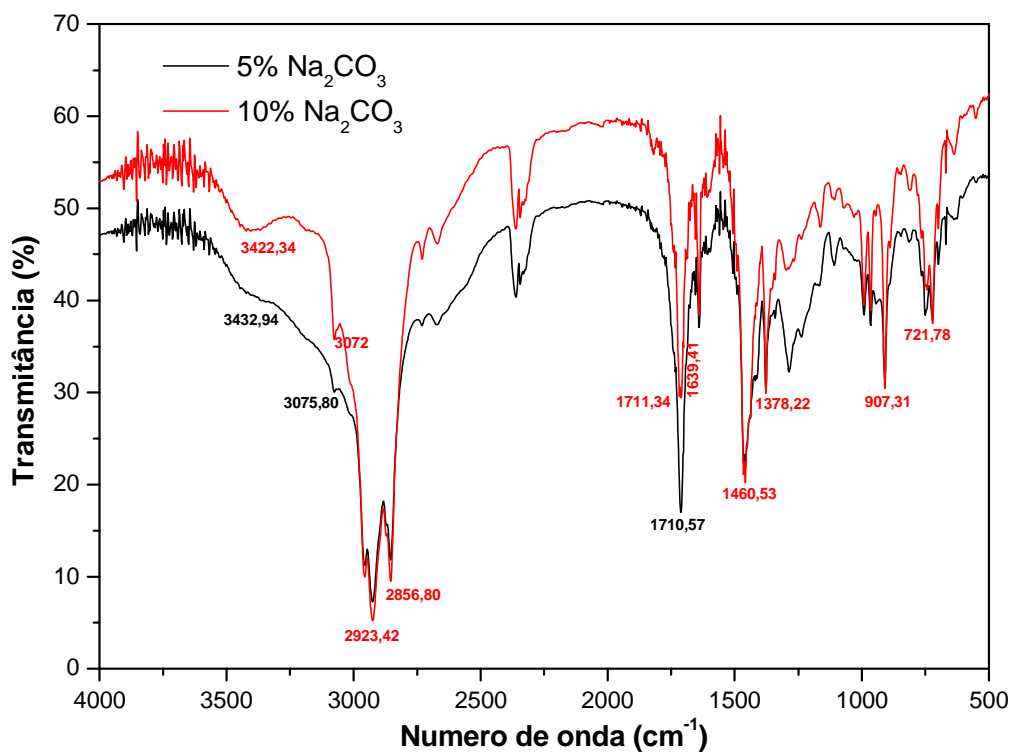


Figura 39 - Infra Vermelho do destilado na faixa do Diesel leve

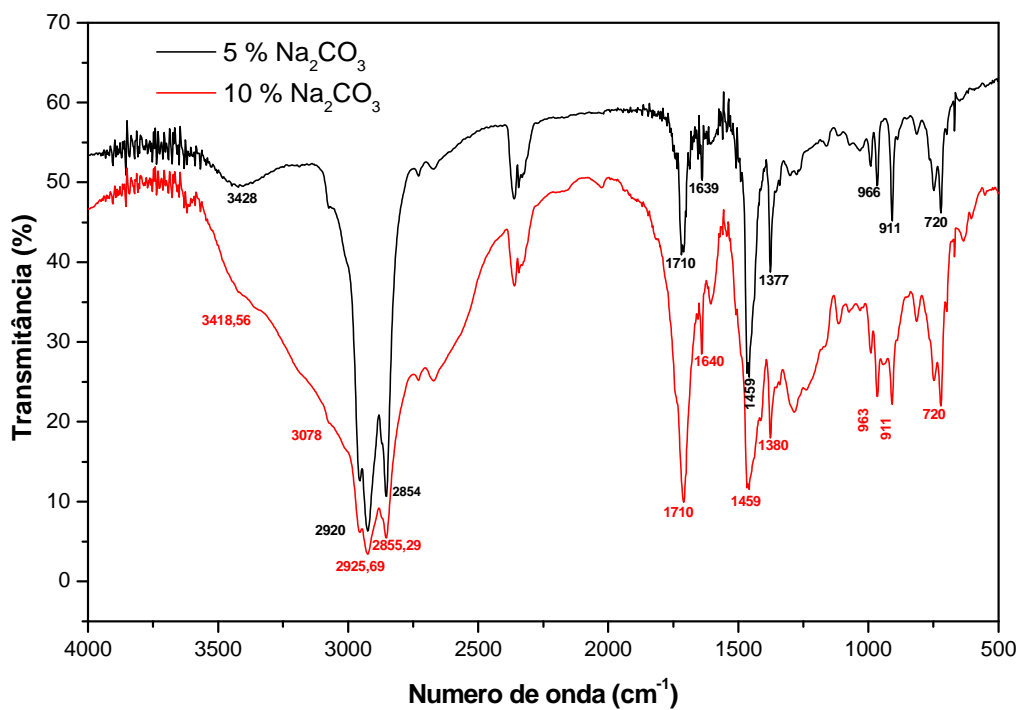


Figura 40 - Infra Vermelho do destilado na faixa do Diesel Pesado

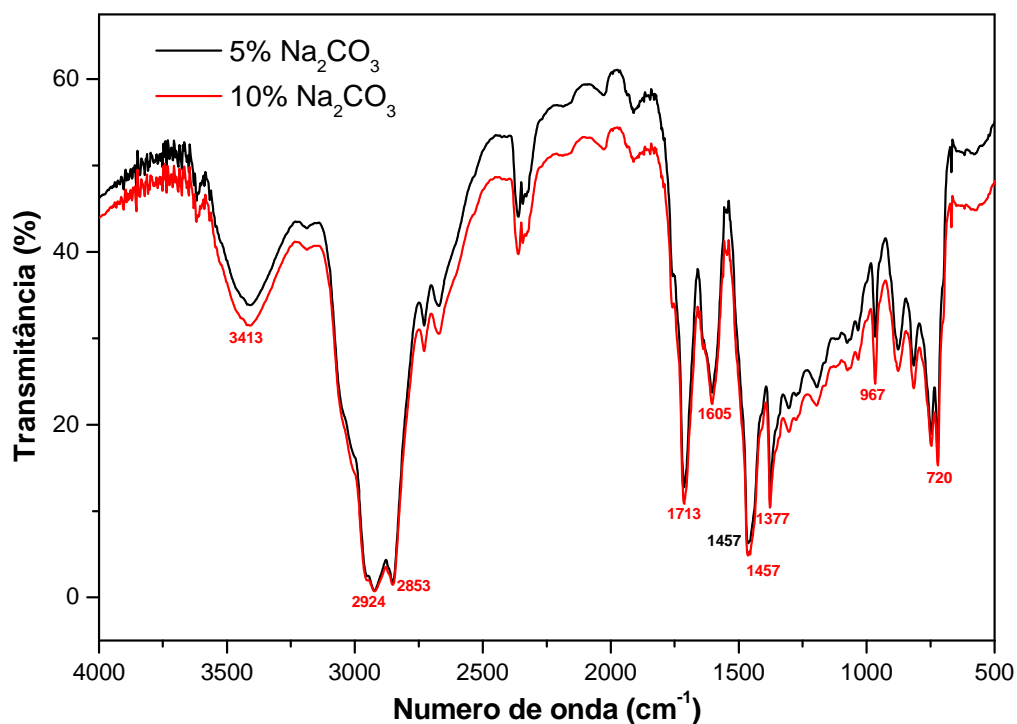


Figura 41 - Infra Vermelho do Resíduo Líquido

Nota-se que os espectros de infravermelhos das frações destiladas apresentam bandas semelhantes às identificadas na figura 30 para o produto craqueado líquido bruto, havendo apenas reduções ou aumentos das intensidades de algumas bandas.

A análise por espectrometria de infravermelho permitiu identificar quais os principais grupos funcionais presentes na estrutura molecular das frações do produto líquido craqueado obtidos através das bandas características dos grupamentos químicos presentes. A Tabela 18 apresenta as principais bandas dos espectros de infravermelho das frações obtidas para o produto de craqueamento com 10% de Na₂CO₃.

Verifica-se que os espectros de infravermelho das frações obtidas para o produto de craqueamento com 5% de Na₂CO₃, apresentaram um alargamento, na faixa de 2750 a 3250 cm⁻¹, maior que os espectros com 10% de carbonato de sódio, o que evidencia, também, a maior acidez para os produtos oriundos do processo de craqueamento com 5% de catalisador. As demais bandas características mantiveram a mesma tendência para as frações dos dois testes.

Tabela 18: Resultados de IV do produto craqueado líquido e suas frações

Craqueado	Gasolina	Querosene	Diesel Leve	Diesel Pesado	Resíduo Líquido	Atribuição
3410	3443	3429	3422	3418	3418	OH – Deformação axial (associado)
3073	3069	3076	3072	3078	-	OH – Deformação axial (quelato)
2941	2927	2927	2923	2925	2924	C-H-Defomação axial de alifáticos
2843	2852	2859	2856	2855	2853	CH ₂ – Deformação axial simétrica.
1714	1716	1710	1711	1710	1713	C=O – Deformação axial de cetonas
1639	1635	1642	1639	1640	1605	C=C – Deformação axial de olefinas
1462	1452	1460	1460	1459	1457	CH ₃ , CH ₂ – Deformação angular
1371	1375	1377	1378	1380	1372	CH ₃ . Deformação angular
726	726	722	721	720	720	CH ₂ –Deformação angular assimétrica no plano (torcedura).

Os espectros de RMN de ¹³C e ¹H da fração do diesel pesado (305 – 400°C) oriundo do processo de craqueamento termocatalítico de óleo de fritura com 10% de Na₂CO₃ são apresentados na Figura 42 a 43. Os espectros do RMN das frações do diesel pesado com 5 % de Na₂CO₃ e das frações do diesel leve com 10% e 5% de catalisador estão no apêndice A.

