



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

DEISE HELLEN SOARES DE ABREU

**CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DA BORRA DE NEUTRALIZAÇÃO DO
ÓLEO DE PALMA (*Elaeis guineensis*) EM ESCALA PILOTO**

**BELÉM
2013**

DEISE HELLEN SOARES DE ABREU

**CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DA BORRA DE NEUTRALIZAÇÃO DO
ÓLEO DE PALMA (*Elaeis guineensis*) EM ESCALA PILOTO**

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

Orientadores:

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

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

BELÉM

2013

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

Abreu, Deise Hellen Soares de, 1986-
Craqueamento termocatalítico da borra de
neutralização do óleo de palma (*elaeis
guineensis*) em escala piloto / Deise Hellen
Soares de Abreu. - 2013.

Orientador: Nelio 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. Catálise. 2. Resíduos industriais. 3.
Biocombustíveis. 4. Separação (tecnologia). I.
Título.

CDD 22. ed. 660.2995

DEISE HELLEN SOARES DE ABREU

CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DA BORRA DE
NEUTRALIZAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA (*ELAEIS GUINNENSIS*) EM
ESCALA PILOTO

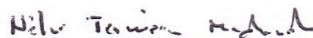
Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química do Instituto de
Tecnologia da Universidade Federal do
Pará como parte dos requisitos
necessários para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Processos Orgânicos

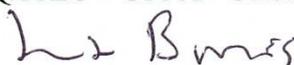
DATA DA AVALIAÇÃO _____/_____/_____

CONCEITO _____

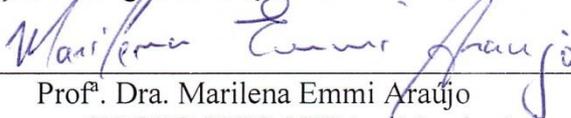
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Nélcio 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:

Dedico este trabalho à minha mãe, Maria de Nazaré; ao meu pai José Raimundo e às minhas irmãs Daniele, Denise e Diene e ao meu namorado Anderson por estar junto a mim ao longo de todo este trabalho, pela paciência, compreensão, amor e muito carinho.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me dar tudo que preciso.

A minha mãe Maria de Nazaré Soares de Abreu, que sempre colocou os meus estudos como a maior herança que ela poderia me deixar.

A meu pai José Raimundo Azevedo de Abreu por todos os ensinamentos que formaram os pilares da minha educação

A minhas irmãs Daniele, Denise e Diene por toda força e apoio que apesar das diferenças nos mantemos sempre unidas.

Aos meus orientadores Prof. Dr.- Ing Nélio Teixeira Machado e Prof. D.Sc Luiz Eduardo Pizarro Borges pela orientação, apoio e pelos conhecimentos transmitidos, além da oportunidade concedida.

A Prof^a. Dra. Marilena Emmi Araújo pela participação na banca.

A todos os meus colegas de laboratório que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho em especial ao Marcelo Costa Santos, Dyenny Lhamas, Marcilene Silva, Camila Dias e João Vitor Lopes.

Aos colaboradores da Usina e laboratório: José Nanhum, Manoel Sandro e José Ribamar pelo auxílio e suporte.

Ao secretário do PPEQ, Sr. Ribamar pelas informações em relação ao mestrado.

A CAPES pelo apoio financeiro.

“Algo só é impossível até que alguém
duvide e acabe provando o contrário”

(Albert Einstein)

RESUMO

Os subprodutos das indústrias de refino de óleo e de biodiesel, como a borra de neutralização, são bastante extensivos e devido a sua baixa pureza e valor econômico constituem uma problemática para essas indústrias no descarte e destinação, sendo de fundamental interesse pesquisas para a utilização desse rejeito. Portanto, este trabalho visa investigar uma alternativa viável, econômica e ambiental para o destino deste subproduto usando o Processo de Craqueamento Termocatalítico da Borra de Neutralização do Óleo de Palma (*Elaeis guineensis*, Jacq) em escala piloto utilizando-se 5, 10 e 15% de Carbonato de Sódio (Na_2CO_3) como catalisador e temperaturas finais de 440°C e 420°C. A borra foi obtida pelo processo de neutralização e submetida a uma desidratação e caracterizada assim como o catalisador foi desidratado em estufa e caracterizado em relação à Difração de Raio-X, Análise Térmica Gravimétrica (ATG) e à Análise Térmica Diferencial (TDA). Foram realizados cinco testes de craqueamento termocatalítico na Usina Piloto de Craqueamento (THERMTEK/FEQ/UFPA) o qual é constituído em um reator com agitação mecânica e capacidade de 125 litros, além da dinâmica do processo e destilação dos produtos do craqueamento. O produto líquido orgânico (PLO), amostras da dinâmica do processo e frações da destilação foram caracterizados de acordo com cada norma exigida pela ANP N°65 e analisadas por IV e RMN. Após as análises dos resultados verificou-se que a eficiência do processo aumenta com catalisador e temperatura e que a matéria-prima fornece produtos de baixa acidez e com boas características para uso como combustível. Pela análise da termodinâmica do processo percebeu que alguns parâmetros como viscosidade, densidade e ponto de fulgor diminuem com o tempo e aumento da temperatura, formando hidrocarbonetos mais leves. Com relação à destilação, as frações nas faixas mais pesadas se assemelham ao óleo diesel do petróleo na maioria dos parâmetros exigidos pela ANP N°65.

Palavras-chave: Biocombustível, Craqueamento, Borra da neutralização.

ABSTRACT

The byproducts of oil refining industries and biodiesel, as the dregs of neutralization are quite extensive and due to their low economic value and purity are a problem for these industries in the culling and disposal, are of fundamental interest for the use of this research reject. Therefore, this work aims to investigate a viable, economic and environmental fate of this byproduct using Termocatalítico Cracking Process of Neutralization Sludge Palm Oil (*Elaeis guineensis* Jaqc) pilot scale using 5, 10 and 15% sodium carbonate (Na_2CO_3) as catalyst and final temperatures of 440°C and 420°C . The sludge was obtained by the neutralization process and subjected to a dehydration and characterized as the catalyst was dried in an oven and characterized in relation to the X-ray diffraction, Thermal Gravimetric Analysis (TGA) and Differential Thermal Analysis (TDA). Five tests were performed in termocatalítico cracking Cracking Pilot Plant (THERMTEK / FEQ / UFPA) which consists in a reactor with mechanical agitation and capacity 125 liters, and the dynamics of the process and distillation of cracking. The organic liquid product (PLO), samples of the dynamics of the process and the distillation fractions were characterized according to each standard required by ANP N°65 and analyzed by IR and NMR. After analysis of the results showed that the efficiency of the process increases with temperature and catalyst and the feedstock provides products of low acidity and good characteristics for use as fuel. By analyzing the thermodynamic realized that some of the process parameters such as viscosity, flash point and density decrease with increasing time and temperature, forming lighter hydrocarbons. Regarding distillation fractions in the heavier tracks resemble diesel oil in most of the parameters required by the ANP N° 65.

Key words: Biofuel, Cracking, Dregof neutralization.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1	Formação de um triglicerídeo a partir dos ácidos carboxílicos e glicerol.....	21
Figura 3.2	Dendezeiro.....	22
Figura 3.3	Cacho de frutos.....	22
Figura 3.4	Frutos do dendezeiro.....	22
Figura 3.5	Reação de neutralização.....	24
Figura 3.6	Reação de saponificação.....	25
Figura 3.7	Neutralizador descontínuo.....	26
Figura 3.8	Craqueamento primário.....	31
Figura 3.9	Reação de ceteno e acroleína no craqueamento primário.....	31
Figura 3.10	Desoxigenação de ácidos carboxílicos: (A) Descarboxilação e (B) Descarbonilação.....	32
Figura 3.11	Craqueamento termocatalítico de triglicerídeos.....	34
Figura 3.12	Formação do radical alquilo e acilo do sal carboxílico.....	35
Figura 3.13	Formação dos radicais alquilo e acilo de sais cálcio.....	35
Figura 3.14	Formação de cetona a partir dos radicais alquilo e acilo.....	36
Figura 3.15	Formação e decomposição do carbonato do metal.....	36
Figura 3.16	Rendimento das reações de craqueamento. 1) Sebo de boi; 2) Borra de soja; 3) Gordura de frango.....	37
Figura 3.17	Espectros normalizados de FTIR do diesel de petróleo e dos produtos da fração pesada.....	38
Figura 3.18	Representação da composição do produto líquido do craqueamento térmico do sabão de cálcio.....	39
Figura 3.19	Quantidades relativas dos produtos formados na pirólise de óleo saponificado de palma, mamona, oliva e canola.....	40
Figura 4.1	Reator acoplado ao tanque de preparo do catalisador e sistema de vácuo..	51
Figura 4.2	Reator de pré-tratamento da borra.....	52
Figura 4.3	Fluxograma da Usina Piloto de Craqueamento.....	56
Figura 4.4	Esquema de bombeamento.....	57
Figura 4.5	Esquema de condensação e coleta de produtos.....	58
Figura 4.6	Filtração, resíduo sólido e decantação dos produtos líquidos coletados.....	59

Figura 4.7	Aparato da destilação fracionada.....	61
Figura 5.1	Espectro de Infravermelho da borra de Palma.....	66
Figura 5.2	Resultado da (ATG) e da (ATD) para o carbonato de sódio.....	67
Figura 5.3	Decomposição do bicarbonato de sódio.....	67
Figura 5.4	Difração de Raio-X do carbonato de sódio.....	68
Figura 5.5	Flair e coque formado durante o craqueamento.....	69
Figura 5.6	Rendimento dos produtos do craqueamento.....	72
Figura 5.7	Espectro de Infravermelho do Produto líquido craqueado do experimento 1 e experimento 2.....	74
Figura 5.8	Espectro de Infravermelho do Produto líquido craqueado do experimento 2 (440°C com 5% de catalisador) e experimento 3 (420°C com 5% de catalisador).....	75
Figura 5.9	Espectro de Infravermelho do Produto líquido craqueado do experimento 2 (440°C com 5% de catalisador), experimento 4 (440°C com 10% de catalisador) e experimento 5 (440°C com 15% de catalisador).....	77
Figura 5.10	RMN de ¹³ C do PLO do experimento 5.....	78
Figura 5.11	RMN de ¹ H do PLO do experimento 5.....	79
Figura 5.12	Evolução dos valores de índice de acidez, massa do PLO, massa da água do processo e temperatura com relação ao tempo do Experimento 5.....	81
Figura 5.13	Frações destiladas na faixa (40-175°C), (175- 35°C), (235-305°C) e (305-400°C).....	82
Figura 5.14	Rendimentos das fracções em cada faixa de destilação.....	83
Figura 5.15	Espectro de Infravermelho das faixas (40-175°C) do Experimento 1, 2 e 5.....	85
Figura 5.16	Espectro de Infravermelho das faixas (175-235°C) do Experimento 1, 2 e 5.....	86
Figura 5.17	Espectro de Infravermelho do óleo diesel e das faixas (235-305°C) do Experimento 1, 2 e 5.....	87
Figura 5.18	Espectro de Infravermelho do óleo diesel e das faixas (305-400°C) do Experimento 1, 2 e 5.....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Principais ácidos graxos conhecidos na natureza.....	19
Tabela 2	Composição química em ácidos graxos de óleos e gorduras.....	20
Tabela 3	Propriedades do óleo de palma.....	23
Tabela 4	Quantidade de sal e água para remoção da borra.....	52
Tabela 5	Frações Típicas do Petróleo.....	60
Tabela 6	Caracterização físico-química da borra de neutralização do óleo de palma.....	65
Tabela 7	Condições operacionais do craqueamento da borra de neutralização do óleo de palma.....	69
Tabela 8	Dados obtidos após craqueamento termocatalítico.....	70
Tabela 9	Deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C característicos do PLO do exp. 5.	79
Tabela 10	Deslocamentos químicos de RMN de ^1H característicos do PLO do exp. 5..	79
Tabela 11	Características das amostras coletadas no processo de craqueamento.....	80
Tabela 12	Dados obtidos após destilação fracionada.....	84

LISTA DE SIGLAS

AG – Agitador

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

AOCS – American Oil Chemists Society

ASTM – American Society for Testing and Materials

ATD – Análise Térmica Diferencial

CG-MS – Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrômetro de Massas

TDA – Thermal Differential Analysis

IV – Infravermelho

PFE – Ponto Final de Ebulição

PLO – Produto Líquido Orgânico

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

SV – Sistema de Vácuo

TGA – Thermogravimetric Analysis

TQ – Tanque

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	18
2.1	OBJETIVO GERAL.....	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	ÓLEOS VEGETAIS	19
3.2	ÓLEO DE PALMA	21
3.2.1	Propriedades Físico-Químicas do Óleo de Palma	23
3.3	BORRA DA NEUTRALIZAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA	24
3.3.1	Neutralização descontínua	25
3.3.2	Neutralização contínua	27
3.4	BIO-ÓLEOS	27
3.5	CRAQUEAMENTO.....	29
3.5.1	Craqueamento Térmico	30
3.5.2	Craqueamento Termocatalítico	33
3.6	CRAQUEAMENTO DE SABÕES DA BORRA DE NEUTRALIZAÇÃO	34
3.7	CATALISADORES	41
3.7.1	Catalisadores ácidos	42
3.7.2	Catalisadores básicos	43
3.8	CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICA	45
3.8.1	Índice de Acidez	45
3.8.2	Índice de Saponificação	46
3.8.3	Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial (TGA e ATD) ...	46
3.8.4	Difração de Raio-X	47
3.8.5	Índice de Refração	47
3.8.6	Viscosidade	48
3.8.7	Densidade	48
3.8.8	Ponto de Fulgor	48
3.8.9	Corrosividade ao cobre	49
3.8.10	Resíduo de carbono	49
3.8.11	Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)	49

3.8.12 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	49
4 MATERIAIS E MÉTODOS	50
4.1 MATERIAIS	50
4.1.1 Borra de Neutralização do Óleo de Palma	50
4.1.2 Catalisador	50
4.1.3 Reagentes Químicos.....	50
4.2 OBTENÇÃO DA BORRA DO ÓLEO DE PALMA	51
4.2.1 Produção da Borra de Neutralização do óleo de Palma	51
4.2.2 Pré-tratamento da Borra de Neutralização do óleo de Palma.....	52
4.3 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICA DA BORRA DE NEUTRALIZAÇÃO	53
4.3.1 Índice de Acidez	53
4.3.2 Índice de Saponificação.....	54
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO CATALIZADOR.....	54
4.4.1 Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial (TGA e ATD)...	54
4.4.2 Difração de Raio-X	55
4.5 EXPERIMENTO DE CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO	55
4.5.2 Procedimento Experimental	56
4.6 PRÉ-TRATAMENTO DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO	58
4.7 DESTILAÇÃO DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO.....	60
4.8 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS PRODUTOS	61
4.8.1 Índice de Refração	62
4.8.2 Viscosidade	62
4.8.3 Densidade	62
4.8.4 Ponto de Fulgor.....	63
4.8.5 Corrosividade ao cobre	63
4.8.6 Resíduo de carbono	63
4.8.7 Rendimento	63
4.8.8 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)	64
4.8.9 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	64
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA BORRA DE NEUTRALIZAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA (<i>Elaeis guineensis</i>).....	65

5.2	CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR.....	66
5.2.1	Análise Térmica	66
5.2.2	Difração de Raio-X.....	68
5.3	EXPERIMENTO DE CRAQUEAMENTO	69
5.3.1	Efeito da eficiência na desidratação.....	73
5.3.2	Efeito da temperatura	74
5.3.3	Efeito da porcentagem do Catalisador (Na_2CO_3).....	76
5.4	EVOLUÇÃO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO DO EXPERIMENTO 5 (15% DE CATALISADOR A 440°C).....	80
5.5	CARACTERÍSTICAS DOS PRODUTOS OBTIDOS DA DESTILAÇÃO	82
6	CONCLUSÃO.....	89
	REFERÊNCIAS	91
	APÊNDICES.....	97

1 INTRODUÇÃO

Um dos problemas das indústrias de produção de óleos vegetais é a grande quantidade de resíduos gerados nas etapas de refino do óleo, especialmente a borra de neutralização, que é o principal subproduto dessas indústrias (SWERN, 1982). A indústria de biodiesel também é outra fonte de obtenção dessa borra, uma vez que o processo tradicional de transesterificação requer a remoção dos ácidos graxos livres presentes, além da eliminação de fosfatídeos, pigmentos e outros compostos presentes em menores quantidades.

O volume de borra produzida durante a neutralização depende da acidez do óleo, que por sua vez, é fator determinante da qualidade do mesmo (ROHR, 1981). Como as indústrias de biodiesel não utilizam óleos para fins alimentícios, é comum a utilização de óleos de baixa qualidade para esse processo e com a crescente produção de biodiesel, esses resíduos geram um problema ambiental. Por apresentar baixa qualidade para a produção de sabão, este resíduo é um produto inferior, sendo a produção de ração animal seu principal destino. Este problema é particularmente grave para as pequenas e médias indústrias de biodiesel, pois estas têm maior dificuldade para comercializar a borra.

Uma alternativa promissora para o aproveitamento desses resíduos é a utilização para produção de biocombustíveis através do processo de craqueamento, pois este processo permite a transformação de sabões em misturas de hidrocarbonetos. Cabe lembrar que a borra formada na neutralização do óleo é constituída, em sua maior parte, de sabão de sódio ou potássio (sais de sódio ou potássio de ácidos graxos).

O processo de craqueamento consiste na quebra das moléculas de triglicerídeos e subprodutos a altas temperaturas na ausência de ar ou oxigênio, formando hidrocarbonetos, monóxido e dióxido de carbono e água. Quando se usa óleos ou gorduras como matéria prima, o processo sem catalisador fornece um produto rico em ácidos graxos e conseqüentemente de elevada acidez (SUAREZ, 2007). A alta acidez provoca corrosão severa em tubulações e equipamentos de processo e deve ser removida (WANG *et al.*, 2001). No entanto, o craqueamento térmico ou com catalisadores de sabões fornece um produto líquido de baixa acidez, com baixa concentração de ácidos graxos livres (SILVA, 2011).

O líquido obtido pelo craqueamento de óleos, gorduras ou derivados pode ser chamado de bio-óleo ou diesel vegetal por apresentar uma composição semelhante a do óleo diesel derivado do petróleo.

Introdução

Esta rota tecnológica apresenta vantagens relevantes se comparada ao processo de transesterificação, pois possui baixo custo, produto compatível com os motores atuais e flexibilidade de matérias-primas, incluindo insumos residuais de baixa pureza e baixo custo favorecendo tanto o meio ambiente como a economia.

Outro fator positivo da produção de biocombustíveis a partir desses resíduos ou qualquer outro tipo de óleo ou gordura, sob os pontos de vista social e regional, é a exploração da biodiversidade de cada região promovendo a inclusão social ao permitir o suprimento de energia elétrica para comunidades isoladas pelo uso de motores estacionários. A disponibilização de energia permite a geração de renda para os pequenos agricultores e contribui para o desenvolvimento de negócios locais que podem utilizar diversas matérias-primas de origem vegetal, disponíveis ou passíveis de produção de acordo com as peculiaridades de cada região do Brasil.

No Brasil há um grande número de espécies com potencial para a produção de óleo, uma vez que o país possui inúmeras espécies de oleaginosas, no entanto, apenas um número reduzido delas é explorado. Isto acontece porque sabe-se pouco sobre as mesmas. Este panorama, entretanto, está mudando lentamente na medida em que pesquisas são realizadas e novas informações sobre as espécies divulgadas.

Neste contexto, propõe-se a investigação da produção de hidrocarbonetos, principalmente na faixa de destilação do óleo diesel derivado do petróleo, a partir do craqueamento termocatalítico da borra de neutralização do óleo de palma (*Elaeis guineensis*). Visa-se obter uma solução para os grandes volumes de resíduos gerados na indústria crescente de biodiesel, em particular para a região Norte. Essa proposta foi desenvolvida pelo Grupo de Processos de Separações Térmicas (THERMTEK/FEQ/UFPA) realizado na Usina Piloto de Craqueamento em cooperação com o Grupo de Cinética e Catálise do IME-RJ.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar/estudar o processo de craqueamento termocatalítico da borra de neutralização do óleo de palma (*Elaeis guineensis*) em escala piloto, utilizando como catalisador o carbonato de sódio (Na_2CO_3).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar o craqueamento termocatalítico da borra de neutralização do óleo de palma (*Elaeis guineensis*) em escala piloto em um reator de leito de lama descontínuo;
- Analisar a influência do teor carbonato de sódio no processo de craqueamento termocatalítico;
- Investigar a influência das variáveis do processo temperatura e desidratação da matéria-prima na eficiência do processo;
- Realizar a caracterização físico-química dos produtos líquidos obtidos no processo de craqueamento termocatalítico;
- Investigar a dinâmica do processo;
- Obter por destilação e caracterizar diferentes frações dos produtos do craqueamento termocatalítico;
- Comparar a qualidade do biocombustível obtido, com os padrões especificados pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ÓLEOS VEGETAIS

Óleos são lipídeos encontrados em tecidos de origem vegetal, sobretudo das suas sementes, sendo definidos como substâncias líquidas a temperatura ambiente. São constituídos por uma mistura de diversos compostos químicos tendo como os mais importantes os triglicerídeos, os ácidos graxos livres e os fosfatídeos, existindo basicamente duas grandes classes de componentes: os glicerídeos e os não glicerídeos.

Com relação à parte não glicerídica, esta é constituída em sua maioria por ácidos carboxílicos livres, ou seja, na forma não associada. Estes compostos se diferenciam entre si pelo número de carbonos e pela presença de insaturações (dupla ligações entre os átomos de carbono) de onde deriva a propriedade lipossolúvel, e por um grupo carboxila terminal que confere as propriedades ácidas. 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 (MORETTO e FETT, 1998). Existem diversos ácidos carboxílicos conhecidos, sendo os mais importantes listados na Tabela 1.

Tabela 1 - Principais ácidos graxos conhecidos na natureza.

Símbolo Numérico	Fórmula molecular	Nome Usual	Ponto de Fusão (°C)
C4 : 0	C ₄ H ₈ O ₂	Butírico	-5.3
C6 : 0	C ₆ H ₁₂ O ₂	Capróico	-3.2
C8 : 0	C ₈ H ₁₆ O ₂	Caprílico	16.5
C10 : 0	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	Cáprico	31.6
C12 : 0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	Láurico	44.8
C14 : 0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	Misrístico	54.4
C16 : 0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Palmítico	62.9
C18 : 0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Estearico	70.1
C16 : 1 (9)	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	Palmitoleico	0,5
C18 : 1 (9)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	Oléico	16,0
C18 : 2 (9,12)	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	Linoleico	-5,00
C18 : 3 (9,12,15)	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	Linolênico	-17,0

Adaptado (MORETTO e FETT, 1998)

Os ácidos graxos mais comuns na composição química dos óleos vegetais são o ácido 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. De acordo com a sua oleaginosa de origem ou até mesmo com o seu local de cultivo, cada tipo de óleo possui propriedades físico-químicas específicas. A composição química em ácidos graxos de diferentes tipos de óleos vegetais está apresentada na Tabela 2:

Tabela 2 - Composição química em ácidos graxos de óleos e gorduras.

Óleo Vegetal	Palmítico 16:0	Palmitoléico 16:1	Esteárico 18:0	Oléico 18:1	Linoléico 18:2	Ricin 12-OH-oléico	Outros Ácidos
Algodão	28.6	0.1	0.9	13.0	57.2	-	0.2
Amendoim	8.5	-	6.0	51.6	26.0	-	-
Buriti	17	1	1	79	1	-	1
Coco	5.0	-	3.0	6.0	-	-	65.0
Colza	3.5	0.1	0.9	54.1	22.3	-	9.1
Dendê	35	-	7	44	14	-	-
Milho	6.0	-	2.0	44.0	48.0	-	-
Soja	11.0	-	2.0	20.0	64.0	-	3.0
Oliva	14.6	-	-	75.4	10.0	-	-
Girassol	6.4	0.1	2.9	17.7	72.8	-	0.1
Rícino	-	3.0	3.0	3.0	1.2	89.5	0.3

Adaptado (BALAT E BALAT, 2008)

Os ácidos graxos, quando associados, são classificados como glicerídeos, ou ainda ésteres ou fosfatídeos. Os principais ésteres encontrados são chamados de triglicerídeos ou triacilglicerídeos resultante da condensação de três moléculas de ácidos carboxílicos e uma molécula de glicerina ou glicerol (MORETTO e FETT, 1998). As diferenças entre os óleos vegetais são consequência do fato dos seus triglicerídeos serem formados por diferentes tipos

de ácidos graxos apresentando propriedades químicas distintas (KNOTHE *et al.*, 2006). Portanto, o triglicerídeo é um éster formado a partir de ácidos carboxílicos de cadeia longa e glicerina, conforme indicado na Figura 3.1.

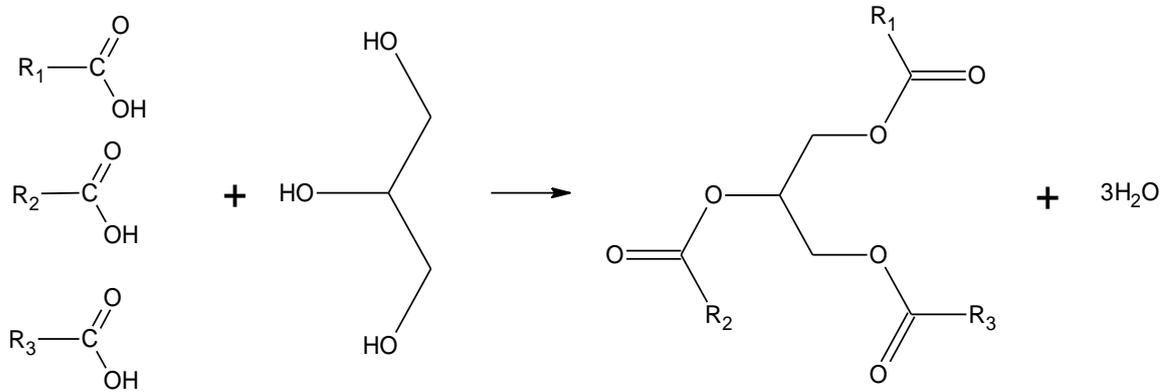


Fig.3.1- Formação de um triglicerídeo a partir dos ácidos carboxílicos e glicerol.

Os fosfatídeos são compostos obtidos pela condensação da glicerina, com dois ácidos graxos e com o ácido fosfórico. Estas moléculas possuem uma região de bastante afinidade pela água (hidrofílica) e outra hidrofóbica, representada pela cadeia hidrocarbonada. Em consequência dessas regiões, os fosfatídeos agem como surfactantes naturais, ou seja, como compatibilizantes entre ambientes orgânicos (apolares) e aquosos (polares) e são largamente utilizados pelas indústrias como emulsificantes (MORETTO e FETT, 1998).

3.2 ÓLEO DE PALMA

Entre os óleos vegetais, destaca-se o óleo de palma, o qual é extraído do dendezeiro, cujo nome científico é *Elaeis guineensis*. O dendezeiro (Figura 3.2) é, entre as espécies oleaginosas comerciais, a de maior produtividade de óleo por hectare. No Brasil, especialmente no Pará, as melhores plantações tem atingido 6 toneladas de óleo/ha/ano. Cabe destacar, que o óleo do dendê tem amplo uso nas indústrias de alimentos, farmacêutica e química e representa grande oportunidade para a produção de biocombustível (EMBRAPA, 2011).



Fig.3.2- Dendezeiro (JODY HAYNES, 2012)

A planta é originária da África e foi introduzida no Brasil no período colonial pelos escravos africanos. As sementes foram plantadas no litoral e Recôncavo baiano, onde encontrou as condições de solo e clima ideais para o seu desenvolvimento.

O dendezeiro é uma palmeira com até 15 m de altura, com raízes fasciculadas, estipe (tronco) ereto, escuro, sem ramificações, anelado. As folhas que podem alcançar até 1 m de comprimento, têm bases recobertas com espinhos. As flores são de coloração creme-amarelada e estão aglomeradas em cachos. Os frutos (Figura 3.3 e 3.4) são coquinhos ovóides amarelos ou alaranjados que contém normalmente uma semente ou amêndoa.



Fig.3.3 - Cacho do dendezeiro (CASAIMALY, 2012)



Fig.3.4 - Fruto do dendezeiro (BUTLER, 2012)

O óleo extraído da polpa do fruto é denominado óleo de palma (*palm oil*, no mercado internacional) é amarelado quase sem cheiro, sem sabor e pouco amargo. Sendo considerado bom para alimentação, ele entra em quase todos os pratos da famosa cozinha baiana, é utilizado em larga escala na composição de margarina, óleos fluídos, sabonetes, etc. O óleo extraído da amêndoa é denominado óleo de palmiste (*palm kernel oil*) e, sendo rico em ácido láurico, é mais claro, menos viscoso e maior preço no mercado. Este óleo é muito similar aos óleos de coco e de babaçu.

3.2.1 Propriedades Físico-Químicas do Óleo de Palma

Segundo Coley e Tinker (2003), o principal ácido graxo insaturado presente no óleo de palma é o oléico (monoinsaturado) respondendo por 40% do teor de ácidos graxos. A fração saturada é composta por 44% de ácido palmítico e aproximadamente 5% de ácido esteárico.

Devido à sua composição peculiar, rica em ácido palmítico, ácido graxo linear e saturado, o óleo de palma apresenta maior capacidade de acomodação de suas moléculas acarretando uma elevação do ponto de fusão, sendo encontradas no estado semi-sólido à temperatura ambiente. Esta característica fornece flexibilidade para produção de uma grande variedade de produtos alimentícios (BOEHMAN, 2005). Algumas propriedades físicas do óleo de palma estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades do óleo de palma.

Propriedades	Valores
Peso Especifico a 15°C	0.920 a 0.945
Ponto de Fusão	27°C a 45°C
Índice de Iodo	44 a 54
Índice de Saponificação	196 a 210
Fusão de Ácidos Carboxílicos	46 a 48°C
Acidez (em ácido oleico)	5 %

(O'BRIEN, 2003)

3.3 BORRA DA NEUTRALIZAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA

A borra de óleo ou sais de ácidos carboxílicos é uma emulsão oleosa alcalina constituída por água, sais de ácidos graxos saponificados (sabão), fosfatídeos, triglicerídeos, pigmentos e outros compostos presentes em menor quantidade. Dentro do processo de refino de óleos vegetais, a borra é formada durante a etapa de neutralização (Figura 3.5) dos ácidos graxos livres com hidróxido de potássio ou hidróxido sódio (PARK *et al.*, 2008). Em muitas situações, este subproduto pode ser considerado um problema, porém, de fato é um produto valioso quando eficiente recuperado e processado (WOERFEL, 1981).

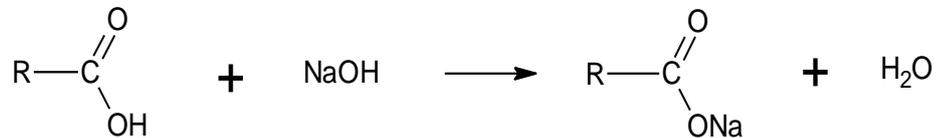


Fig.3.5 - Reação de neutralização

A adição de solução aquosa de álcalis visa basicamente neutralizar os ácidos graxos livres, que provocam mau cheiro e desprendimento de gases quando aquecidos. Os ácidos graxos assim neutralizados se transformam em sabões e são separados dos glicerídeos pela diferença de peso específico (ROHR, 1981). A neutralização elimina também outros componentes definidos como impurezas tais como fosfolipídios e seus complexos metálicos (Fe, Ca e Mg), além de pigmentos e esteróis através do arraste pela água.

Por conter, em sua maioria, ácidos graxos saponificados, além de outros elementos arrastado no processo de refino químico do óleo reduzindo assim seu valor econômico, além de possuir grande disponibilidade nas indústrias refinadoras de óleo e nas crescentes indústrias de biodiesel, a borra de neutralização constitui uma excelente matéria-prima para a obtenção de um combustível renovável através do processo de craqueamento.

Cabe lembrar que os sabões industriais são produzidos pela reação de saponificação. Numa reação desse tipo, quando é utilizado como matéria prima um éster proveniente de um ácido carboxílico, o sal formado recebe o nome de sabão (ZAGO NETO e DEL PINO, 1996). A Figura 3.6 representa genericamente a hidrólise alcalina de um óleo ou de uma gordura com hidróxido de sódio (NaOH):

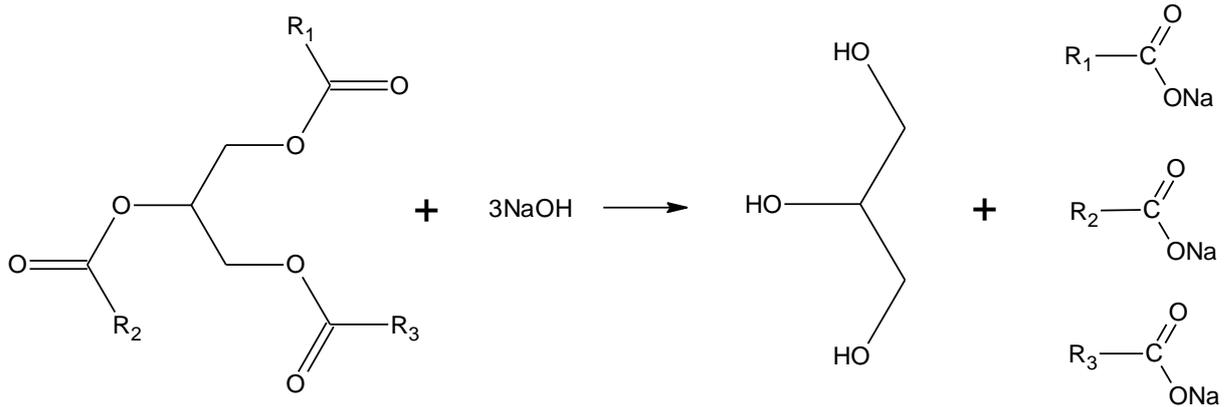


Fig.3.6 - Reação de saponificação.

A neutralização ocorre na interface entre o óleo e a solução alcalina. Sendo essas fases não intersolúveis, a neutralização exige uma dispersão de solução alcalina no óleo. De acordo com a acidez, ou seja, o conteúdo de ácidos graxos livres no óleo bruto utiliza-se diferentes concentrações de solução alcalina e condições apropriadas de processo para que ocorra a diminuição da acidez (MORETTO e FETT, 1998).

Como as soluções aquosas, tanto de soda cáustica como de sabão são insolúveis em óleo, o processo de neutralização se desenvolve em duas fases: a oleosa e a aquosa formando a borra. As perdas que ocorrem durante o processo de neutralização é causada principalmente por saponificação do óleo neutro pelo excesso da solução alcalina introduzida e devido ao arraste do óleo neutro pela borra (ROHR, 1981).

A quantidade de borra obtida durante o processo de neutralização depende principalmente do teor de ácidos graxos livres e fosfolipídios do óleo que, por sua vez, está relacionado com a qualidade do óleo. Este fator varia com o armazenamento adequado da semente, com a presença de gomas, entre outros (ROHR, 1981). Assim, quanto maior a acidez do óleo maior será a quantidade de borra gerada e por consequência menor será o rendimento em óleo neutralizado.

Os dois principais métodos de neutralização utilizados pelas indústrias estão descritos na literatura (MORETTO e FETT, 1998).

3.3.1 Neutralização Descontínua

O óleo é colocado em um tanque ou reator provido de agitador mecânico para promover o contato entre óleo-solução alcalina, um distribuidor para adicionar a solução alcalina (geralmente hidróxido de sódio, NaOH) e uma camisa de aquecimento ou vapor

indireto como mostra a Figura 3.7. De acordo com o teor de ácidos graxos livres no óleo bruto, aplicam-se diferentes concentrações de solução alcalina e condições de processo apropriadas.

Depois de 15 a 30 minutos, aquece-se a mistura à temperatura apropriada (50 a 70°C) para quebrar a emulsão, com velocidade do agitador reduzida. Ao término da reação a agitação é suspensa e diminui-se a temperatura até 50°C. A mistura ainda permanece no tanque por aproximadamente 2h, tempo necessário para a decantação dos sabões ou da chamada “borra” que são removidos por uma válvula no fundo do equipamento.

Após a retirada da borra (sabões) o óleo é lavado de três a quatro vezes com porções de 10% a 20% de água em relação à quantidade de óleo, deixando a carga em repouso por cerca de 30 minutos a cada lavada. A água entra no tanque a 80°C e é removida também por decantação.

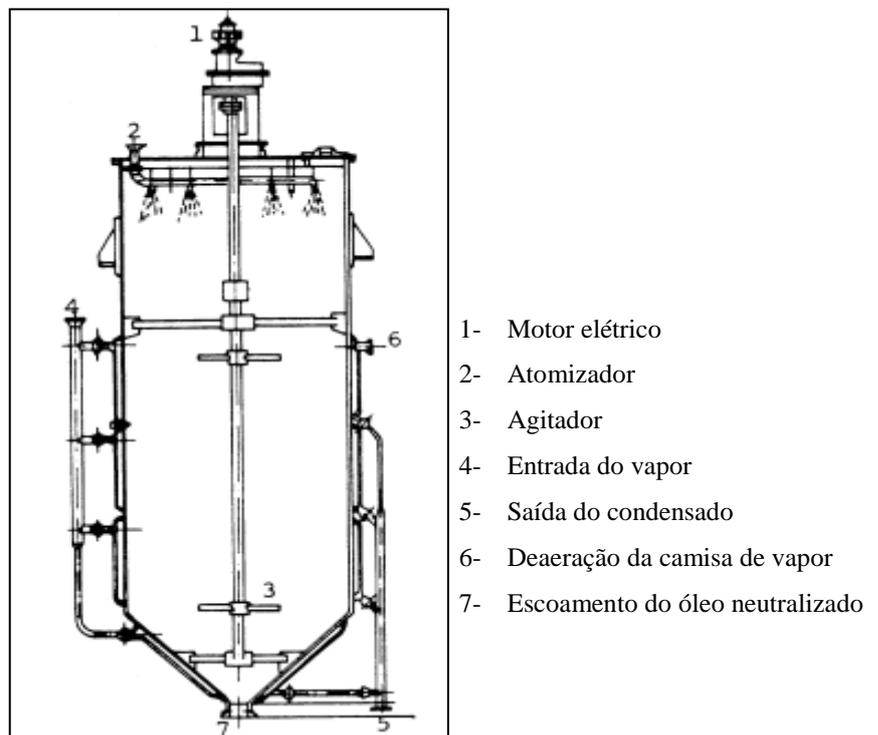


Fig.3.7 - Neutralizador descontínuo (MORETTO e FETT, 1998)

A neutralização descontínua hoje em dia é pouco utilizada pelas indústrias devido à demora no processo e é geralmente utilizado em indústrias de pequeno porte como as Usinas de Biodiesel Piloto.

3.3.2. Neutralização contínua

O óleo é aquecido em um tanque com agitação em torno de 60 a 70°C e depois é adicionada a solução alcalina. O sabão formado é continuamente separado em um separador centrífugo. Além do hidróxido de sódio, existe a possibilidade do emprego de carbonato de sódio ou da mistura de ambos os reagentes; o gás carbônico formado durante a neutralização é eliminado por um dispositivo especial. O uso do carbonato de sódio reduz a saponificação do óleo neutro ao mínimo, mas afeta a eliminação dos fosfatídeos, corantes e outras impurezas. Por isso, sua aplicação diminuiu nos últimos anos (MANDARINO e ROESSING, 2001).

O óleo neutro possui ainda alto conteúdo de sabões que devem ser removidos. Dependendo do conteúdo residual de sabões requerido, o óleo é submetido a um ou dois estágios de lavagem, com 10 a 20% de água aquecida à temperatura de 80 a 90°C e novamente centrifugado, para remover o sabão residual (MORETTO e FETT, 1998).

Este processo é utilizado pela maioria das indústrias de refino de óleo, pois permite economia de tempo, sendo cerca de aproximadamente 15 a 20 vezes mais rápido que o processo batelada. Além disso, o processo contínuo reduz a perda de óleo neutro e melhora o produto da neutralização.

3.4 BIO-ÓLEOS

A transformação de matérias-primas derivadas da biomassa tem como objetivo a obtenção de um combustível cuja principal virtude é a enorme contribuição ao meio ambiente, com redução qualitativa e quantitativa dos níveis de poluição ambiental, além de fonte estratégica de energia renovável em substituição ao óleo diesel e outros derivados do petróleo. Assim, diversas pesquisas estão sendo desenvolvidas para buscas de novas fontes de energia renovável.

A utilização de óleos *in natura* em motores do ciclo diesel é limitada por algumas propriedades físicas dos mesmos tais como baixa volatilidade, alta viscosidade e seu caráter poli-insaturado. Estas características implicam em alguns problemas nos motores, como formação de depósitos de carbono por combustão incompleta, diminuição da eficiência de lubrificação do óleo pela ocorrência de polimerização e a atomização ineficiente e/ou entupimento dos sistemas de injeção (MA e HANNA, 1999; RAMOS *et. al.*, 2003).

Há um elevado número de resíduos e biomassa sendo considerados como potenciais fontes de biocombustíveis e insumos químicos. Os derivados de óleos vegetais obtidos por diferentes métodos, comumente referidos como "biocombustível", são candidatos proeminentes como combustível alternativo para o motor diesel. O diesel vegetal ou bio-óleo obtido a partir do craqueamento é um exemplo. Na década de 1990, as pesquisas se tornaram mais intensas e variadas fontes de biomassa foram empregadas no processo de craqueamento ou pirólise (ONAY e KOÇKAR, 2004).

Os produtos são obtidos pela degradação térmica (a aproximadamente 500°C) na presença ou não de catalisador e ausência de oxigênio. São geralmente líquidos de cor marrom escuro e com um odor característico esfumaçado. Suas propriedades resultam da composição química dos óleos, que é significativamente diferente da composição química dos óleos derivados do petróleo. A presença de oxigênio em vários componentes do óleo é o principal razão para as diferenças nas propriedades e comportamento observado entre combustíveis obtidos da pirólise de hidrocarbonetos do petróleo e da biomassa. Os bio-óleos possuem um elevado número de compostos oxigenados tais como ácidos, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, fenóis, oxigenados mistos, etc. Uma consequência ainda mais importante do oxigênio orgânico é a instabilidade do bio-óleo (CZERNIK e BRIDGWATER, 2004).

O produto bio-óleo líquido a partir da pirólise tem a considerável vantagem de ser um combustível armazenável e transportável, bem como uma potencial fonte de uma série de produtos químicos valiosos de maior valor agregado do que os combustíveis fósseis. Bio-óleo tem sido utilizado com sucesso como combustível de caldeira e também se mostrou promissor em motor diesel e aplicações de turbinas a gás (CZERNIK e BRIDGWATER, 2004). Os problemas com o processo de conversão e subsequente a utilização do óleo, tais como a sua fraca estabilidade térmica e sua corrosividade, ainda precisam ser superados. O melhoramento do bio-óleo por redução do teor de oxigênio, por meio de hidrogenação e de craqueamento catalítico de óleo podem ser necessários para certas aplicações.

Como estes bio-óleos são uma mistura de vários compostos com propriedades semelhantes a dos combustíveis fósseis, é possível obter frações líquidas através da destilação dos mesmos, a semelhança do que se faz no fracionamento do petróleo. Vários estudos sobre a pirólise de óleo vegetal como um método alternativo para a obtenção de produtos químicos e de combustíveis têm sido relatados na literatura (LIMA *et al.*, 2004). A tecnologia ainda está pouco desenvolvida para pirólise de biomassa, mas as potencialidades são enormes, pois os óleos têm maior poder calorífero que o álcool, podendo substituir o óleo diesel, o

querosene e a gasolina ou diminuir gradativamente estes com a introdução de diferentes concentrações em blends.

3.5 CRAQUEAMENTO

A utilização do processo de craqueamento de hidrocarbonetos teve início em meados do século XIX, mas o auge do seu desenvolvimento data, realmente, do início do século XX, coincidindo com o desenvolvimento da indústria automobilística. O processo tem por objetivo a conversão das frações pesadas do petróleo, de baixo valor comercial, em outras de maior interesse econômico utilizando reações de quebra (WUTHIER, 1971).

O consumo per capita de petróleo aumenta cerca de 1,5 % ao ano, o que aliado ao aumento da população mundial, tem provocado temores quanto ao esgotamento das reservas mundiais (HILSDORF *et al.*, 2010). A crise internacional do petróleo que se instaurou nos anos de 1970 e 1990, bem como uma preocupação crescente sobre o esgotamento de recursos não renováveis e a consciência ambiental, preconizou a busca por fontes alternativas de energia no Brasil e no mundo (POUSA *et al.*, 2007).

Um biocombustível renovável promissor é o diesel vegetal, também chamado de bio-óleo, obtido pelo craqueamento de óleos ou gorduras devido à indústria de processamento estar bem estabelecida, pois a tecnologia é bastante semelhante a do refino convencional do petróleo. A partir do ponto onde óleos ou gorduras são craqueados e transformados em hidrocarbonetos, os processamentos são similares àqueles utilizados para as frações de petróleo (CHANG e WAN, 1947).

O craqueamento de triglicerídeos ainda não é aplicado em escala industrial. No entanto, em comparação com a transesterificação, a pirólise possui algumas vantagens importantes: a tecnologia é mais simples, possui maior flexibilidade quanto ao uso de matérias-primas, os custos de investimento e operacional são menores, a compatibilidade com motores e combustíveis fósseis é maior (BUZETZKI *et al.*, 2011).

O processo de craqueamento de óleos ou gorduras é conduzido em altas temperaturas, acima de 350°C, na presença ou não de catalisadores, levando à formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, lineares ou cíclicos, tais como alcanos, alcenos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos, além de monóxido e dióxido de carbono e água (SUAREZ, 2007). Essa mistura pode ser usada diretamente em motores convencionais do ciclo diesel (combustão interna com ignição por compressão).

Segundo Quirino (2006), com o aumento na temperatura ocorre um aumento da agitação das partículas do sistema, assim como as vibrações das diversas ligações químicas presentes. Quando a energia cinética dos átomos envolvidos em uma ligação química supera a energia de ligação, dá-se início ao processo de degradação térmica ou craqueamento.

Os produtos obtidos do craqueamento apresentam-se em quatro fases diferentes: a gasosa, líquida orgânica, líquida aquosa e resíduo sólido. Normalmente, a fase gasosa é constituída por CO, CO₂, H₂ e hidrocarbonetos leves; enquanto o líquido orgânico é constituído por hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e compostos oxigenados, tais como: ácidos graxos, alcoóis, aldeídos e cetonas. O líquido orgânico contém frações combustíveis com propriedades físicas e químicas semelhantes às derivadas do petróleo, as quais podem ser separadas por destilação nas faixas de temperaturas de ebulição dos seus semelhantes (SANTOS *et al.*, 1998; RODRIGUES, 2007).

O craqueamento pode ser executado por dois processos: o craqueamento térmico, onde ocorre na ausência de catalisadores, ou seja, a temperatura é o único parâmetro responsável pelas quebras das ligações químicas que promove a conversão de uma substância em outra; e o catalítico, realizado com a presença de catalisadores, que podem favorecer determinadas rotas reacionais e conseqüentemente alterar a composição final dos produtos. Este efeito direcionador do catalisador pode ser significativo, levando à obtenção de misturas com composições muito diferentes para uma mesma matéria-prima e mesmas condições reacionais.

As características e o tipo de produto obtido nos distintos processos podem ser afetados por muitos fatores, tais como: tempo de reação, temperatura de reação, pressão do processo e outros agentes como presença de água, oxigênio, dentre outros. Os rendimentos também são influenciados pelas condições. Misturas líquidas com elevada percentagem de hidrocarbonetos são obtidas, mas na maioria desses estudos compostos oxigenados indesejáveis como ácidos carboxílicos e cetonas também estão presentes (FORTES, 2004).

3.5.1 Craqueamento Térmico

O craqueamento térmico é o processo de transformação de óleos e gorduras que possui apenas a temperatura como agente de ativação para romper as moléculas seguidas de outras rupturas ou recombinações parciais dos grupos formados inicialmente (WUITHIER, 1971). Estudos mostram que esse processo ocorre em duas etapas distintas e sucessivas. A primeira

etapa consiste no craqueamento primário e caracteriza-se pela formação de espécies ácidas; em seguida ocorre a segunda etapa caracterizada pela degradação dos ácidos graxos produzidos durante a primeira etapa, que recebe o nome de craqueamento secundário.

No craqueamento primário ocorre a formação de ácidos carboxílicos a partir do rompimento de ligações C-O entre a parte glicerídica e o resto da cadeia do óleo ou gordura. De modo geral, a degradação dos triglicerídeos pode ser representada pelo esquema de reação primeiramente proposto por Chang e Wan (1947) e confirmado por Gusmão (1986). Na primeira etapa do craqueamento primário, mostrada na Figura 3.8, são formadas duas moléculas de ácidos carboxílicos, uma molécula de ceteno e outra de acroleína.

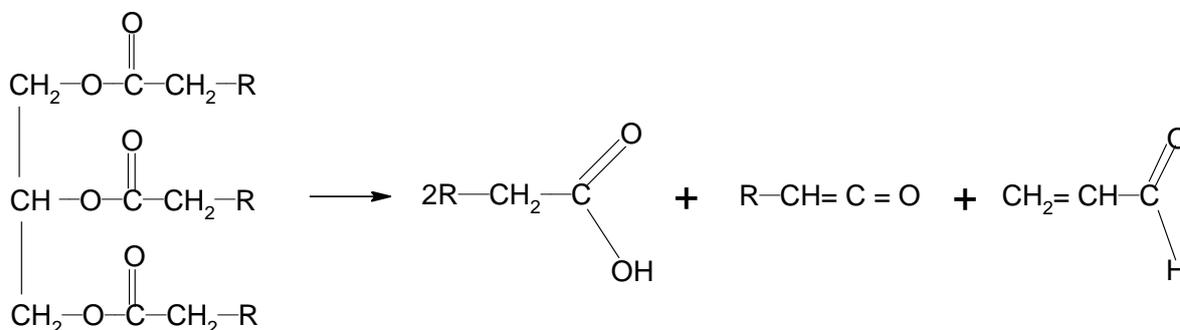


Fig.3.8 - Craqueamento primário

A mistura formada é extremamente instável nas condições reacionais e reage rapidamente, conforme mostrado na Figura 3.9, formando novos ácidos carboxílicos, hidrocarbonetos, aldeídos e cetonas (GUSMÃO *et al.*, 1989).

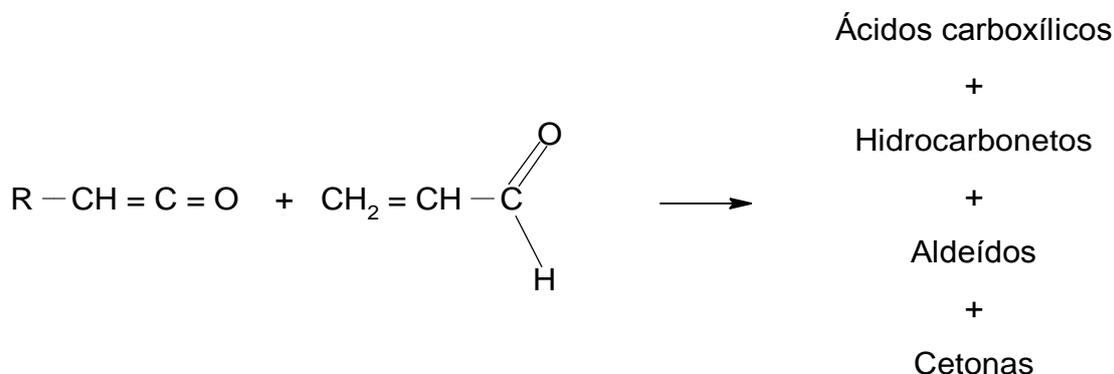


Fig.3.9 - Reação de ceteno e acroleína no craqueamento primário

Após a degradação de triglicérides, os ácidos carboxílicos são as espécies químicas mais abundantes na mistura reacional, sendo mais estável do que os cetenos e a acroleína. Portanto, a possibilidade dos óleos vegetais serem convertidos em hidrocarbonetos depende, em grande parte, da reatividade dos ácidos carboxílicos formados (GUSMÃO *et al.*, 1989). Vale ressaltar que o teor de ácidos no produto final depende também da composição química da matéria-prima em questão, pois cada fonte apresenta uma composição diferente, que quando submetida ao aquecimento, resultará em produtos diferentes. Em consequência, os ácidos graxos têm sido estudados como compostos modelo.

Termicamente, as principais reações de transformação dos ácidos carboxílicos produzidos no craqueamento primário são a descarboxilação (A) e a descarbonilação (B), reações que compõem o chamado craqueamento secundário representado pela Figura 3.10. Na descarboxilação são formados alcanos e dióxidos de carbono. Na descarbonilação são formados alcenos, água e monóxido de carbono (GUSMÃO *et al.*, 1989).

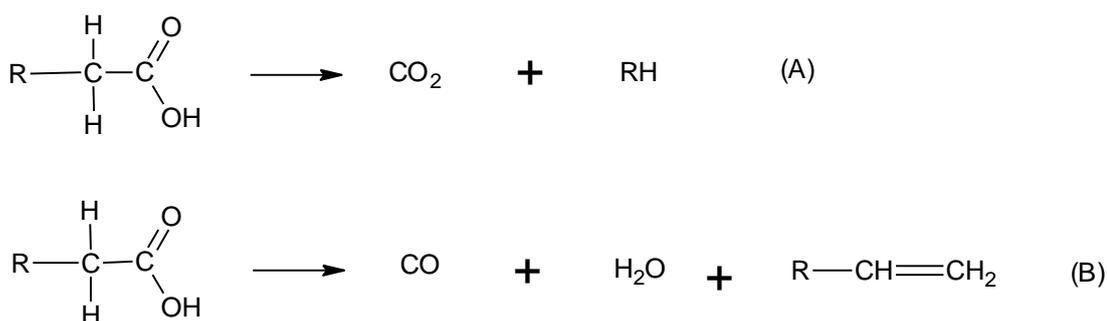


Fig.3.10 - Desoxigenação de ácidos carboxílicos: (A) Descarboxilação e (B) Descarbonilação.

Posteriormente, podem ocorrer inúmeras reações consecutivas, tais como rearranjos, craqueamento das cadeias carbonílicas, acoplamentos radicalares, entre outras. Existem trabalhos na literatura demonstrando que os produtos finais do craqueamento dependem de diversos fatores, tais como a composição química da matéria-prima utilizada, temperatura do processo, tempo de residência, presença de catalisadores e vapor d'água (SUAREZ *et al.*, 2009).

Apesar da simplicidade do uso apenas de altas temperaturas para realizar o craqueamento no processo térmico, a ausência de catalisadores leva à presença de compostos oxigenados no produto líquido orgânico final, aumentando sua acidez. Assim, a utilização de

catalisadores é fundamental para melhorar a qualidade do produto líquido obtido pelo craqueamento.

3.5.2 Craqueamento Termocatalítico

O craqueamento termocatalítico é caracterizado pelo uso de catalisadores na reação, onde este modifica profundamente o mecanismo de quebra das ligações entre os átomos e aumenta a velocidade de transformação. O uso de catalisadores permite também reduzir a severidade das condições reacionais (temperatura e pressão) e em consequência eliminar a maior parte das reações secundárias, produtoras de gás, coque e resíduos pesados (WUITHIER, 1971).

Assim, o craqueamento catalítico tem substituído o craqueamento térmico pelas vantagens de se trabalhar com pressões e temperaturas mais baixas favorecendo determinadas rotas reacionais e conseqüentemente alterando a composição final dos produtos, induzindo a formação de maiores quantidades dos produtos mais desejados. O uso de catalisadores no processo de craqueamento também pode resultar na otimização do tempo da reação química e também na eliminação produtos oxigenados. No entanto, seu uso contínuo diminui suas propriedades catalíticas devido à deposição de coque sobre a superfície do catalisador, devendo este ser regenerado continua ou periodicamente.

O coque consiste basicamente de produtos orgânicos pesados, metais pesados, hidrogênio e compostos aromáticos com características próximas à do grafite, que se depositam sobre a superfície do catalisador levando à sua desativação. Pode ser formado no processo de craqueamento (coque catalítico) ou mesmo estar presente na carga (coque residual de carbono) (ERTHAL, 2003).

Quando é utilizado um catalisador sólido, o que ocorre efetivamente é a pirólise do triglicerídeo, seguida da conversão dos vapores pelo catalisador. Contudo, com o desenvolvimento do melhor contato entre o catalisador e a matéria-prima, por exemplo, pela impregnação com ácido ou base que alterem a rota da degradação, estaria se aproximando de um processo de pirólise catalítica (SUAREZ, 2009) conforme representado na Figura 3.11. O tamanho das moléculas formadas depende do tipo de triglicerídeo utilizado e das reações consecutivas ao craqueamento (SILVA, 2011).

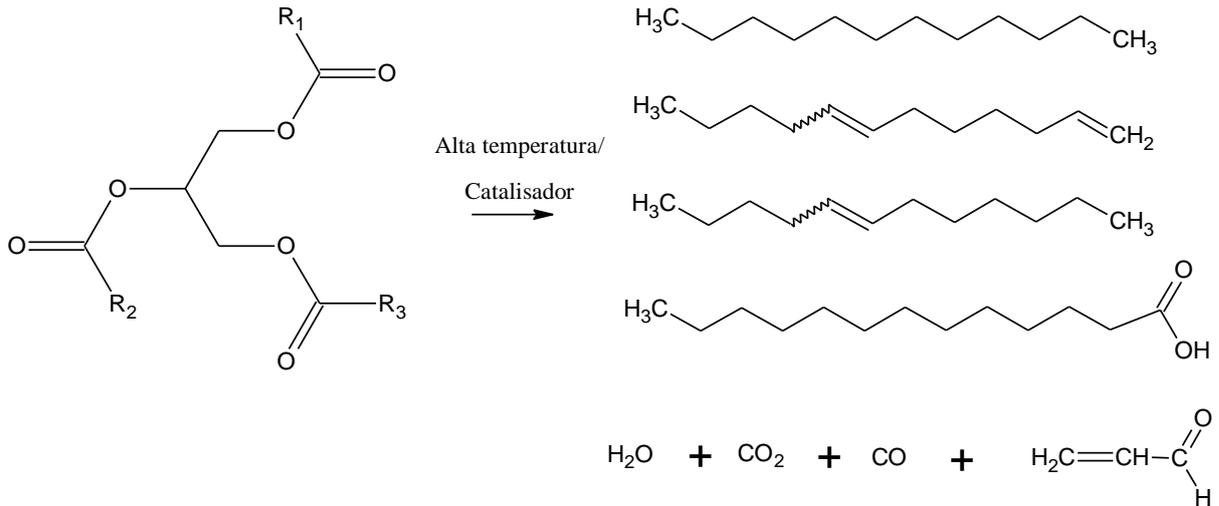


Fig.3.11 - Craqueamento termocatalítico de triglicerídeos.