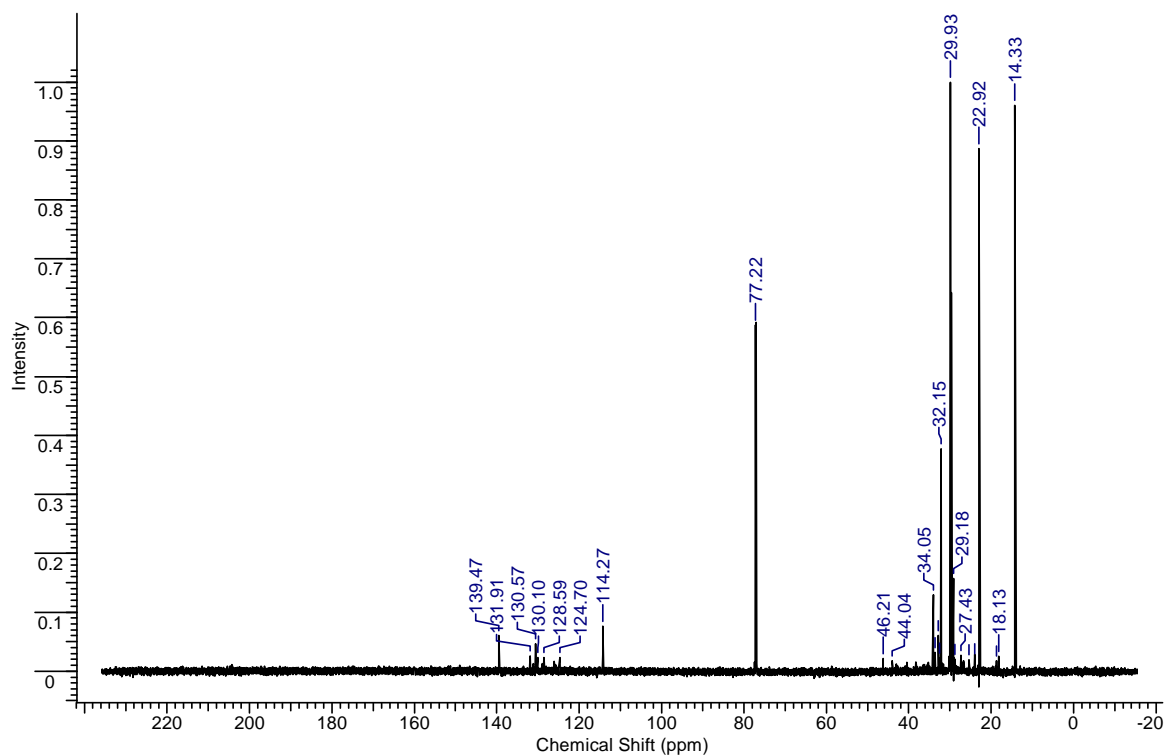


Figura 42 - Espectros de RMN de ^{13}C da fração do diesel pesado com 10% de Na_2CO_3

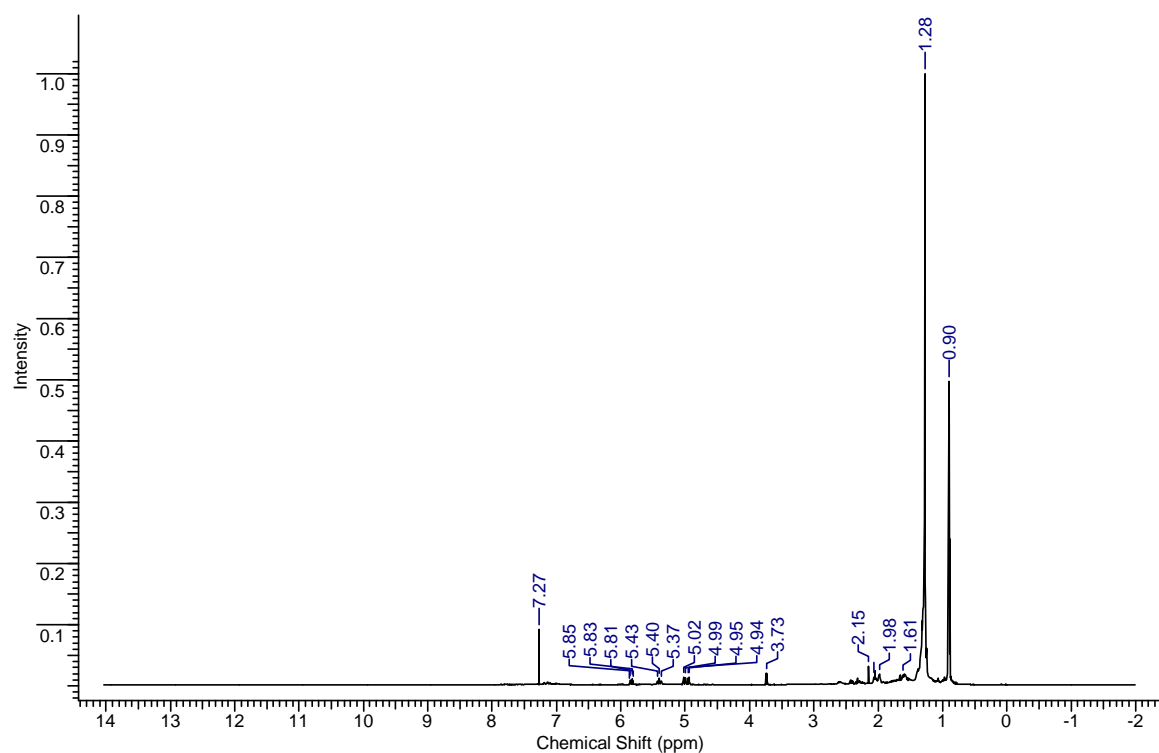


Figura 43 - Espectros de RMN de ^1H da fração do diesel pesado com 10% de Na_2CO_3

Os espectros de RMN confirmam a presença de olefinas pela presença dos deslocamentos químicos em 114,27ppm a 139,47 ppm para o espectro de ^{13}C e em 4,94ppm a 5,85ppm no RMN ^1H . Cadeias longas alifáticas podem ser identificadas através dos deslocamentos químicos do grupo acil ($\text{R}-\text{CH}_3$), em 14,33ppm e 29,93ppm no RMN de ^{13}C e 0,9 ppm no espectro ^1H , e grupo acil $(-\text{CH}_2)_n$ em 1,28ppm no espectro de ^1H .

Em ambos os espectros, não foi verificada a presença de picos nas faixas típicas de ácidos graxos e ésteres.

4.8 EVOLUÇÃO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO

Para o estudo da evolução do processo de craqueamento foram coletadas amostras na saída do vaso V-02, em intervalos regulares de 10 minutos, totalizando um total de oito amostras, a partir da temperatura inicial de craqueamento do produto condensado.

A separação das fases dessas amostras foi realizada por decantação e filtração simples, apresentada nas Figuras 44 e 45.

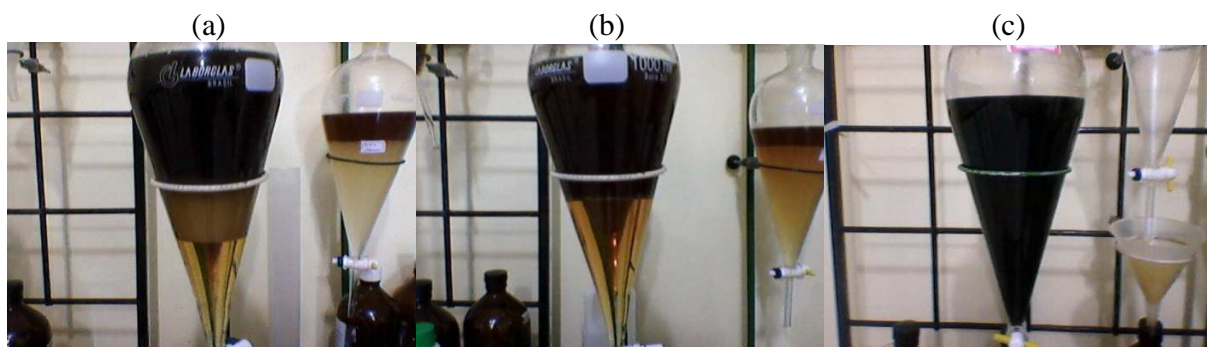


Figura 44 - Sistema de Decantação. 3 fases^a/ 2 fases^b /1 fase^c



Figura 45 - Filtração simples^a / Separação de fases^b

Nas amostras iniciais predominava a fase com coloração amarelo claro e amarelo escuro, nas intermediárias as marrons e nas finais as pretas.

A evolução da variação da temperatura de craqueamento com o tempo de reação e a evolução do índice de acidez (I.A) em função do tempo de reação estão apresentadas nas Figuras 46 e 47, repectivamente.

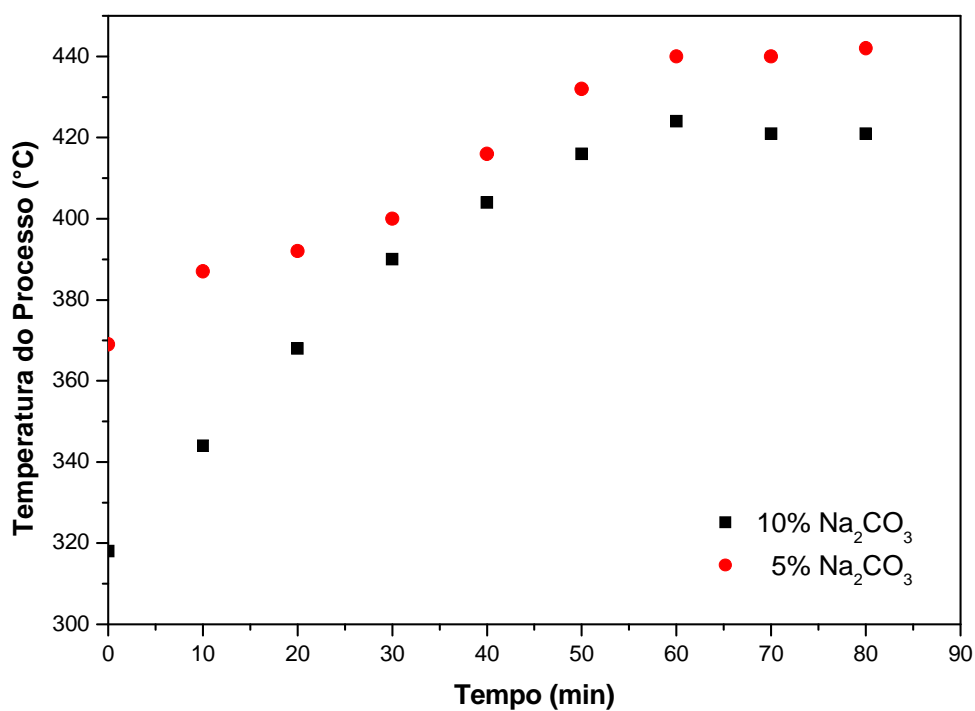


Figura 46 - variação da temperatura de craqueamento com o tempo de reação

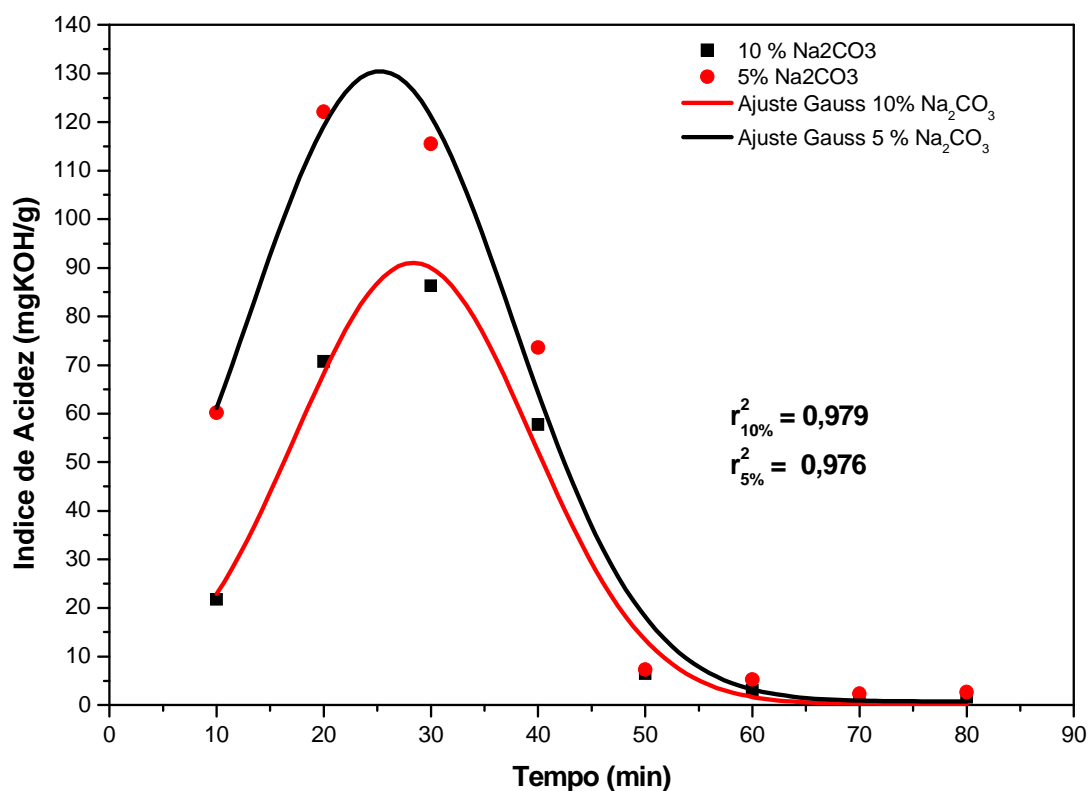


Figura 47 – Evolução do índice de acidez em função do tempo de reação

Nota-se que nos primeiros 20 minutos de craqueamento o índice de acidez aumentou de forma brusca. Demonstrando que nesse intervalo de tempo à predominância do craqueamento primário. Provavelmente isso ocorreu devido o reator está cheio, reduzindo o tempo de contato dos produtos gerados na primeira etapa do craqueamento com o catalisador, visto que os gases gerados eram imediatamente destinados ao condensador. A partir de 30 minutos o I.A decresceu de forma significativa, devido a quebras dos ácidos graxos por meio da descarboxilação e da descarbonilação. No entanto, apenas quando o processo atingiu 50 minutos tivemos índices abaixo de 10 mgKOH/g. A partir de 50 minutos se observou um decréscimo quase linear, atingindo valores mínimos quando decorridos 70 minutos de processo (1,42 mgKOH/g para o craqueamento com 10% de catalisador e 2,35 mgKOH/g para o realizado com 5%).

Pode-se inferir que a maioria dos ácidos graxos livres presentes no produto final foram formados nos primeiros 50 minutos de craqueamento, onde a temperatura de craqueamento tendeu em uma crescente. Decorridos 50 minutos após o início do craqueamento a temperatura

tendeu a se estabilizar. Nessas condições a ação do catalisador foi mais efetiva quanto à desoxigenação dos ácidos graxos.

Tendo em vista isso, propõem-se uma modificação nessa planta piloto de craqueamento térmico e termocatalítico. Uma válvula controladora de três vias seria instalada na saída do reator R01. Nos primeiros 50 minutos após o início do craqueamento todos os gases gerados seriam desviados, através dessa válvula, para o reator (R02) de leito catalítico, com o intuito de reduzir a elevada acidez nesse período. Decorridos esse tempo acionaria o comando para a válvula desviar os gases diretamente para o condensador, tendo em vista que nesses períodos a acidez do produto está reduzida.

Observou-se que a variação do índice de acidez com o tempo ocorria de forma não linear. Aplicando-se o ajuste não linear de Gauss nos dados, verifica-se que essa variação se comporta de maneira gaussiana. Para o craqueamento realizado com 10% de catalisador esse ajuste ocorreu com $r^2 = 0,979$ e $r^2 = 0,976$ para o realizado com 5% de Na_2CO_3 .

Na Figura 48 esta apresentada a evolução do índice de saponificação em função do tempo de reação, tanto para o craqueamento com 10% catalisador, quanto para o com 5% de Na_2CO_3 .

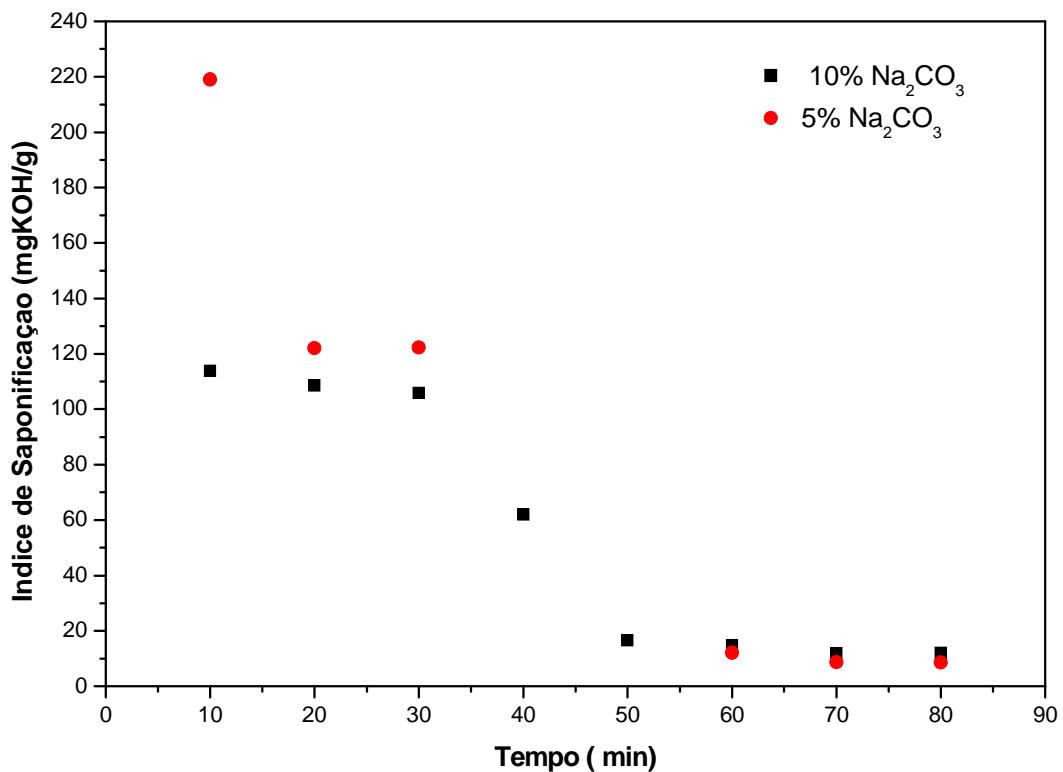


Figura 48 – Evolução do índice de saponificação em função do tempo de reação

À medida que o craqueamento ocorria, aumento do tempo de craqueamento, o índice de saponificação decresce. Esse decréscimo ocorre de maneira brusca nos primeiros 50 minutos e de maneira branda de 50 a 80 minutos.