O grau de acidez, a porosidade do material e outros fatores físico-químicos ligados aos materiais usados como catalisadores ou precursores catalíticos contribuem para a seletividade nos produtos de craqueamento (VONGHIA, 1995). Como o produto de craqueamento resulta em uma nova mistura de compostos, a catálise nesses processos pode também permitir a redução das quantidades de compostos indesejáveis na mistura combustível final (SUAREZ, 2009), dando orientação à reação como citado anteriormente e permitindo melhorar a qualidade do combustível.

A estratégia do uso de catalisadores para melhorar a seletividade na reação de craqueamento foi proposta há muitos anos. Em 1945, foi publicado um artigo de revisão onde foram relatadas diversas experiências no sentido de realizar a pirólise de óleos vegetais assistida por catalisadores heterogêneos (OTTO, 1945). Estudos apresentados por Suarez (2007) mostraram que os produtos da pirólise do óleo de mamona são completamente desoxigenados na presença de raspas de cobre e alumínio. Também foi relatado que halogenetos, carbonatos e hidróxidos de metais representativos e de transição auxiliam na desoxigenação dos produtos.

3.6 CRAQUEAMENTO DE SABÕES DA BORRA DE NEUTRALIZAÇÃO

A borra de neutralização é constituída, em sua maioria, por sais de ácido carboxílicos (sabões) e é uma matéria-prima alternativa para produzir biocombustíveis semelhantes ao óleo diesel derivado de petróleo através do craqueamento térmico ou catalítico. Trata-se de um processo de fácil realização, possibilitando a obtenção de hidrocarbonetos em diferentes

faixas de combustível. Cabe destacar a ausência de acidez (ácidos graxos livres) no produto diferentemente do que é observado para o craqueamento térmico de óleos e gordura (SILVA, 2011). Outro ponto positivo desse processo é a possibilidade de se trabalhar com altos índices de degradação da matéria-prima como, por exemplo, com óleos com acidez bastante elevada, óleo de fritura e resíduos domésticos e industriais.

Segundo Lappi e Alén (2009) a utilização, por exemplo, de hidróxido de sódio ou cálcio para saponificação dos triglicerídeos facilita, em certa medida, o controle do processo de craqueamento. Fortes e Baugh (1999) afirmam que a pirólise de óleos vegetais não saponificados produz não só parafinas desejáveis lineares ou cíclicas e olefinas, mas também inconvenientes compostos oxigenados, tais como aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, sendo que a formação de alcanos e alcenos foi anteriormente observada durante a pirólise de sabão de ácido graxo.

Hites e Biemann (1972) propuseram um mecanismo de descarboxilação cetônica que permite prever os produtos de pirólise de um sal carboxílico. Embora não seja definitivamente estabelecido, o resultado limita a uma gama muito mais restrita de possibilidades. Segundo o modelo, são formados os radicais alquilo e acilo do sal carboxílico (Figura 3.12):

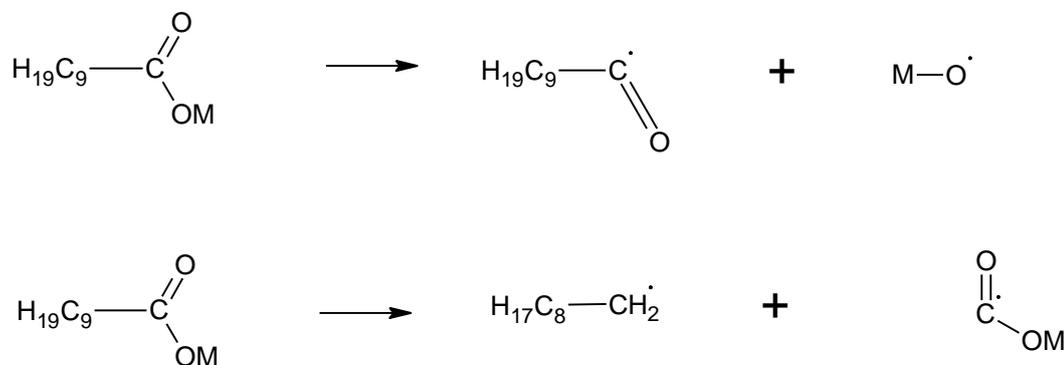


Fig.3.12 – Formação do radical alquilo e acilo do sal carboxílico

Sendo M qualquer metal, estas reações podem ser combinadas se M for de cálcio, por exemplo, (Figura 3.13).

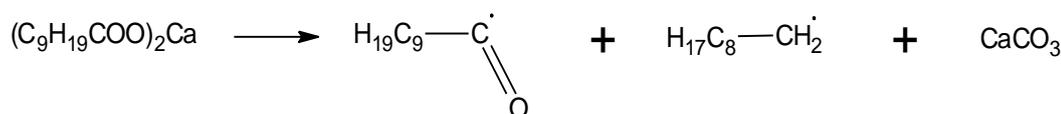


Fig.3.13 – Formação dos radicais alquilo e acilo de sais cálcio

A combinação desses dois radicais resulta na formação de uma cetona simétrica (Figura 3.14).

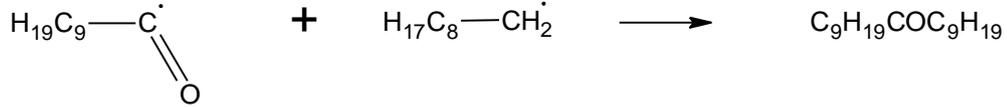


Fig.3.14 – Formação de cetona a partir dos radicais alquilo e acilo

Cátions de metais inorgânicos produzem os carbonatos do metal correspondentes na pirólise. Dependendo da temperatura e da natureza do metal, este pode decompor-se ainda mais para o óxido metálico e dióxido de carbono (Figura 3.15).

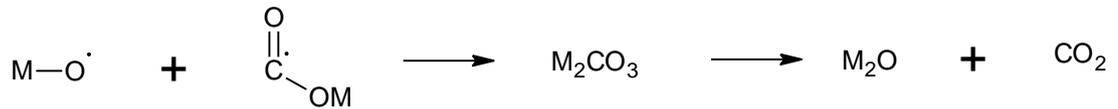


Fig.3.15 – Formação e decomposição do carbonato do metal

O craqueamento dos sabões de cálcio dos óleos de canola, amendoim e tungue foi estudado por Chang e Wan (1947) e os resultados de suas pesquisas apresentaram bons rendimentos em produtos líquidos de 74, 72 e 72 %, respectivamente. As medidas de acidez dos produtos líquidos forneceram valores entre 0,2 e 1,5 mg KOH /g. O óleo de tungue apresentou o maior percentual em produto destilado (65%) em faixas superiores a 300°C, mais próximo da faixa óleo diesel. O óleo de tungue foi saponificado com cal (óxido de cálcio) e o sabão de cálcio foi craqueado termicamente obtendo uma fração de combustível semelhante ao diesel e pequenas quantidades de produtos nas faixas da gasolina e querosene. Fortes e Baugh (1994) realizaram a pirólise de sabão de cálcio do óleo de macaúba e obtiveram compostos semelhantes aos que compõem o óleo diesel, além da presença de algumas cetonas.

Dos Santos (2007) realizou o craqueamento térmico utilizando sebo de boi, borra de soja e gordura de frango como matérias primas a temperatura de até 350°C, tendo rendimentos de até 56% em combustíveis líquidos conforme apresentado na Figura 3.16.

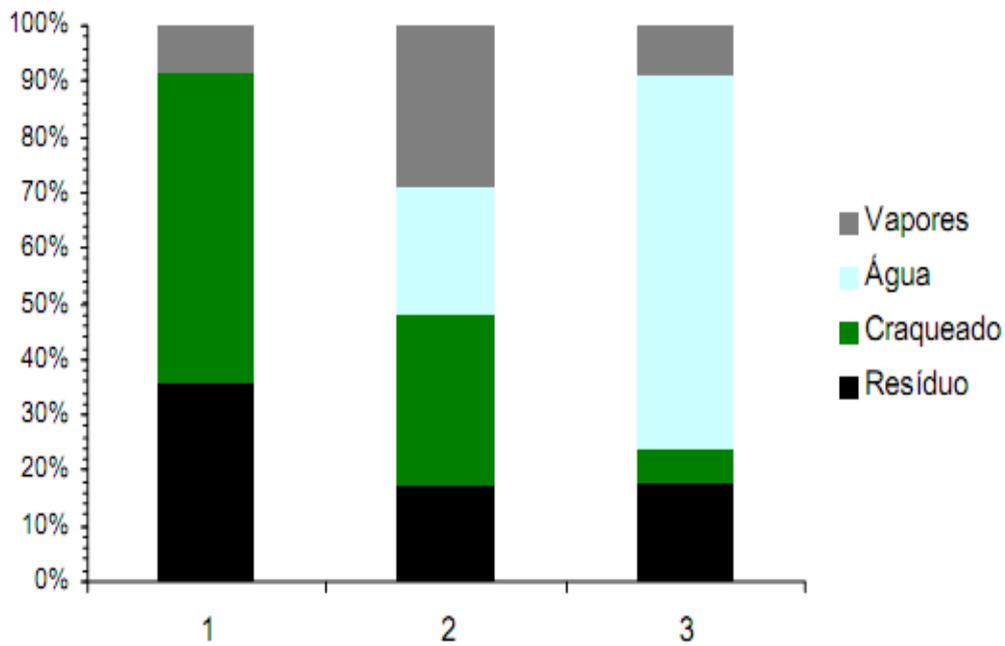


Fig.3.16 – Rendimento das reações de craqueamento. 1) Sebo de boi; 2) Borra de soja; 3) Gordura de frango. (DOS SANTOS, 2007)

O autor destilou os produtos líquidos orgânicos em quatro diferentes frações com as seguintes faixas de temperatura de destilação: $DT < 80^{\circ}\text{C}$; $80^{\circ}\text{C} \leq DT < 140^{\circ}\text{C}$; $140^{\circ}\text{C} \leq DT < 200^{\circ}\text{C}$ e acima de 200°C (fração pesada, diesel). O rendimento na fração semelhante ao diesel para o produto obtido do craqueamento da borra de soja foi de 56%. As frações correspondentes à temperatura 200°C (fração pesada, diesel) foram analisadas. Os espectros de infravermelho (Figura 3.17) mostram a presença de alifáticos, de alcenos e de ácidos graxos livres para os produtos obtidos a partir do sebo e da gordura de frango. O espectro do produto obtido da borra de soja praticamente não apresenta a banda característica de compostos ácidos (1711 cm^{-1}). Resultados de cromatografia confirmam a presença de grande quantidade de hidrocarbonetos com estruturas com cadeias variando de 12 a 20 átomos de carbono e inexistência de ácidos carboxílicos nas frações de diesel para a borra de soja.

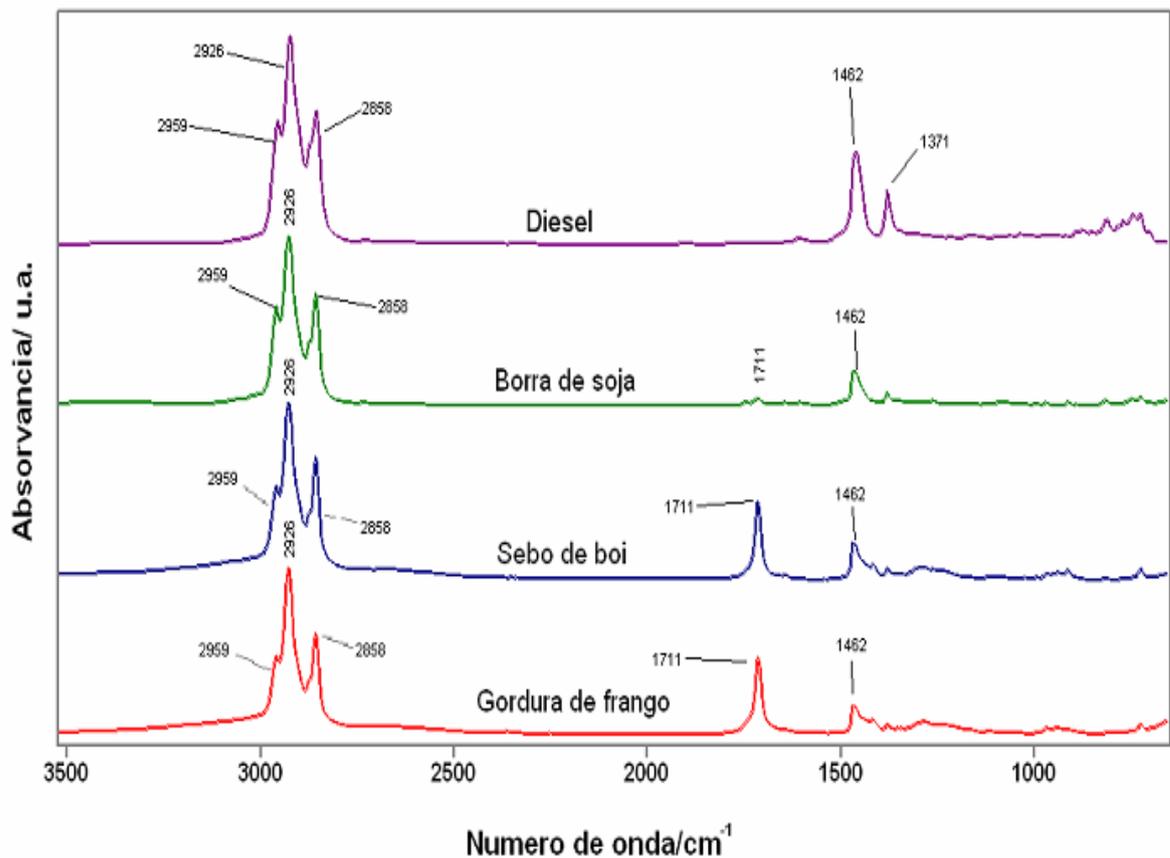


Fig.3.17 – Espectros normalizados de FTIR do diesel de petróleo e dos produtos da fração pesada. (DOS SANTOS, 2007)

Silva (2010) realizou a pirólise do sabão de cálcio de borra ácida de soja, a reação foi conduzida em reator batelada, com aquecimento da temperatura ambiente a 440 °C, taxa de aquecimento de 10°C/min, obtendo produtos sólidos, líquidos e gasosos, com rendimentos percentuais médios de 28, 65 e 10%, respectivamente. O índice de acidez dos produtos líquidos obtidos foi de apenas 0,1 mg KOH/g, indicando a ausência de ácidos graxos livres nos mesmos. Os dados obtidos por Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrômetro de Massas (CG-MS) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ¹³C confirmam um alto percentual de hidrocarbonetos, com destaque para o percentual de 64,36 % relativo à hidrocarbonetos olefínicos e parafínicos na faixa de 13 e 17 carbonos (Figura 3.18) e a presença de pequenas quantidades de cetonas. Estes resultados indicam ainda que o produto líquido do craqueamento do sabão de cálcio contém cadeias em diferentes faixas de destilação.

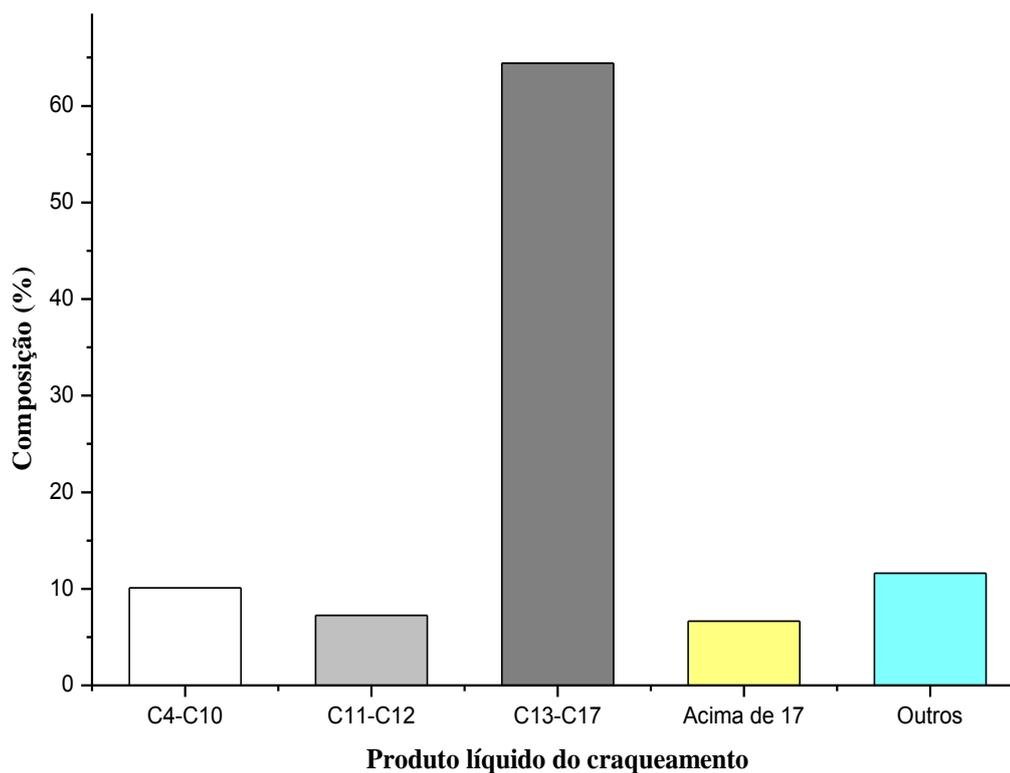


Fig.3.18 – Representação da composição do produto líquido do craqueamento térmico do sabão de cálcio. Adaptado (SANTOS, 2010)

Lappi e Alén (2011) estudaram o comportamento de sais de sódio derivados dos óleos de palma, canola, oliva e mamona na pirólise rápida a 750°C e tempo de residência de 20 s. Os produtos foram analisados por cromatográfica gasosa com detecção de ionização de massa seletiva e chama (Py-GC/MSD e FID). Os produtos líquidos da pirólise de óleos saponificados de palma, oliva e canola obtidos pelos autores (Figura 3.19) foram principalmente alcanos (até C₁₇) e alcenos lineares (até C₁₉) e são semelhantes às frações derivadas do petróleo com intervalo de ebulição como a gasolina (C₄-C₁₀) e gasóleo (C₁₁-C₂₂). No entanto, o óleo saponificado de mamona obteve uma quantidade significativa de produtos oxigenados indesejados (por exemplo, cetonas e fenóis), indicando que o óleo de mamona, provavelmente por apresentar grandes quantidades do ácido ricinoléico, não é uma boa escolha de matéria-prima para o craqueamento.

A descrição dos autores indica que o pirolisado de sabão de óleo de palma forneceu principalmente monoalcenos lineares (até C₁₉) e alcanos (até C₁₇). Além alc-1-enos, outros alcenos com duplas ligações em diferentes posições estavam presentes também. Os produtos voláteis marcados como "compostos C₃-C₆" correspondem principalmente a alcenos e alcanos, mas outros compostos altamente voláteis, também estavam presentes em menor

quantidade. No entanto, devido à sua saturação (devida a uma quantidade significativa de ácido palmítico saturado, C_{16}), o pirolisado de sabão de óleo de palma teve um menor teor relativo de compostos aromáticos e alcadienos. Esses resultados mostram que a formação destes produtos depende do grau de insaturação nas cadeias dos ácidos graxos e segue o típico caminho de reação geralmente descrito para a pirólise rápida.

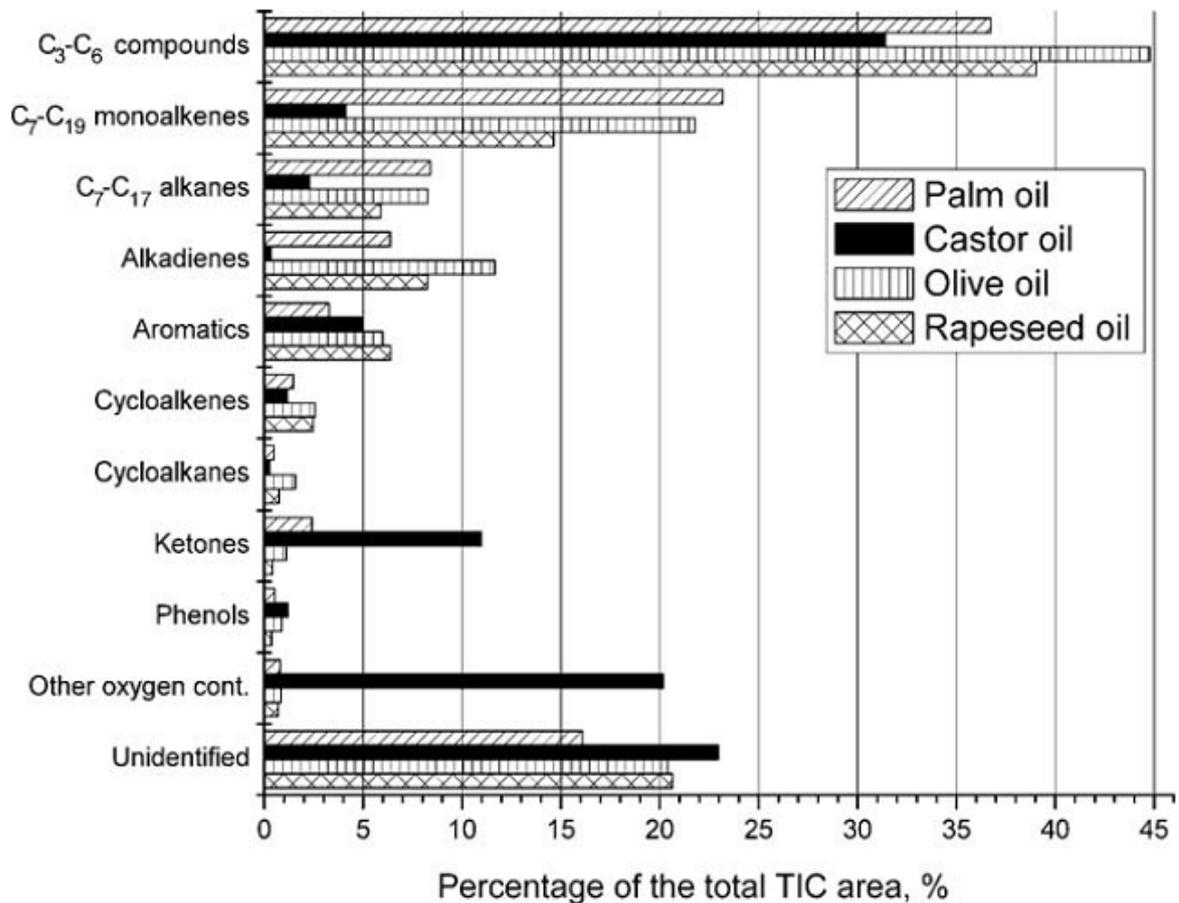


Fig.3.19 – Quantidades relativas dos produtos formados na pirólise de óleo saponificado de palma, mamona, oliva e canola. (LAPPI e ALÉN, 2011)

Silva (2011) realizou dois testes de craqueamento térmico do sabão de sódio e um teste de craqueamento de sabão de potássio, todos provenientes de óleo de buriti, em reator de escala de laboratório com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e temperatura final de 480°C . Os rendimentos em produtos líquidos foram 49,61, 46,78 e 56,42%, respectivamente. Os índices de acidez variam entre 2,0 a 1,9 mg KOH/g.

3.7 CATALISADORES

O desenvolvimento e o uso de catalisadores constituem a maior parte da busca constante por novas maneiras de aumentar o rendimento em produto e a seletividade de reações químicas. Uma vez que um catalisador torna possível obter um produto final por uma rota diferente com uma menor barreira de energia, ele pode afetar tanto o rendimento como a seletividade (FOGLER, 2009).

A forma básica para se aumentar a velocidade de uma reação é o fornecimento de calor. Outra opção para se aumentar a velocidade de uma reação é o uso de catalisadores. Estes diminuem a energia de ativação necessária para a ocorrência da reação, que, assim, pode ocorrer mais rapidamente com um custo menor de energia, o que é de grande importância para as indústrias químicas e de petróleo. Além disso, o fornecimento de apenas energia térmica aos reagentes pode permitir a ocorrência de várias reações paralelas, que produziriam substâncias indesejáveis (SUAREZ, 2007).

O catalisador pode ser natural ou, mais frequentemente, um produto sintético, cujas propriedades podem ser melhoradas e controladas e são constituídos basicamente por um componente ativo, por uma matriz e por ingredientes funcionais (aditivos com objetivos específicos pré-definidos). A forma e dimensão das partículas do catalisador, seu estado, leito fixo ou móvel, tem pouca influência sobre a catálise. O que é importante é o número de centros ativos presentes na sua superfície e sua capacidade para acelerar a reação, resultando na atividade do catalisador. Esta última está diretamente ligada à conversão e, em certos casos, é a própria conversão que serve de medida da atividade do catalisador (WUITHIER, 1971).

Durante as últimas décadas, a preferência por catalisadores heterogêneos, em detrimento dos homogêneos, cresceu em função da maior facilidade de separação dos produtos dos catalisadores. Além disso, os sólidos são ambientalmente vantajosos por poderem ser reutilizados, reciclados ou eliminados dos materiais gastos com mais facilidade, reduzindo assim os custos de tratamento (MORENO e RAJAGOPAL, 2009).

No processo de craqueamento o catalisador é misturado com a carga e aquecido. O aquecimento fornece energia suficiente para as reações endotérmicas de craqueamento e para a vaporização. O catalisador não permanece inalterado, pois com o avanço da reação se recobre de coque que lhe faz perder sua atividade. O catalisador pode ser recuperado eliminando o coque por combustão ou outro processo com extração (WUITHIER, 1971).

Estudos comprovaram a viabilidade de diversos catalisadores ácidos ou básicos na produção de hidrocarbonetos a partir do craqueamento de óleos e gorduras. Dentre os principais destacam-se as zeólitas, óxidos metálicos, carbonato de sódio, carbonato de cálcio, sílica, alumina e a mistura destes (VONGHIA *et al.*, 1995).

3.7.1 Catalisadores ácidos

A partir do século XIX ampliou-se a utilização dos ácidos na indústria, como na catálise de reações químicas, com participação em diversos processos essenciais, tais como craqueamento, desidratação, isomerização, alquilação e desproporcionamento. As reações catalisadas por ácidos sejam sólidos ou líquidos, estão indubitavelmente dentre as mais importantes e as mais estudadas da química (MORENO e RAJAGOPAL, 2009).

Dentre os principais catalisadores sólidos ácidos, se destacam as zeólitas. Sua estrutura permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, dentro dos canais e cavidades uniformes, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada (GUINET e RIBEIRO, 2004). Aluminas e sílicas-aluminas amorfas são outros importantes sólidos ácidos com aplicação na indústria do refino de óleo, na petroquímica e na indústria química em geral.

Nas reações de craqueamento catalítico via ácida, os catalisadores mais estudados são as zeólitas com destaque para a HZSM-5. Este sucesso está baseado na capacidade já bem estabelecida de se preparar amostras com sítios ácidos de Brønsted, cuja acidez pode ser controlada dentro de certa faixa. Além disso, estes sistemas são resistentes a altas temperaturas e apresentam possibilidade de regeneração (SILVA, 2010).

As reações de pirólise de óleos de soja comercial foram realizadas por Junming e colaboradores (2009) comparando os catalisadores ácidos já consagrados nas reações de craqueamento (Al_2O_3 e MCM-41) com os catalisadores básicos carbonatos de potássio e de sódio. Os experimentos de craqueamento termocatalítico foram conduzidos na presença de 10% de catalisador e temperaturas variando entre 350-400°C. Os produtos de pirólise foram analisados por GC-MS e FTIR e mostram a formação de olefinas, parafinas, ácidos carboxílicos e de aldeídos. Os autores verificaram que as quantidades de ácidos carboxílicos e aldeídos foram significativamente menores usando catalisadores básicos tais como (K_2CO_3) e (Na_2CO_3) com índices de acidez de (28 e 21 mg KOH /g) respectivamente, enquanto para os experimentos com MCM-41 e Al_2O_3 os valores variaram de 70 a 120 mg KOH /g . Em termos

de conversão de óleo de soja em produto líquido orgânico os valores variavam entre 73 a 81% entre os catalisadores.

Silva (2010) avaliou os catalisadores ácidos $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$, $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$, HZSM5 (PP1381), HZSM5 (PP1207) e Al_2O_3 na reação de craqueamento termocatalítico do óleo de soja comercial. Os testes de craqueamento foram realizados com 10% de catalisador, temperatura final de 460°C sob uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, além da utilização de fluxo de nitrogênio. A autora verificou que o teste com o catalisador ácido fosfórico sobre sílica apresentou o melhor desempenho indicado pelo menor índice de acidez do produto líquido, 53 mg KOH/g. A zeólita PP1207 e a alumina apresentaram resultados similares, com um índice de acidez em torno de 80 mg KOH/g. Os produtos obtidos do craqueamento com a zeólita (PP1381) e com o catalisador $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$, apresentaram índices de acidez de 98 e 129 mg KOH/g respectivamente. Os melhores rendimentos em produtos líquidos foram obtidos com a alumina com valor de 76 %. A zeólita PP 1207 foi a que apresentou maior produção de gases, indicando uma maior atividade catalítica no craqueamento secundário (de moléculas obtidas pelo craqueamento primário do triglicerídeo).

Ratton (2012) realizou o craqueamento de sabões obtidos de resíduo da caixa de gordura via catálise ácida. Os testes foram conduzidos na presença de 10% de catalisador de craqueamento catalítico (FCC) e de alumina em um reator de vidro de 100 mL sob agitação magnética e conectado a uma unha prolongada que despejava o produto em um frasco Kitassato imerso em um banho de gelo. O reator era aquecido por resistência elétrica com taxa de aquecimento de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ e temperatura final de 450°C e controlada através um controlador ligado a um termopar. Apesar dos bons rendimentos em produtos líquidos 88% realizados com (FCC) e 76% para o teste realizado com alumina, os resultados não são muito promissores em função dos elevados índices de acidez destes produtos (138 e 144 mg KOH/g) respectivamente.

3.7.2 Catalisadores básicos

Em contraste com os extensos estudos de catalisadores heterogêneos ácidos realizados no decorrer dos anos, poucos esforços foram feitos no estudo de catalisadores heterogêneos básicos. A rota catalítica básica recentemente tem se apresentado como uma alternativa interessante para as reações químicas, especialmente para reações de isomerização e

craqueamento, na medida em que podem fornecer produtos líquidos menos ácidos (SILVA, 2010).

A catálise básica é largamente utilizada na obtenção de biodiesel, tais como as bases fortes como hidróxido de sódio e hidróxido de potássio, os carbonatos e metóxidos, etóxidos e, em menor grau, propóxidos e butóxidos de sódio e potássio. Estes catalisadores fornecem altos níveis de conversão no processo de transesterificação, superiores aos obtidos pela mesma quantidade de catalisadores no processo ácido. O seu baixo custo é outro fator relevante, pois é inferior ao das enzimas utilizadas como biocatalisadores. Outras vantagens que podem ser consideradas é a disponibilidade dos catalisadores básicos que, apesar das dificuldades de recuperação, permitem a reutilização como catalisadores sem perda de atividade; e a utilização de temperaturas e pressões menores, diminuindo os custos energéticos e de instalação dos reatores.

Konwer *et al.* (1989) realizaram o craqueamento termocatalítico do óleo da semente da Penaga (*Mesua ferrea L.*) e dos seus ácidos carboxílicos separadamente para produzir combustíveis líquidos. Os ácidos oleico e linoleico foram craqueados utilizando temperatura de 500°C e ácidos palmítico e esteárico utilizando temperatura de 650°C, todos na presença do carbonato de sódio. Seus resultados mostraram que na presença de 1% de carbonato de sódio e a 500°C, a pirólise do óleo de sementes de *Mesua ferrea L.* produzia um óleo preto similar ao óleo cru, que poderia ser destilado para obter frações nas faixas de destilação da gasolina e do diesel.

Os autores analisaram os produtos de craqueamento por CG-MS na faixa de destilação de 60 a 320°C, mostrando que, em geral, a faixa da cadeia hidrocarbônica obtida variava entre 6 e 17 átomos, sendo os hidrocarbonetos aromáticos presentes em maior proporção nas amostras de bio-óleo oriundos do craqueamento dos ácidos graxos insaturados. Os constituintes do produto obtido pelo craqueamento do óleo da semente de Penaga usando 1% de carbonato de sódio e temperatura de 500 °C foram aromáticos (21.3%), olefinas (46.9%) e saturados (31.8%).

Dandik e Aksoy (1998) avaliaram a conversão de óleo de girassol residual por craqueamento num reator equipado com uma coluna de fracionamento empacotada (em três diferentes comprimentos de 180, 360 e 540 mm), na presença de do catalisador carbonato de sódio (1, 5, 10 e 20%) e nas temperaturas de 400 e 420°C. O maior rendimento em hidrocarbonetos importantes foi de 36,4% de C₅-C₁₁, obtido utilizando 10% de Na₂CO₃ com a coluna de 180 mm e 420° C. O mesmo experimento apresentou a maior conversão do óleo, de

82,7%. Os autores observaram que aumentando o teor de carbonato de sódio e da temperatura aumenta a formação de hidrocarboneto líquido e de gás e diminui a formação da fase aquosa, da fase ácida e coque residual de óleo.

Silva (2011) estudou o craqueamento termocatalítico do óleo de buriti utilizando Na_2CO_3 (Carbonato de Sódio) e CaO (óxido de cálcio). O teste foi realizado em um reator de vidro de 125 mL sob agitação magnética e aquecido por resistência elétrica com temperatura final de 480°C e taxas de aquecimento de 5 e $10^\circ\text{C}/\text{min}$, com 10 e 20% de dois catalisadores básicos: carbonato de sódio (Na_2CO_3) e óxido de cálcio (CaO). O carbonato de sódio teve o melhor desempenho, gerando produtos com acidez muito baixas, próximas de 1 mg KOH/g com 20% de catalisador e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$; e obteve rendimento máximo de 80% na presença de 10% de catalisador e $5^\circ\text{C}/\text{min}$. O melhor rendimento do produto líquido utilizando como catalisador o CaO foi de 91% com acidez de 10 mg KOH/g.

A autora realizou, para o mesmo sistema reacional, o craqueamento do óleo de palma na presença de 10 e 20% de CaCO_3 (Carbonato de Cálcio) com temperatura de 430°C e dois testes com 10% da zeólita (HZSM-5) com taxas variando de 10 a $5^\circ\text{C}/\text{min}$ e temperatura de 450°C . A maior conversão obtida com 10% de carbonato de cálcio foi de 91% e acidez de 56 mg KOH/g, enquanto para as zeólitas os rendimentos ficaram em torno de 75% e valores de acidez acima de 100 mg KOH/g.

Ratton (2012) avaliou o craqueamento de sabões obtidos de resíduo da caixa de gordura na presença de 10% dos catalisadores carbonato de sódio (Na_2CO_3), carbonato de cálcio (CaCO_3) e óxido de cálcio (CaO) e ainda foi realizado um teste de craqueamento térmico do resíduo. Os rendimentos em produtos líquidos obtidos na presença dos catalisadores básicos variaram entre 74 a 84%, enquanto para o teste sem catalisador foi obtido 92%. No entanto os valores dos índices de acidez dos testes com catalisadores básicos ficaram entre 20 e 50 mg KOH/g de amostra, valores bem menores do que o apresentado pelo produto do craqueamento térmico do resíduo (140 mg KOH/g de amostra).

3.8 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICA

3.8.1 Índice de Acidez

Essa análise indica a quantidade de ácidos graxos livres presentes na matéria-prima. É geralmente medida pela quantidade de miligramas de hidróxido de potássio necessárias para

neutralizar os ácidos graxos livres contidos em 1 grama da amostra de óleo, indicando se este está livre de ácidos provenientes da degradação natural de óleos e gorduras que o formam (BERL e D'ANS, 1957).

3.8.2 Índice de Saponificação

O índice de saponificação indica a quantidade de miligramas de hidróxido de potássio necessária para a saturação dos ácidos livres e combinados contidos em 1 grama de amostra, ou seja, para a neutralização de ácidos graxos livres e para a saponificação dos ésteres (BERL e D'ANS, 1957). O índice é expresso em número de miligramas de KOH requerido para saponificar 1,0 g de amostra da gordura. O índice de saponificação foi determinado segundo o método oficial AOCS Cd 3-25 (AOCS, 2001), que é aplicável a todas as gorduras e óleos.

3.8.3 Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial (TGA e ATD)

Em uma Análise termogravimétrica (TGA - Thermogravimetric Analysis), a massa de uma amostra em uma atmosfera controlada é registrada continuamente em função da temperatura ou do tempo, enquanto a temperatura da amostra é aumentada (geralmente linearmente com o tempo). Como o TGA monitora a massa do analito em função da temperatura, a informação fornecida é quantitativa, mas limita às reações de decomposição e oxidação e aos processos físicos, como vaporização, sublimação e dessorção. Entre as aplicações mais importantes estão as análises de decomposição e os perfis de decomposição de sistemas multicomponentes (HOLLER *et al.*, 2009).

A análise térmica diferencial DTA é uma técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referencia é medida em função da temperatura enquanto a substância e o material de referencia são submetidos a um programa de temperatura controlada. É considerada, em geral, uma análise qualitativa. Embora seja capaz de medir as temperaturas nas quais ocorrem várias alterações, a DTA é incapaz de medir a energia associada a cada evento. O DTA fornece um meio simples e exato de determinar os pontos de fusão, cristalização e estabilidade térmica, além de estudar temperaturas de decomposição de compostos e transições de fase (HOLLER *et al.*, 2009).

3.8.4 Difração de Raio-X

A difração de raios X é uma das principais técnicas de caracterização de sólidos, sendo utilizada para determinar entre outras características a estrutura cristalina e o grau de cristalinidade do sólido (HANSZL, 2009). Essa técnica baseia-se na observação de ângulos nos quais um feixe de raios X emitido sobre um cristal é refletido intensamente, por causa de interferências construtivas que o raio pode sofrer. Nestes casos, é possível determinar a distâncias entre os planos adjacentes de um cristal e a partir das distâncias existentes entre os vários planos, pode-se determinar a estrutura cristalina do sólido (SKOOG *et al.*, 2006).

A técnica permite identificar a estrutura cristalina presente através de efeito de interferência causada pelo espalhamento de radiações eletromagnéticas de pequeno comprimento de onda, os chamados raios X. A amostra, na forma de pó, é submetida a um feixe monocromático de raios X, os quais interagem com os elétrons da rede cristalina, provocando varias difrações e também interferências construtivas e destrutivas (WEST, 1985).

3.8.5 Índice de Refração

O índice de refração é a relação constante entre o seno do ângulo de incidência e o seno do ângulo de refração de um raio de luz monocromática que atravessa uma substância (CALVET, 1951). A determinação do índice de refração é um importante auxiliar na análise de pureza das substâncias, assim como a determinação de sua concentração, embora os dados de refração não sejam suficientes para corrigir a identidade ou pureza das mesmas (BERL, D'ANS, 1957).

O índice de refração dos óleos minerais oscila entre 1,475 e 1,53, de acordo sua origem, peso específico e viscosidade e, por conseguinte, é superior ao da maioria dos óleos graxos (com exceção dos óleos fortemente insaturados) e inferior aos dos óleos resinosos (1,53-1,55). O índice de refração é característico para cada tipo de óleo e está intimamente relacionado com o seu grau de saturação, mas é afetado por outros fatores tais como teor de ácidos graxos livres, oxidação e tratamento térmico. Sua determinação permite, portanto, reconhecer a presença de óleos estranhos, assim como diferenciá-los entre si (BERL, D'ANS, 1957).

3.8.6 Viscosidade

A viscosidade expressa a resistência de um líquido ao escoamento quando submetido a uma tensão cisalhante e está diretamente ligada com as interações intermoleculares presentes. Essa propriedade aumenta com o aumento do tamanho das cadeias carbônicas e com o grau de saturação e diminui com o aumento da temperatura para líquidos. O valor da viscosidade é de grande importância para a especificação dos combustíveis devido à influência no processo de queima na câmara de combustão do motor, pois alta viscosidade ocasiona heterogeneidade na combustão do combustível devido à diminuição da eficiência de atomização na câmara de combustão, ocasionando a deposição de resíduos nas partes internas do motor (KNOTHE, 2005).

3.8.7 Densidade

A densidade absoluta ou massa específica de uma substância a uma dada temperatura T é a massa de 1 cm^3 da substância expressada em gramas. Esta cifra é igual ao peso específico, ou em geral, é a relação entre a massa específica e o volume da amostra (BERL, D'ANS, 1957). Segundo Lôbo e colaboradores (2009) a densidade da substância está diretamente ligada com a estrutura das suas moléculas. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica, maior será a densidade, no entanto, este valor decrescerá quanto maior for o número de insaturações presentes na molécula, a presença de impurezas também poderá influenciar no valor da densidade.

3.8.8 Ponto de Fulgor

Ponto de fulgor é a menor temperatura a qual se desenvolve tal quantidade de vapores combustíveis, que se misturam com o ar nas proximidades da superfície do combustível constituindo uma mistura explosiva, ou facilmente inflamável, ao aproximar-se uma chama. O ponto de fulgor é um parâmetro muito importante quanto à segurança no armazenamento e no transporte permitindo conhecer o risco de combustão. O ponto de fulgor não é de modo algum uma constante física absoluta da substância, seu valor depende do tipo do aparato empregado (aberto ou fechado), do aquecimento, do sistema de inflamação, da pressão, do ambiente em que se realiza o ensaio, etc. (BERL, D'ANS, 1957).

3.8.9 Corrosividade ao cobre

O ensaio de corrosividade ao cobre é um parâmetro estabelecido para determinar a capacidade potencial do combustível causar corrosão em peças metálicas, que podem ser do motor ou do tanque de armazenamento. Esta propriedade está associada à presença de ácidos ou de compostos de enxofre (LÔBO *et al*, 2009).

3.8.10 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).

3.8.11 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

A espectroscopia no infravermelho (IV) estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria. Esta radiação corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das micro-ondas. As intensidades das bandas podem ser expressas como transmitância (T) ou absorvância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide, enquanto a absorvância é o logaritmo decimal do inverso da transmitância (SILVERSTEIN *et al*, 2006).

O espectro infravermelho de um composto químico é considerado uma de suas propriedades físico-químicas mais características e, por conta disto, a espectroscopia na região do infravermelho tem extensa aplicação na identificação dos compostos.

3.8.12 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Sob condições apropriadas em um campo magnético, uma amostra pode absorver radiação eletromagnética na região de radiofrequência (rf) entre 4 e 750 MHz sendo esta absorvância regida pelas características estruturais da amostra (SILVERSTEIN, 2006).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Borra de Neutralização do Óleo de Palma

A borra do óleo de palma utilizado neste estudo foi fornecida pela Unidade Piloto de Produção de Biodiesel FEQ/ITEC/UFPa proveniente do processo de refino da neutralização do óleo de palma.

4.1.2 Catalisador

Foi utilizado o catalisador carbonato de sódio (Na_2CO_3) comercial fornecido pela VETEC QUIMICA FINA LTDA com teor de 99,95% desidratado a 120 °C por duas horas em estufa.

4.1.3 Reagentes Químicos

Para o desenvolvimento do processo de craqueamento termocatalítico visando a obtenção de biocombustíveis foram utilizados alguns reagentes listados a seguir:

- Hidróxido de sódio (pureza 99%, CARBOCLORO S.A. SP, Brasil);
- Álcool isopropílico, (Pureza 99,5%. IMPEX);
- Tolueno, (pureza 99,5%. VETEC. RJ, Brasil);
- Álcool etílico anidro (pureza: 99,8%. IMPEX).
- Solução Ácido clorídrico 0,5N (FC:0,9985. CHEMYCALIS.Brasil);
- Solução Hidróxido de potássio 0,1N (FC: 1,0044. NALGON);

4.2 OBTENÇÃO DA BORRA DO ÓLEO DE PALMA

4.2.1 Produção da Borra de Neutralização do óleo de Palma

A borra foi obtida através do processo de pré-tratamento do óleo de palma bruto para a produção de biodiesel. Inicialmente, o óleo era transferido para um reator de aço encamisado com capacidade volumétrica de 1250 litros com o auxílio de um sistema de vácuo (SV01) o qual operava a uma vazão de 60 m³/h. O reator é constituído com um sistema de agitação (AG01) equipado com um impelidor tipo hélice marítima. A solução de hidróxido de sódio necessária para o processo de neutralização era preparada em um tanque de volume 110 litros com sistema de agitação (AG04) e transferida para o reator com auxílio do sistema de vácuo (Figura 4.1). As soluções eram misturadas no reator com uma velocidade de agitação de 95 rpm por um período de 30 minutos a 65°C.



Fig.4.1 – Reator acoplado ao tanque de preparo do catalisador e sistema de vácuo

Após a reação de neutralização, preparava-se uma solução aquosa de cloreto de sódio (salmoura) a 10% m/m para melhorar a separação da borra da fase oleosa, facilitando sua decantação. Esta solução era transferida para o reator com auxílio do sistema de vácuo, sendo desligado o aquecimento do reator e a agitação era reduzida para 65 rpm durante 15 minutos. Terminado este tempo, era desligada a agitação e iniciava o processo de extração líquido-líquido (lavagem) com água por um período de 10 minutos, permanecendo por 1 hora e 30 minutos acondicionado no reator para a decantação. Após esse período drenava-se a água e a

borra, sendo os mesmos retirados pelo dreno na parte inferior do reator. As quantidades de sal e água necessários para decantação e remoção da borra estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Quantidade de sal e água para remoção da borra

Óleo (L)	400	450	500	550	600	650	700	750
Sal (kg)	4	4,5	5	5,5	6	6,5	7	7,5
Água (L)	40	45	50	55	60	65	70	75

Fonte: FEQ/ITEC/UFPA, IME (2009)

4.2.2 Pré-tratamento da Borra de Neutralização do óleo de Palma

O sabão de sódio, subproduto obtido na neutralização do óleo de palma, foi submetido a um pré-tratamento de desidratação por conter excesso de água do processo de neutralização. A desidratação da borra facilita o procedimento de craqueamento, economiza energia e minimiza a projeção de borra no reator de craqueamento, o que pode entupir o condensador.

O procedimento de desidratação foi realizado em um reator de tanque agitado com capacidade de 1250L (Figura 4.2) da Unidade Piloto de Produção de Biodiesel FEQ/ITEC/UFPA com agitação de 80 rpm, pressão de 600 mbar e temperatura de 70°C, durante 60 minutos.



Fig.4.2 – Reator de pré-tratamento da borra.

Terminado esse processo, desligou-se a agitação e o aquecimento do reator permitindo-se a decantação da água por 2h. Após esse período, drenou-se a água pela parte inferior do reator.

Após realizar os dois primeiros experimentos de craqueamento da borra, verificou-se ainda grande quantidade de água proveniente da neutralização do óleo, sendo coletados à temperatura de 100°C no reator de craqueamento. Desta forma, decidiu-se realizar uma nova desidratação da borra para os experimentos posteriores utilizando as mesmas condições apresentadas neste item.

4.3 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICA DA BORRA DE NEUTRALIZAÇÃO

4.3.1 Índice de Acidez

O Índice de Acidez foi determinado segundo o método oficial da AOCS Cd 3 d-63 (AOCS, 2001), que é aplicável a óleos vegetais e animais (natural ou refinado), gorduras marinhas e vários produtos derivados deles.

Pesou-se de 10 a 20 gramas da amostra conforme a faixa de acidez esperada em uma balança analítica (QUIMIS, Q-500 L210C) e colocou-se o material num erlenmeyer, adicionando 125 ml da mistura de solvente de álcool isopropílico (Pureza 99,5%) e tolueno (Pureza 99,5%) em partes iguais (50% v/v). Em seguida, foi feita a titulação com KOH 0,1 N, usando fenolftaleína como solução indicadora para o ponto de viragem, mantendo uma agitação constante até uma coloração rosa persistente. Foi feito também o mesmo procedimento para um teste sem amostra (branco) sob as mesmas condições.

O Índice de Acidez, em mg de KOH/g de amostra, foi calculado pela Equação 1:

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{(V_a - V_b) \cdot N \cdot 56,1}{m_a} \quad (1)$$

Onde:

V_a – volume de KOH usado na titulação da amostra, mL;

V_b – volume de KOH usado na titulação do branco, mL;

N – normalidade da solução de KOH;

m_a – massa da amostra, g.

4.3.2 Índice de Saponificação

O índice de saponificação foi determinado segundo o método oficial AOCS Cd 3-25 (AOCS, 2001), que é aplicável a todas as gorduras e óleos. Pesou-se de 1 a 2,2 de amostra em erlenmeyer, adicionou-se 25 ml de solução alcoólica de hidróxido de potássio 40 g de KOH em 1 litro de álcool etílico a 99,5 % e conectou-se o frasco a um condensador para aquecimento da amostra à temperatura de ebulição, sob refluxo, usando uma manta aquecedora (QUIMIS, Q-308. 26) por 1h. O mesmo procedimento foi adotado para uma amostra em branco. Após o término do tempo de refluxo e resfriamento à temperatura ambiente, titulou-se a mistura com HCl 0,5 N, usando-se 1 ml de fenolftaleína como solução indicadora até o desaparecimento da cor rosa.

O Índice de Saponificação, em mg de KOH/g de amostra, foi calculado pela Equação2:

$$\text{Índice de Saponificação} = \frac{(V_b - V_a) \cdot N \cdot 56,1}{m_a} \quad (2)$$

Onde:

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

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

N – normalidade da solução do ácido clorídrico;

m_a – massa da amostra, g.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO CATALIZADOR

4.4.1 Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial (TGA e ATD)

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

4.4.2 Difração de Raio-X

A amostra do carbonato de sódio (Na_2CO_3) foi pulverizada em gral de ágata e, em seguida, foi transferido cerca de 0,5 g para o porta-amostra de aço inox. 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), tubo de raios X cerâmico de radiação $\text{K}\alpha_1$ do Cu ($\lambda=1,54060 \text{ \AA}$), modelo PW3373/00, com foco fino longo, filtro de $\text{K}\beta$ 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 para valores de 2θ entre 4° e 75° . A aquisição dos dados foi realizada com auxílio do software X'Pert Data Collector, versão 2.1a, e o tratamento dos dados com o software X'Pert HighScore versão 2.1b, ambos da PANalytical.

4.5 EXPERIMENTO DE CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO

4.5.1 Aparato Experimental

Os testes de craqueamento termocatalítico da borra do óleo de palma foram realizados na Usina Piloto de Craqueamento (THERMTEK/FEQ/UFPA) a qual é constituída de um reator de aço inoxidável de fundo cônico com agitação mecânica e capacidade de 125 litros. O aquecimento é feito pela queima de uma mistura de gás (propano e butano) na camisa externa do reator. O reator era acoplado a um condensador refrigerado à água e conectado a um coletor para os produtos craqueados líquidos, que por sua vez era conectado a um tanque como mostra a Figura 4.3. A indicação de temperaturas do processo e controles da unidade estão centralizados num painel de controle.

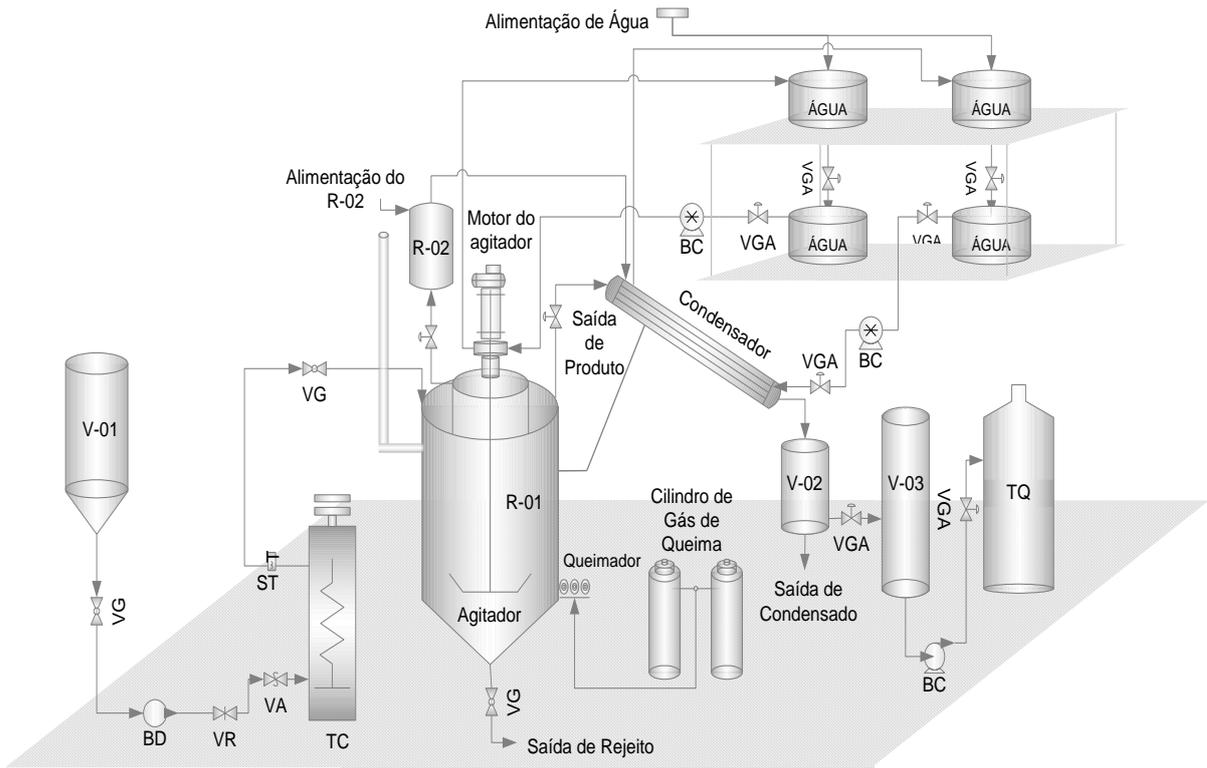


Fig.4.3 – Fluxograma da Usina Piloto de Craqueamento. (Mota *et al.*, 2012)

4.5.2 Procedimento Experimental

O procedimento para os experimentos de craqueamento termocatalítico foram realizados conforme descritos por Lhamas (2012) e Mota (2012) e consistiram inicialmente na pesagem em balança (da marca BALMAK, modelo BK50 com capacidade mássica de 150 kg e precisão de 0,1kg) da borra do óleo de palma, assim como da massa de catalisador definido para o teste, o qual era previamente calcinado em uma estufa a uma temperatura de 120°C durante 2 horas. Em seguida, o catalisador era introduzido no reator e fechado. A borra do óleo de palma era alimentada em um vaso de polietileno (V01) com formato cilíndrico e capacidade de 200L e em seguida bombeada através de um trocador de calor para o reator de craqueamento, representado pela Figura 4.4. O trocador é de aço inoxidável, aquecido por uma resistência elétrica com potência de 15 KW e temperatura máxima de 200°C.



Fig.4.4 – Esquema de bombeamento

Após o acondicionamento da matéria-prima pré-aquecida no reator, ligou-se o sistema de aquecimento fixando as condições operacionais para cada experimento. Foram estudadas duas temperaturas de craqueamento e três porcentagens do catalisador carbonato de sódio a fim de comparar o melhor resultado em termos de rendimento e da qualidade do combustível obtido.

Os vapores formados nas reações de craqueamento eram resfriados pelo sistema de condensação constituído por um condensador multitubular, casco e tubo com área de troca térmica de $1,30 \text{ m}^2$ e vazão de água de $4,5 \text{ m}^3/\text{h}$ e posteriormente armazenado em um vaso coletor com capacidade de 30 litros como mostra a Figura 4.5.



Fig.4.5 – Esquema de condensação e coleta de produtos

Foram coletadas amostras do produto do craqueamento condensado na saída do vaso coletor após o início do craqueamento de cada experimento em intervalos de dez minutos até 100 minutos, totalizando 10 amostras. Este procedimento tem como finalidade investigar o comportamento do processo de craqueamento termocatalítico através de análises das amostras a partir da temperatura inicial de craqueamento. O produto Líquido orgânico (PLO) era armazenado em recipientes de polietileno e devidamente armazenado para realização de eventuais pré-tratamentos e posterior realização de análises físico-químicas e de composição das misturas de acordo com a Agência (ANP) N° 65.

4.6 PRÉ-TRATAMENTO DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO

Em virtude da presença de água resultante da reação de craqueamento e de partículas sólidas de catalisador no produto líquido craqueado devido ao arraste de catalisador através do sistema de condensação, torna-se necessário a realização de pré-tratamentos para retirada desses contaminantes.

4.6.1 Filtração a vácuo

A filtração a vácuo, também chamada de filtração a pressão reduzida, foi utilizada para remoção das partículas sólidas contidas na mistura. Este processo é recomendado pelas pequenas dimensões das partículas arrastadas, além de ser um processo mais rápido que a filtração simples. São utilizados funis de Buchner providos de uns discos de porcelana para suportar o papel de filtro, conectados a um frasco Kitasato com entrada lateral para conexão com à bomba de vácuo. O sistema a vácuo diminui a pressão interna dentro do Kitasato, obrigando o componente líquido a passar através do filtro, onde ficam retidas as partículas sólidas.

4.6.2 Decantação

Este método é usado para separação de dois líquidos de diferentes densidades. Após a decantação da mistura, é aberta a válvula inferior por onde é coletado o líquido mais denso. A válvula é fechada imediatamente após a separação se completa, ou seja, antes que o líquido menos denso passe pela válvula e se misture novamente. As frações obtidas dos processos de filtração e decantação (Figura 4.6) eram armazenadas para posteriores análises.



Fig.4.6 – Filtração, resíduo sólido e decantação dos produtos líquidos coletados.

4.7 DESTILAÇÃO DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO

O processo de destilação é um dos processos de separação mais importante da indústria química e tem por objetivo separar substâncias miscíveis de diferentes pontos de ebulição mediante a condensação subsequente da substância mais volátil (CALVET, 1951). Para separar em estado de pureza, duas ou mais substâncias de pontos de ebulição diferente, mediante uma destilação sistemática faz-se o uso da destilação fracionária.

A fase orgânica do produto líquido do craqueamento, por ser uma mistura multicomponente, foi separada em frações de acordo com as faixas de ebulição dos combustíveis derivados do petróleo (THOMAS *et al.*; 2001) para se obter então frações similares as de gasolina, querosene, diesel leve e pesado (Tabela 5).

Tabela 5 - Frações Típicas do Petróleo

Fração	Temperatura de ebulição (°C)	Composição aproximada	Usos
Gás	Até 40	C ₁ – C ₂ C ₃ – C ₄	Gás combustível, uso doméstico e industrial.
Gasolina	40-175	C ₅ – C ₁₀	Combustível de automóvel, solvente.
Querosene	175-235	C ₁₁ – C ₁₂	Iluminação, combustível de avião.
Gasóleo Leve	235-305	C ₁₃ – C ₁₇	Diesel, fornos
Gasóleo Pesado	305-400	C ₁₈ – C ₂₅	Combustível, matéria-prima para lubrificantes.
Lubrificantes	400-510	C ₂₆ – C ₃₈	Óleos lubrificantes
Resíduo	Acima de 510	C ₁₈ +	Asfalto, piche, impermeabilizante.