As variações da densidade e da viscosidade cinemática com o tempo de reação estão apresentadas nas Figuras 49 e 50.

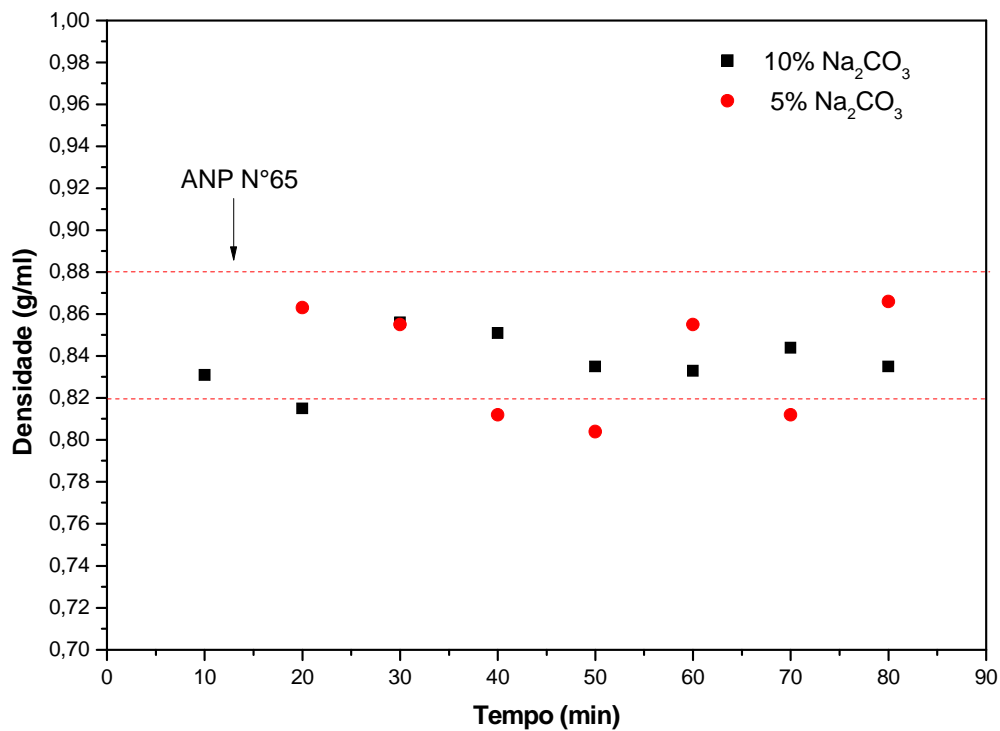


Figura 49 - Evolução da densidade em função do tempo de reação

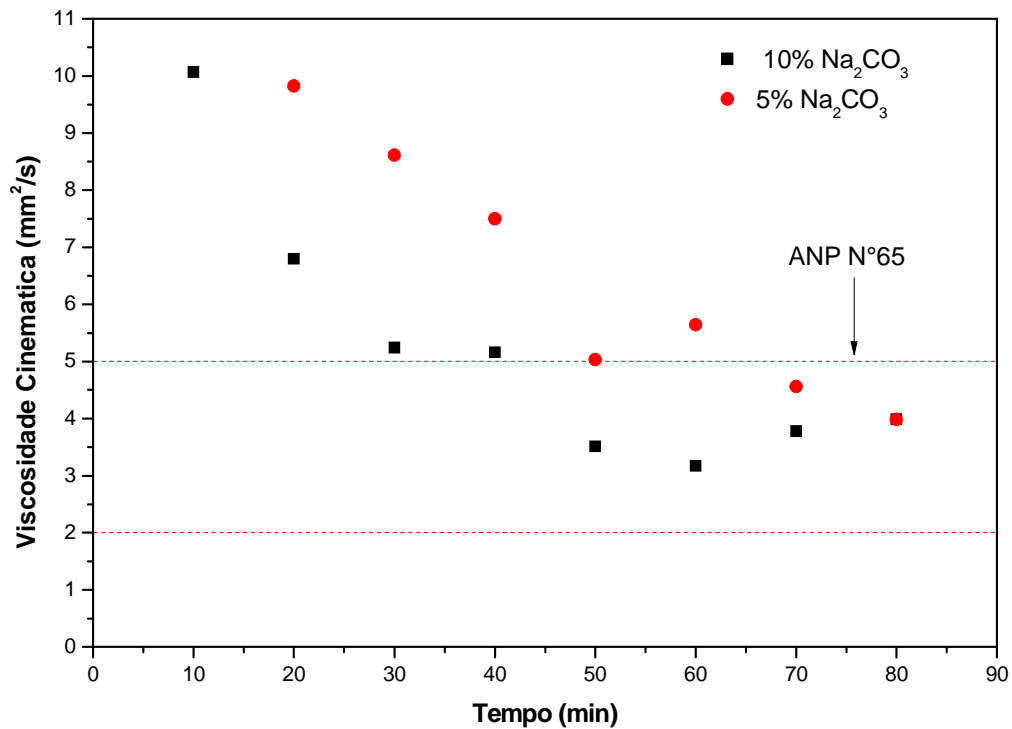


Figura 50 - Evolução da viscosidade cinemática em função do tempo de reação

A maioria das amostras, tanto para o craqueamento com 10% de catalisador quanto com 5%, variou dentre dos limites estabelecidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP N°65) para o óleo diesel no que se refere à densidade. As amostras que apresentaram densidade inferior a norma supracitada, provavelmente estão constituídas de hidrocarbonetos de cadeia menores, possivelmente enquadradas na faixa do querosene ou da gasolina.

Em relação à viscosidade cinemática, as amostras iniciais apresentavam valores elevados, incompatíveis com a ANP N°65, devido a predominância do craqueamento primário nesse primeiro momento. Com o decorrer do craqueamento essa característica físico-química decresceu até valores compatíveis com a ANP N°65. Essa adequação ocorreu decorridos 50 minutos de craqueamento.

A evolução do índice de refração (I.R) e corrosividade ao cobre com o tempo de reação estão apresentadas nas Figura 51 e 52, respectivamente.