(THOMAS *et al.*; 2001)

Foi realizada a destilação fracionada dos produtos craqueados líquidos de cada experimento em escala de bancada. A amostra pesada era inserida em um balão de fundo redondo com capacidade de 1L e posteriormente posicionada em uma manta térmica (modelo Quimis Q321A25, número 515 e potência de 315W) para o aquecimento da mesma até a temperatura de ebulição de cada fração. Foi introduzido no balão um termômetro digital modelo Poli PM-1010 com capacidade de medição de temperatura de 0°C a 1000°C para o acompanhamento da variação da temperatura da amostra durante o aquecimento.

O balão era acoplado a uma coluna de destilação do tipo Vigreux constituída de três estágios de fracionamento e revestido com uma camada de lã de vidro e papel alumínio para evitar a troca térmica com o meio ambiente e assim aumentar a eficiência do processo de destilação. A coluna era conectada a um condensador bitubular constituído de vidro borosilicato, que por sua vez era resfriado por um banho termostático programado para operar em uma temperatura de 10°C. A saída do condensador era acoplada a um funil de decantação para a coleta das frações obtidas como mostra a Figura 4.7.



Fig.4.7 – Aparato da destilação fracionada

Ligava-se o aquecimento da manta térmica, estabilizando-se a temperatura nas faixas correspondentes das frações de gasolina (40-175°C), querosene (175- 35°C), diesel leve (235-305°C) e diesel pesado (305-400°C), e coletando as respectivas frações. No decorrer do procedimento experimental as amostras correspondentes a cada faixa de combustível foram devidamente armazenadas para posteriores análises físico-químicas e de composição.

4.8 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS PRODUTOS

Objetivando a caracterização dos produtos obtidos do craqueamento termocatalítico e das frações destiladas, além dos índices de acidez e de saponificação descritos no item 4.3, foram realizadas análises físico-químicas de acordo com os métodos e normas seguintes.

4.8.1 Índice de Refração

O índice de refração foi determinado com um refratômetro de Abblé de acordo com a norma AOCS Cc 7- 25, ajustando previamente o refratômetro com água destilada (IR 20 °C = 1.333). Este aparato permite a leitura direta do índice de refração e tem grande amplitude de medida, entre 1,3 a 1,7.

4.8.2 Viscosidade

A medida da viscosidade cinemática foi determinada em um viscosímetro Cannon-Fenske (SCHOTT GERATE, Tipo n° 513 10) em um tubo capilar n° 100 ($\varnothing = 1,26$ mm), em banho termostático a 40°C, estando de acordo com as normas: ASTM 446, ASTM D 2515 e Norma ISO 3105.

A viscosidade foi calculada pela Equação 3.

$$v = K(T - e) \quad (3)$$

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 .

4.8.3 Densidade

A densidade das amostras foi determinada pelo método da densidade conforme ABNT NBR 7148 à temperatura de 20°C. O método consistiu em pesar um picnômetro vazio (mp) de vidro borosilicato, completá-lo com a amostra e pesá-lo cheio (mp+a). A densidade é calculada pela razão entre a massa da amostra e o volume do picnômetro. O volume do picnômetro foi determinado calibrando-o com água destilada na mesma temperatura.

4.8.4 Ponto de Fulgor

A pressão da análise do ponto de fulgor foi corrigida para a pressão barométrica de 101,3 kPa, na qual a aplicação de uma fonte de ignição fez com que os vapores da amostra se inflamem sob condições específicas do ensaio. O equipamento usado foi um aparelho de vaso fechado Pensky-Martens (TANAKA, modelo APM – 7) que segue as especificações ASTM D 93.

4.8.5 Corrosividade ao cobre

A corrosividade ao cobre das amostras foi realizada em um equipamento de corrosão ao cobre da marca PETROTEST modelo PETROTEST DP, equipado com banho capaz de manter a temperatura a 50 ± 1 °C. Para realização do teste, uma lâmina de cobre teve todas as suas faces polidas com lixa sendo limpa com algodão umedecido com álcool. Em seguida, a lâmina foi imersa em cerca de 30 mL da amostra, contida em um tubo de vidro a qual ficou imerso em banho com temperatura constante de 50 °C por 3 horas. Ao término deste tempo, a lâmina foi retirada do equipamento, lavada álcool e seca com papel filtro e comparada com laminas padrões que representam diferentes graus de corrosão, aos quais são atribuídos valores de 1 a 5, conforme a norma ASTM D 130.

4.8.6 Resíduo de carbono

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.

4.8.7 Rendimento

De forma a determinar a eficiência do processo de craqueamento, determinou-se o rendimento do produto, considerando todo o processo. A equação 4 usada para os cálculos está representada abaixo.

$$\text{Rendimento}(\%) = \frac{m_S}{m_E} \times 100 \quad (4)$$

Onde: m_E é a massa de entrada no sistema isenta de água, ou seja, a massa de borra usada no craqueamento e m_S : é a massa de saída que expressa a massa do produto craqueado.

4.8.8 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

O produto obtido no craqueamento termocatalítico da borra do óleo de palma foi analisado por espectros de absorção na região de infravermelho (IV). Os espectros de absorvância foram obtidos no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 16 cm^{-1} e com auxílio de uma janela de KBr. Foi utilizado um espectrômetro da marca Shimadzu, modelo Prestige 21. As amostras líquidas foram adicionadas entre as placas de KBr, utilizando pipetas para permitir leve pressão do líquido e visando garantir a uniformidade da película formada.

4.8.9 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A técnica de espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C foi utilizada neste trabalho para uma melhor análise qualitativa da composição das amostras e produtos obtidos determinando 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

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA BORRA DE NEUTRALIZAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA (*Elaeis guineensis*).

Após o processo de desidratação, a borra foi caracterizada e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Caracterização físico-química da borra de neutralização do óleo de palma.

Características	Borra
Índice de Acidez (mg NaOH/g)	6,63
Índice de saponificação (mg KOH/g)	56,32
Teor de Água Exp. 1 (%)	54,46
Teor de Água Exp. 2 (%)	12,33
Teor de Água Exp. 3 (%)	21,00
Teor de Água Exp. 4 (%)	25,89
Teor de Água Exp. 5 (%)	32,8

O índice de acidez obtido está de acordo com o resultado esperado para borra, pois este contém, em sua maioria, sais de ácidos carboxílicos saponificados (sabão), mas também indica que a mesma contém presença de contaminantes ou ainda materiais graxos provenientes do óleo que podem ter sido arrastados com a água durante o processo de neutralização.

O resultado do índice de saponificação é indicativo de materiais saponificáveis provenientes do óleo de palma, porém este valor está bem abaixo dos índices de saponificação do próprio óleo de palma (que está entre 196 a 210 mg de KOH / grama de óleo, O'BRIEN, 2003), indicando a elevada concentração de sabão na borra.

A análise de infravermelho da borra está apresentada na Figura 5.1. O espectro da borra apresenta uma banda larga entre 3600 cm^{-1} – 3200 cm^{-1} , característica da deformação angular O–H, confirmando a presença de água na amostra. A presença das bandas entre 2960 cm^{-1} – 2850 cm^{-1} podem ser atribuídas às deformações axiais de alifáticos CH, CH₂ e CH₃. A banda em aproximadamente 1738 cm^{-1} é típica da carbonila de triglicerídeos (indicando a

presença de algum óleo arrastado). O ânion carboxilato possui duas ligações fortemente acopladas cuja força de ligação é intermediária entre C=O e C–O, proveniente da conversão do ácido carboxílico em um de seus sais e que dá origem a duas bandas, umas das quais entre $1650 - 1550 \text{ cm}^{-1}$, intensa e provém da deformação axial assimétrica. A outra, mais fraca, é observada em torno de 1400 cm^{-1} e provém da deformação axial simétrica (SILVERSTEIN, 2006).

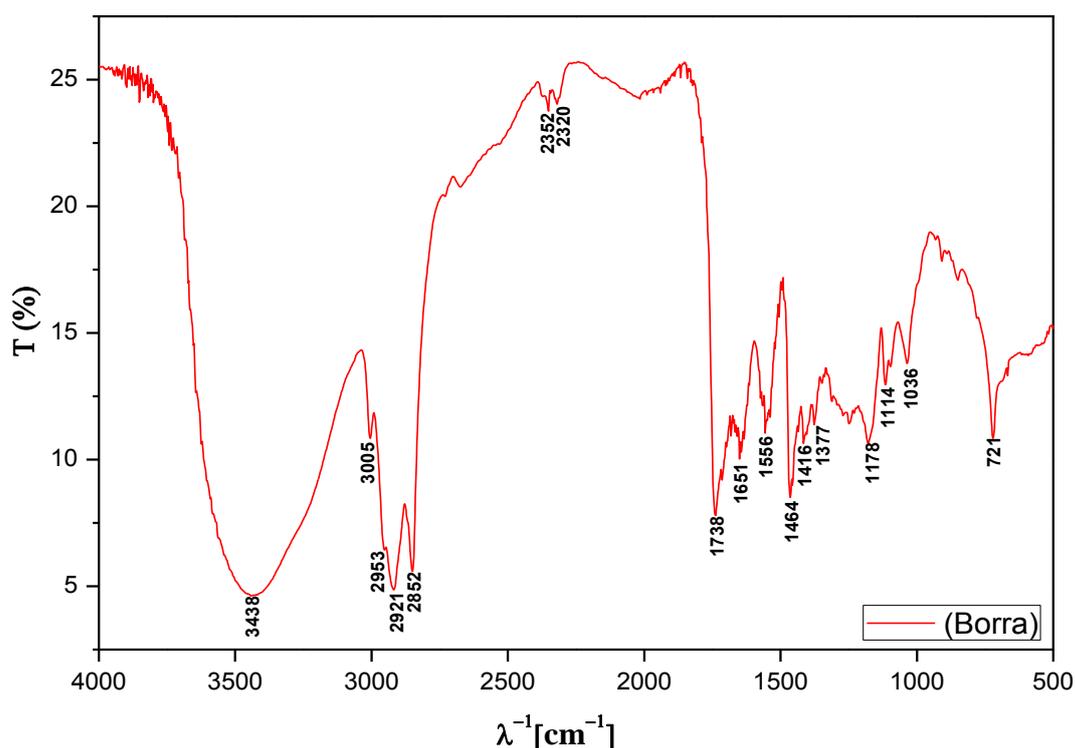


Fig.5.1 – Espectro de Infravermelho da borra de Palma

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

5.2.1 Análise Térmica

A análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (TG) do catalisador utilizado (Na_2CO_3) foram realizadas com o intuito de verificar o comportamento do mesmo sobre o efeito da temperatura. A Figura 5.2 apresenta os resultados das análises térmicas do carbonato de sódio.

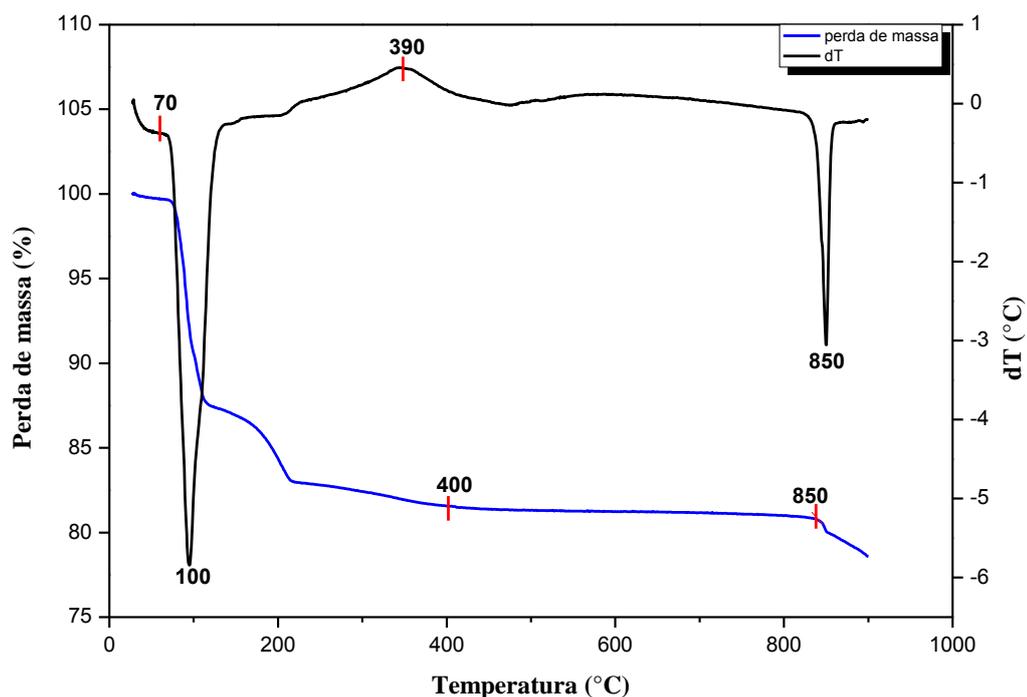


Fig.5.2 – Resultado da (ATG) e da (ATD) para o carbonato de sódio.

De acordo com Maia e Osório (2003), a decomposição térmica do Na_2CO_3 ocorre acima de 1000°C , abaixo dessa temperatura, a perda de massa pode estar associada à saída da umidade do catalisador, fato este observado no TG em temperaturas inferiores a 100°C e, num segundo estágio, à perda de massa relacionada à saída de água mais fortemente absorvida ou quimicamente ligada à estrutura do sólido. Os autores relatam que, em alguns casos, a perda de massa pode estar relacionada à presença de bicarbonatos na amostra devido a decomposição dos mesmos (Figura 5.3). Assim, as variações na massa do catalisador até 200°C podem ser atribuídas à decomposição de bicarbonato formado pela alteração química do catalisador devido ao armazenado durante muito tempo. A amostra se mostrou estável entre as temperaturas de 400°C até 830°C .



Fig.5.3 – Decomposição do bicarbonato de sódio.

Pela análise do ATD verifica-se a presença de um pico endotérmico intenso entre 70 e 130°C , atribuída a perda de água da estrutura do catalisador. A mais alta temperatura ocorre um pequeno pico exotérmico entre as temperaturas de 380 e 400°C que pode estar relacionado

com a perda de matéria orgânica presente na amostra (queimada na presença de oxigênio). Na faixa de temperatura entre 820 e 870°C há um pico endotérmico forte, indicando a possível decomposição térmica do catalisador.

5.2.2 Difração de Raio-X

O difratograma a amostra do catalisador Na_2CO_3 está representado na Figura 5.4. Observa-se os três picos de maior intensidade em 2θ : 32,3; 32,5 e 37,9° referentes a fase do carbonato de sódio hidratado ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). O carbonato de sódio hidratado apresenta picos de base estreita e de alta intensidade. Observa-se ainda alguns picos de difração referentes ao bicarbonato de sódio hidratado ($\text{Na}_2\text{HCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), porém estes picos em 2θ : 29,01 e 33,85° apresentam baixa intensidade. A presença do bicarbonato de sódio está intimamente ligada às condições de armazenamento. Estes resultados corroboram os resultados apresentados pelo TG, no qual foi observado uma perda de massa relativa a presença do bicarbonato na amostra.

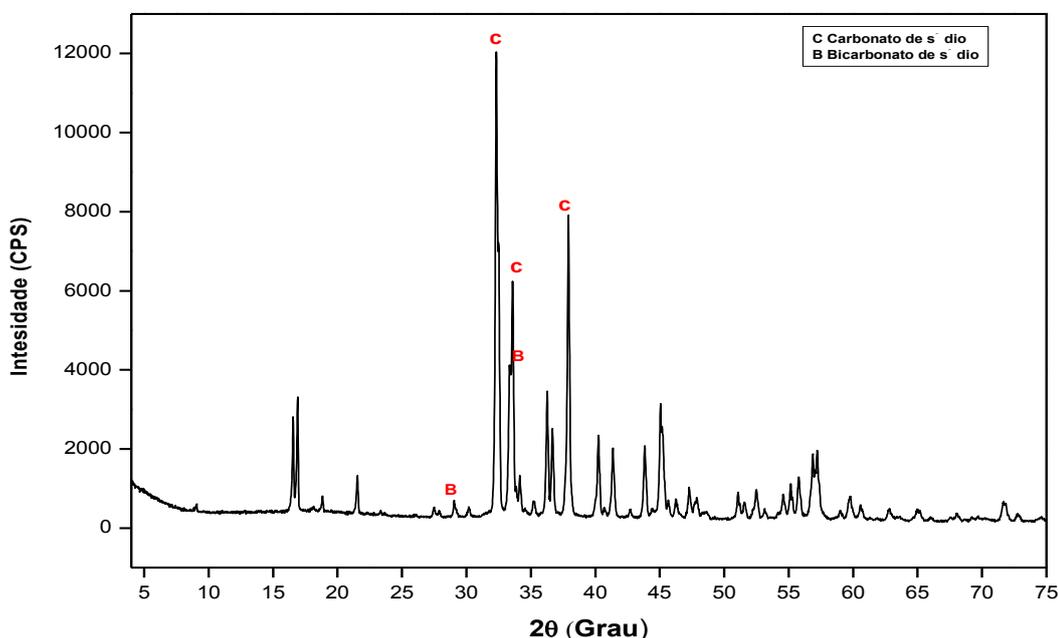


Fig.5.4 – Difração de Raio-X do carbonato de sódio.

5.3 EXPERIMENTO DE CRAQUEAMENTO

Em todos os experimentos de craqueamento termocatalítico observou-se a formação de água por volta de 100°C. A água era retirada na saída do condensador e sua massa variava de acordo com a desidratação da borra de cada experimento. Os vapores orgânicos eram formados a partir de temperaturas um pouco abaixo de 400°C, ocorrendo o craqueamento da borra e condensação dos mesmos. As condições operacionais de cada experimento estão apresentadas na Tabela 7:

Tabela 7 - Condições operacionais do craqueamento da borra de neutralização do óleo de palma.

Experimento	Temperatura (°C)	Catalisador (%)	Borra introduzida (kg)	Água retirada até 100°C (kg)	Borra isenta de água (kg)
Exp1	440	5	56	30,5	25,5
Exp2	440*	5	30	3,7	26,3
Exp3	420	5	50	10,5	39,5
Exp4	440	10	56	14,5	41,5
Exp5	440	15	50	16,4	33,6

*Mais desidratado

O produto gasoso resultante não condensado era direcionado para uma tubulação secundária para ser queimado na saída, em uma tocha, reduzindo a emissão de gases tóxicos para a atmosfera. O produto residual do reator formado pelo catalisador recoberto por coque era pesado e armazenado para realização posterior do balanço de massa (Figura 5.5). Vale ressaltar que poderia ser feito um redirecionamento dos produtos gasosos formados para utilização como gás de queima no reator e assim reduzir o gasto de energia no processo.



Fig.5.5 – Flair e resíduo formado durante o craqueamento

Resultados e Discussão

Foram correlacionados os parâmetros reacionais com a quantidade e a qualidade dos produtos finais obtidos dos experimentos de craqueamento a fim de validar o uso dos hidrocarbonetos produzidos, principalmente os de cadeia longa (na faixa do óleo diesel), em motores do ciclo diesel. Os resultados dos parâmetros físico-químicos do bio-óleo estão representados na Tabela 8. Para fins de comparação, estão também indicados na tabela os valores especificados para o óleo diesel derivado de petróleo pela norma da ANP Nº 65. As especificações da ANP para o óleo diesel não estabelece limites para o índice de acidez, índice de refração e índice de saponificação, apenas determina que se anotem tais valores.

Tabela 8 - Dados obtidos após craqueamento termocatalítico.

Características	Exp1	Exp2	Exp3	Exp4	Exp5	Óleos diesel ANP Nº 65
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,92	0,25	9,14	0,58	1,07	-
Índice de Refração	1,44	1,45	1,45	1,46	1,45	-
Índice de saponificação	17,5	12,8	52,6	163,8	27,5	-
Viscosidade (cSt)	1,82	2,61	3,88	4,63	1,90	2,0 a 5,0
Densidade	0,81	0,82	0,83	0,86	0,80	0, 820 a 0, 865
Corrosividade	1	1	1	1	1	1
Ponto de fulgor (°C)	25,5	8	12	26,2	3,9	38 (mín)
Resíduo de carbono %	0,45	0,72	-	-	0,47	0,25
Rendimento PLO %	37,69	46,65	50,79	53,13	71,37	-

Com relação aos resultados de índice de acidez dos produtos líquidos, pode-se observar que os valores obtidos são muito baixos, todos menores ou iguais a 1 mg KOH/g, à exceção do teste 4 que apresentou um valor de 9,1 mg KOH/g. Estes valores são bem mais baixos que os valores obtidos para o processo de craqueamento térmico com óleos e gorduras não saponificados (FORTES e BAUGH, 1999; SUAREZ, 2007). Estes valores são mais baixos também que os valores obtidos para o craqueamento termocatalítico de óleos e gorduras com quantidade equivalente de carbonato de sódio (SILVA, 2010).

Ao relacionar o índice de acidez com a temperatura de processo (ver Tabela 7), notou-se que a diminuição da temperatura resultou na elevação do índice de acidez. Isso pode ser

Resultados e Discussão

explicado porque o craqueamento em temperaturas mais altas é mais severo, provocando uma quebra mais eficiente dos produtos oxigenados e fazendo com que o craqueamento secundário das moléculas se efetue, fato este também observado por Rodrigues (2007).

Os valores do índice de saponificação apresentados estão de acordo com os resultados esperados para o produto líquido orgânico (PLO). Estes devem ser baixos devido à transformação da matéria-prima em hidrocarbonetos. No entanto, para o experimento 3 este valor encontra-se um pouco elevado, podendo estar relacionado com a presença de compostos graxos na amostra, corroborando com o valor do índice de acidez do mesmo. No experimento 4 este parâmetro está muito elevado o que possivelmente refere-se a arraste da borra, sem transformação total da mesma durante o processo de craqueamento.

Os parâmetros de viscosidade e densidade estão próximos das faixas respectivas especificadas pela norma ANP N° 65 para o óleo diesel de petróleo. Os experimentos 1 e 5 apresentaram valores um pouco abaixo da norma supracitada; estes resultados possivelmente devem estar relacionados a uma maior presença de frações leves (compostos mais voláteis). Ambas as propriedades exercem significativa influência na circulação e injeção do combustível em motores de injeção por combustão (PARENTE, 2003).

Para o parâmetro ponto de fulgor todos os experimentos apresentam temperaturas inferiores ao valor especificado na norma supramencionada. Esse resultado confirma presença de frações mais leves, ratificando os resultados obtidos para a viscosidade e densidade. Certamente esses valores podem ser melhorados realizando-se uma destilação para remoção destas frações mais voláteis.

Os valores do resíduo de carbono das amostras analisadas estão acima do valor especificado, o que pode estar relacionado com os pré-tratamentos simplificados aos quais as amostras foram submetidas antes da realização das análises.

Um detalhamento dos rendimentos dos produtos obtidos do craqueamento está apresentado na Figura 5.6.

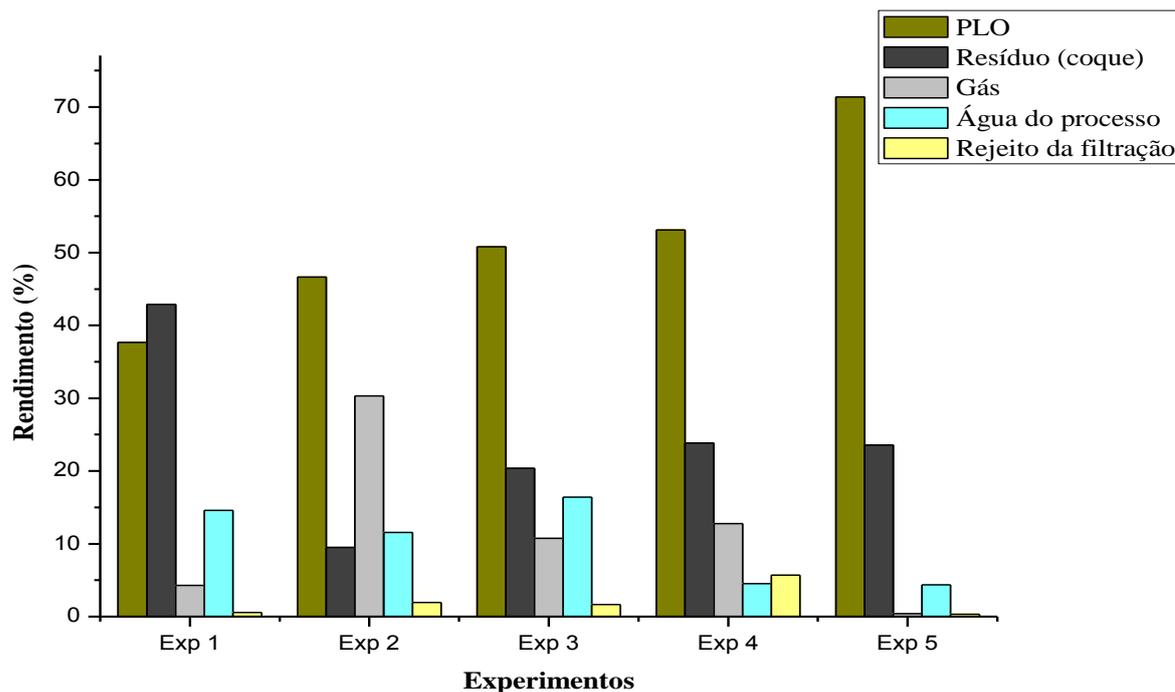


Fig.5.6 – Rendimento dos produtos do craqueamento

O experimento 5 com 15% de catalisador e temperatura 440°C foi o que apresentou o maior rendimento em produto líquido orgânico (PLO). Houve considerável formação de água durante o processo de craqueamento catalítico. A presença de catalisador e a temperatura influenciaram nesses valores, devendo este fato estar relacionado com eficiência do catalisador na quebra das moléculas (SILVA, 2010). Resultado semelhante foi descrito por Dos Santos (2007), que obteve cerca de 20% de água durante o processo de craqueamento térmico da borra de soja. Outro fator que deve ter influenciado a presença de água foi a possível decomposição do bicarbonato de sódio presente, justificando uma maior quantidade de água formada no final do processo (MAIA e OSORIO, 2003).

Nos dois primeiros experimentos, com temperatura final de 440°C e 5% de catalisador, a formação de resíduo foi acima de 40% para o primeiro experimento, vale ressaltar que o mesmo foi realizado com uma matéria prima menos desidratada, o que pode ter arrastado catalisador na saída do condensador antes do início do craqueamento e assim ter diminuído a porcentagem de catalisador efetivo. Resultados semelhantes foram obtidos por Silva (2010) e Ratton (2012), que observaram considerável formação de resíduo no craqueamento térmico de sabões, ou seja, na ausência de catalisador. Foi observado uma diminuição na formação de gases com o aumento da porcentagem de catalisador.

5.3.1 Efeito da eficiência na desidratação

O produto líquido orgânico do experimento 1 com a temperatura final de 440°C e 5% de catalisador, foi obtido um rendimento de cerca de 38%, gerando mais resíduo no reator. No entanto, deve-se salientar que foi retirada deste teste uma maior quantidade de água até 100°C (ver Tabela 6) devido a ineficiência na etapa do processo de desidratação, possivelmente ocorrendo um arraste de catalisador e redução da matéria-prima efetiva introduzida no reator. No experimento 2, a matéria-prima foi novamente desidratada e realizada nas mesmas condições operacionais do experimento 1 obtendo um aumento do rendimento para cerca de 46%. Houve, porém, um favorecimento da formação de gás (Figura 5.6).

Os espectros (Figura 5.7) dos dois experimentos são muito semelhantes entre si, em acordo com os resultados próximos indicados na Tabela 7. Os espectros apresentam bandas 1718 e 1717 cm^{-1} referentes ao estiramento C=O e ausência de banda larga entre 3400 cm^{-1} – 2400 cm^{-1} , indicando a presença de carbonilas de cetona. Verifica-se também a presença de bandas na região 2853 cm^{-1} a 2957 cm^{-1} associadas às deformações axiais de alifáticos referentes aos estiramentos C-H de CH_2 e CH_3 . Há também ocorrência das bandas próximas de 1465 cm^{-1} e 1377 cm^{-1} referentes à presença de alcanos CH_2 e CH_3 e das bandas fracas em 1641 e 1642 cm^{-1} referentes à alcenos C=C esticados (conjugados), além das bandas próximas de 990 cm^{-1} e 910 cm^{-1} referentes à alcenos monossustituídos.

Observou-se ainda pequenas bandas características do CO_2 na fase gasosa em 2344 e 2370 cm^{-1} , que pode estar relacionado com a decomposição do bicarbonato de sódio presentes no catalisador (MATTOS e NORONHA, 2005; MAIA e OSÓRIO, 2003).

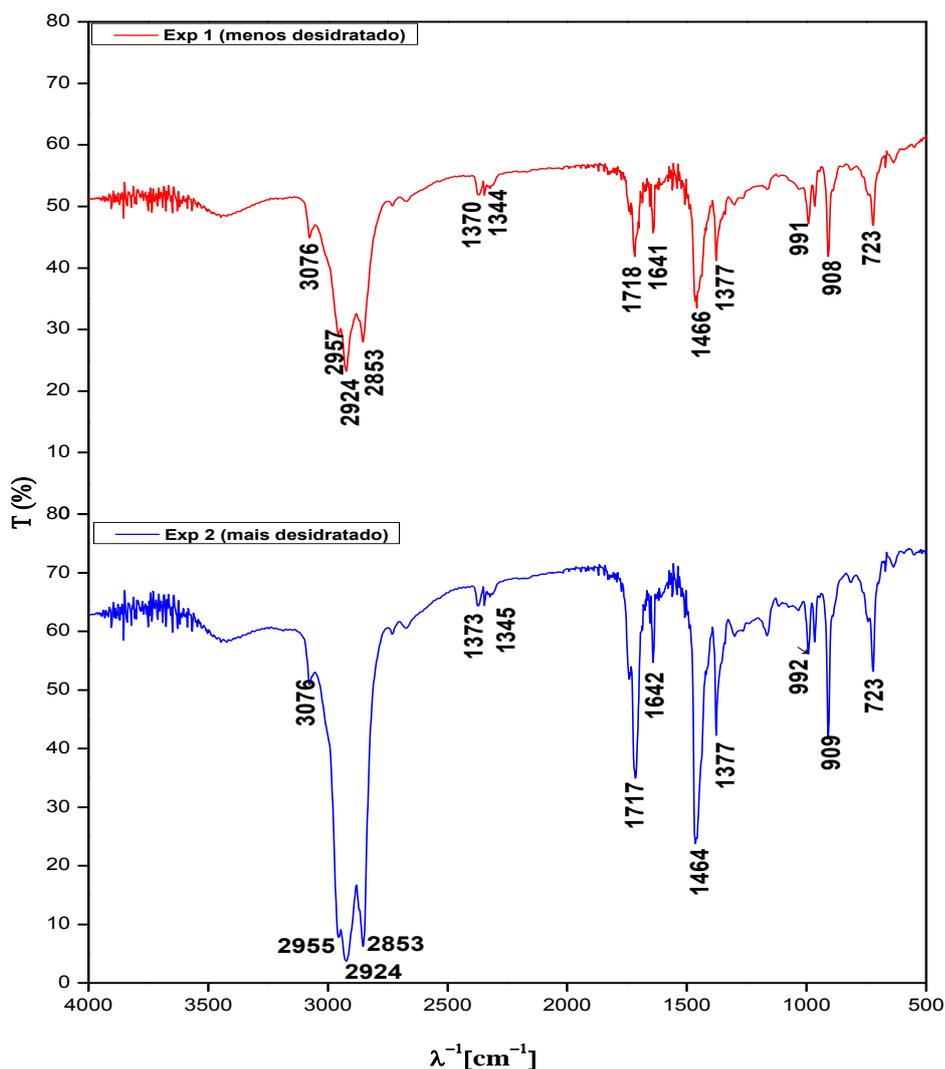


Fig.5.7 – Espectro de Infravermelho do Produto líquido craqueado do experimento 1 e experimento 2.

5.3.2 Efeito da temperatura

Nos experimentos 2 e 3, ambos com 5% de catalisador carbonato de sódio, e temperaturas de 440 e 420°C respectivamente, não se observou diferença considerável nos rendimentos de produtos líquidos orgânicos (Figura 5.6). No entanto, a temperatura mais baixa favoreceu a formação de resíduo (indicando menos craqueamento da carga), enquanto o aumento da temperatura favoreceu a formação de gás. Resultados semelhantes foram obtidos por outros autores para pequenos aumentos na temperatura (DANDIK e AKSOY, 1998; RODRIGUES, 2007).

Os espectros de infravermelho dos produtos líquidos do experimento 2 a 420°C e do experimento 3 a 440°C, ambos com 5% de catalisador, estão representados na Figura 5.8.

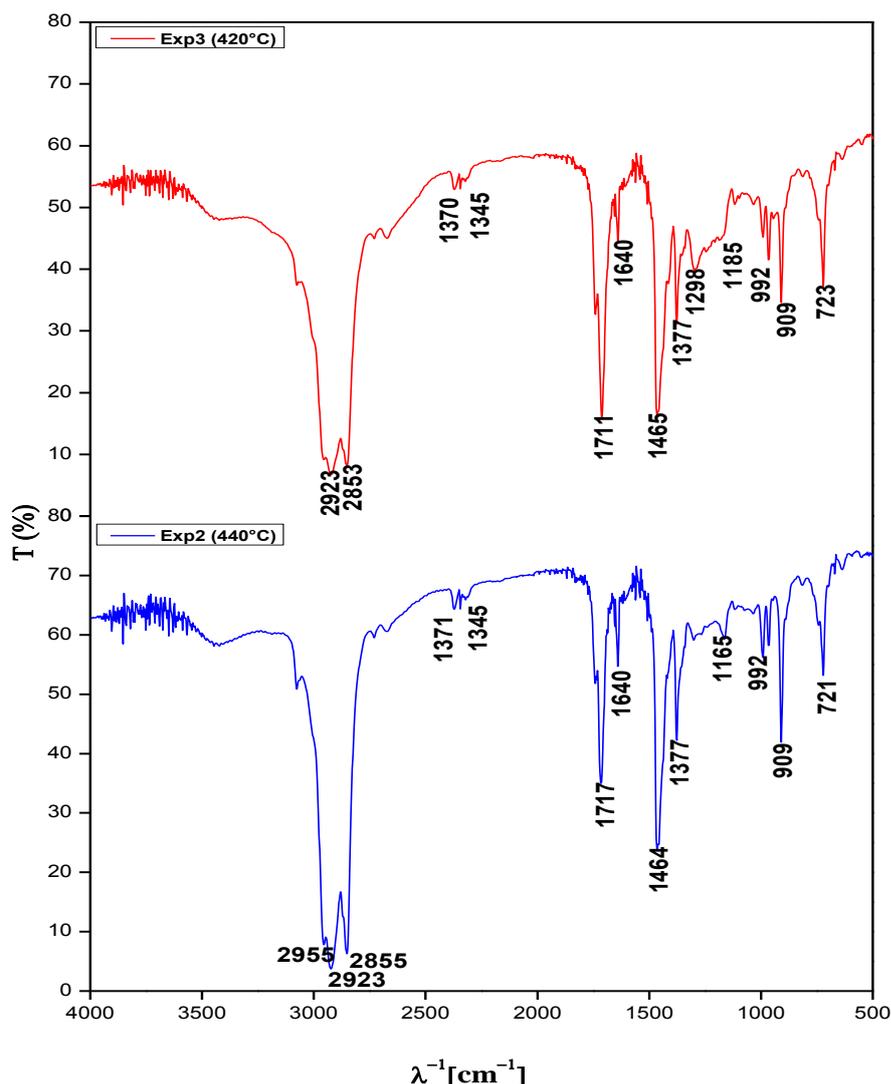


Fig.5.8 – Espectro de Infravermelho do Produto líquido craqueado do experimento 2 (440°C com 5% de catalisador) e experimento 3 (420°C com 5% de catalisador).

Comparando os espectros obtidos no craqueamento a 420 e 440°C, percebe-se que no primeiro caso está presente uma banda em 1711 cm^{-1} e um alargamento entre $3400 - 2400\text{ cm}^{-1}$ referentes à carbonila e à hidroxila dos ácidos carboxílicos, respectivamente. Este resultado está de acordo com a maior acidez da amostra indicada pelo índice de acidez de $9,1\text{ mg KOH/g}$. Possivelmente, a menor temperatura leva a uma menor desoxigenação dos ácidos graxos no craqueamento secundário. No caso do teste a 440°C , é possível observar a presença de uma banda em 1717 cm^{-1} e ausência do alargamento entre $3400 - 2400\text{ cm}^{-1}$, o que indicaria a presença de cetonas e baixa concentração de ácidos carboxílicos no produto final. Este resultado confirma aquele já apresentado na Tabela 7 de um baixíssimo índice de acidez ($0,3\text{ mg KOH/g}$).

Com relação ao restante dos espectros, ambas as amostras apresentaram bandas no intervalo de 2855 a 2955 cm^{-1} , referentes aos estiramentos C-H de CH_2 e CH_3 de alifáticos, formação de pequenas bandas em 2345 e 2371 cm^{-1} , referentes à espécie CO_2 , bandas próximas de 1465 cm^{-1} e 1375 cm^{-1} referentes à deformação angular de $-(\text{CH}_2)_n$, sendo n maior que 3 devido a presença da banda 721 cm^{-1} . Verificam-se também as bandas 992 e 909 cm^{-1} referentes à vibração de deformação angular, fora do plano de alcenos.

5.3.3 Efeito da porcentagem do Catalisador (Na_2CO_3)

Os experimentos 2, 4 e 5 foram realizados a uma temperatura final de 440°C com 5, 10 e 15% de catalisador, respectivamente. Os resultados indicam um aumento significativo no rendimento em PLO com o aumento da quantidade do catalisador (Figura 5.6). Cabe destacar, no entanto, que houve uma alta porcentagem de resíduo do processo no experimento 4 mostrando que houve transformação limitada da matéria-prima para este experimento. Aumentando-se a quantidade de catalisador para 15% de carbonato de sódio, o rendimento atingiu mais de 70%, com menores quantidades de resíduo e de gases formados, bem como de água de reação. Estes resultados estão de acordo com os dados apresentados na literatura (DANDIK e AKSOY, 1998; SILVA, 2010), onde os autores observaram que o rendimento em produtos líquidos aumenta com a quantidade do catalisador, no entanto, esse rendimento diminui com quantidades mais elevadas.

Vale ressaltar que os rendimentos dos craqueados de sabão são mais baixos comparados a outras fontes de matérias primas graxas, normalmente entre 50 e 70% em massa, em consequência da maior formação de resíduo sólido e gás nos experimentos com materiais saponificados (RODRIGUES, 2007; SILVA 2010; SILVA, 2011).

A Figura 5.9 apresenta o espectro de infravermelho dos produtos do craqueamento termocatalítico nas três diferentes porcentagens do catalisador carbonato de sódio.

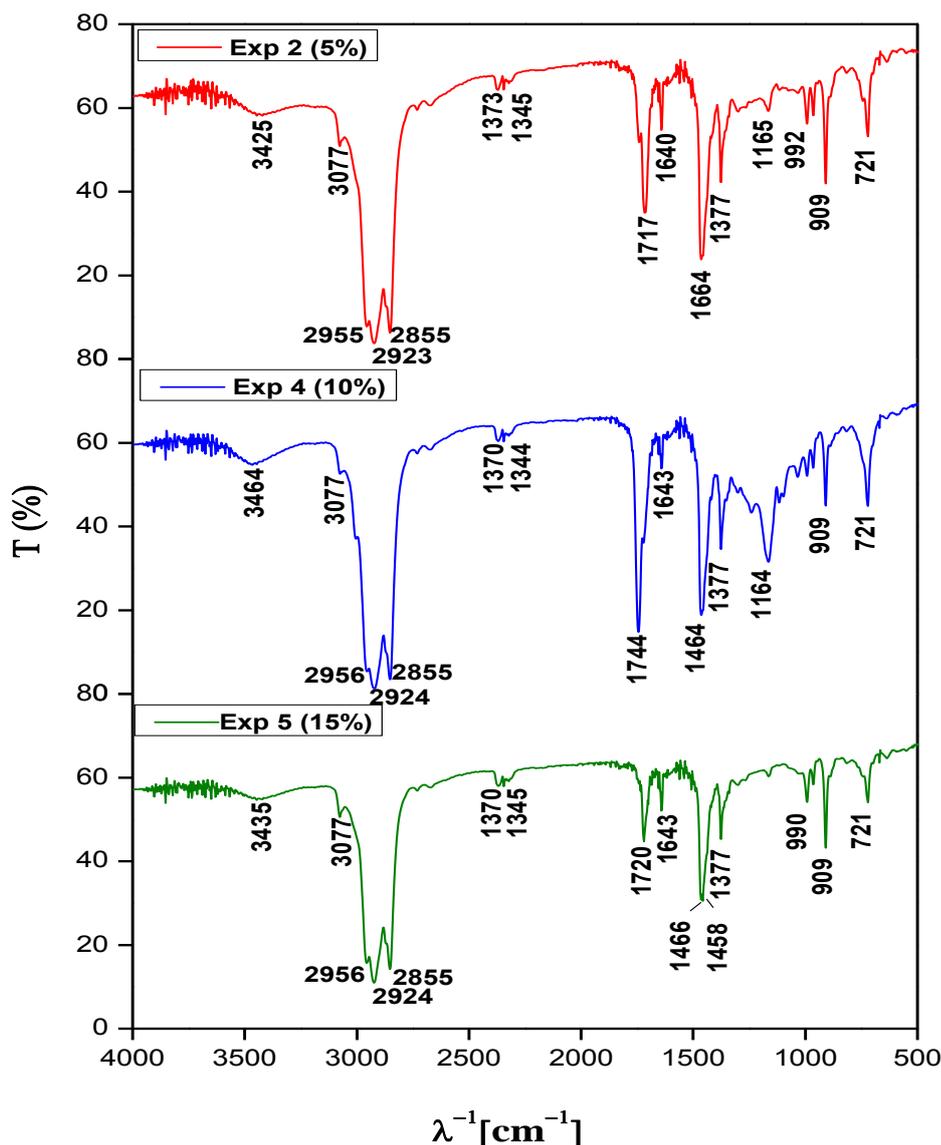


Fig.5.9 – Espectros de Infravermelho dos produtos líquidos craqueados dos experimento 2 (440°C, 5% de catalisador), experimento 4 (440°C, 10% de catalisador) e experimento 5 (440°C, 15% de catalisador).

Todos os espectros apresentam pico intenso na região de 1660 a 1820 cm^{-1} , referentes ao estiramento C=O. Para o experimento 2 nota-se uma banda em 1717 cm^{-1} e para o experimento 5 uma banda em 1720 cm^{-1} , caracterizando a presença de cetonas. Para o experimento 4 nota-se uma banda em 1744 cm^{-1} , característica da presença de carbonilas de ésteres dos triglicerídeos confirmando que houve problemas neste teste, possivelmente arraste de matéria-prima. Ainda no experimento 4 observa-se a presença da banda 1166 cm^{-1} características de álcoois e fenóis.

Resultados e Discussão

Todos os espectros apresentam bandas entre 2926 e 2854 cm^{-1} associadas às deformações axiais alifáticas das ligações C-H de CH_2 e CH_3 , além das bandas 1465 cm^{-1} e 1377 cm^{-1} referentes à alcanos de CH_2 e CH_3 e ainda observam-se bandas em 3433 cm^{-1} característica da presença de hidroxilas. Foram confirmados também pequenos picos de CO_2 na forma gasosa.

As Figuras 5.10 e 5.11 apresentam os espectros de RMN de ^{13}C e ^1H do PLO do experimento 5. Os espectros de ressonância da amostra apresentam sinais característicos de hidrocarbonetos olefínicos, observa-se os sinais típicos de carbonos CH_2 e CH_3 (14 a 33 ppm) de cadeia longas e a presença de carbonos com duplas ligações (114,03 e 139,22 ppm) no espectro de RMN de ^{13}C o mesmo é observado no espectro de RMN de ^1H com picos em (0,86 a 1,38 ppm) e picos em (5 ppm) respectivamente confirmando a presença de alifáticos e olefinas no experimento 5 apresentados nos espectros de IV. Nota-se ausência de picos entre 180 a 200 ppm no espectro de ^{13}C e 10 ppm no espectro de ^1H são relativos ao carbono da carbonila e ao hidrogênio ácido não são evidentes nos espectros devido aos baixos índices de acidez.

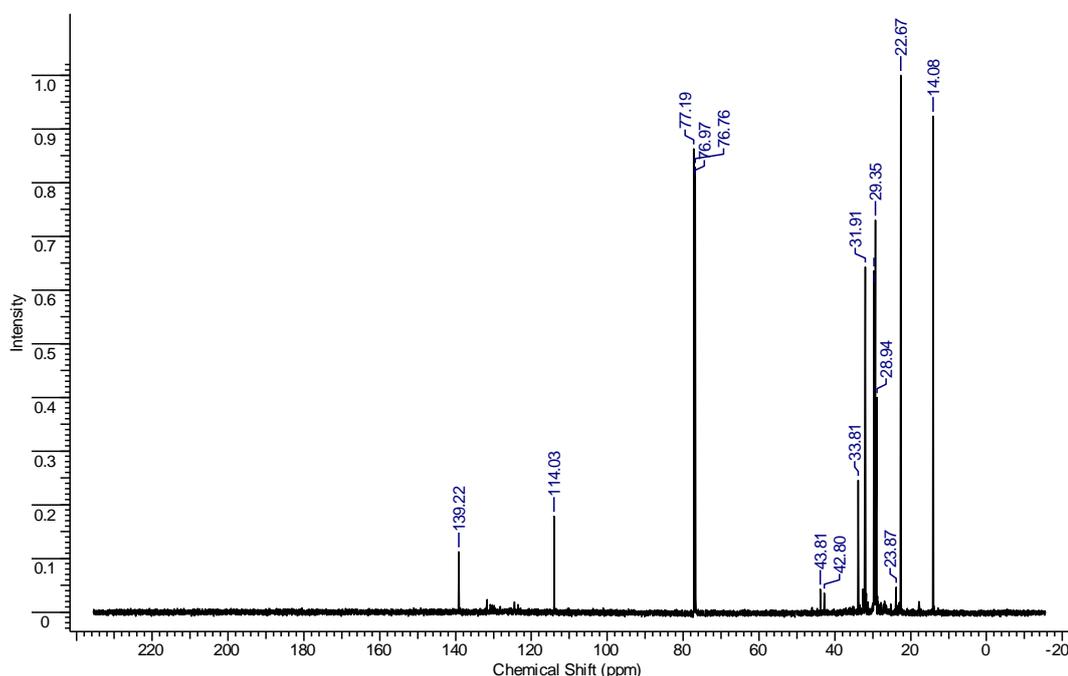


Figura 5.10: RMN de ^{13}C do PLO do experimento 5.

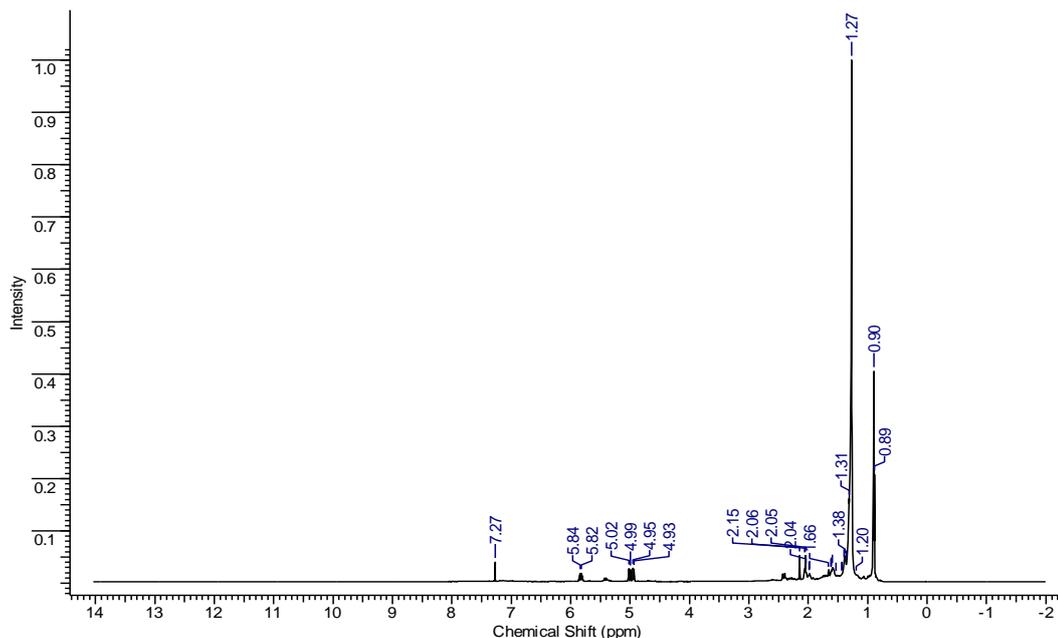


Figura 5.11: RMN de ^1H do PLO do experimento 5.

As Tabelas 9 e 10 representam as bandas dos espectros de RMN do PLO do experimento 5.

Tabela 9: Deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C característicos do PLO do exp. 5.

Deslocamentos Químicos (ppm)	Tipo de Carbono ^{13}C
14,08-29,35 ppm	RCH_3
31,91-33,81 ppm	R_2CH_2
42,80-43,81 ppm	R_3CH
76,76-77,19 ppm	Clorofórmio deuterado
114,03 e 139,22 ppm	Olefinas ($\text{C}=\text{C}$)

(SILVERSTEIN *et al*, 2006)

Tabela 10: Deslocamentos químicos de RMN de ^1H característicos do PLO do exp. 5.

Deslocamentos Químicos (ppm)	Tipo de Carbono ^1H
0,89-0,90 ppm	$-\text{CH}_3$ Grupo acil
1,27-1,38 ppm	$[-\text{CH}_2]_n$ Grupo acil
2,04-2,15 ppm	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ Grupo acil
5,81-5,84 ppm	Olefinas
7,27 ppm	Clorofórmio deuterado

(SILVERSTEIN *et al*, 2006)

5.4 EVOLUÇÃO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO DO EXPERIMENTO 5 (15% DE CATALISADOR A 440°C)

Na Tabela 11 estão apresentados as características das 10 amostras coletadas em intervalos de 10 minutos durante o experimento 5 de craqueamento termocatalítico.

Tabela 11 - Características das amostras coletadas no experimento 5.

Características	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min	70 min	80 min	90 min	100 min
Temperatura (°C)	296	318	343	368	386	409	419	430	431	433
Índice de Acidez (mg KOH/g)	4,71	4,26	3,4	3,72	1,06	2,66	2,34	2,55	1,59	0,54
Índice de Refração	1,44	1,45	1,46	1,46	1,45	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44
Índice de saponificação	112,9	54,5	61,6	47,9	18,7	8,0	4,8	4,8	2,7	5,3
Viscosidade (cSt)	5,05	5,86	5,67	5,2	2,96	2,34	2,09	2,63	2,4	2,21
Densidade	0,85	0,86	0,86	0,85	0,81	0,79	0,79	0,8	0,8	0,8
Corrosividade	*	*	*	*	*	1	1	1	1	1
Ponto de fulgor (°C)	*	*	*	*	*	14	8	22	4,6	5
PLO kg	0,28	0,24	0,57	0,35	0,48	2,53	1,89	2,7	2,45	2,07
Água (kg)	0,23	0,37	0,14	0,06	0,09	0,14	0,14	0,12	0,05	-

*Não houve produção suficiente para esta análise.

Com relação ao índice de acidez, apesar de todas as alíquotas apresentaram valores relativamente baixos, verifica-se ainda uma clara tendência de redução ao longo do tempo de experimento. Em outras palavras, o sistema (sabão e o catalisador carbonato de sódio) permitiram uma desoxigenação efetiva dos ácidos graxos da borra mesmo a temperaturas mais baixa, sendo, no entanto mais efetivos em temperaturas acima de 400°C.

O índice de saponificação apresentou uma queda acentuada ao longo dos primeiros 50 minutos de reação, indicando um aumento gradativo do processo de desoxigenação com o tempo e temperatura de reação. Provavelmente, em função das quantidades relativas de PLO e água, nos primeiros minutos da reação o que se tinha era basicamente o arraste de material pelo vapor d'água. Observou-se que os parâmetros de índice de refração e corrosividade mostraram-se com uma determinada estabilidade em função do tempo, o mesmo verificado em Dias *et al.*, (2012).

Resultados e Discussão

Os valores de viscosidade e densidade apresentaram uma diminuição em função do tempo de reação, este fato demonstra uma maior transformação da matéria prima a medida que transcorre o tempo reacional, com a formação de hidrocarbonetos mais leves com a quebra das cadeias carbônicas devido a maior temperatura e maior tempo de residência no reator, resultados semelhantes foram obtidos por Mâncio *et al.*, (2012). Quanto ao ponto de fulgor observou-se que os valores foram diminuindo com o tempo e com o aumento da temperatura, fato relacionado com a formação de produtos mais voláteis o que corrobora com os resultados da viscosidade e densidade.

A Figura 5.12 ilustra o comportamento de diferentes parâmetros ao longo da reação e permite resumir as principais informações deste experimento. À medida que o tempo e a temperatura de reação avançam é possível observar um aumento na taxa das reações de craqueamento, com a redução do índice de acidez e aumento da massa de PLO produzido. A água produzida tende a diminuir com o tempo, sendo que a maior parte seria de água residual contida na borra retirada nos primeiros 30 minutos de reação.

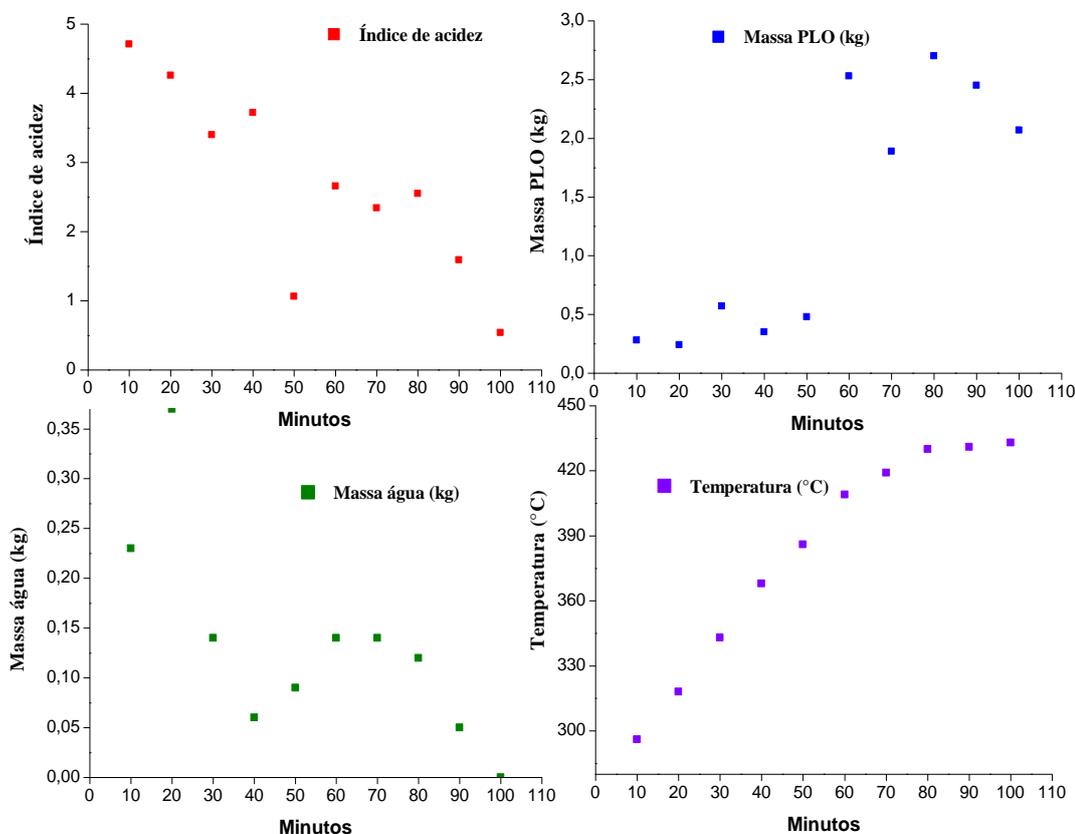


Fig.5.12 – Evolução dos valores de índice de acidez, massa do PLO, massa da água do processo e temperatura com relação ao tempo do Experimento 5.

5.5 CARACTERÍSTICAS DOS PRODUTOS OBTIDOS DA DESTILAÇÃO

A destilação do produto craqueado permitiu a obtenção de frações (Figura 5.13) contidas na faixa de gasolina (40°C-175°C), querosene (175°C-235°C), diesel leve (235°C-305°C) e diesel pesado (305°C-400°C), conforme as faixas de temperatura descrita na literatura (THOMAS *et al.*, 2001). Obteve-se ainda um produto de fundo chamado resíduo da destilação.



Fig.5.13 – Frações destiladas na faixa (40-175°C), (175- 35°C), (235-305°C) e (305-400°C).

Os rendimentos obtidos na destilação dos PLOs dos experimentos estão apresentados na Figura 5.14. Observou-se que as frações nas faixas do diesel leve e diesel pesado apresentaram maiores rendimentos entre as frações destiladas. Este fato valida a objetivo inicial deste trabalho de se utilizar os PLOs do craqueamento como substitutos ao óleo diesel derivado do petróleo. Estes resultados estão de acordo com dados apresentados na literatura por diferentes autores (DOS SANTOS, 2007; RODRIGUES, 2007).

As frações destiladas até 235°C assemelham-se a misturas de hidrocarbonetos mais leves, como querosene e gasolina e, por estarem em menor proporção, elas poderiam ser utilizadas como fonte de energia em pequenos reatores de craqueamento em propriedades agrícolas, diminuindo o consumo de energia do processo.

Os maiores rendimentos nas frações destiladas foram dos experimentos 1, 2 e 5. Cabe destacar que os mesmos experimentos apresentaram baixa viscosidade e densidade conforme indicado na Tabela 6. Para os experimentos 3 e 4 foram obtidas elevadas porcentagens do produto de fundo (resíduo). Para o experimento 3, é provável que a temperatura mais baixa de reação tenha levado a um menor craqueamento, gerando assim uma considerável quantidade

Resultados e Discussão

de produtos pesados. Com relação ao experimento 4, a elevada quantidade de resíduo de destilação confirma a presença de materiais saponificáveis e que o teste não transcorreu de maneira satisfatória.