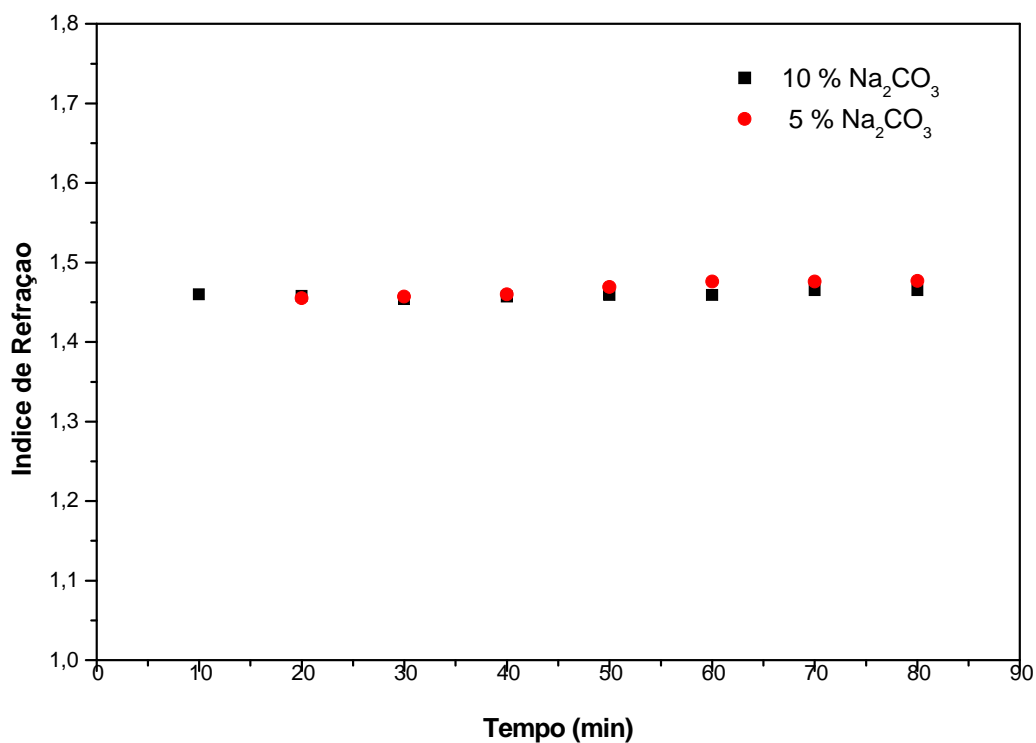


Figura 51 - Evolução do índice de refração a em função do tempo de reação

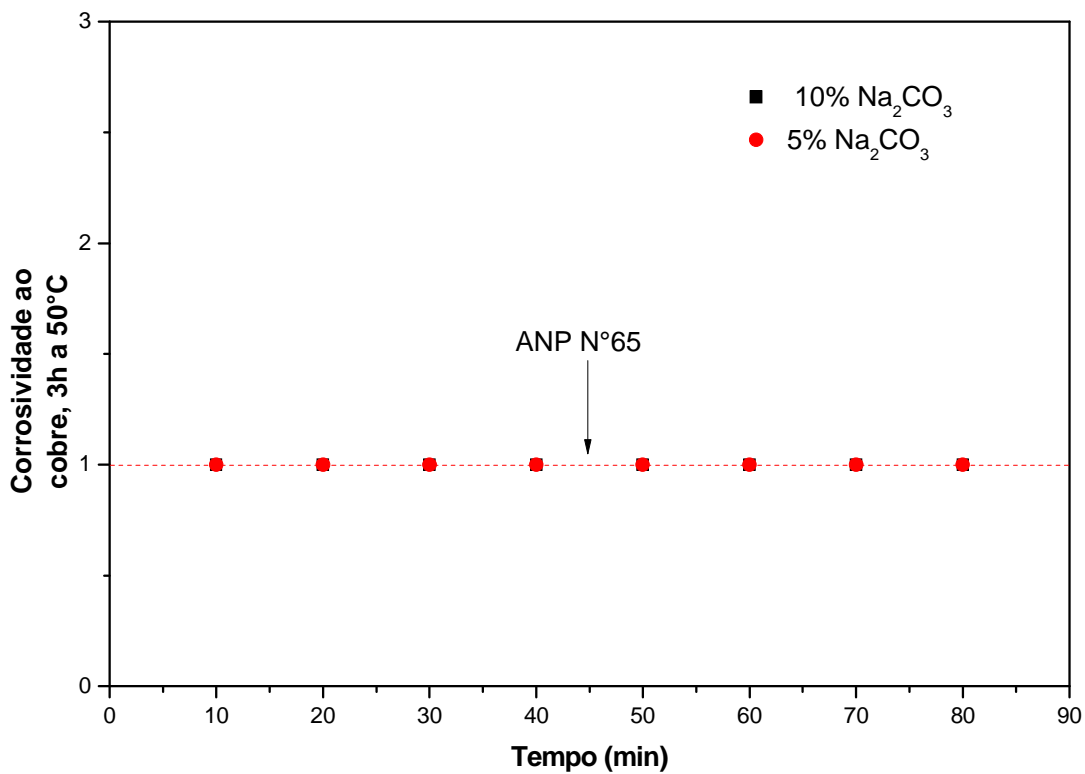


Figura 52 - Evolução da corrosividade ao cobre em função do tempo de reação

O índice de refração teve um leve acréscimo com o decorrer do tempo de craqueamento, possivelmente devido presença de moléculas maiores nas amostras finais.

A corrosividade ao cobre permaneceu inalterada durante toda a dinâmica do processo, adequando-se a norma supracitada.

A Figura 53 mostra a evolução do ponto de fulgor em função do tempo de reação para o craqueamento termocatalítico com 10% e 5% de carbonato de sódio. A maioria das amostras se manteve em consonância com a norma supracitada, ou seja, tiveram seus valores superiores a 38°C. As amostras que não tiveram o ponto de fulgor superior a 38°C possivelmente apresentam um alto teor de substâncias voláteis. Uma alternativa eficaz para retirada desses voláteis seria a destilação.

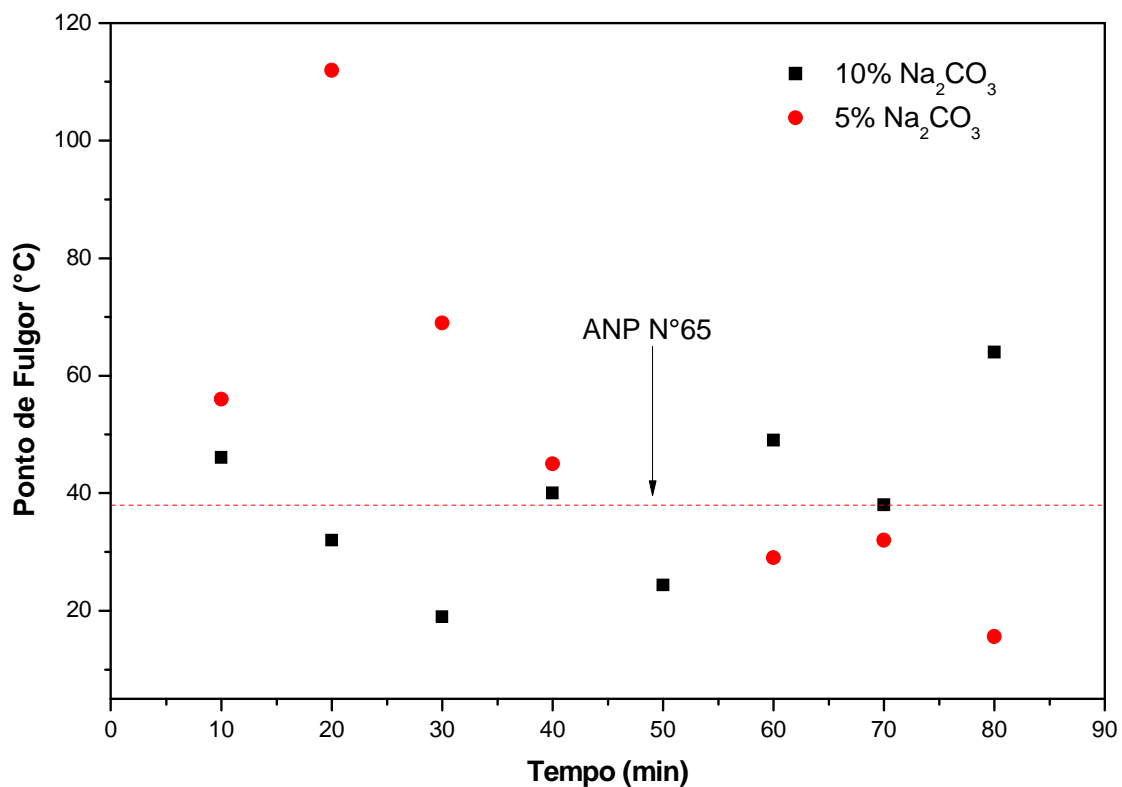


Figura 53 - Evolução do ponto de fulgor em função do tempo de reação

Os infravermelhos das amostras da evolução do processo com o tempo de reação do craqueamento termocatalítico com 10% de Na_2CO_3 estão apresentados na Figura 54. Os infravermelhos com 5 % de catalisador encontram-se no apêndice B. Nota-se o desaparecimento

da banda 1743 cm^{-1} em todas as amostras, característica das carbonilas dos ésteres de triglicerídeos.

Nos espectros de infravermelho de 20 minutos, 30 minutos e 40 minutos da dinâmica de processo, ocorre um alargamento na faixa de 2400 cm^{-1} a 3400 cm^{-1} e presença da banda de estiramento característica de ácidos carboxílicos em 1710 cm^{-1} , ratificando a alta acidez dessas amostras.

A partir de 50 minutos observa-se que o estreitamento na faixa de 2400 cm^{-1} a 3400 cm^{-1} , junto com a redução da intensidade de transmitância da banda característica de ácidos carboxílicos em 1710 cm^{-1} . Assim, observa-se a redução gradativa dos ácidos graxos.

As demais bandas dos espectros estavam presentes em todas as amostras. Vibração na região de 3.404 a 3.445 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento (Deformação axial) do grupo hidroxila (OH), e no intervalo de 2852 a 2946 cm^{-1} , referente ao estiramento C–H de CH_3 e CH_2 , sobrepostos à larga banda de estiramento O–H (ALBUQUERQUE et al., 2005;).

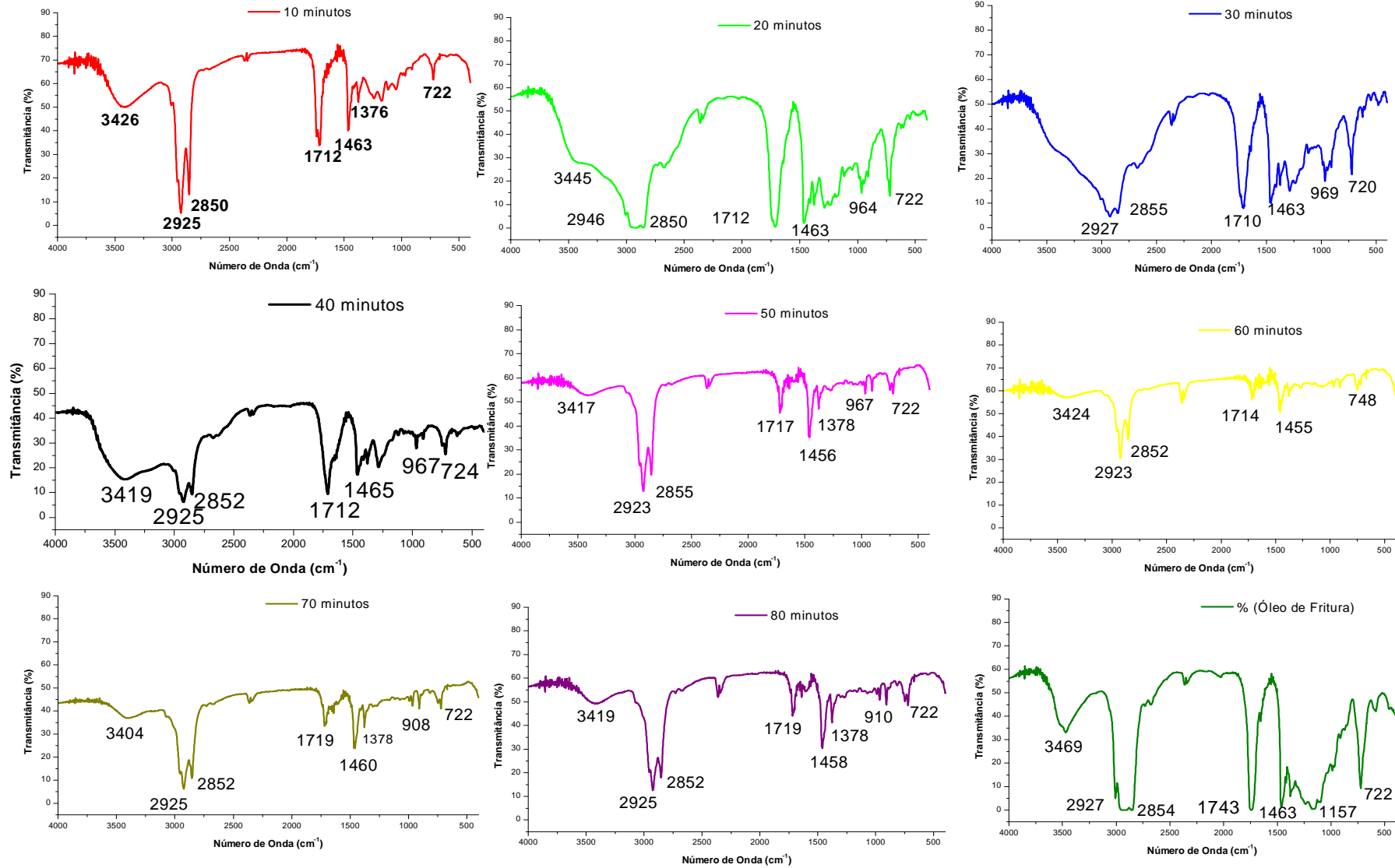


Figura 54 - Infra vermelhos das amostras da evolução do processo com o tempo de reação

5 CONCLUSÃO

A matéria prima, óleo de fritura residual, foi neutralizada e caracterizada em relação aos parâmetros físico-químicos. Como a viscosidade cinemática ($47,55 \text{ mm}^2/\text{s}$) e a densidade ($0,929 \text{ g/ml}$) deste óleo apresentavam valores elevados quando comparados com as do óleo diesel, justificando a necessidade do processo de craqueamento termocatalítico.

O craqueamentos térmicos do óleo de fritura em escala de laboratório e piloto, apesar de apresentarem rendimento do produto líquido elevado, propiciam um produto rico em ácidos graxos livres.

Os testes comparativos em diferentes escalas serviram para confirmar o processo de craqueamento térmico e termocatalítico, tornando-se possível a produção do mesmo tipo de produto com rendimentos semelhantes em diferentes escalas.

A utilização do catalisador carbonato de sódio no craqueamento do óleo de fritura se mostrou efetivo quanto à desoxigenação dos produtos gerados na primeira etapa de craqueamento. Também melhorou as propriedades físico químicas, em comparação ao teste sem catalisador, especificadas para o diesel. Pode-se dizer que o carbonato de sódio (Na_2CO_3), apesar de propiciar um menor rendimento na conversão do óleo em compostos semelhantes ao diesel de petróleo, favorece o processo de craqueamento secundário, originando produtos mais ricos em hidrocarbonetos.

A destilação dos produtos líquidos gerados no craqueamento termocatalítico do óleo de fritura, mostrou que o maior percentual de hidrocarbonetos formados, encontra-se na fase diesel.

A evolução do processo do processo de craqueamento, para o teste em escala piloto, permitiu inferir que os intervalos de tempos finais do craqueamento propicia a formação de um combustível com baixo teor de acidez, indicando que a ação do catalisador foi mais efetiva, quanto à desoxigenação dos ácidos graxos, nos instantes finais. As propriedades físico químicas dos produtos formados variaram durante todo o processo, mas entraram em conformidade a norma especificada para o diesel nos períodos finais do processo.

Sugestões

Neste trabalho foram utilizados percentuais de catalisador de 5%*m/m* e 10%*m/m*. Seria interessante a realização de testes com outras proporções.

Quanto à evolução do processo de craqueamento em escala piloto, caberia estudar os rendimentos em cada intervalo de tempo.

Estudar o processo de desacidificação do produto craqueado e suas frações por diferentes técnicas (extração supercrítica, destilação, extração líquido-líquido e adsorção).

Estudar desempenho no motor utilizando como combustível o produto craqueado líquido e/ou sua fração para o diesel, pura ou e/ou blends.

REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, M.L.S.; GUEDES, I.; ALCANTARA JR., P.; MOREIRA, S.G.C.; BARBOSA NETO, N.M.; CORREA, D.S.; ZILIO S.C. Characterization of. Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) Oil by Absorption and Emission Spectroscopies. **J. Braz. Chem. Soc.**, v.16, n°6 a, p.1113-1117, 2005.

A.O.A.C (Association official analytical chemists) **Official methods of analysis of the association of official analytical chemists**. 15 ed. Champaign v,1, 1990.

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução n° 65, de 06 de novembro de 2011. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF.

ANP- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução N° 15, de 17 de julho de 2006. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF. Seção1, p. 66 a 69. Disponível em:< <http://www.anp.gov.br> > Acessadoem: 22 jan. 2012.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 4th ed. Champaign, USA, A.O.C.S., [A.O.C.S. Recommended Practice Cd 1 – 25]. 1995.

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

ATKINS,P; DE PAULA,J. **Físico química**, LTC, v 02, ed 08, 2006.

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

CASTELLANELLI, C.A; **Estudo da viabilidade de produção do biodiesel, obtido através do óleo de fritura usado, na cidade de santa maria - RS**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção). Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS). . 2008.

CHANG, C.; WAN, S. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 39, p.1543- 1548. 1947

CHEW, T. L; Bhatia, S. Effect of catalyst additives on the production of biofuels from palm oil cracking in a transport riser reactor. **Bioresource Technology**, v. 100, p.2540–2545, 2009.

CHRISTIE, W.W. **Lipid Analysis - Isolation, Separation, Identification and Structural Analysis of Lipids** 3rd edition, The Oily Press, 2003.

CHRISTOFF, P.; **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. Estudo de caso: guaratuba, litoral Paranaense.** dissertação (mestrado em desenvolvimento de tecnologias), Instituto de Engenharia do Paraná - IEP, 2006.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S; ZAGONEL,G.F; RAMOS, L.P. Produção de Biocombustível Alternativo ao Óleo Diesel Através da Transesterificação de Óleo de Soja Usado em Frituras. In: **Revista química nova**, n.23, ano 4, 2000.

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A.V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. **Energy Fuels**. v 18 (2), p.590–598. 2004

DABDOUB, M.J., **Biodiesel em casa e nas Escolas: Programa coleta de óleos de fritura**, 2006.

DANDIK, L. AKSOY. H. A. Effect of catalyst on the pyrolysis of used oil carried out in a fractionating pyrolysis reactor. **Renewable Energy**, v.16, p.1007-1010,1999

FELIZARDO, P. M. G.; BERKEMEIER R.; BORDADO, J.; CORREIA M.J., **Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Usados de Fritura**. Licenciatura em Engenharia Química, 2003.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – Taxa de conversão em Ésteres Etilicos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Gerador de Energia. **Revista Química Nova**, v.28(1), p.19-23, 2005.

FOX, R.W; MCDONALD, A.T; PRITCHARD, P.J; **Introdução à Mecânica dos Fluidos**. LTC, , 6 ed, 2006.

GARY, J.H., HANDWERK, G.E, **Petroleum Refining Technology and Economics**, 4 ed. Marcel Dekker, New York, 2001

GONZALEZ, W.A ; Machado, C.R; BORGES, L. E. P; SANTOS, C. M. C; SILVA,R.M. Tecnologia de Aproveitamento de Co-Produto da Palma como Catalisador para Produção. In: Wilma de Araujo Gonzalez. (Org.). **Biodiesel e óleo vegetal in natura (Soluções Energéticas para Amazônia)**.. Brasília, DF: Ministério de Minas e Energia, 2008, v. , p. 1-170.

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

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.

IDEM, R. O.; KATIKANENI, S. P. R.; BAKHSHI, N. Thermal cracking of canola oil: reaction products in the presence and absence of steam. **Energy and Fuels**, v. 10, p. 1150-1162, 1996.

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

KONWER, D., TAYLOR, S.E., GORDON, B.E., OTVOS, J. W., E CALVIN, M. Liquid fuels from Messua ferra L. seed oil. **J. Am. oil Chem. Soc.**, v 66, p.223- 226. 1989.

LAGO, Regina C. A., et al . (1997) **Técnicas Cromatográficas aplicadas à análise e identificação de óleos e gorduras**. Rio de Janeiro: Embrapa. Trabalho não publicado.

LHAMAS,D.E.L et. al; **Purificação do produto obtido do craqueamento térmico do óleo de buriti (*Mauritia flexuosa*) em escala piloto**. 4° RBTB,2010, Belo Horizonte

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**. Qualificação de Tese (Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) - Universidade Federal do Pará. Belém, 2012.

LÔBO, I. P., FERREIRA, S. L. C., CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v 32 (6), p.1596-1608, 2009.

MAHER, K.D; BRESSLER, D.C. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals, **Bioresource Technology**, v 98, p. 2351–2368, 2006

MITTELBAACH, M.; TRITTHART, P. J. **Am. Oil Chem. Soc.**, v 65, p.1185, 1988

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

NASIKIN, M; SUSANTO. B. H.; HIRSAMA M. A; WIJANARKO,A. Biogasoline from Palm Oil by Simultaneous Cracking and Hydrogenation Reaction over Nimo/zeolite Catalyst. **World Applied Sciences Journal**, v. 5, p. 74-79, 2009.

NICKOLOV, Z.S., OZCAN, O., MILLER, J.D. FTIR Analysis of Water Structure and its Significance in the Flotation of Sodium Carbonate and Sodium Bicarbonate Salts. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**; v 224, p.231-239,2003

MAIA, A. S; OSÓRIO, V. K. L. Decomposição térmica do bicarbonato de sódio – do processo solvay ao diagrama tipo Ellingham. **Química. Nova**, Vol. 26, No. 4, 595-601, 2003.

MOECKE, E.H.S et al. Produção de biodiesel a partir do óleo de fritura usado e o empoderamento da comunidade. **Revista gestão e sustentabilidade ambiental**, Florianópolis , v. 1, n.1, 2012.

MOTA, S. A. P. **Estudo da Obtenção de Biocombustíveis a partir do Processo de Craqueamento em Diferentes Escalas de Produção**. Qualificação de Tese (Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) - Universidade Federal do Pará. Belém, 2012.