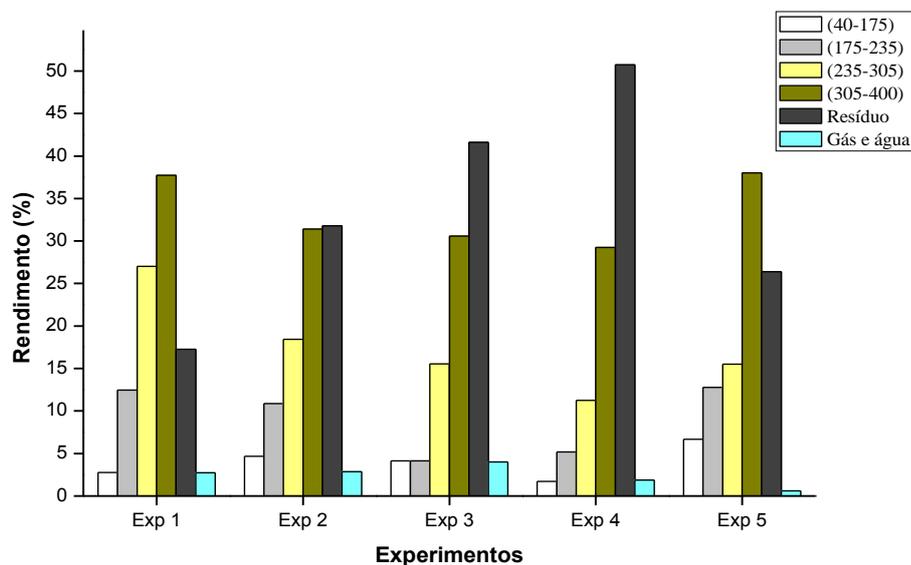


Fig.5.14 – Rendimentos das frações em cada faixa de destilação

As frações obtidas da destilação dos experimentos 1, 2 e 5 tiveram suas características físico-químicas analisadas de acordo com os métodos e normas descritos no item 4.3 e no item 4.7 e estas estão apresentadas na Tabela 12. Para efeito de comparação, a tabela apresenta também as especificações do óleo diesel de petróleo conforme a norma ANP N° 65. Pelos problemas expostos acima, as frações dos experimentos 3 e 4 não serão detalhadas neste trabalho.

Em relação às análises de índice de acidez e índice de refração, a norma supracitada não estabelece limites para estes parâmetros, apenas determina que se anotem tais valores. De acordo com os resultados obtidos, observou-se que mesmo após a destilação, os valores dos índices de acidez podem ser considerados baixos quando comparados com os resultados obtidos com outras matérias-primas (MOTA *et al.*, 2012).

Observou-se que as frações nas faixas de diesel (235–305°C) e (305–400 °C) apresentaram aumento de densidade e viscosidade cinemática de acordo com o aumento da cadeia do hidrocarboneto. Isto de fato é esperado, em virtude de o diesel pesado ser hidrocarbonetos formados por moléculas constituídas de 18 a 25 átomos de carbonos (THOMAS *et al.*, 2001). A maior parte das amostras apresentou viscosidade abaixo do limite

Resultados e Discussão

especificado pela norma ANP, com exceção da fração (305–400°C) que apresentou viscosidade dentro da faixa especificada. Já os valores da densidade de todas as frações não apresentaram conformidade com a norma da ANP N° 65, indicando presença de moléculas de cadeia menores nas mesmas.

Tabela 12 - Dados obtidos após destilação fracionada.

Características	(40-175°C)	(175-235°C)	(235-305°C)	(305-400°C)	Resíduo	Óleo diesel ANP N° 65
destilação fracionada do experimento 1						
Índice de Acidez (mg KOH/g)	2,67	1,58	1,18	2,59	3,33	Anotar
Viscosidade (cSt)	0,50	1,05	1,67	3,26	57,66	2,0 a 5,0
Densidade	0,72	0,75	0,79	0,81	0,91	0, 820 a 0, 880
Corrosividade	*	*	1	1	1	1
Ponto de fulgor (°C)	*	17	40,3	38	174	38 (mín)
destilação fracionada do experimento 2						
Índice de Acidez (mg KOH/g)	2,55	2,26	3,27	12,89	10,86	Anotar
Viscosidade (cSt)	0,79	0,97	1,46	3,19	50,10	2,0 a 5,0
Densidade	0,70	0,74	0,78	0,81	0,90	0, 820 a 0, 880
Corrosividade	*	*	1	1	1	1
Ponto de fulgor (°C)	*	*	50	37	50	38 (mín)
destilação fracionada do experimento 5						
Índice de Acidez (mg KOH/g)	1,69	0,67	1,09	0,67	17,30	Anotar
Viscosidade (cSt)	0,83	0,99	1,44	2,65	11,64	2,0 a 5,0
Densidade	0,69	0,74	0,77	0,81	0,89	0, 820 a 0, 880
Corrosividade	*	*	1	1	1	1
Ponto de fulgor (°C)	*	*	44	60	60,2	38 (mín)

*Não houve produção suficiente para esta análise.

Resultados e Discussão

As frações nas faixas semelhantes ao óleo diesel estão consoantes com a norma que concerne os parâmetros de corrosividade e ponto de fulgor. Cabe ressaltar que, como a produção nas duas primeiras faixas foram muito baixas, não foi possível realizar os testes de corrosão ao cobre e ponto de fulgor, pois não havia volume de amostra suficiente para estas análises. A retirada dos hidrocarbonetos leves promoveu o aumento do ponto de fulgor do produto nas faixas mais pesadas após a destilação. Resultados semelhantes foram obtidos por Lappi e Alén (2011), os quais identificaram no produto obtido na pirólise do sabão do óleo de palma a presença de compostos altamente voláteis, porém em quantidades menores.

Foram realizadas ainda análises de infravermelho (FTIR) das frações para efeito qualitativo e comparativo. A Figura 5.15 mostra os resultados do Infravermelho para as três frações da faixa (40–175°C).

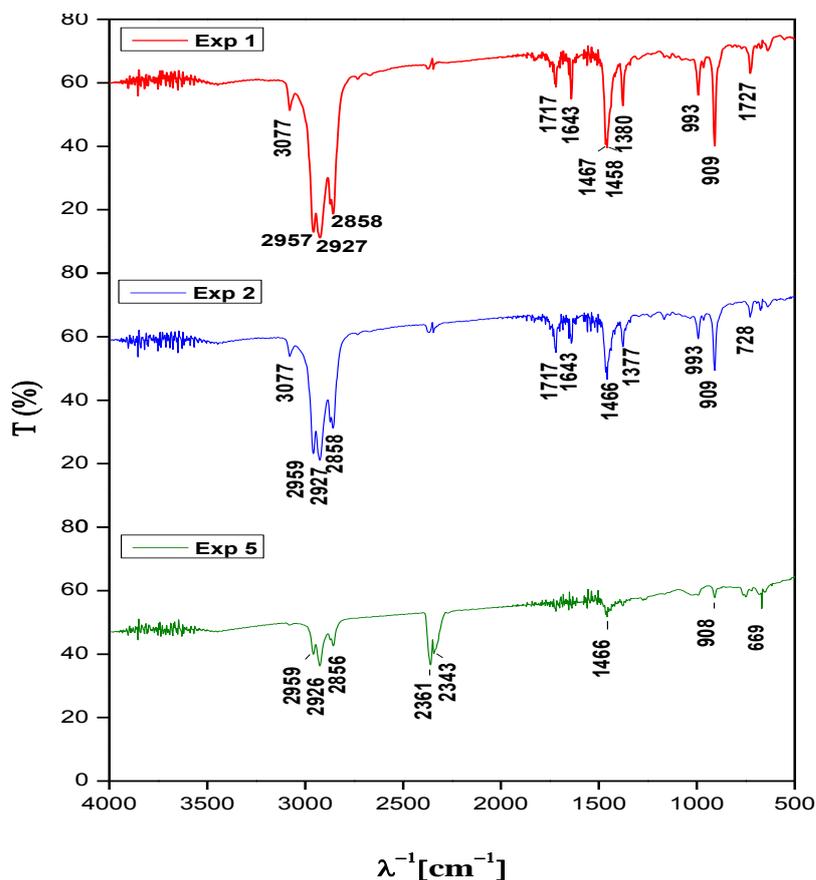


Fig.5.15 – Espectro de Infravermelho das faixas (40-175°C) do Experimento 1, 2 e 5.

Todos os espectros apresentaram bandas entre 2960 cm^{-1} – 2850 cm^{-1} características de alifáticos CH, CH₂ e CH₃. Nota-se a presença de pequenos picos das bandas 1717 cm^{-1} e 1643 cm^{-1} referentes de cetonas e alcenos respectivamente para os experimentos 1 e 2 além das bandas próximas de 990 cm^{-1} e 910 cm^{-1} referentes aos estiramentos C–H de alcenos

Resultados e Discussão

monossustituídos e bandas médias próximas de 1465 e 1375 cm^{-1} de alcanos (SILVERSTEIN *et al*, 2006). A fração no experimento 5 apresentou pico de média intensidade em 2343 cm^{-1} e 2361 cm^{-1} características do CO_2 na fase gasosa.

A Figura 5.16 mostra os resultados do Infravermelho para as três frações da faixa (175-235°C).

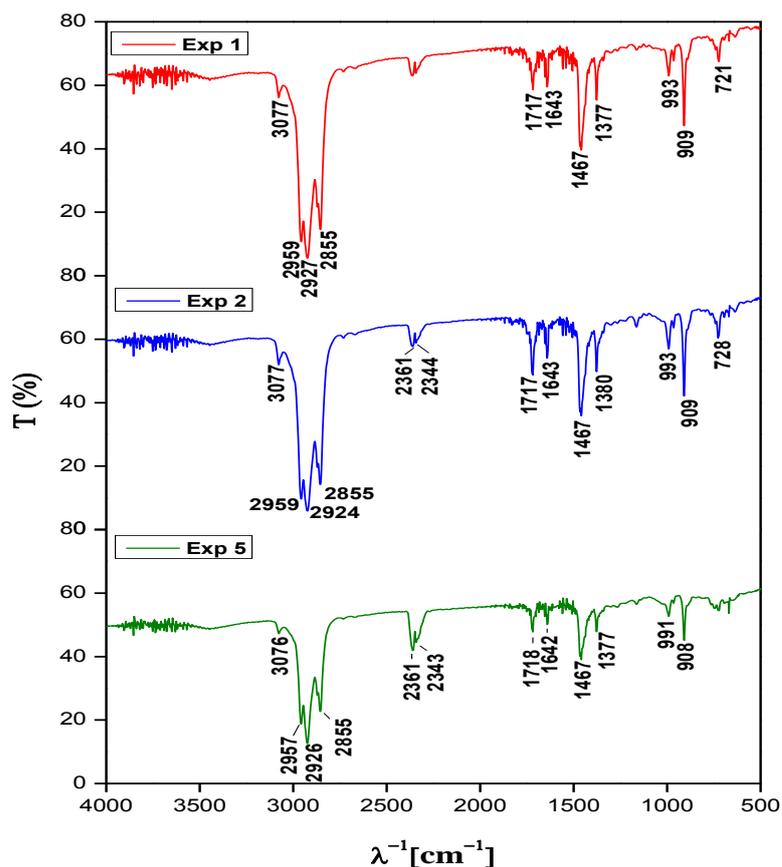


Fig.5.16 – Espectro de Infravermelho das faixas (175-235°C) do Experimento 1, 2 e 5.

Os espectros apresentam em comum bandas características de alifáticos 2960 cm^{-1} – 2850 cm^{-1} , bandas caracterizando a presença de cetonas (1717 ou 1718 cm^{-1}), pequenos picos de alcenos em 1643 ou 1642 cm^{-1} , picos de intensidades regulares próximas de 1465 e 1375 cm^{-1} referentes a alcanos e próximas de 990 e 910 cm^{-1} referentes a alcenos monossustituídos.

A Figura 5.17 mostra os resultados do Infravermelho para as três frações da faixa (235-305°C).

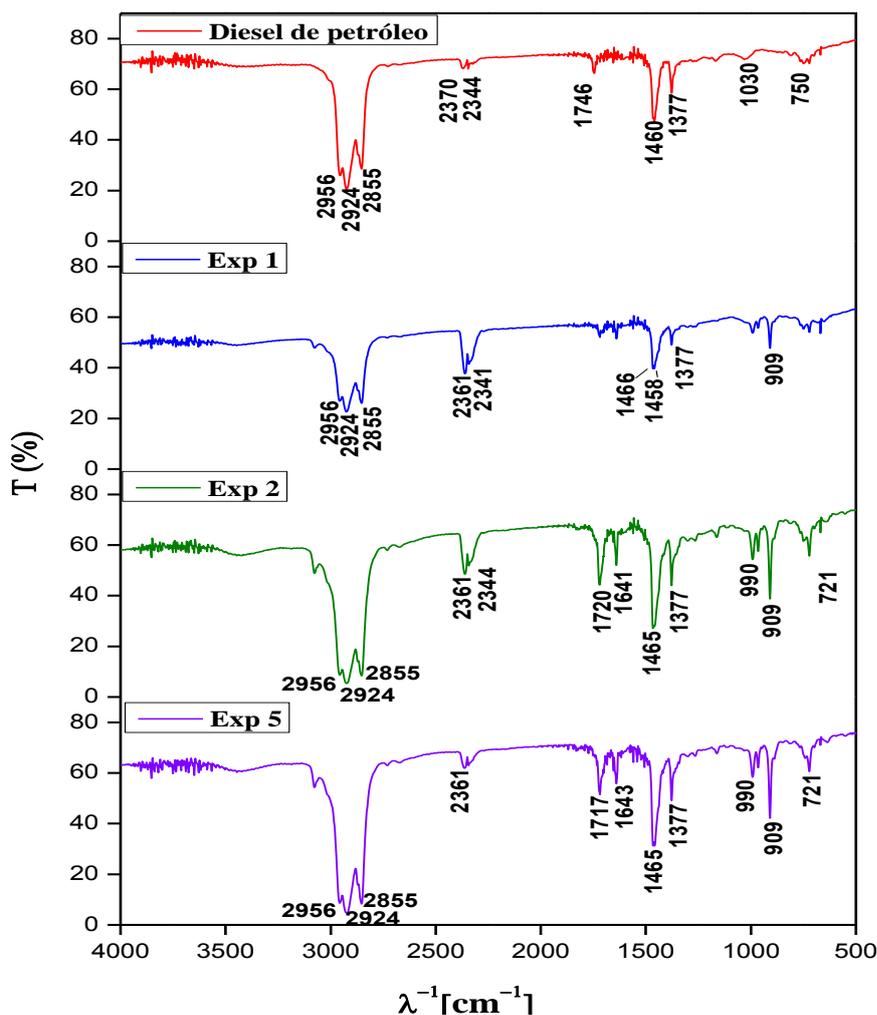


Fig.5.17 – Espectro de Infravermelho do óleo diesel e das faixas (235-305°C) do Experimento 1, 2 e 5.

Os espectros dos experimentos 2 e 5 são semelhantes nas bandas e intensidades das mesmas apresentando a deformação axial de olefinas em 1641 cm^{-1} e o estiramento C=O correspondente a cetonas, no entanto, as bandas que mais corresponderam aos espectros do diesel de petróleo foi a fração do experimento 1. Os modos vibracionais observados no diesel e que corresponde aos das frações foram os estiramentos de alifáticos ($2853\text{-}2955\text{ cm}^{-1}$) e as bandas próximas de 1465 e 1375 cm^{-1} correspondentes à deformação angular de alcanos.

A Figura 5.18 mostra os resultados do Infravermelho para as três frações da faixa (40-175°C).

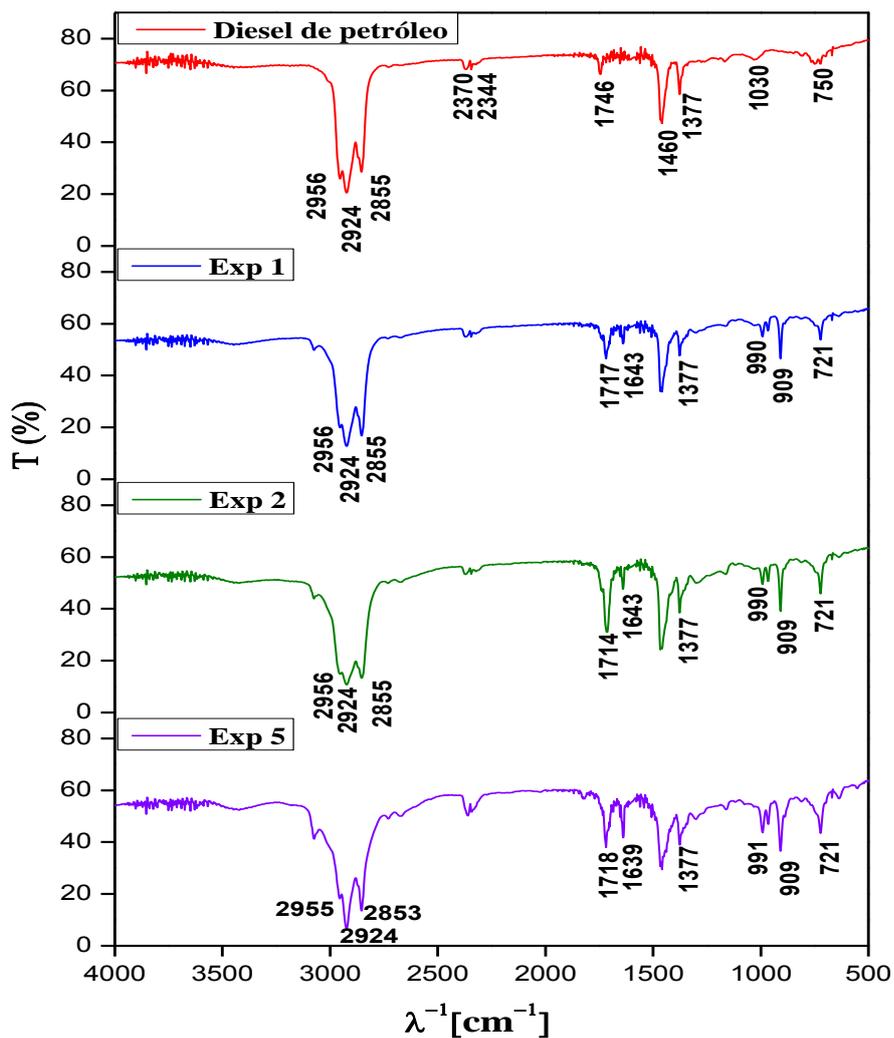


Fig.5.18 – Espectro de Infravermelho do óleo diesel e das faixas (305-400°C) do Experimento 1, 2 e 5.

A fração do experimento 1 apresenta um espectro mais próximo do diesel, no entanto, apresenta pequenos picos correspondente a cetonas, o que é observado também nos outros espectros, além dos picos de alcanos próximos de 1465 e 1375 cm^{-1} correspondentes a CH_2 e CH_3 respectivamente, picos próximos de 990 e 910 cm^{-1} de alcenos e dos alifáticos entre 2960 e 2850 cm^{-1} .

6 CONCLUSÃO

Os produtos obtidos do craqueamento termocatalítico da borra de palma apresentaram resultados promissores, pois sua composição é rica em hidrocarbonetos de cadeia longa, entre C₁₁ e C₁₇, semelhante à composição do óleo diesel derivado do petróleo. Embora algumas propriedades dos bio-óleos produzidos estejam fora das especificações da norma ANP N°65, em particular para viscosidade, densidade e ponto de fulgor, o problema pode ser amenizado pela mistura com óleo diesel para que o produto atenda às especificações. Estas misturas se apresentam como uma alternativa prática e viável para utilização de um biocombustível líquido similar ao óleo diesel.

O catalisador utilizado demonstrou atuar no processo de craqueamento secundário, no qual os ácidos graxos se decompõem originando hidrocarbonetos. Os resultados com 15% de carbonato de sódio são muito interessantes considerando a produção de biocombustíveis para a substituição do óleo diesel.

Com relação aos produtos da destilação, as frações mais pesadas estão dentro das especificações da norma supracitada para óleo diesel, no entanto, os valores da viscosidade nas frações (235°C a 305°C) estão abaixo do valor especificado e todas as frações estão com o parâmetro de densidade inferior ao especificado para óleo diesel. Estes resultados podem ser amenizados com a mistura de diferentes porcentagens em óleo diesel para que a viscosidade e densidade aumentem e o produto atenda às especificações. As frações leves por estarem em menor quantidade e fora das especificações para as frações correspondentes do petróleo podem ser reutilizadas na alimentação do reator e assim diminuir as perdas de energia no processo ou ainda poderão ser utilizadas em geradores de energia e máquinas agrícolas sem danos aos motores.

No que concerne aos rendimentos dos produtos do craqueamento, os resultados foram promissores com rendimento de até 71% em produto líquido no experimento com 15% de catalisador a 440°C. No experimento 1 com 5% de catalisador a 440°C o valor menor provavelmente foi devido ao fato da borra conter mais água proveniente do processo de neutralização. No experimento 4 com 10% de catalisador a 440°C não houve transformação completa da matéria prima gerando muito resíduo, isso diminuiu o rendimento líquido no produto líquido. Nos produtos da destilação os maiores rendimentos foram nas frações correspondentes às frações de diesel exceto para o experimento 4, por conter compostos pesados que não foram destilados.

Conclusão

Os resultados obtidos neste trabalho estimulam a utilização de fontes alternativas para produção de combustíveis renováveis, uma vez que a borra é proveniente de resíduos industriais, abrindo novas soluções de aproveitamento, agregando valor a esse material e diminuindo o impacto ambiental de seu descarte. Vale ressaltar os baixos valores dos índices de acidez utilizando a matéria prima para todos os experimentos comparados aos valores da literatura para óleos vegetais ou gordura animal. Esse parâmetro é fundamental, pois elevados valores tornam inviável a utilização do bio-óleo em motores, devido à redução da vida útil destes. Outras vantagens de se usar matéria prima orgânica é a ausência de compostos de enxofre e compostos aromáticos no produto.

Sugestões

Foi utilizado o catalisador carbonato de sódio nesse trabalho e apesar do carbonato de sódio ser mais caro, existe a possibilidade de reutilização do mesmo em vários ciclos de reação, gerando benefícios econômicos e ambientais. Seria interessante também a utilização de outros catalisadores básicos.

Será necessária a realização de testes preliminares em motor diesel com os produtos craqueados e com as frações correspondentes ao óleo diesel para verificar seu desempenho. Num segundo momento, seria importante complementar este teste com diferentes misturas do produto líquido craqueado e suas frações com óleo diesel.

Para diminuir as perdas de energia durante o processo, é fundamental a reutilização dos gases não condensáveis para fornecimento de energia no reator de craqueamento.

Seria importante fazer a caracterização do resíduo da reação e testar sua reutilização, além da queima para fornecimento energia nas indústrias.

A reutilização na reação de craqueamento do produto de fundo da destilação seria uma forma simples de aumentar o rendimento global do processo.

REFERÊNCIAS

- AMARAL, M. D. S. **Desenvolvimento de Metodologia para purificação do Glicerol da Produção de Biodiesel e Estudos de Novos Biocomponentes a partir de Resíduos Gordurosos**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2006.
- AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **Official method – AOCS**, Cd 3-25 and Tentative, 3^a ed., Chicago, 2001.
- AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **Official method – AOCS**, 3^a ed. Cd 3-63 and Tentative, Chicago, 1999.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Resolução ANP N° 65, de 9.12.2011 - dou 12.12.2011**. (2011).
- BALAT, M., e BALAT, H. A Critical Review of Bio-diesel as a Vehicular Fuel. **Energy Conversion and Management**, v. 49 p. 2727-2741, 2008.
- BERL, E. D'ANS, J. **Métodos de Análisis Químico Industrial**. Tomo IV. Editorial Labor, S.A. Barcelona, 1957.
- BOEHMAN, A. L. Biodiesel production and processing, fuel processing technology. **Fuel Processing Technology**. v. 86, n. 10, p. 1057-1058, 2005.
- BUTLER. **Tenera oil palm fruit**. Disponível em: http://travel.mongabay.com/malaysia/images/borneo_4679.html. Acesso em: 07 dez 2012.
- BUZETZKI, E.; SIDOROVÁ, K.; CVENGROSOVÁ, Z.; KASZONYI, A.; CVENGROS, J. The Influence of Zeolite Catalyst on the Products of Rapeseed Oil Cracking. **Fuel Processing Technology**; v.92: p.1623-1631, 2011.
- CALVET, E. **Química General Aplicada a La Industria con Prácticas de Laboratorio**. Tomo IV Química del Carbono Compuestos Acilicos. 3^o ed. Editores S.A. 1951.
- CASALMALY. **Petrobras e Vale discutem parceria para produção de biodiesel**. Disponível em: <http://ambientalsustentavel.org/2012/petrobras-e-vale-discutem-parceria-para-producao-de-biodiesel/>. Acesso em: 03 dez 2012.
- CHANG, C. C., WAN, S. W. China's Motor Fuels from Tung Oil. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 39, n. 12, 1543–1548, 1947.
- CORLEY, R. H. V; TINKER, P. B. **The Oil Palm**. 4rd. ed. New York: Blackwell. 2003.
- CZERNIK, S.; Bridgwater, A. V. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. **Energy & Fuels**, v.18, p. 590-598, 2004.
- DANDIK, L.; AKSOY, H. A. Pyrolysis of used sunflower oil in the presence of sodium carbonate by using fractionating pyrolysis reactor. **Fuel Processing Technology**, v.57, p.81-92, 1998.

Referências

DIAS, K. S.; LHAMAS, D. E. L.; SANTOS, M. C.; MACHADO, N. T.; ARAÚJO, M. E.; BORGES, L. E. P.; GONZALEZ, W. A. **Estudo do Comportamento Reacional do Craqueamento Termocatalítico do Óleo de Palma Bruto (*elaeis guinensis jacq.*) em Escala Piloto Utilizando CaCO₃**. 7º Congresso Internacional de Bioenergia. 20012.

DOS SANTOS, A. L. F. **Produção de Bio-óleo a Partir do Craqueamento Térmico de Gorduras residuais Derivadas de Biomassa Animal e Vegetal**. Dissertação (Mestrado em Química – Físico-Química) – Instituto de Química. Universidade de Brasília. Brasília. 2007.

EMBRAPA. **Sain Parque Rural: Série Vermelha Fruteira-Dendê**. Brasília, DF. 1995.

EMBRAPA. **Palmas para o dendê**. Agroenergia em revista. Disponível em http://www.cnpae.embrapa.br/imprensa/agroenergiaemrevista/AgroenergiaEmRevista_ed02.pdf. Ano II, nº2, 2011

ERTHAL, R. H. **Modelagem e simulação dinâmica de um conversor de craqueamento catalítico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná. Curitiba, 2003.

FEQ/ITEC/UFPA, IME. **Manual Básico para Produção de Biodiesel da Unidade Piloto**. (2009).

FOGLER, H.S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4a Ed. LTC, Rio de Janeiro, 2009.

FORTES, I.C.P.; BAUGH, P. J. Study of calcium soap pyrolysates derived from Macauba fruit (*Acrocomias clerocarpa M.*). Derivatization and analysis by GC/MS and CI-MS. **Journal Analytical and Applied Pyrolysis**. V. 29 (2)p.153–167, (1994).

FORTES, I.C.P.; BAUGH, P.J. Study of Analytical On-line Pyrolysis of Oils from Macauba Fruit (*Acrocomias clerocarpa M*) via GC/MS. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v.10 (6),p.469–477, (1999).

FORTES, I.C.P.; BAUGH, P. J. Pyrolysis-GC/MS studies of vegetable oils from Macauba fruit. **Journal Analytical and Applied Pyrolysis**.72 (1), p. 103–111,(2004)

GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R. **Zeólitos um nanomundo ao serviço da catálise**. Edição da Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.

GUSMÃO, J.; BRODZKI, D.; DJÉGA-MARIADASSOU, G.; FRETU, R. Utilization of vegetable oils as an alternative source for diesel-type fuel: hydrobacking on reduced Ni/SiO₂ and sulphided Ni-Mo/ γ -Al₂O₃. **CatalisyToday**. v. 5, n. 4, p. 533-534, 1989.

HANZL, E. R. **Novas Rotas de Síntese de óxidos de Titânio e Mistos Titânio-Zircônio Mesoestruturados Via Método Sol-Gel por Template com Surfactantes**. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.

HOLLER, J. F.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. Editora Bookman, 6ª edição. Porto Alegre, 2009.

Referências

HILSDORF, J. W.; BARROS, N. D.; TASSINARI, C. A.; COSTA, I. **Química tecnológica**. Cengage Learning, São Paulo, 2010.

JODY HAYNES. **Fair child Tropical Garden**. Disponível em: http://www.plantapalm.com/vpe/photos/Species/elaeis_oleifera.htm. Acesso em: 30 dez. 2012

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

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

KNOTHE, G.; Dunn, R.O. Dependence of Oil Stability Index of Fatty Compounds on Their Structure and Concentration and Presence of Metals. **Journal of the American Oil Chemists' Society**.V. 80 p.1021-1026, (2003).

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P. **Manual de Biodiesel**. Ed. Edgard Blucher, São Paulo, SP, 2006.

KONWER, D.; TAYLOR, S. E.; GORDON, B. E.; OTVOS, J. W.; CALVIN, M. Liquid fuels from *Messua ferra* L. seed oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**,;66:223- 226. 1989.

LAPPI, H., ALÉN, R. Production of vegetable oil-based biofuels-Thermochemical behavior of fatty acid sodium salts during pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v 86, p. 274-280, 2009.

LAPPI, H., ALÉN, R. Pyrolysis of vegetable oil soaps—Palm, olive, rapeseed and castor oils. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v 91, p. 154-158, 2011.

LEUNG, D. Y. C.; KOO, B. C. P.; GUO Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 250–256, 2006.

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.

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

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

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel Production A Review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1-15, 1999.