O'BRIEN, R. D. **Fats and oils: formulating and processing for applications**. Lancaster: Technomic Publishing, p. 385 – 410, 1998.

OLIVEIRA, R.M. **Craqueamento termocatalítico de óleo de girassol na presença da peneira molecular sapo-5**, 2010. Dissertação (Mestrado em Química) –Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010

OOI, Y.S., ZAKARIA, R., MOHAMED, A.R., BHATIA, S. 2005b. Catalytic Conversion of Fatty Acids Mixture to Liquid Fuel and Chemicals over Composite Microporous/Mesoporous Catalysts. **Journal American Chemist Society**. v.19, p.736-743, 2005.

PRADO C.M.R, FILHO N.R. A. Production and characterization of the biofuels obtained by thermal cracking and thermal catalytic cracking of vegetable oils. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v 86, p. 338–347, 2009.

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.

RIBEIRO, E. B. **Estudo da desoxigenação do produto de craqueamento catalítico de óleo de mamona (*Ricinus Communis*) na presença de diversos catalisadores**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química – Físico-Química) – Instituto de Química. Universidade de Brasília. Brasília. 2006.

RODRIGUES, J. P.; **Avaliação da produção de combustíveis em processo de craqueamento térmico de óleo de soja em regime contínuo** Dissertação (Mestrado em Química), Universidade de Brasília, 2007.

SANTOS, A. L. F. **Produção de bio-óleo a partir do craqueamento térmico de gorduras residuais derivadas de biomassa animal e vegetal**. 2007. 73 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química. Universidade de Brasília. Brasília. 2007.

SANTOS, W. G., **Análise e Interpretação de Dados no Processo de Craqueamento Termocatalítico do Óleo de Buriti (*Mauritia Flexuosa L.*)**. 2011. Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) – Universidade Federal do Pará. Belém, 2011.

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

SEN, NEJDET; KAR, YAKUP. Pyrolysis of black cumin seed cake in a fixed-bed reactor. **biomass and bioenergy**.v. 1, p.1-8, 2011.

SHEREV, R.N; BRINK, J.A. **Indústrias de processos químicos**, Guanabara koogan, 4° ed, 1997.

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. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pará, 2011.

SILVA, R.M. **Craqueamento Termocatalítico de Óleos Vegetais e Gorduras**. Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2010. 189 f. il., graf., tab. Tese (doutorado) - Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, 2010.

SOARES, B.G; Souza, N.Â; Pires, D.X. **Química Orgânica: Teoria e Técnicas de Preparação, Purificação e Identificação de Compostos Orgânicos**, Rio de Janeiro: Editora Guanabara S.A., 1988.

SONNTAG, Norman O. V. et al (1979) **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, 4. ed. New York: Wiley Interscience Publication, v I, p. 16-38.

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

SUAREZ, P. A. Z.; MOSER, B. R.; SHARMA, B. K.; ERHAN, S. Z.; **Fuel**, v 88, p.1143, **2009**.

TAMUNAI DU, P, BHATIA, S. Catalytic cracking of palm oil for the production of biofuels: Optimization studies. **Bioresource Technology**, v 98, p.3593–3601, 2007

THOMAS, J. E.; et al.. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001.

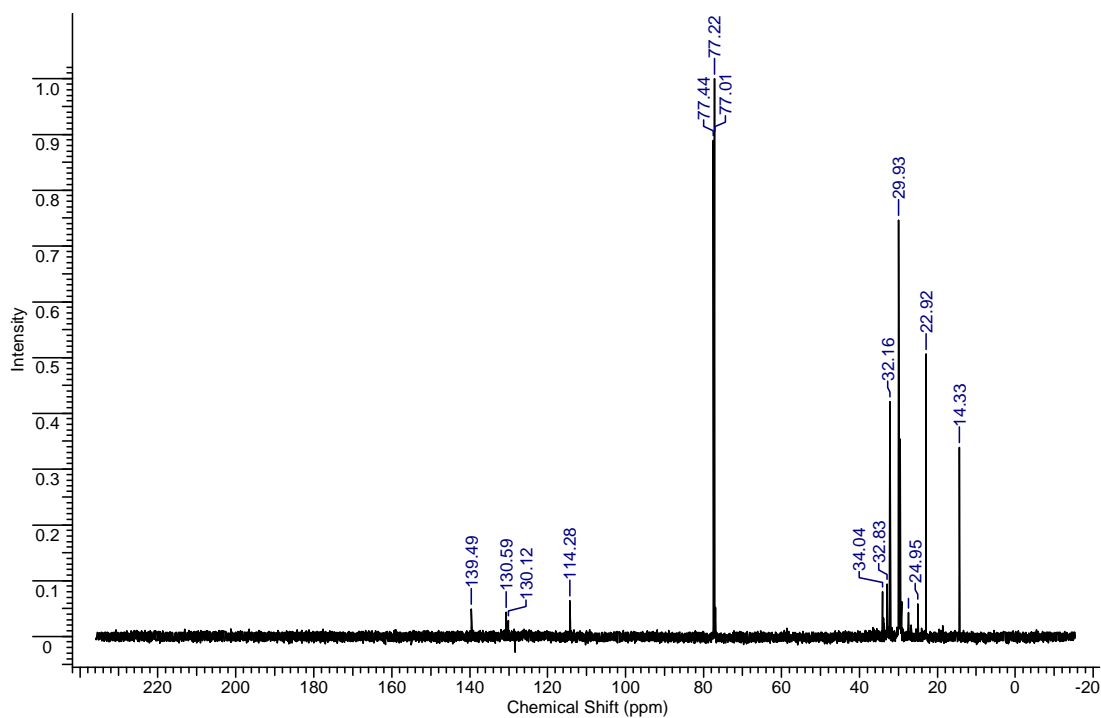
UZUN, B. B.; PÜTÜN, A. E.; PÜTÜN, E. Fast pyrolysis of soybean cake: Product yields and compositions. **Bioresource Technology**, v 97, p.569-576. 2006

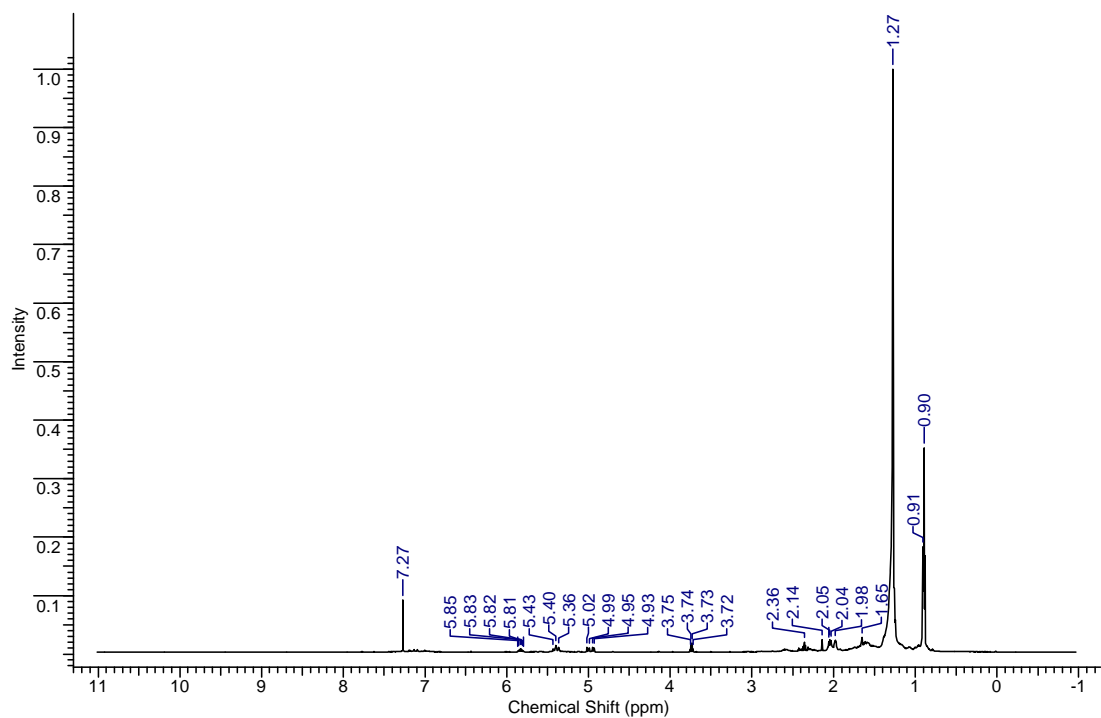
WUST, E. **Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), FURB, 2004.