Referências

- MAHER, K. D.; BRESSLER, D. C. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. **Bioresource Technology**, n. 98, p. 2351-2368, 2007.
- MAIA, A. S.; OSORIO, 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.
- MÂNCIO, A. A.; MOTA, S. A.P.; LIMA, E. R. L.; FERREIRA, R. K.; DIAS, C.S.; ARAÚJO, M. E.; BORGES, L. E. P.; MACHADO, N. T. **Estudo da Cinética reacional do óleo de palma bruto (*Elaeis guineensis* Jacq.) craqueado em escala piloto com 20% de Na₂CO₃**. In: 5º Congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel associado ao 8º congresso brasileiro de plantas oleaginosas, óleos, Gorduras e biodiesel, 2012, Salvador, 2012. Anais.
- MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B.; Partial oxidation of ethanol on supported Pt catalysts. **Journal Power Sources**. v.145 (1), p.10-15 2005.
- MORENO, E.L. e RAJAGOPAL, K. Desafios da Acidez na Catálise em Estado Sólido. **Química Nova** 2009; 32: 538-542
- MORETTO, E. ; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na Indústria de Alimentos**, Varela: São Paulo, 1998.
- MOTA, S. A. P.; FERREIRA, R. K.; MÂNCIO, A. A.; EID, J. G.; ARAÚJO, M. E.; BORGES, L. E. P.; MACHADO, N. T. **Investigação da utilização do material residual lama vermelha como catalisador a 5% em massa no processo de craqueamento termocatalítico**. 7º Congresso Internacional de Bioenergia. São Paulo, 2012.
- MOTA, S. A. P.; FERREIRA, R. K.; MÂNCIO, A. A.; EID, J. G.; ARAÚJO, M. E.; BORGES, L. E. P.; MACHADO, N. T. **Investigação do Fracionamento do Produto Líquido Orgânico Renovável em Combustíveis Verdes Utilizando-se uma Coluna Piloto de Destilação**. 7º Congresso Internacional de Bioenergia. São Paulo, 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**. 2 ed. CRC–Press LLC. – Florida, U.S.A., 2003.
- ONAY, O.; KOÇKAR, O. M. Fixed-bed pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus L.*). **Biomass and Bioenergy**. v.26, p.289-299, 2004.
- OTTO, R. B.; **Bol. Instituto de Óleos**, 92, 1945.
- PARENTE, E. J. de S.; Biodiesel – **Uma aventura tecnológica num país engraçado**. Unigráfica: Fortaleza-CE (2003).

Referências

- PARK, J.; KIM, D.; WANG, Z.; LEE, J.; PARK, S. Production of biodiesel from soap stock using an ion-exchange resin catalyst. *Korean Journal Chem Eng.* V,25, n.6, p 1350-1354,2008.
- POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil. *Energy Policy.*v. 35, p. 5393- 5398, 2007.
- QUIRINO, R. L. **Estudo do efeito da presença de alumina dopada com TiO₂ e ZrO₂ no craqueamento o óleo de soja.** 2006. 58 f. Dissertação (Mestrado em Química – Físico-Química) – Instituto de Química. Universidade de Brasília. Brasília. 2006.
- RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K; WILHELM, H. M. Biodiesel – um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. *Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento.* Ed n°31, p.28-37, 2003.
- RATTON, A. R. **Produção de Hidrocarbonetos a partir do Craqueamento de Resíduos provenientes de Caixa de Gordura.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, 2012.
- RIBEIRO, C. M. R.; SOUZA, N. A. Esquema geral para elucidação de substâncias orgânicas usando métodos espectroscópico e espectrométrico. *Química Nova*, vol.30 no.4 São Paulo. 2007.
- RIBEIRO, E. B. **Estudo da desoxigenação do produto de craqueamento catalítico de óleo de mamona (*Ricinus Communis*) na presença de diversos catalisadores.** 2006. 48 f. Dissertação (Mestrado em Química – Físico-Química) – Instituto de Química. Universidade de Brasília. Brasília. 2006.
- RODRIGUES, J. P. **Avaliação da produção de biocombustíveis em processo de craqueamento térmico de óleo de soja em regime contínuo.** 2007. 50 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química. Universidade de Brasília. Brasília. 2007.
- ROHR, R. **Óleos e Gorduras Vegetais seus Subprodutos Proleicos.** Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologias, SP, Brasil. 5° Ed. 1981.
- SANTOS, F. R.; FERREIRA NETTO, J. C.; COSTA, S. R. R. Decomposição catalítica de óleo de soja em presença de diferentes zeólitas. *Química Nova*, v. 21, p. 560-563, 1998.
- SILVA, M. S. **Craqueamento termocatalítico do óleo da polpa de buriti (*mauritia flexuosa*.) em um reator de leito fixo descontínuo em escala de laboratório.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pará. Belém, 2011.
- SILVA, R.M.; VIEIRA, A.A.(PG); BORGES, M.L.M.(TC); GONZALEZ, W.A.(PQ); BORGES, L .E.P.(PQ). **Pirólise de Sabões de Cálcio para Produção de Hidrocarbonetos.** Seção de Engenharia Química, Instituto Militar de Engenharia, CEP 22290-270, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. Disponível em: < <http://sec.sbq.org.br/cdrom/32ra/resumos/T0091-1.pdf> >. Acesso em 06 Out. 2012.

Referências

- 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.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2006.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª Edição, 2006.
- SUAREZ, P.A.Z. ; MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R. e 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, SANTOS, A. L. F. RODRIGUES, J. P. ALVES, M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v. 32, p. 768-775, 2009.
- THOMAS, J. E.; TRIGGIA, A. A.; CORREIA, C. A.; VEROTTI FILHO, C.; XAVIER, J. A.; MACHADO, J. C. V.; SOUZA FILHO, J. E.; DE PAULA, J. L.; DE ROSSI, N. C. M.; PITOMBO, N. E. S.; GOUVEA, P. C. V M.; CARVALHO, R. S.; BARRAGAN, R. V. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2001.
- VONGHIA, E.; BOOCOOCK, D. G. B.; KONAR, S. K.; LEUNG, A. Pathways for the deoxygenation of triglycerides to aliphatic hydrocarbons over activated alumina. **Energy & Fuel**, v.9, n.6, p. 1090-1096, 1995.
- WANG, Y.; WANG, K.; GUAN, H.; Li G. Deacidification of dagang second lubricating oil distillate by combined solvent. **Petroleum Science and Technology**. V. 19, pag. 923-931, 2001.
- WEST, A. R. **Solid State Chemistry and Its applications**. John Wiley and Sons. New York, 1985.
- WOERFEL, J. B. Processing and utilization of by-products from soy oil processing. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.58, p.188-191, 1981.
- WUITHIER, P. **El Petroleo Refino y Tratamiento Quimico**. Volume 1, Edição Cepsa, S. A., Espanha, 1971
- ZAGO NETO, O. G.; DEL PINO, J. C. **Trabalhando a Química dos Sabões e Detergentes**. PORTO ALEGRE: UFRGS, 1996. 71p.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Apêndice A1 - Caracterização físico-química das frações da destilação do experimento 3.

Características	Gasolina	Querosene	Diesel leve	Diesel pesado	Rafinado	Diesel de Petróleo ANP
Índice de Acidez (mgKOH/g)	1,87	9,77	20,06	28,92	39,89	-
Índice de Refração	1,39	1,41	1,43	1,44	-	-
Índice de saponificação	57,16	31,40	41,26	49,91	56,48	-
Viscosidade (cSt)	0,79	0,93	1,41	2,86	24,26	2,0 a 5,0
Densidade	0,74	0,73	0,78	0,81	0,88	0, 820 a 0, 880
Corrosividade	*	*	1	1	1	1
Ponto de fulgor (°C)	*	*	37,5	32,4	80	Mínimo 38

*Não houve produção suficiente para esta análise.

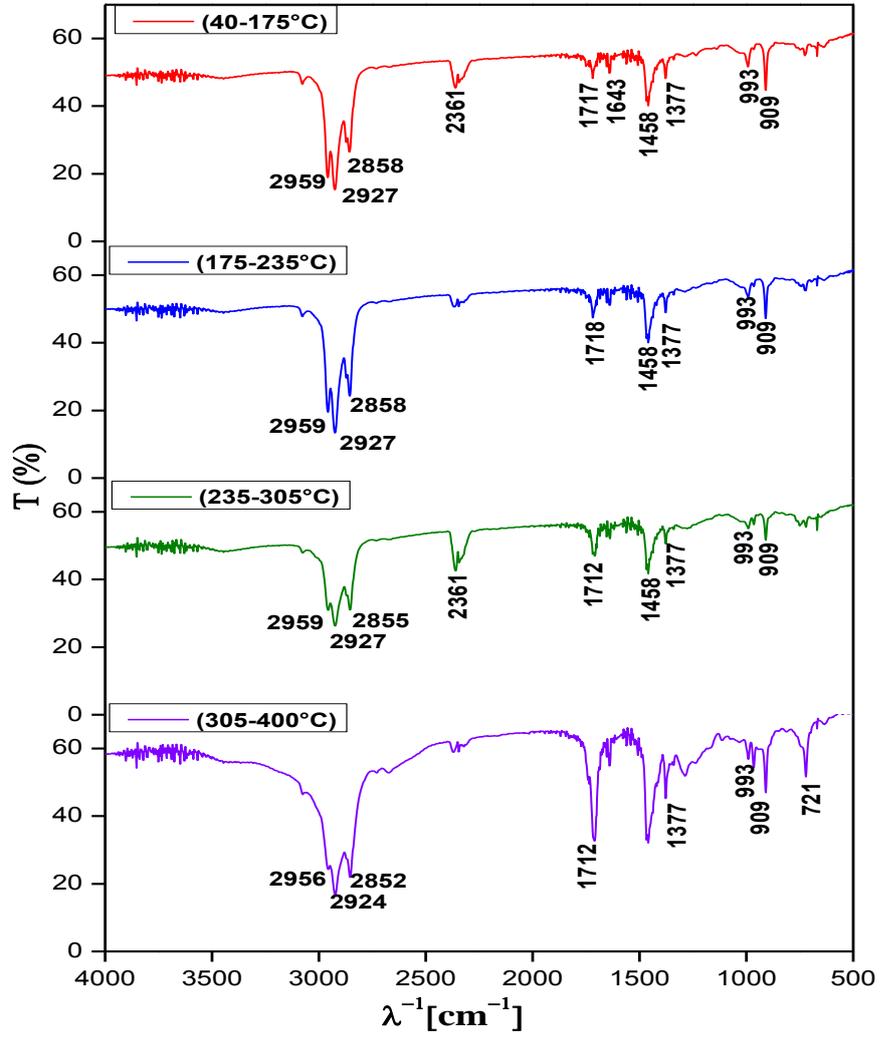
Apêndice A2 - Caracterização físico-química das frações da destilação do experimento 4.

Características	Gasolina	Querosene	Diesel leve	Diesel pesado	Rafinado	Diesel de Petróleo ANP
Índice de Acidez (mgKOH/g)	1,85	1,58	0,73	3,61	17,30	-
Índice de Refração	1,39	1,43	1,43	1,45	-	-
Índice de saponificação	9,47	15,09	8,18	16,44	103,86	-
Viscosidade (cSt)	0,55	0,64	1,09	3,07	78,49	2,0 a 5,0
Densidade	0,72	0,73	0,78	0,82	0,91	0, 820 a 0, 880
Corrosividade	*	*	1	1	1	1
Ponto de fulgor (°C)	*	*	26	14	177	Mínimo 38

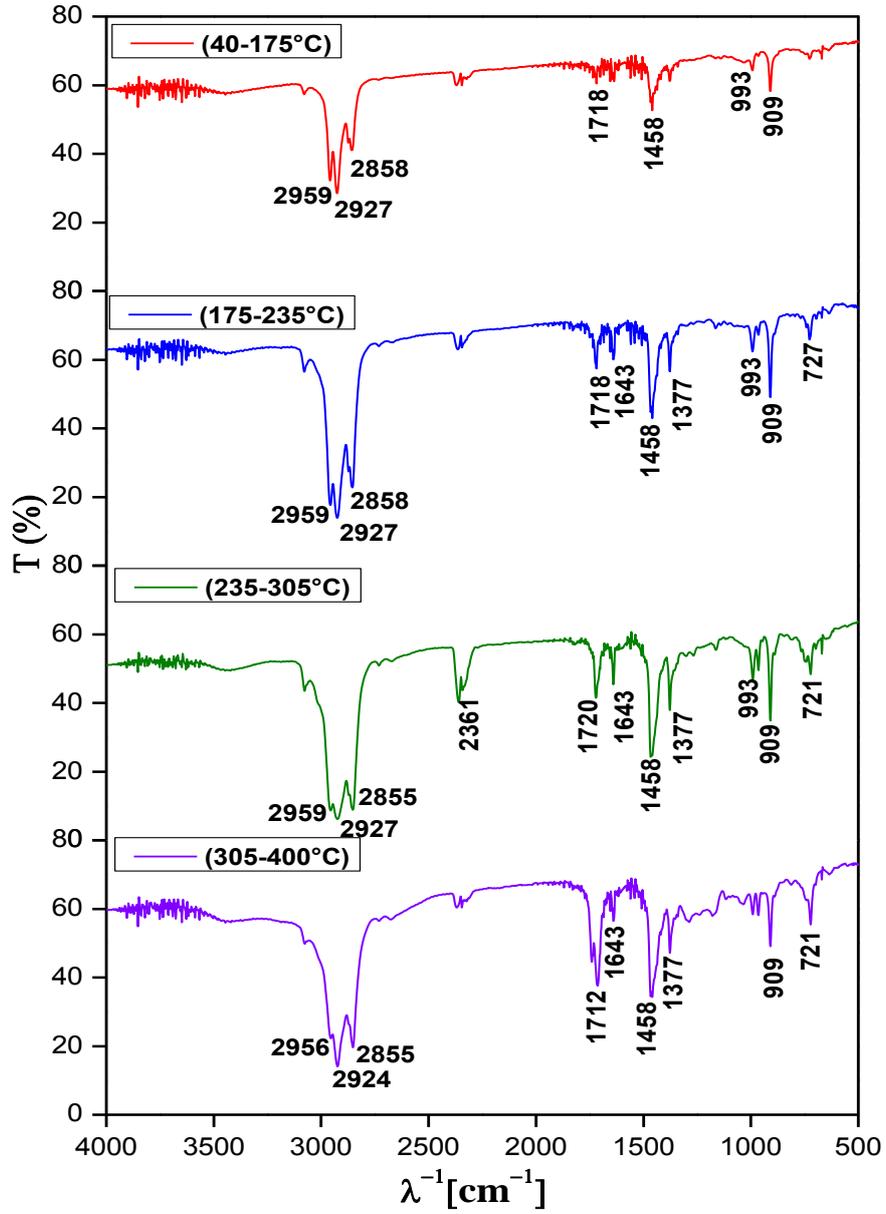
*Não houve produção suficiente para esta análise.

APÊNDICE B

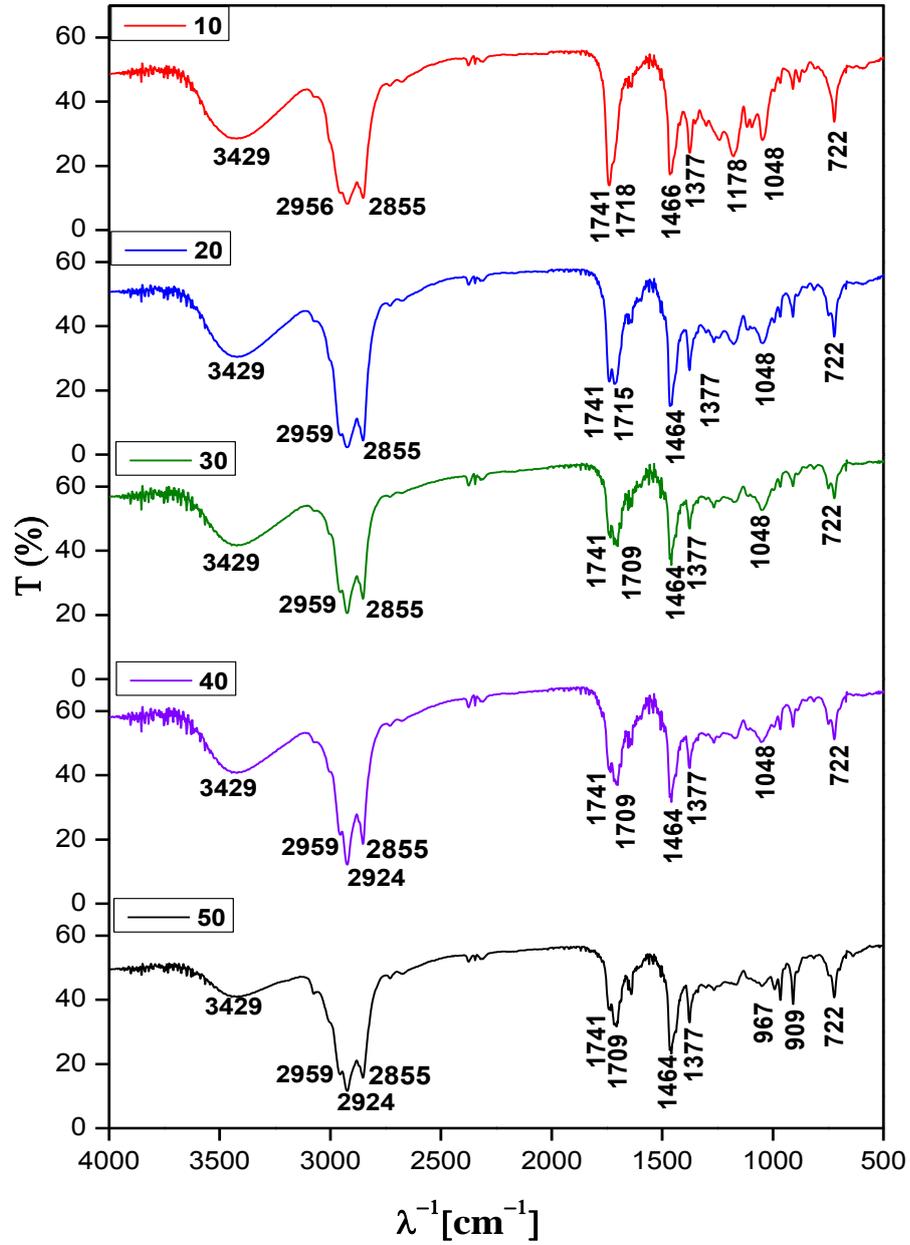
Apêndice B1 – Espectro de Infravermelho das frações destiladas do Experimento 3



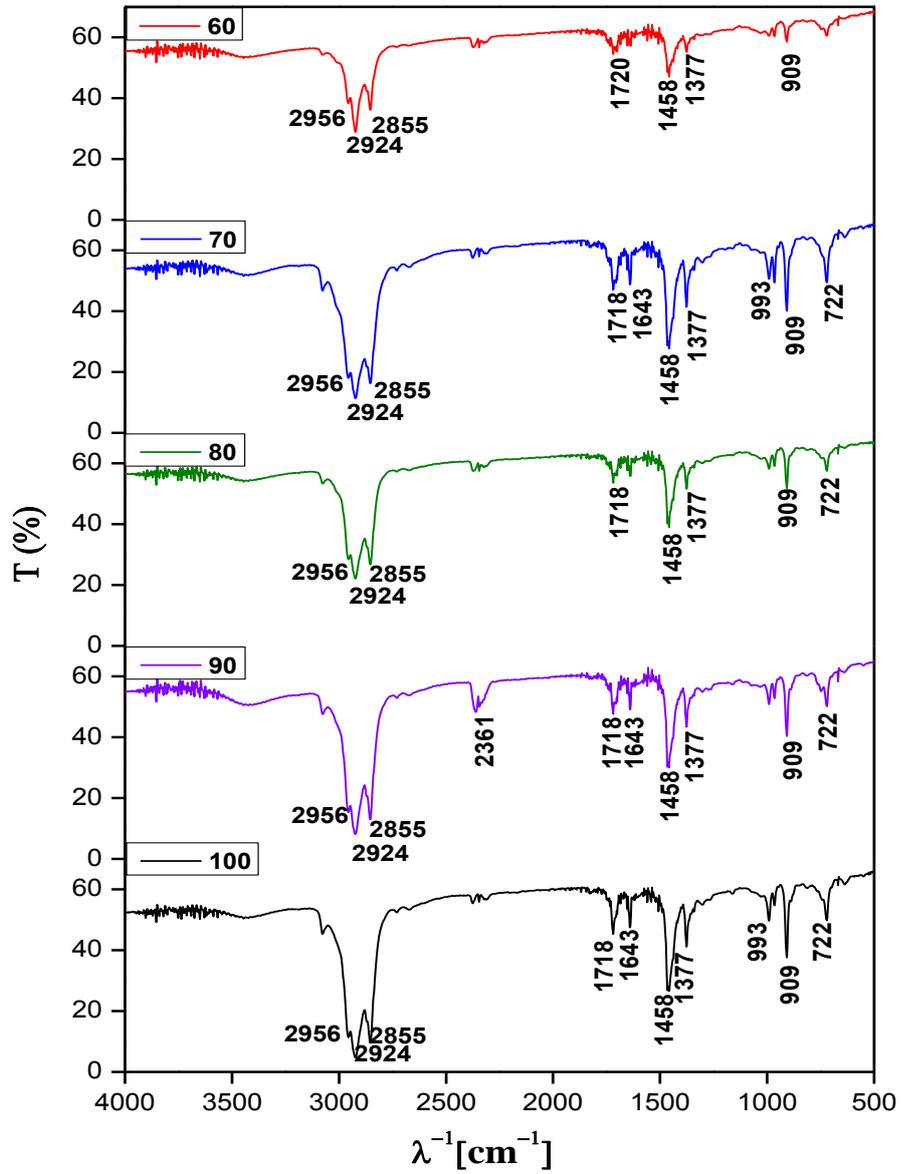
Apêndice B2 – Espectro de Infravermelho das frações destiladas do Experimento 4



Apêndice B3 – Espectro de Infravermelho das amostras do Experimento 5

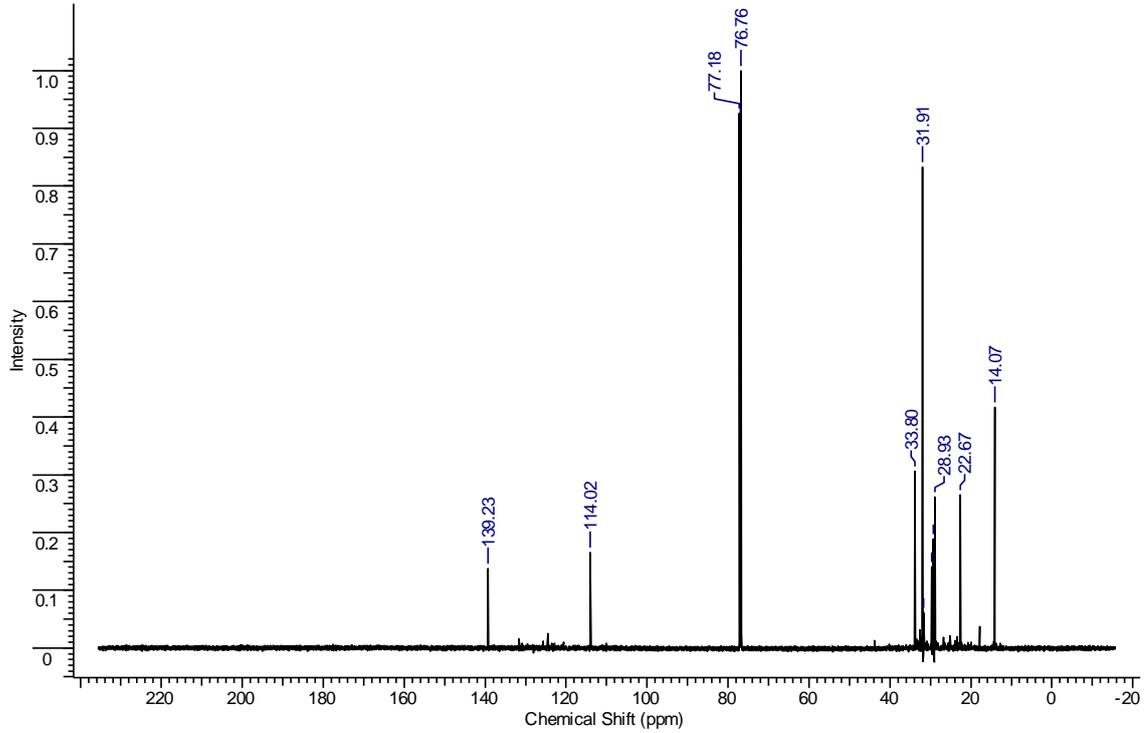


Apêndice B4 – Espectro de Infravermelho das amostras do Experimento 5

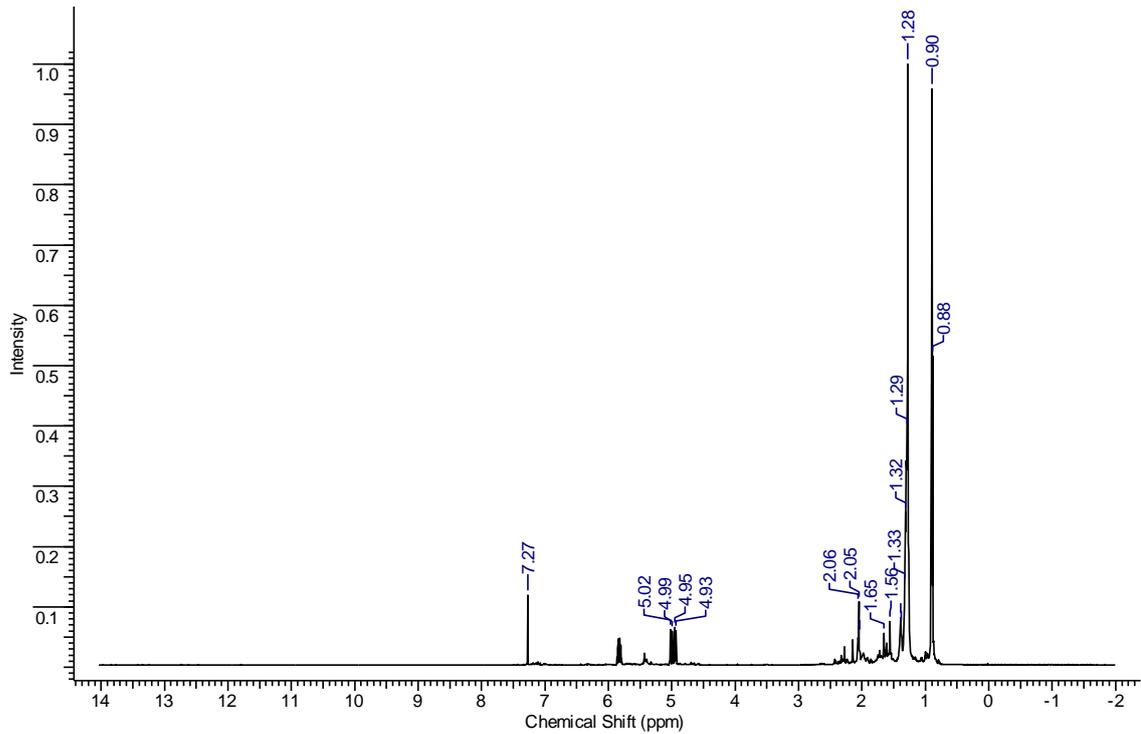


APÊNDICE C

Apêndice C1 – RMN de ^{13}C da faixa (175-235 °C) do experimento 1

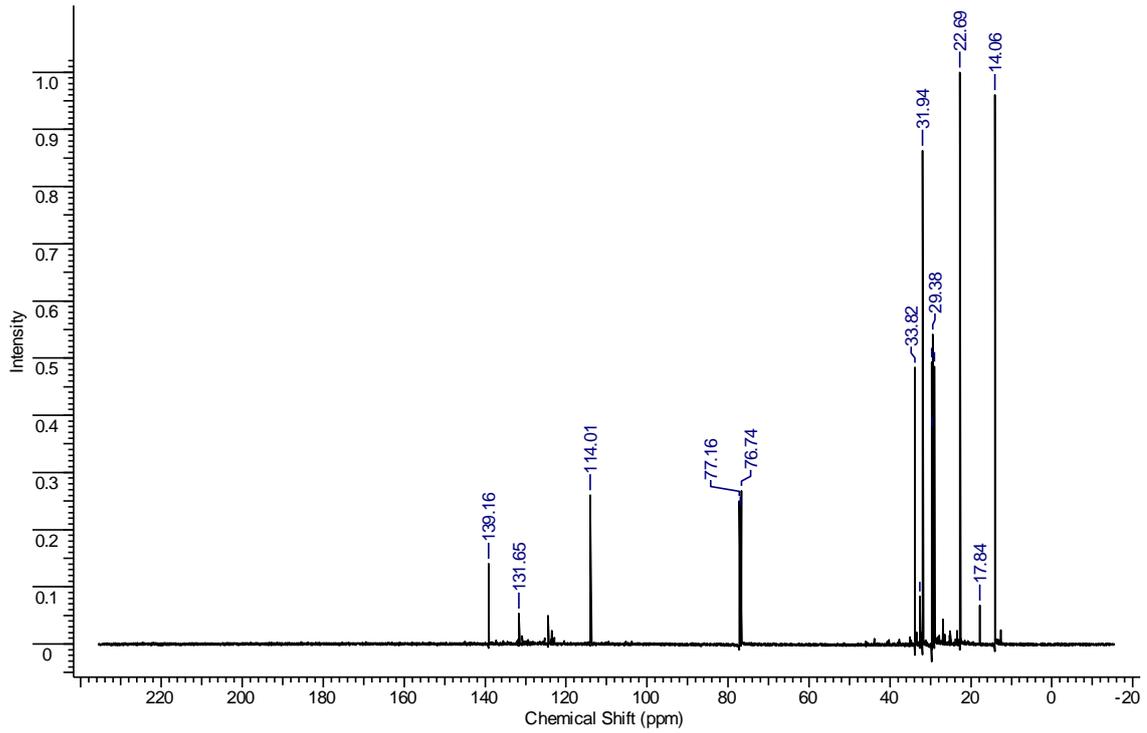


Apêndice C2 – RMN de ^1H da faixa (175-235 °C) do experimento 1



Apêndices

Apêndice C3 – RMN de ^{13}C da faixa (235-305°C) do experimento 1



Apêndice C4 – RMN de ^1H da faixa (235-305°C) do experimento 1