APÊNDICE A

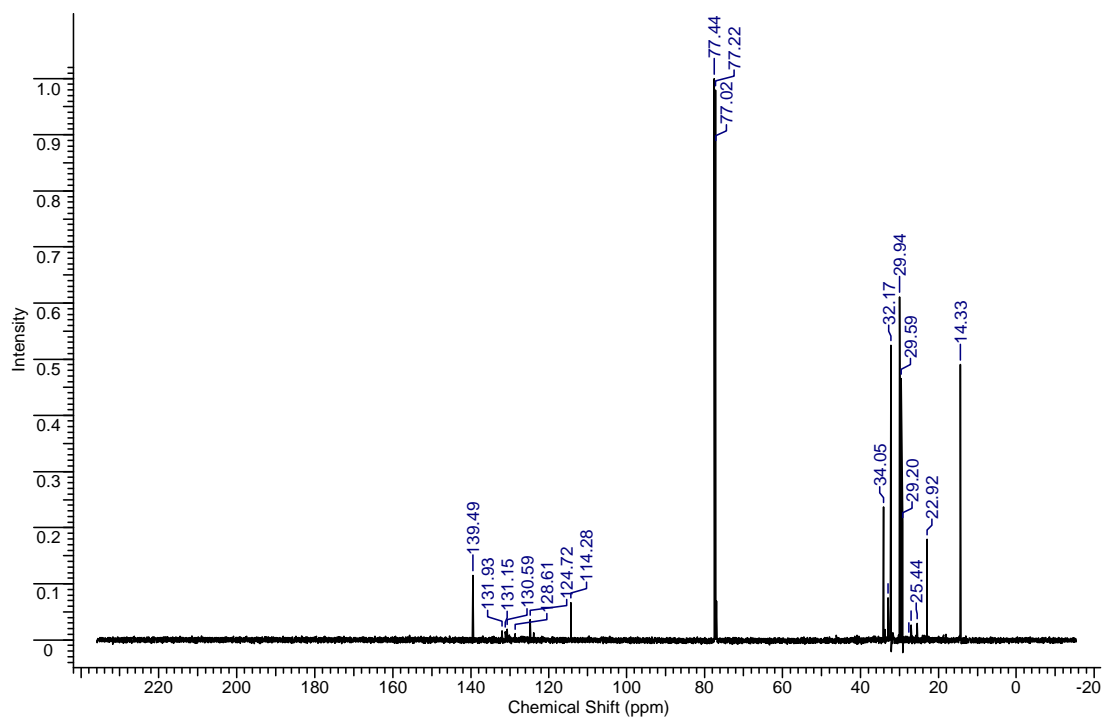
O apêndice A apresenta os resultados de espectros de RMN de ^{13}C e ^1H das frações do diesel pesado 5% de Na_2CO_3 e do diesel leve 5% e 10% de catalisador

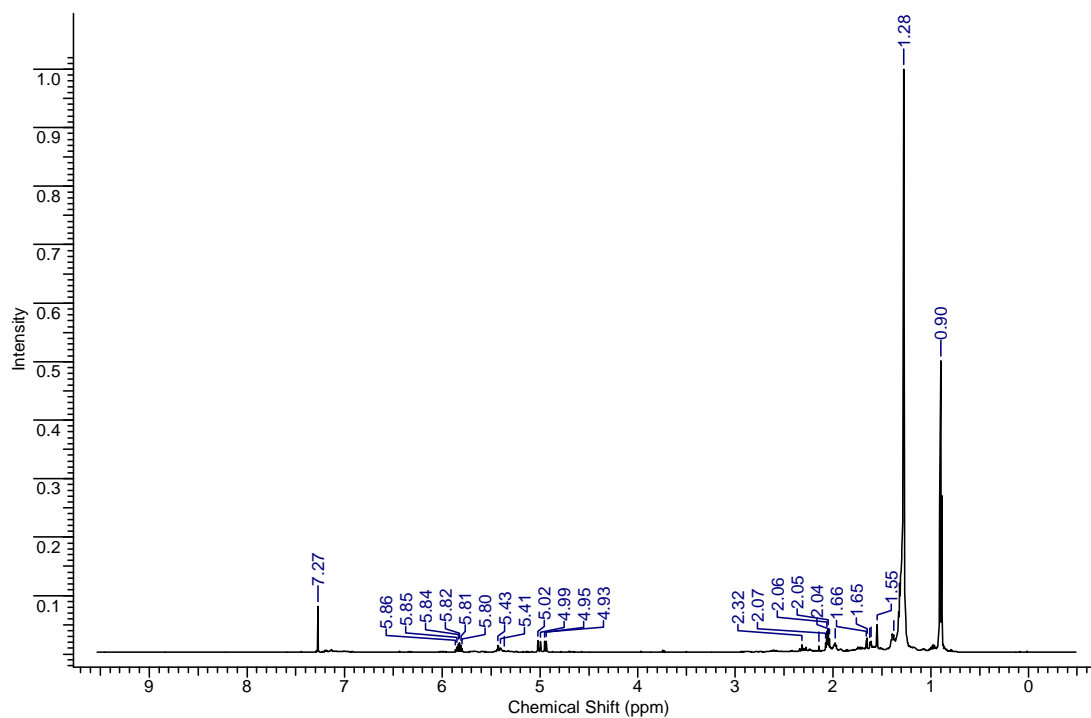
Apêndice A 1 : RMN de ^{13}C e ^1H da fração do diesel pesado do craqueamento termocatalítico com 5% de Na_2CO_3 .



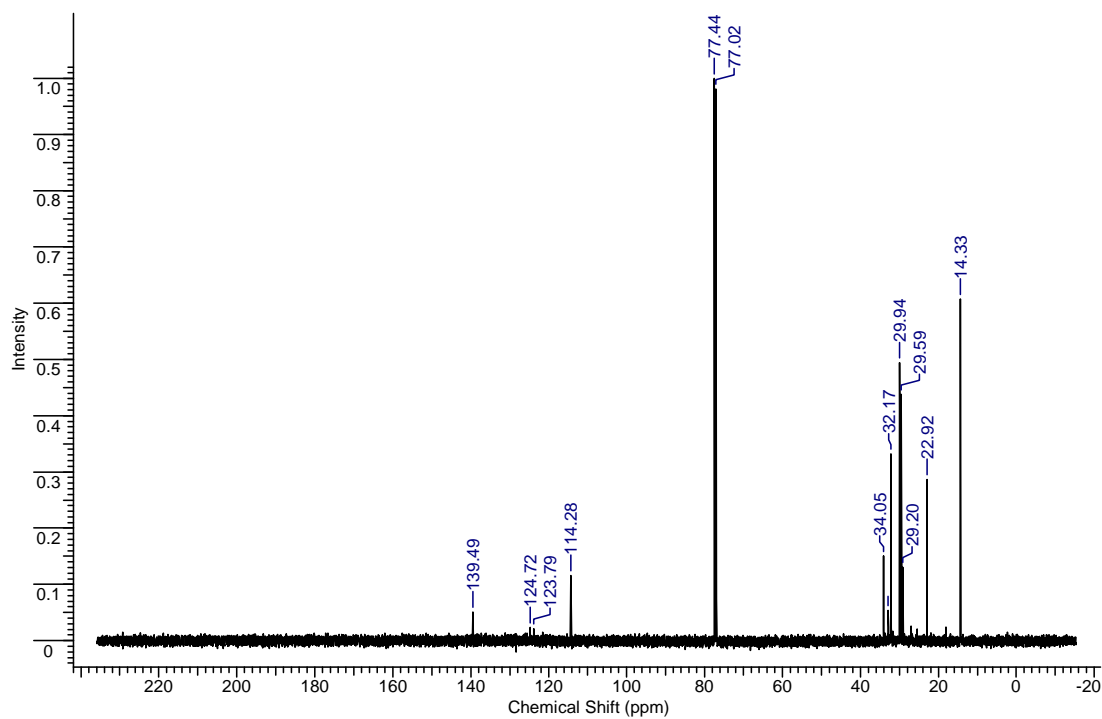


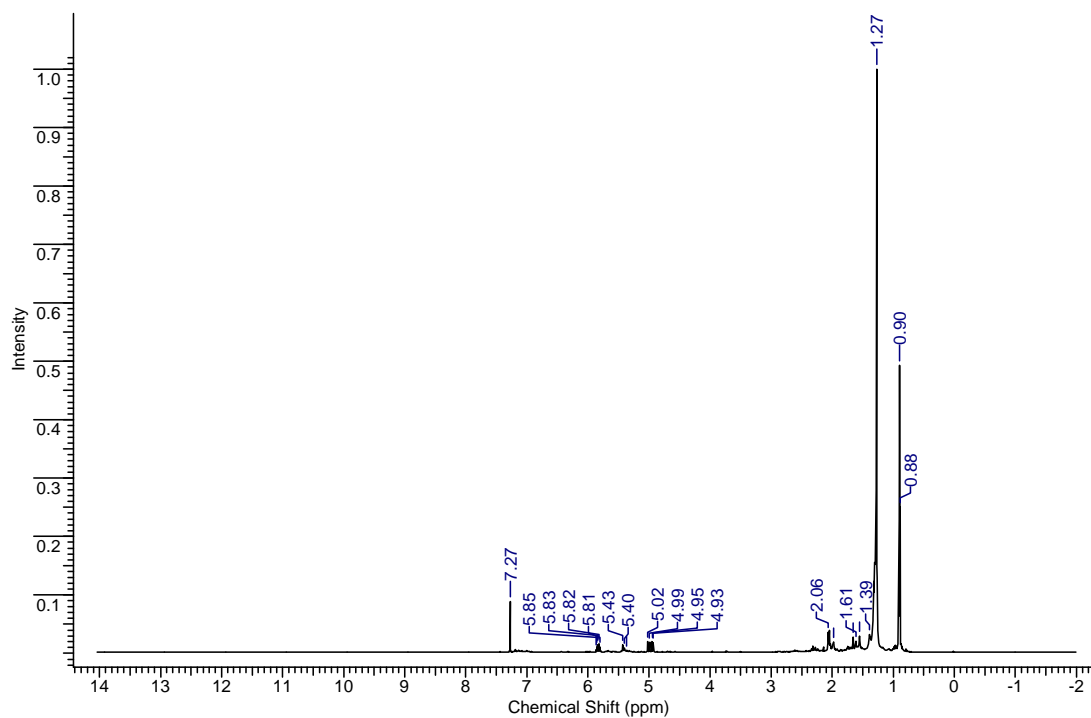
Apêndice A 2 : RMN de ^{13}C e ^1H da fração do diesel leve do craqueamento termocatalítico com 10% de Na_2CO_3 .





Apêndice A 3 : RMN de ^{13}C e ^1H da fração do diesel leve do craqueamento termocatalítico com 5% de Na_2CO_3 .





APÊNDICE B

O Apêndice B apresenta os resultados de espectros de infravermelho da dinâmica do processo para o craqueamento termocatalítico com 5 % de Na_2CO_3 em escala piloto.

